

# Sol-gel Synthesis and Photoluminescent Properties of $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ Phosphors

Ji-ming Zhang, Dong-lin Zhao, Zeng-min Shen

Key Laboratory of carbon fiber and functional polymers, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

E-mail: dlzhao@mail.buct.edu.cn

**Abstract:** Blue light emitting  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  phosphors were synthesized by sol-gel method combined with a furnace firing from the sol-gel solution made with  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , tetraethoxysilan and ethanol. The microstructures of the phosphors were investigated by XRD and SEM. The photoluminescent properties of the  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  phosphors were characterized by excitation and emission spectra. The size of the  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  phosphor powders is in a range of 2-5 $\mu\text{m}$ . The results indicate that the XRD patterns of the  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  phosphors exhibit a  $\text{X}_2\text{-Y}_2\text{SiO}_5$  structure. Blue photoluminescence whose emission peak is located at 421 nm were observed from the synthesized phosphor particles under UV excitation. The photoluminescent mechanisms of the  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  phosphors were discussed.

**Keywords:**  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ ; photoluminescence; phosphor; Sol-gel method

## Sol-Gel 法合成 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 荧光粉及其发光特性

张霁明<sup>1</sup>, 赵东林<sup>2</sup>, 沈曾民

北京化工大学 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029

E-mail: dlzhao@mail.buct.edu.cn

**摘要:** 以硝酸钇、硝酸铈、正硅酸乙酯、无水乙醇为主要原料, 采用溶胶-凝胶法合成了  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  高效蓝色光致发光荧光粉体。利用 XRD、SEM 和荧光光谱仪对荧光粉进行了分析表征。 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  荧光粉的粒径为 2-5 $\mu\text{m}$ , XRD 分析结果表明,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  荧光粉为  $\text{X}_2\text{-Y}_2\text{SiO}_5$  晶相, 荧光光谱分析表明,  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂的  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  荧光粉发蓝色荧光, 峰值位于 421nm, 对  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  荧光粉的发光机理进行了分析。

**关键词:**  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ ; 光致发光; 荧光; 溶胶-凝胶法

### 1 引言

等离子平板显示器 (PDP) 和场发射显示器 (FED) 因具有屏幕大、视角宽、清晰度高、质量轻等诸多优点, 被认为是 21 世纪实现平板显示最有力的高新技术之一。PDP 用荧光粉比普通灯用荧光粉受到更强的真空紫外线照射, 因而要求采用性能更好的荧光粉。原有的氧化物和硫化物荧光粉因各方面的缺陷而难以满足 FED 器件的要求, 因此  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  被认为是比较适用于 FED 器件的蓝色荧光粉<sup>[1-2]</sup>。

对于稀土激活  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  的发光性能已经进行了较多研究<sup>[3-5]</sup>, 发光粉的性能与其制备工艺有关, 发光材料的制备通常采用固相反应法, 由于高的反应温度, 生成的晶粒尺寸大、分布范围广, 晶粒不规则, 晶粒互相黏

结在一起, 这在很大程度上降低了发光材料的发光性能。为了解决上述问题, 人们采用了许多新的制备方法。溶胶-凝胶法能使反应条件温度及操作方式灵活多样, 能避免杂质的引入, 可保证最终产品的纯度, 并可根据需要在反应不同阶段制取各种功能材料, 目前, 溶胶-凝胶法科学技术是一个具有挑战性的、应用前景非常广阔的领域, 此法的主要特点是可使烧结温度比传统固相反应法低很多, 由于产品均匀度可达分子或原子尺寸, 是纳米功能材料的一种有效的合成方法<sup>[6-14]</sup>。

本文采用溶胶-凝胶法制备  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  的前驱体, 与其它传统的制备方法 (固相反应法) 相比, 它具有规则的形貌, 粒径大小和分布均能满足等离子体显示板的要求, 而且能够避免水热法结晶差的弱点。

