

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学 号: S200425043

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

稀土掺杂YAG荧光粉和Y-TZP纳米粉的制备及表征

Preparation and characterization of rare earth doping

YAG phosphors and Y-TZP nanopowder

肖清泉

指导教师: 靳立人 教授

曾人杰 教授

专业名称: 有机化学

论文提交日期: 2007 年 8 月

论文答辩时间: 2007 年 8 月

学位授予日期: 2007 年 9 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2007年8月

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：
年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1. 保密（ ），在 年解密后适用本授权书。

2. 不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

文中涉及缩写说明

YAG (钇铝石榴石)

PSZ (部分稳定的氧化锆)

Y-TZP (氧化钇稳定的四方相氧化锆, 本文主要讨论 Y_2O_3 为 3mol%)

MOCVD (金属有机化学气相沉积)

LED (发光二极管)

ZTC (氧化锆增韧陶瓷)

LTP (低温老化)

AM (丙烯酸胺)

MBAM (N,N-亚甲基双丙烯酸胺)

TEMED (N,N,N',N'-四甲基乙二胺)

TG (热重)

DTA (差热分析)

DSC (差示扫描量热法)

XRD (X 射线衍射技术)

SEM (扫描电子显微镜)

NMR (核磁共振)

MS (质谱)



目录

中文摘要	I
英文摘要	II
第一章 绪论	1
1.1 高分子网络凝胶法制备纳米粉体	1
1.1.1 稀土掺杂 YAG 荧光粉	3
1.1.1.1 YAG: Ce ³⁺ 纳米荧光粉	3
1.1.1.2 YAG: Tb ³⁺ 纳米荧光粉	4
1.1.1.3 YAG: Eu ³⁺ 纳米荧光粉	4
1.1.1.4 Y-TZP 纳米粉	5
1.2 MOCVD 法制备 YAG: Eu ³⁺ 荧光粉	5
[参考文献]	6
第二章 稀土掺杂 YAG 发光材料和 Y-TZP 纳米粉的基本概念及制备方法	8
2.1 稀土掺杂 YAG 发光材料基本概念	8
2.1.1 发光的定义	8
2.1.2 发光的分类	8
2.1.3 荧光粉的发光中心和稀土离子的光谱特性	10
2.1.4 YAG 的特性	13
2.2 Y-TZP 材料基本概念	14
2.2.1 Y-TZP 的定义	14
2.2.2 Y-TZP 的概述	15
2.2.3 Y-TZP 存在的问题及展望	18
2.3 主要合成方法	19
2.3.1 高温固相合成法	19
2.3.2 溶胶-凝胶法	20
2.3.3 水热合成法	20
2.3.4 共沉淀法	21
2.3.5 喷雾热解法	22
2.3.6 高分子网络凝胶法	23
2.3.7 金属有机气相沉积法	23
[参考文献]	24
第三章 实验原料与仪器及表征测试方法	28
3.1 设备与原料	28
3.1.1 试验仪器设备	28
3.1.2 实验原料	29



3.2 表征方法.....	30
3.2.1 热重-差热分析.....	30
3.2.2 粉体的晶相分析.....	30
3.2.3 粉体形貌观察.....	31
3.2.4 激发光谱和发射光谱分析.....	31
3.2.5 核磁共振分析.....	32
3.2.6 质谱分析.....	32
[参考文献].....	32
第四章 高分子网络凝胶法制备稀土掺杂 YAG 荧光粉及其发光性能的结果及讨论.....	34
4.1 稀土掺杂 YAG 荧光粉的制备.....	34
4.2 稀土掺杂 YAG 荧光粉的表征.....	35
4.2.1 前驱体的 TG-DTA 分析.....	35
4.2.2 X 射线衍射分析.....	36
4.2.3 粉体的形貌观察及粒度分析.....	39
4.2.4 激发光谱和发射光谱分析.....	41
4.2.4.1 YAG: Eu ³⁺ 激发光谱和发射光谱分析.....	41
4.2.4.2 YAG: Ce ³⁺ 激发光谱和发射光谱分析.....	45
4.2.4.3 YAG: Tb ³⁺ 激发光谱和发射光谱分析.....	48
4.3 本章小结.....	51
[参考文献].....	51
第五章 MOCVD (金属有机气相沉积) 制备 YAG: Eu³⁺ 荧光粉及其发光性能的结果与讨论.....	54
5.1 YAG: Eu ³⁺ 荧光粉的制备.....	54
5.2 YAG: Eu ³⁺ 荧光粉的表征.....	55
5.2.1 前驱体的表征.....	55
5.2.1.1 核磁共振/质谱.....	55
5.2.1.2 TG-DSC 分析.....	57
5.2.2 X 射线衍射分析.....	58
5.2.3 粉体的形貌观察及粒度分析.....	59
5.2.4 激发光谱和发射光谱分析.....	59
5.3 本章小结.....	60
[参考文献].....	61
第六章 高分子网络凝胶法制备 Y-TZP 纳米粉及其性能的结果及讨论.....	62
6.1 Y-TZP 纳米粉体的制备.....	62
6.2 Y-TZP 纳米粉体的表征.....	63
6.2.1 前驱体的 TG-DTA 分析.....	63



