

Synthese en karakterisering van fijne Y3Al5O12:Ce fosfor poeders

Citation for published version (APA):

Akker, van den, J., Hintzen, H. T. J. M., & Metselaar, R. (1997). Synthese en karakterisering van fijne Y3Al5O12:Ce fosfor poeders. *KGK, Tijdschrift voor Klei, Glas en Keramiek*, 18(11), 9-12.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1997

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

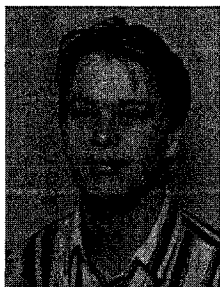
openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

Synthese en karakterisering van fijne $Y_3Al_5O_{12}$:Ce fosfor poeders



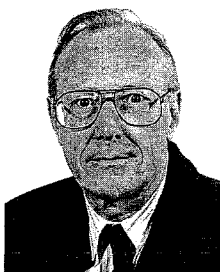
WETENSCHAP



Ir. J. van den Akker



Dr. H.T. Hintzen



Prof. Dr. R. Metselaar

Auteurs

Ir. J. van den Akker

De auteur was afstudeerder bij de Vakgroep Vaste Stof Chemie en Materialen aan de Technische Universiteit Eindhoven en is momenteel werkzaam bij Formatec Technical Moulding B.V. te Goirle.

Dr. H.T. Hintzen

De auteur is universitair hoofddocent bij de Vakgroep Vaste Stof Chemie en Materialen aan de Technische Universiteit Eindhoven en wetenschappelijk medewerker van het Centrum voor Technische Keramiek van de Technische Universiteit Eindhoven en de Afdeling Technische Keramiek van TNO-TPD.

Prof. Dr. R. Metselaar

De auteur is hoogleraar bij de Vakgroep Vaste Stof Chemie en Materialen aan de Technische Universiteit Eindhoven en wetenschappelijk directeur van het Centrum voor Technische Keramiek van de Technische Universiteit Eindhoven en de Afdeling Technische Keramiek van TNO-TPD.

Samenvatting

Uitgaande van een homogene precipitatie methode, gebruikmakend van ureum, is een fijn luminescerend YAG:Ce ($Y_{2.94}Ce_{0.06}Al_5O_{12}$) poeder gemaakt met een korrelgrootte van 0.5 - 2 μm , een sferische morfologie en een smalle korrelgrootteverdeling. De vorming van dit poeder uit de geprecipiteerde precursor is gevolgd met DTA/TGA, röntgen-diffractie, elektronen-microscopie en luminescentie metingen. Hoewel de methode succesvol is moet er nog onderzoek gedaan worden naar het verder voorkomen van de grote agglomeraten.

Summary

With a homogeneous precipitation method using urea, a fine luminescent YAG:Ce ($Y_{2.94}Ce_{0.06}Al_5O_{12}$) powder has been synthesised with a particle size of 0.5 - 2 μm , a

spherical morphology, and a narrow particle size distribution. The decomposition of the precipitated precursor to form this powder was followed with DTA/TGA, XRD, electron microscopy, and luminescence measurements. Although the method is successful, more research is needed in order to further prevent large agglomerates.

Inleiding

Een fosfor is een luminescerende vaste stof die, na excitatie door bepaalde soorten energie, electromagnetische straling uitzendt [1, 2]. Fosforen worden onder andere gebruikt in TL-lampen waarin ze de UV-straling van de gasontlading omzetten in zichtbare straling. Voor een mogelijke, nieuwe toepassing van zulk soort lampen is het gewenst om een zeer dunne laag fosfor aan te brengen die een bepaalde golflengte absorbeert en een andere doorlaat. Hiervoor zijn fijnere fosforpoeders vereist dan die tot nu toe gebruikt worden. Verder zijn kleine fosfor deeltjes in het algemeen interessant voor verschillende typen displays [3]. Het poeder dat geschikt zou kunnen zijn voor de genoemde, mogelijke, toepassing is het met Cerium geactiveerde Yttrium-Aluminium-Granaat ($Y_{2.94}Ce_{0.06}Al_5O_{12}$, YAG), maar dan met een korrelgrootte van 1.5 μm of kleiner en een smalle korrelgrootteverdeling. Ronde korrels zijn in eerste instantie geen vereiste maar genieten wel de voorkeur. Het cerium ion, dat als dotering wordt gebruikt in het granaatrooster, emitteert straling met een geel-groene kleur (circa 565 nm) door de grote kristalveldopsplitsing ten gevolge van de locale omringing in het kubische granaat rooster [4, 5].