### 2 实验

基金项目: 国家自然科学基金 (50672004) 和国家高技术研究发展计划 (863 计划) (2008AA03Z513) 资助项目。

## 2.1 溶胶-凝胶法制备 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 荧光粉

采用溶胶-凝胶法制备  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  荧光粉, 以正硅酸乙酯、硝酸铈、硝酸铈为基本反应原料, 按照  $\text{Y}_{2-2x}\text{SiO}_5:\text{Cex}$  ( $x=0.5$ ) 称取正硅酸乙酯, 并将其与去离子水和无水乙醇按一定配比进行混合, 在  $70^\circ\text{C}$  磁力搅拌 2 小时。用去离子水将硝酸铈和硝酸铈溶解, 与上述溶液混合, 在  $70^\circ\text{C}$  磁力搅拌 1 小时, 制备出溶胶, 然后在  $90^\circ\text{C}$  烘干, 制备出凝胶。  $400^\circ\text{C}$  烧结 6h,  $700^\circ\text{C}$  烧结 4h, 样品研磨 1h。然后  $1500^\circ\text{C}$  烧结 4h, 退火后制备出  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  荧光粉。

## 2.3 微观结构分析

用日本日立公司生产的 S-4700 冷场发射型扫描电子显微镜、JEOL JEM-1200EX 型透射电子显微镜和 D/Max2500VB2+PC 型 X 射线衍射仪研究纳米粒子的微观结构。

## 2.4 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 荧光粉的发光性能测试

光致发光光谱采用日本日立公司生产的 Hitachi F4500 型荧光光谱仪进行测试。测试条件为: 以氙灯作激发光源, 激发光谱测量参数分别为发射狭缝 5nm, 激发狭缝 5nm, 监控波长 421nm, 发射光谱测量参数为发射狭缝 5nm, 激发狭缝 5nm, 激发波长 356nm。

# 3 结果和讨论

## 3.1 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 荧光粉的微观结构

图 1 为用溶胶-凝胶法在  $1500^\circ\text{C}$  煅烧制备的  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  荧光粉的扫描电镜照片, 可以看出, 荧光粉的粒径为  $1-3\mu\text{m}$ , 粒径比较均匀。

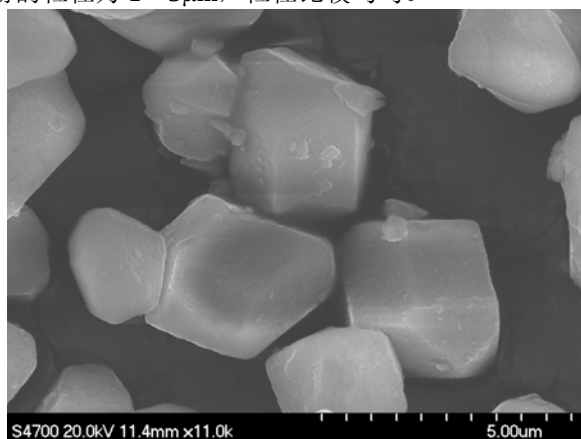


Figure 1 SEM image of the  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  phosphor powder sintered at  $1500^\circ\text{C}$

图 1  $1500^\circ\text{C}$  煅烧制备的  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$  荧光粉的扫描电镜照片

图 2 为用溶胶-凝胶法在  $1500^\circ\text{C}$  煅烧制备的  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  荧光粉的 XRD 图谱, 样品的衍射峰均与  $\text{X}_2\text{-Y}_2\text{SiO}_5$  的标准谱图 (JCPDS No.36-1476) 一致。

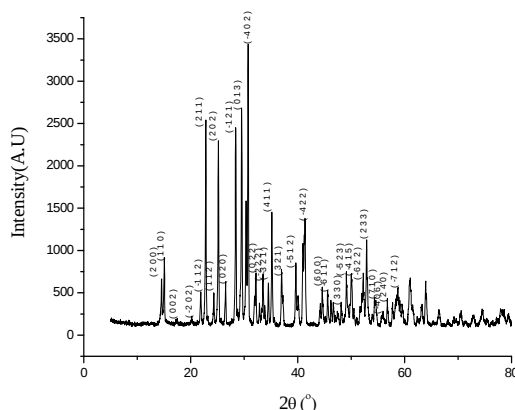


Figure 2 XRD patterns of the  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  phosphor powder  
图 2  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  荧光粉的 XRD 图谱