6.2.2 X 射线衍射分析.....	64
6.2.3 粉体的形貌观察及粒度分析.....	65
6.2.4 Y-TZP 的激发和发射光谱分析.....	67
6.3 本章小结.....	68
[参考文献].....	68
第七章 结论及展望	70
7.1 结论.....	70
7.2 展望和建议.....	71
致谢	72
作者攻读硕士学位期间所发表的论文和成果	73
作者攻读硕士学位期间所获殊荣	74

厦门大学博硕士论文摘要库



Contents

Abstract in chinese	I
Abstract in English	II
Chapter I Introduction	1
1.1 Preparation of nano-sized powder in polyacrylamide gel method	1
1.1.1 Rare earth doped YAG phosphors.....	3
1.1.1.1 YAG: Ce ³⁺ nano phosphors.....	3
1.1.1.2 YAG: Tb ³⁺ nano phosphors.....	4
1.1.1.3 YAG: Eu ³⁺ nano phosphors.....	4
1.1.1.4 Y-TZP nano powder.....	5
1.2 MOCVD method for YAG: Eu³⁺ phosphors	5
Reference	6
Chapter II Introduction and preparation methods for rare earth doped YAG luminescent materials and Y-TZP nanopowder	8
2.1 Introduction to rare earth doped YAG luminescent materials	8
2.1.1 Definition of luminescence.....	8
2.1.2 Classification of luminescence.....	8
2.1.3 Luminescent centers of phosphors and spectrography of rare earth ions.....	10
2.1.4 Characteristic of YAG.....	13
2.2 Introduction to Y-TZP materials	14
2.2.1 Definition of Y-TZP.....	14
2.2.2 Introduction to Y-TZP.....	15
2.2.3 challenge and prospect of Y-TZP.....	18
2.3 The main synthesizing method	19
2.3.1 High temperature solid-state reaction method.....	19
2.3.2 Sol-gel method.....	20
2.3.3 Hydrothermal synthesis method.....	20
2.3.4 Coprecipitation method.....	21
2.3.5 Spray pyrolysis method.....	22
2.3.6 Polyacrylamide gel method.....	23
2.3.7 MOCVD method.....	23
Reference	24
Chapter III Raw materials and characterization	28
3.1 Apparatus and materials	28
3.1.1 Experimental apparatus.....	28
3.1.2 Experimental materials.....	29