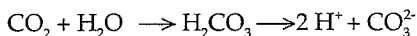
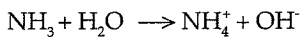
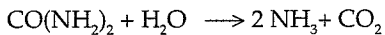
Er zijn verscheidene manieren om YAG te maken en in de literatuur is veel over deze methoden te vinden. De klassieke methode is de vaste stof reactie [6]. Hierbij worden Yttrium- en Aluminiumoxide poeders gemengd in de juiste verhouding en gestookt op relatief hoge temperatuur. Dit is noodzakelijk i.v.m. het inhomogene karakter van dit mengsel. De lange diffusieweg is de beperkende factor, waardoor na stoken altijd een zekere hoeveelheid tweede fase aanwezig is ($YAlO_3$ of YAP en $Y_4Al_2O_9$ of YAM). Bovendien treden er door de hoge temperatuur korrelgroei en sintering op. Deze effecten zijn niet wenselijk in dit onderzoek.

Een nat-chemische bereidingswijze biedt veel betere perspectieven omdat in oplossing alle componenten op moleculaire schaal wel homogeen kunnen worden gemengd. Omdat in dit geval vervolgens de roostervorming niet vertraagd wordt door een lange diffusieweg kan er volstaan worden met een lage stooktemperatuur, waardoor korrelgroei en sintering onderdrukt kunnen worden. Er zijn verschillende nat-chemische methoden bekend zoals op sol-gel gebaseerde syntheses [7, 8, 9], de emulsie verdampings methode [10] en coprecipitatie. Deze laatste is op te splitsen in twee groepen: het gebruik van een alkalisch medium waarbij het medium zeer goed geroerd wordt en de oplossing van de uitgangsstoffen daar langzaam aan toegevoegd wordt waardoor de precursor neerslaat [11, 12] en de homogene coprecipitatie methode met ureum [13, 14, 15, 16, 17]. Op basis van de resultaten in de literatuur met betrekking tot korrelgrootte, korrelgrootteverdeling en morfologie is gekozen voor de ureum methode.

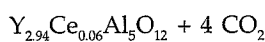
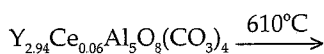
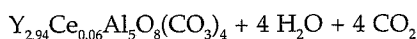
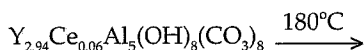
In het huidige artikel wordt de bereiding van het YAG:Ce fosfor poeder met de ureum methode beschreven. Tevens wordt de invloed van een aantal procesparameters op het eindproduct toegelicht.

De ureum methode

Deze methode is vrij eenvoudig. Oplossingen van de uitgangsmaterialen, in dit geval Yttrium-, Cerium- en Aluminiumnitraat, worden gemengd in de juiste verhouding met een 25x overmaat aan ureum. Dit mengsel wordt verdund (de totale concentratie aan Y, Ce en Al ionen is 0.054 mol/l) en verhit tot 90 - 100°C. Bij deze temperatuur ontleeft de ureum [18] en door de grote overmaat neemt de pH min of meer instantaan toe van 2 à 3 tot ongeveer 6:



Bij deze verhoogde pH slaat het precipitaat neer in de vorm van een hydroxycarbonaat. Doordat de pH snel toeneemt worden veel kiemen gevormd, homogeen verdeeld over de oplossing. De totale concentratie aan uitgangsstoffen bepaalt hoelang deze kiemen kunnen groeien en dus de uiteindelijke deeltjesgrootte. Tijdens de daarop volgende stookbehandeling ontleeft het precipitaat. Wij veronderstellen dat deze ontleding analoog is met die van $\text{Y}(\text{OH})(\text{CO}_3)$ zoals die onderzocht is door Sordelet en Akinc [16]. Zij hebben gevonden dat bij 180°C het hydroxycarbonaat omgezet wordt in een oxycarbonaat dat bij 610°C ontleeft waarbij het oxide gevormd wordt:



Het theoretische gewichtsverlies bij deze ontleding bedraagt 41.5%.