## 3.2 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 荧光粉的光致发光性能

图 3 为用溶胶-凝胶法在  $1500^\circ\text{C}$  煅烧制备的  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  荧光粉的发射光谱, 从图中可以看出样品的发射光谱形状及峰值位置, 发射带位于  $380-460\text{nm}$  之间, 峰值位于  $421\text{nm}$ , 样品的发光强度强, 呈现明显的蓝色荧光。

图 4 为用溶胶-凝胶法在  $1500^\circ\text{C}$  煅烧制备的  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  荧光粉的激发光谱, 从图中可以看出, 激发光谱是波长为  $260-370\text{nm}$  的带状谱, 峰值位于  $356\text{nm}$ 。

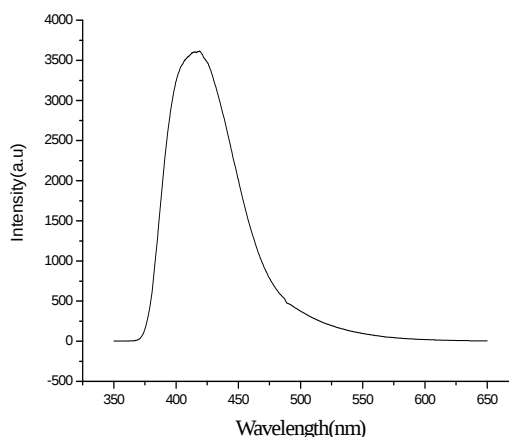


Figure 3 Emission spectra of the  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  phosphor powders  
图 3  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  荧光粉的发射光谱

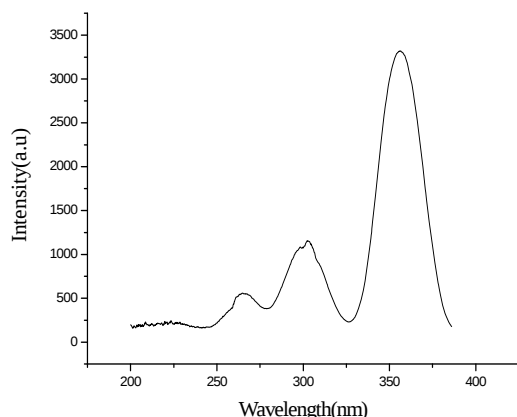


Figure 4 Excitation spectra of the  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  phosphor powders  
图 4  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  荧光粉的激发光谱

### 3.3 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 荧光粉的发光机理

$\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  是比较适用于 FED 器件的蓝色荧光粉,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  是一种较好的基质材料, 结构中包含独立的  $\text{SiO}_4$  四面体和非硅氧键的氧, 在早期研究中, 我们发现  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  具有两种单晶结构: 低温 X1 相 (属于 P21/c 空间群) 和高温 X2 相 (属于 B2/c 空间群)。在 X1 构型中,  $\text{Y}^{3+}$  的配位数为 7 和 9, 在 X2 型中为 6 和 7, 并且其晶体结构中含有二个畸变的八面体 Y 格位和一个畸变的四面体 Si 格位。每种晶相中有两种晶格位置, 因此  $\text{Ce}^{3+}$  取代  $\text{Y}^{3+}$  时会出现两种晶格取代<sup>[3-5]</sup>。 $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  具有较大的禁带宽度 (7.4eV), 对其进行  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂, 可以实现 5d-4f 跃迁, 是一种很好的基质。由于  $\text{Y}^{3+}$  离子与  $\text{Ce}^{3+}$  离子具有十分相近的离子半径, ( $r_{\text{Ce}} = 0.106\text{nm}$ ,  $r_{\text{Y}} = 0.093\text{nm}$ ), 满足形成连续置换型固溶体的条件,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  晶格中  $\text{Y}^{3+}$  离子的两个不平衡位置均可由  $\text{Ce}^{3+}$  离子来置换。 $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  的发光特性主要与  $\text{Ce}^{3+}$  离子掺杂后的特征跃迁有关。 $\text{Ce}^{3+}$  受到外界能量的激发, 电子从低能级跃迁到高能级, 即产生 5d-4f 跃迁, 形成宽带发射光谱。

## 4 结论

(1) 以硝酸钇、硝酸铈、正硅酸乙酯、无水乙醇为主要原料, 采用溶胶-凝胶法合成了  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  高效蓝色光致发光荧光粉体。