3.2 Characterization method	30
3.2.1 TG-DTA analysis	30
3.2.2 Crystal structure analysis	30
3.2.3 Morphology observation of powder.....	31
3.2.4 Excited and emission spectrum.....	31
3.2.5 NMR analysis.....	32
3.2.6 MS a analysis	32
Reference	32
Chapter IV Synthesis in polyacrylamide gel method and luminescence property discussion of rare earth doped YAG phosphors	34
4.1 Preparation of rare earth doped YAG phosphors	34
4.2 Characterization of rare earth doped YAG phosphors	35
4.2.1 TG-DTA analysis of YAG precursors	35
4.2.2 XRD analysis	36
4.2.3 Morphology observation and granularity of powder	39
4.2.4 Excited and emission spectrum.....	41
4.2.4.1 Excited and emission spectrum of YAG: Eu^{3+}	41
4.2.4.2 Excited and emission spectrum of YAG: Ce^{3+}	45
4.2.4.3 Excited and emission spectrum of YAG: Tb^{3+}	48
4.3 Conclusion	51
Reference	51
Chapter V Synthesis YAG: Eu^{3+} phosphors in MOCVD method and luminescence property discussion	54
5.1 Preparation of YAG: Eu^{3+} phosphors	54
5.2 Characterization of YAG: Eu^{3+} phosphors	55
5.2.1 Characterization of precursors	55
5.2.1.1 NMR/MS.....	55
5.2.1.2 TG-DSC analysis of YAG: Eu^{3+}	57
5.2.2 XRD analysis of YAG: Eu^{3+}	58
5.2.3 Morphology observation and granularity of powder	59
5.2.4 Excited and emission spectrum.....	59
5.3 Conclusion	60
Reference	61
Chapter VI Synthesis Y-TZP nanopowders in polyacrylamide gel method and property discussion	62
6.1 Preparation of Y-TZP nanopowder	62
6.2 Characterization of Y-TZP nanopowder	63
6.2.1 TG-DTA analysis of precursor	63



6.2.2 XRD analysis of Y-TZP	64
6.2.3 Morphology observation and granularity of powder	65
6.2.4 Excited and emission spectrum of Y-TZP	67
6.3 Conclusion	68
Reference	68
Chapter VII Conclusion and prospect	70
7.1 Conclusion	70
7.2 Prospect and suggestion	71
Acknowledgement	72
Study harvest in my graduate student course	73
Glory in my graduate student course	74

厦门大学博硕士论文摘要库



稀土掺杂 YAG 荧光粉和 Y-TZP 纳米粉的制备及表征

中文摘要

本文用丙烯酸胺体系高分子网络凝胶法进行了低温制备稀土掺杂 YAG（钇铝石榴石， $Y_3Al_5O_{12}$ ）纳米荧光粉（含 YAG: Eu^{3+} 、YAG: Ce^{3+} 和 YAG: Tb^{3+} 三个系统）的研究和探索，研究了热处理温度和掺杂浓度对发光性能的影响；探索了用 MOCVD（金属有机化学气相沉积）制备 YAG: Eu^{3+} 荧光粉的新方法；用高分子网络凝胶法成功制备了 Y-TZP（ Y_2O_3 稳定的四方相 ZrO_2 ）纳米粉。主要成果和进展如下：

- 1) 聚丙烯酰胺体系高分子网络凝胶法能显著降低 YAG 的合成温度，XRD 和 TG-DTA 分析表明，在 850 °C 时，系统仅存在纯 YAG 相。XRD 分析和 SEM 观察显示，粉体颗粒粒径纳米级，分布范围较窄；随着热处理温度的升高，颗粒粒径增大，结晶程度提高，其激发和发射强度也随之增大。观察到发光中心离子（ Eu^{3+} ， Ce^{3+} ， Tb^{3+} ）在 YAG 中的浓度猝灭现象，以及 YAG: Ce^{3+} 和 YAG: Eu^{3+} 荧光粉的发射光谱的蓝移现象，讨论了发光中心在 YAG 中的发光机理。
- 2) 用金属有机气相沉积法合成了 YAG: Eu^{3+} 荧光粉，用 XRD、SEM 及分光光度计进行表征，结果表明：颗粒外形接近球形，粒径约 1 μm ；表现出典型的 YAG: Eu^{3+} 荧光粉的激发与发射光谱。
- 3) 聚丙烯酰胺体系高分子网络凝胶法合成 Y-TZP 纳米粉，用 XRD、SEM 及分光光度计对样品进行了表征；结果表明：在 600 °C 的低温可合成出含 Al_2O_3 的钇掺杂四方相氧化锆纳米粉，并在 1 000 °C 下观察到轻微烧结现象和 Y-TZP 的荧光现象。

关键词： 稀土； YAG 荧光粉； 丙烯酸胺； MOCVD； Y-TZP



Preparation and characterization of rare earth doping YAG phosphors and Y-TZP nanopowder