Het grootste verschil tussen de beide genoemde precipitatie methoden is dus dat er bij de ureum methode slechts één medium is waarin de gehele reactie plaatsvindt. Bij het gebruik van een alkalisch medium wordt het ene medium (de uitgangsstoffen) aan het andere toegevoegd.

Het experimentele gedeelte

De uitgangsstoffen waren Y_2O_3 (>99.99%, Philips), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (99.99%, Merck), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (>99.9%, Philips) en ureum (>99.5%, Merck). Y_2O_3 is opgelost in HNO_3 om het nitraat te verkrijgen.

Het precipitaat werd volgens bovenstaand recept bereid en na twee uur verwarmen op 90-100°C werd het reactiemengsel snel afgekoeld en werd het precipitaat afgescheiden door middel van centrifugeren. Vervolgens werd het grondig gewassen, driemaal met water en driemaal 2-propanol, en gedroogd in een filmverdamer. Een grondig gewassen precipitaat, d.w.z. een goed gemengd en ultrasoon getrild precipitaat dat vervolgens opnieuw gecentrifugeerd werd, resulteerde in een fijner poeder met minder "klonten" en betere eigenschappen na stoken. Dit laatste was te zien aan de heldere, homogeen gele kleur van de op deze manier gewassen poeders na de stookbehandeling. Een minder zorgvuldig gewassen poeder kan een minder homogene kleur hebben met grijze verkleuringen. Het aldus verkregen poeder werd gestookt in een horizontale buis oven (met Al_2O_3 buis) in Al_2O_3 schuiftjes. De temperatuur en atmosfeer gedurende het stoken zijn gevarieerd om de invloed daarvan op het poeder te onderzoeken.

Voor het volgen van de ontledingsreactie en karakterisering van het verkregen poeder is gebruik gemaakt van verschillende technieken. De ontleding van het precipitaat is ge-

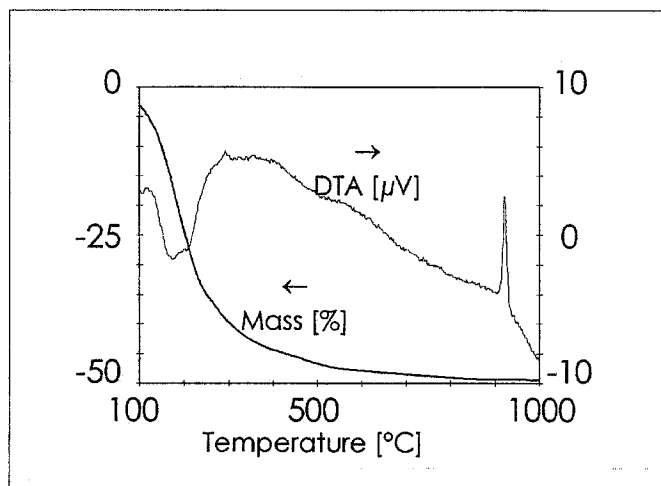
volgd m.b.v. DTA/TGA metingen (Netzsch STA 409). Het gestookte poeder is geïdentificeerd met röntgendiffractie (Philips PW1120) waarbij de JCPDS kaarten als referentie gebruikt zijn (YAG: 33-40; YAP: 33-41, 38-222; YAM: 34-368; Y_2O_3 : 43-661; Al_2O_3 : 10-173, 26-31). De morfologie en de korrelgrootte van het precipitaat en de gestookte poeders zijn bekeken met de elektronenmicroscop (JEOL JSM 840A). Hierbij is de preparatie van het monster zeer kritisch. De poeders worden gesuspenderd in 2-propanol en zeer verdund aangebracht op koperen monsterhouders. Het beste resultaat wordt verkregen door hier twee keer goud op te sputteren (Polaron SEM coating unit E5100, 2 min., 20 mA, ≈ 1 Torr). De luminescentie eigenschappen van de poeders zijn gemeten met een spectrofotometer van Perkin Elmer (LS 50 B) en apparatuur ontwikkeld door Philips Lighting om het kwantumrendement van het poeder te meten.

Resultaten en discussie

Ontleding van het precipitaat

Uit de TGA meting (Figuur 1) blijkt dat bij ongeveer 800°C geen gewichtsverlies meer optreedt en dus dat de conversie van het hydroxycarbonaat naar het oxide compleet is. De tweestaps ontleding, zoals gerapporteerd door Sordelet en Akinc [16], is niet eenduidig in Figuur 1 te zien. Er zijn wel twee gebieden in de DTA scan te zien die het gevolg zouden kunnen zijn van de twee stappen. Deze twee gebieden liggen bij 150-250°C (een duidelijke "dip" in de scan) en 500-600°C (een "bult" op de continu dalende lijn). Deze temperaturen komen goed overeen met de waarden die Sordelet en Akinc gevonden hebben.

Het uiteindelijke experimentele gewichtsverlies van ongeveer 41% (bepaald vanaf $\pm 125^\circ\text{C}$ waarbij al het vrije water is verdwenen) komt zeer goed overeen met de theoretische verwachting uitgaande van het hydroxycarbonaat. Uit de DTA meting blijkt dat bij ongeveer 900°C een exotherme reactie van het oxide optreedt. Welke reactie dat is kan op basis van deze meting niet worden gezegd maar volgt uit de röntgendiffractie metingen.

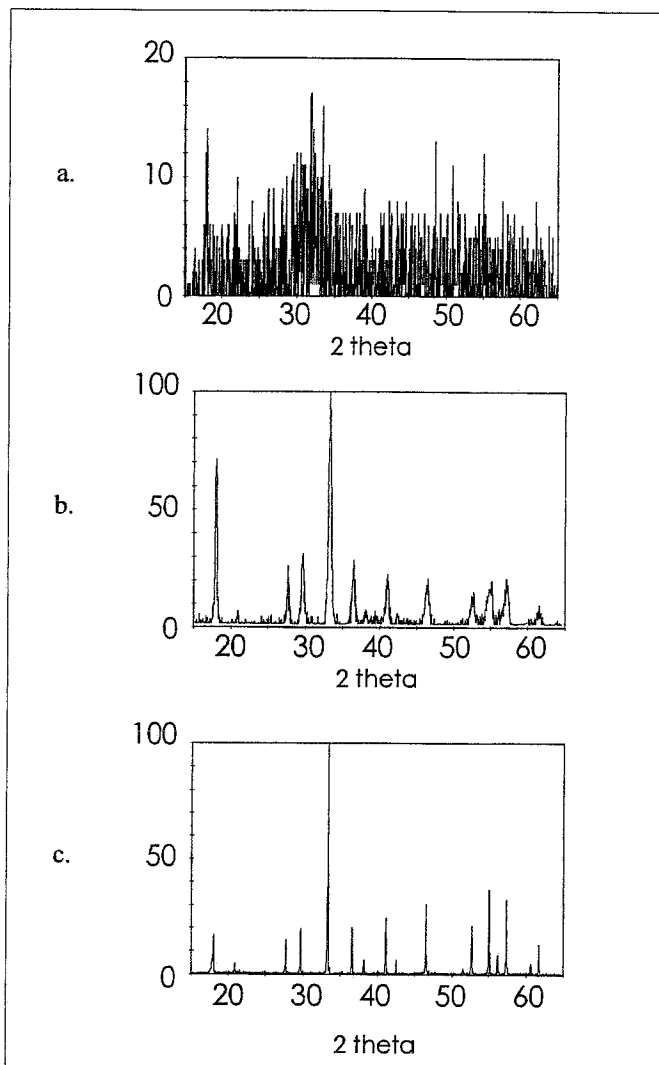


Figuur 1:

■ DTA/TGA meting van het precipitaat bij een opwarmingssnelheid van 2°C/min.