Abstract

In the present paper, a novel way named polyacrylamide gel method was employed to synthesize the rare earth doping YAG (yttrium aluminum garnet, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) nano-sized YAG: Eu^{3+} , YAG: Ce^{3+} and YAG: Tb^{3+} phosphors at low temperature, respectively. Effects of the heating temperature and the doping concentration of the YAG nano-sized phosphor were evaluated. MOCVD (metal organic chemical vapor deposition) method was employed to prepare YAG: Eu^{3+} phosphors. Moreover, polyacrylamide gel method was employed to prepare Y-TZP (tetragonal zirconia polycrystals stabilized by Y_2O_3) nano-sized powder. The results and development are as follows:

1. The rare earth element doping YAG nano-sized phosphors was prepared at a lower temperature by using polyacrylamide gel method. XRD and TG-DTA analyses demonstrated that YAP (YAlO_3) phase was observed at 800 °C, and quickly converted to YAG phase with the heating temperature increased, phase-pure YAG was observed at 850 °C. XRD and SEM analysis indicated the phosphor powders grain size increased and luminescence intensity enhanced with the rising heating temperature, but powders were well dispersed and still in nano-scale. Concentration quenching phenomenon appeared after the doping concentration of ions (Eu^{3+} , Ce^{3+} , Tb^{3+}) into YAG lattices reaching a certain extent. The blue-shift in the spectra of ultrafine YAG: Eu^{3+} and YAG: Ce^{3+} phosphors powder was observed. Furthermore, we discussed the luminescence mechanism of YAG with the luminescence center.
2. MOCVD method was employed to prepare the YAG: Eu^{3+} phosphor. RD, SEM and fluorescence spectrum characterization indicated that the particles as prepared looked almost spherical with a mean diameter of about 1 μm . The classic



absorption and emission spectra of YAG: Eu³⁺ phosphor were clearly observed.

3. The nano-sized Y-TZP powder was prepared at a lower temperature by using polyacrylamide gel method. The samples were characterized by XRD, SEM and fluorescence spectrometer. Results showed that the yttrium doping tetragonal phase nano-sized zirconia comprised Al₂O₃ appeared at 600 °C, while slightly sintering and weak luminescence phenomenon were observed at 1 000 °C.

Key Words: rare earth; YAG phosphors; acrylamide; MOCVD; Y-TZP

厦门大学博硕士学位论文摘要库



第一章 绪论

目前,随着纳米材料科学的发展,纳米材料的制备技术日益成熟,合成金属氧化物微粉的方法也有了长足的进步,很多优秀的科研工作者开辟了多种新的方法,主要有:高温固相反应法^[1]、溶胶-凝胶法^[2, 3]、燃烧合成法^[4]、喷雾裂解法^[5, 6]以及共沉淀法^[7]等等。

但今天的纳米材料科学有一些新特点,其中之一就是纳米材料的组份越来越复杂,由早期的单一组份的化合物(如 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 ZnS 等)转向多组份化合物或复合材料(如 Y 稳定的 ZrO_2 、 YBa_2Cu_3O 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 纳米-纳米复合材料)。这一转变对纳米材料的制备提出了新的要求。

一方面,很多由金属氧化物复合材料组成的粉体通常采用高温热处理才能得到稳定相,该法工艺简单,易实现批量生产,但由于其耗能高,高温热处理后的粉体颗粒增大,需球磨才能得到细的粉体,而在球磨过程中可能会引入杂质、破坏晶格。而且,往往制备过程中高温热处理导致晶粒快速长大而难以得到纳米尺寸的粉体,同时大量的中间相存在影响了粉体的整体性能;另一方面,由于粉体易团聚,用一般的湿化学方法在制备过程往往产生硬团聚。在一些多组份体系材料的制备中,使用溶胶-凝胶法和共沉淀法可制得颗粒度小、分散性好、组份均匀的微粉,但对于一些复杂的多组份体系,以上制备方法则存在一些问题。这两种方法对于制备过程中原料的选择都有一定的要求。溶胶-凝胶法一般需要以醇盐为原料,这对原料的选择造成一定的困难。同时这两种方法都要求各种组份具有相同或相近的水解或沉淀条件,这必将对所合成的多组份体系有一定的要求,从而限制这两种方法的使用。而水热法和喷雾热解法大多需要较特殊的设备和严格的反应条件,因而给实际应用带来一定的难度。因而迫切需要寻找一种简单可行,不需要特殊设备在普通条件下即可实现的方法。