Fase identificatie

Figuur 2 toont de röntgendiffractie opnamen van poeders gestookt bij 800, 900 en 1400°C. Er is duidelijk te zien dat na stoken bij 800°C in het poeder nog geen lange-afstands orde-ning aanwezig is: het poeder is dus nog amorf. Na stoken op 900°C werd zuiver YAG, zonder nevenfasen gevonden. Dit betekent dat de eerder genoemde reactie (DTA) de omzetting van het amorf oxide naar kristallijn materiaal is. Ook is duidelijk te zien dat de brede pieken bij 900°C veel smaller zijn geworden na stoken bij 1400°C, hetgeen betekent dat er bij de laatste temperatuur een hogere kristalliniteit bereikt is.



Figuur 2:
 ■ Röntgen diffractie opnamen van poeders gestookt bij a) 800°C, b) 900°C en c) 1400°C.

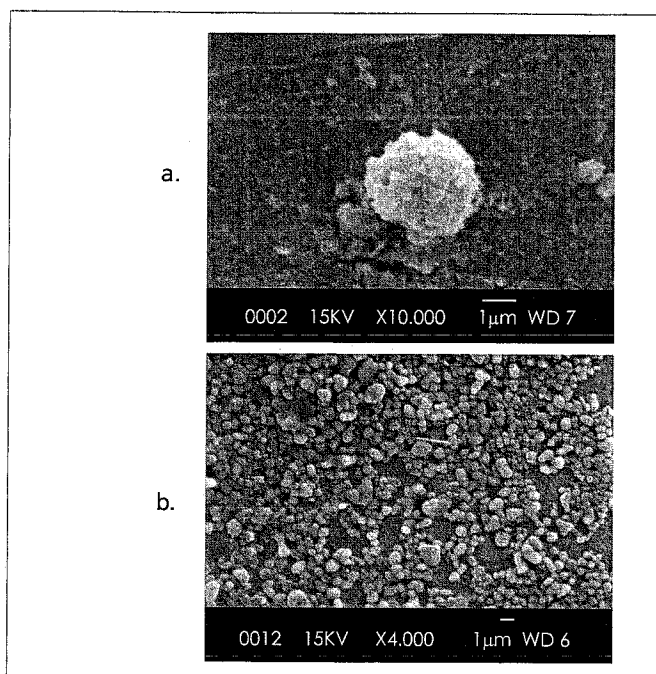
Uit de positie van de pieken is de roosterparameter berekend. De toename van deze roosterparameter is een indicatie voor de hoeveelheid cerium ingebouwd in de YAG structuur. Als in de kubische eenheidscel een Yttrium ion wordt vervangen door het grotere cerium ion, zal het volume van de eenheidscel toenemen en daarmee de roosterparameter. Dus hoe groter de roosterparameter, des te meer cerium er ingebouwd is. Het bleek dat deze hoeveelheid sterk afhangt van de atmosfeer gedurende het stookproces. De roosterparameter berekend voor het poeder gestookt in een oxiderende atmosfeer (lucht) was kleiner dan die voor het poeder gestookt in een inerte atmosfeer (N_2) en die was weer kleiner dan die voor het poeder gestookt in een reducerende atmosfeer (N_2/H_2). In een reducerende atmosfeer kan dus meer cerium ingebouwd worden dan in een oxiderende atmosfeer. Ook kan in een oxiderende atmosfeer Ce^{3+} omgezet worden in Ce^{4+} , dat niet kan worden ingebouwd op een Y^{3+} plaats in het rooster. Deze trend is in overeenstemming met hetgeen eerder gepubliceerd is door Tien en Gibbons [19].

Deeltjesgrootte en morfologie

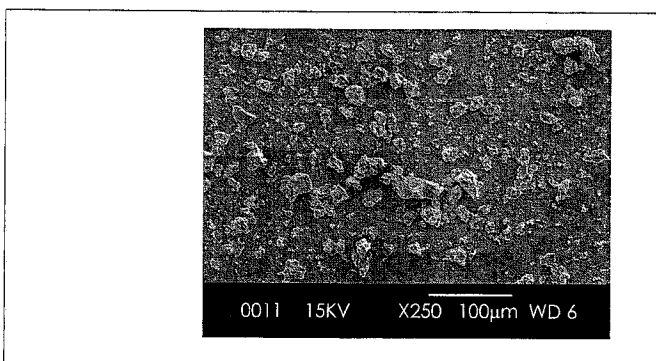
In Figuur 3 is te zien dat het mogelijk is om het gewenste poeder met de huidige methode te bereiden. In Figuur 3a is een korrel van ongeveer $1.5 \mu m$ te zien. Tijdens de reactie worden zeer veel kiemen gevormd (door de grote oververzadiging) die slechts gedurende een korte tijd kunnen groeien (door de lage concentratie). Figuur 3b toont een

poeder dat gestookt is bij $1400^\circ C$ en de gewenste deeltjesgrootte en morfologie bezit. Er is duidelijk te zien dat het mogelijk is om niet-geagglomererde, min of meer ronde korrels van 0.5 tot $2 \mu m$ te maken met een vrij smalle deeltjesgrootteverdeling.

Helaas zitten er in dit poeder, gestookt bij $1400^\circ C$, ook nog veel agglomeraten (Figuur 4). Deze ontstaan niet tijdens het stoken maar zitten al in het poeder na het wassen en drogen. De oplossing voor dit probleem moet daarom gezocht worden in de was- en droogprocedures. De agglomeraten moeten uit het poeder verwijderd worden vóór het stoken omdat ze daarna veel te hard zijn om nog gebroken of gemalen te worden. Bovendien heeft malen een negatieve invloed op de poeder- en luminescentie-eigenschappen.



Figuur 3:
 ■ SEM fotos van a) het ongestookte precipitaat en b) een poeder gestookt bij $1400^\circ C$. Het streepje geeft $1 \mu m$ aan.

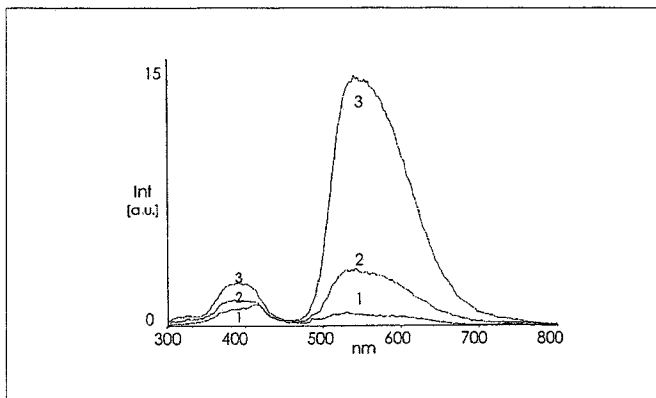


Figuur 4:
 ■ SEM foto van de agglomeraten in het poeder gestookt bij $1400^\circ C$.