1.1 高分子网络凝胶法制备纳米粉体

P. Odier^[8]在 $YBa_2Cu_3O_7$ 的制备中使用一种新的方法,即高分子网络凝胶法。这种方法对原料的要求很简单,无机盐水溶液即可,而且所得粉体平均粒径小,组份混合均匀,李强等人^[9]也曾采用该法合成纳米 YAG: Ce^{3+} 粉体,根据他们的报导,该法生产的粉体颗粒均匀,粒径分布在纳米级别,其粒径可控。因此,我



们在本文中将讨论使用这种方法制备一系列的金属氧化物复合材料组成的粉体，并使相应的粉体处于纳米级别。相应的制备流程如下图 1-1-1 所示：

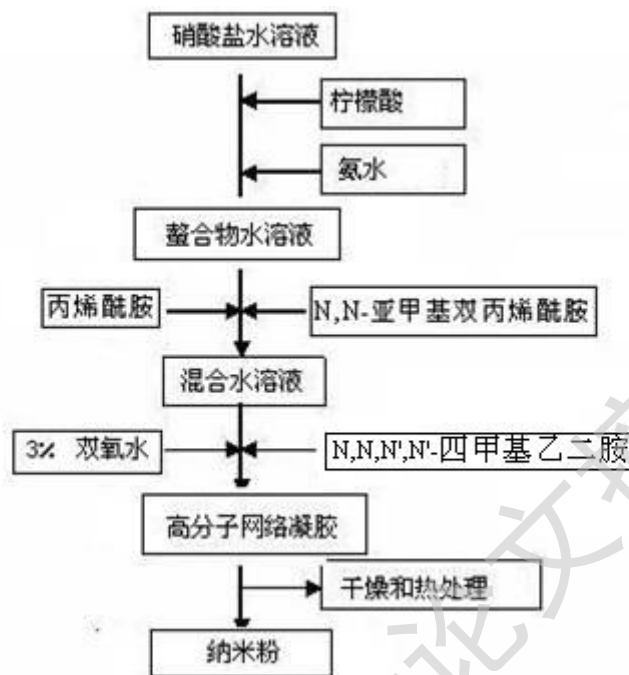
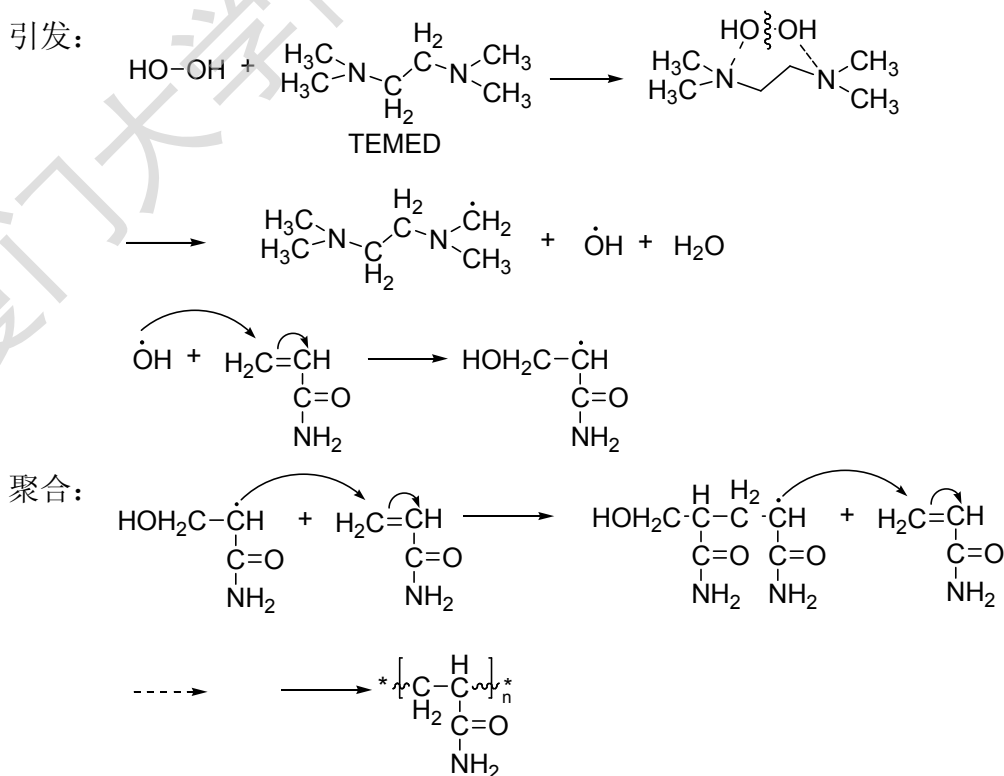