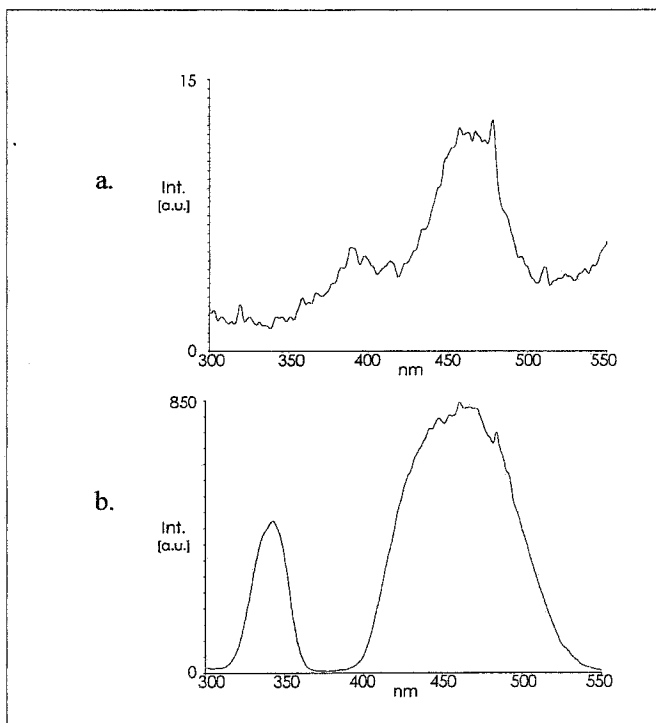
Luminescentie

Het effect van de atmosfeer op de luminescentie eigenschappen is overduidelijk. Figuur 5 laat de emissie spectra zien van poeder gestookt in een oxiderende (lucht), inerte (N_2) en reducerende (N_2/H_2) atmosfeer.

Het is te zien dat de laatste conditie het beste resultaat levert. Dit effect is gerelateerd aan het feit dat in een reducerende atmosfeer meer Ce^{3+} wordt ingebouwd dan in een oxiderende atmosfeer, zoals is gevonden bij de bepaling van de roosterparameter. Tevens kan Ce^{4+} , dat in een oxiderende



Figuur 5:
 ■ Emissie spectra ($\lambda_{exc} = 254$ nm) van poeders gestookt in een lucht (1), N_2 (2) en N_2/H_2 (3) atmosfeer. Intensiteit in arbitrary units (a.u.).



Figuur 6:
 ■ Excitatie spectra ($\lambda_{mon} = 575$ nm) van poeders gestookt bij a) $800^\circ C$ en b) $1400^\circ C$. Intensiteit in arbitrary units (a.u.).

atmosfeer gevormd kan worden, optreden als "killer" voor de Ce^{3+} emissie.

In de excitatie spectra (Figuur 6) is te zien dat, hoewel bij $800^\circ C$ het poeder volgens röntgendiffractie metingen nog amorf is, de excitatie piek bij 460 nm in ruwe vorm al te zien is. Dit betekent dat het cerium ion na stoken bij $800^\circ C$ lokaal al omringd is zoals dat in het kristallijne YAG het geval is. M.a.w. er bestaat al een zekere mate van korte-afstandsordering.

Continu proces

Het is aangetoond dat de bereidingsmethode die hier beschreven is op zich geschikt is om het gewenste poeder te maken. Echter, om de bereidingswijze op grote schaal toe te passen zal een manier gevonden moeten worden om er een continu proces van te maken. Gedacht kan worden aan een continue propstroomreactor of een continu geroerde tank reactor met een bepaalde verblijftijd. Matijevic en Hsu hebben een proefopstelling beschreven [20] gebaseerd op het principe van een propstroomreactor waarmee zij 5 gram gedroogd poeder per dag produceerden.

Conclusie

Uit het beschreven onderzoek is gebleken dat het mogelijk is om met de homogene precipitatie methode, gebruikmakend van ureum, fijn YAG:Ce poeder te maken (deeltjesgrootte $\approx 1 \mu m$) met de gewenste morfologie en eigenschappen. Er is nog verder onderzoek nodig om een oplossing te vinden ter voorkoming van de grote agglomeraten.

Dankwoord

De auteurs willen Dr. D. v.d. Voort (Philips Lighting) bedanken voor discussies en hulp bij een gedeelte van de luminescentie metingen.