图 1-1-1 高分子网络凝胶法流程示意图

以下介绍高分子网络凝胶形成原理，分为丙烯酰胺体系自由基引发、聚合、形成高分子网络凝胶三个步骤，详见图 1-1-2：





丙烯酰胺凝胶:

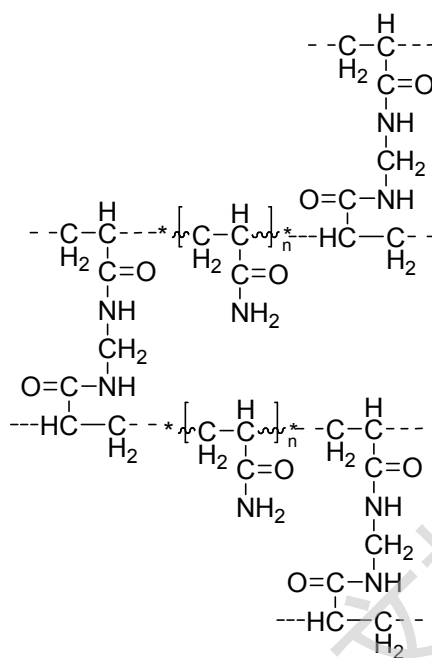


图 1-1-2 高分子网络凝胶过程示意图

1.1.1 稀土掺杂 YAG 荧光粉

YAG (yttrium aluminum garnet, $Y_3Al_5O_{12}$, 钇铝石榴石) 具有优良的物理和化学稳定性, 具有高的发光强度、量子产率和稳定的色坐标, 光学各向同性, 无双折射效应, 耐高强度辐照和电子轰击, 被广泛用作激光和发光材料的基质^[10]。稀土元素因其特殊的电子层结构, 即具有未充满的、受到外界屏蔽的 $4f5d$ 电子组态, 因而具有丰富的电子能级和长寿命激发态, 能级跃迁通道多达 20 余万个, 可以产生多种多样的辐射吸收和发射, 构成广泛的发光和激发材料^[11]。本文在此将考察 Eu^{3+} 、 Ce^{3+} 及 Tb^{3+} 掺杂的 YAG 系列荧光粉, 在本文中采用以下几种表达式均表示为稀土掺杂 YAG 荧光粉: $YAG: Re^{3+}$, $(Y_{1-x}Re_x)_3Al_5O_{12}$, $Y_{3-x}Al_5O_{12}: Re_x$ 。

1.1.1.1 YAG: Ce^{3+} 荧光粉

YAG: Ce^{3+} 黄色荧光粉, 早期主要用于阴极射线发光, 而随着 InGaN / GaN 芯片的研制成功以及光效的提高, 用 YAG: Ce^{3+} 荧光粉配合 InGaN / GaN 蓝光芯片来制作白光 LED 已成为热点, 并得到广泛研究与应用。采用 InGaN / GaN 芯片涂敷黄色荧光粉所形成的白光 LED, 目前在技术上最成熟, 已经进入了特殊照明领域, 其原理如图 1-1-3 所示^[12], 用 InGaN / GaN 蓝色 LED 管芯激发 YAG: Ce^{3+}

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库