Referenties

- 1) H.T. Hintzen, I. de Bruijn, *Natuur en Techniek* 12 (1986) 940-953.
- 2) G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*. Springer-Verlag Berlijn (1994).
- 3) K. Ohno, *Recent Advanced Technology for Improving High-Resolution CRT Brightness, Contrast and Color Purity*. Amer. Ceram. Soc. Annual Meeting Abstracts of the 98th Annual Meeting & Exposition (1996, Indianapolis, USA) 215 (nr. B-62).
- 4) G. Blasse, A. Bril, *A New Phosphor for Flying-Spot Cathode-Ray Tubes for Color Television: Yellow-Emitting $Y_3Al_5O_{12}-Ce^{3+}$* . *Appl. Phys. Letters* 11 [2] (1967) 53-55.
- 5) G. Blasse, A. Bril, *Investigation of Some Ce^{3+} activated Phosphors*. *J. Chem. Phys.* 47 [12] (1967) 5139-5145.
- 6) A. Ikesue, T. Kinoshita, *Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd: YAG Ceramics for Solid State Lasers*. *J. Am. Ceram. Soc.* 78 [4] (1995) 1033-1040.
- 7) D.L. Segal, A. Atkinson, *Wet Chemical Synthesis of Cathodoluminescent Powder*. *Br. Ceram. Trans.* 95 (1996) 103-1-6.
- 8) M. Steinmann, G. de With, *YAG Powder Synthesis from Alkoxides*. *Euro-Ceramics 1* (1989) 1.109-1.113.
- 9) Z. Jiang, W.E. Rhine, *Preparation and Characterisation of $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) from an Alkoxide-derived Polymer*. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 286 (1993) 21-26.
- 10) S. van den Cruissem, *The influence of MgO and SiO₂ on the sintering behaviour of "Hot Kerosene" YAG*. Research Report TVM University of Technology Eindhoven (1995).
- 11) J.W.G.A. Vrolijk, J.W.M. Willems, R. Metselaar, *Coprecipitation of Yttrium and Aluminium Hydroxide for Preparation of Yttrium Aluminium Garnet*. *J. Europ. Ceram. Soc.* 6 (1990) 47-51.
- 12) K.M. Kinsman, J. McKittrick, *Phase Development and Luminescence in Chromium Doped Yttrium Aluminium Garnet (YAG:Cr) Phosphors*. *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 2866-2872.
- 13) H. Haneda, T. Yangitani, M. Sekita, F. Okamura, S. Shirasaki, *Preparation of Garnet Powder by the Urea Method and Some Properties of Polycrystalline Garnets*. *Mater. Sci. Monogr. (Ceram. Today - Tomorrow's Ceram.)* 66D (1990) 2401-22409.
- 14) J.W.G.A. Vrolijk, and R. Metselaar, *Homogeneous Coprecipitation of Precursor for Preparation of Yttrium Aluminium Garnet*. *Mater. Sci. Monogr. (Ceram.)* 66B (1990) 935-941.
- 15) B. Hoghooghi, L. Healey, S. Powell, J. McKittrick, *Synthesis of YAG:Cr Phosphors by Precipitation from Aluminium and Yttrium Sulphate Solution*. *Mat. Chem. Phys.* 38 (1994) 175-180.
- 16) D. Sordelet, M. Akinc, *Preparation of Spherical Monosized Y_2O_3 Precursor Particles*. *J. Colloid Interface Sci.* 122 [1] (1988) 47-59.
- 17) B. Aiken, W.P. Hsu, E. Matijevic, *Preparation and Properties of Monodispersed Colloidal Particles of Lanthanide Compounds: III, Yttrium (III) / Cerium (III) Systems*. *J. Am. Ceram. Soc.* 71 [10] (1988) 845-853.
- 18) M. Akinc, *Ceramic Powder Synthesis: Homogeneous Precipitation by Urea*. Fourth Euro Ceramics (1995, Riccione, Italy) 1 3-13.
- 19) T.Y. Tien, E.F. Gibbons, R.G. Delosh, P.J. Zacmanidis, D.E. Smith, H.L. Stadler, *Ce^{3+} Activated $Y_3Al_5O_{12}$ and Some of Its Solid Solutions*. *J. Electrochem. Soc.* 120 [2] (1973) 278-281.
- 20) E. Matijevic, P. Hsu, *Preparation and Properties of Monodispersed Colloidal Particles of Lanthanide Compounds*. *J. Colloid Interface Sci.* 118 [2] (1987) 506-523.