(2)  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  荧光粉为 X2- $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  晶相, 荧光粉的粒径为 1-3 $\mu\text{m}$ 。荧光光谱分析表明, 发射带位于 380-460nm 之间, 峰值位于 421nm, 呈现明显的蓝色荧光。

(3)  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  晶格中  $\text{Y}^{3+}$  离子的两个不平衡位置均可由  $\text{Ce}^{3+}$  离子来置换,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  的发光特性主要与  $\text{Ce}^{3+}$  离子掺杂后的特征跃迁有关,  $\text{Ce}^{3+}$  受到外界能量的激发, 电子从低能级跃迁到高能级, 即产生 5d-4f 跃迁, 形成宽带发射光谱。

## References (参考文献)

- [1] R. Y. Lee, F. L. Zhang, J. Penczek, B. K. Wagner, P. N. Yocom, C. J. Summers. Investigation of Ce-doped silicates for low voltage field emission displays [J]. J Vac Sci Technol B, 1998, 16(2): 855-857.
- [2] Xingxin Ge, Yanhui Sun, Cong Liu, Yuanxiang Fu. Progress in the Study of Blue Rare Earth Photo-luminescence Materials [J]. J. Rare Earths, 2009, 30(1): 80-85.  
葛杏心, 孙艳辉, 刘聪, 符远翔. 稀土蓝色光致发光材料研究进展 [J]. 稀土, 2009, 30(1): 80-85.
- [3] L. Markku, J. Sulkkanen.  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$ -activated rare earth oxyorthosilicates [J]. J Less-Comm Metals, 1985, 112(1): 71-74.
- [4] Y. C. Kang, W. I. Leung, B. P. Seung, K. Okuyama.  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ : Ce phosphor particles 0.5-1.4  $\mu\text{m}$  in size with spherical morphology [J]. J Solid State Chem, 1999, 146(1): 168-175.
- [5] S. Erder, R. Roy, G. Harshe, H. Juwhari, D. Agrawal, F. W. Ainger, W. B. White. The effect of powder preparation process on the luminescent properties of yttrium oxide based phosphor materials [J]. Mater Res Bull, 1995, 30(6): 745-753.
- [6] Q. Wu, X. P. Jing, H. Jiao. Preparation of  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Gd}^{3+}$  doped  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  phosphors by the MS&Sol-gel method [J]. Opt Mater, 2009, 31 (8): 1123-1127.
- [7] H. Jiao, N. Zhang, X. P. Jing, D. M. Jiao. Influence of rare earth elements (Sc, La, Gd and Lu) on the luminescent properties of green phosphor  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}, \text{Tb}$  [J]. Opt Mater, 2007, 29(8): 1023-1028.
- [8] H. Jiao, X. J. Wang, S. Ye, X. P. Jing. Morphology of  $\text{Gd}^{3+}$ -doped  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  [J]. J Lumin, 2007, 122-123: 113-116.
- [9] E. Coetsee, J. J. Terblans, H. C. Swart. Degradation of  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  phosphor powders [J]. J Lumin, 2007, 126(1): 37-42.
- [10] E. Coetsee, H. C. Swart, J. J. Terblans, O. M. Ntwaeaborwa, K. T. Hillie, W. A. Jordaan, U. Buttner. Characterization of  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  thin films [J]. Opt Mater, 2007, 29(11): 1338-1343.
- [11] J. Lin, Q. Su, H. J. Zhang, S. B. Wang. Crystal structure dependence of the luminescence of rare earth ions ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ) in  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  [J]. Mater Res Bull, 1996, 31(2): 189-196.
- [12] R. P. Rao. Preparation and characterization of fine-grain yttrium-based phosphors by sol-gel process [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(1): 189-197.
- [13] M. Kottaisamy, D. Jeyakumar, R. Jagannathan, M. M. Rao. Yttrium Oxide:  $\text{Eu}^{3+}$  red phosphor by self-propagating high temperature Synthesis [J]. Mater Res Bull, 1996, 31(8): 1013-1020.
- [14] A. H. Gomes de Mesquita, A. Bril. Preparation and cathodoluminescence of  $\text{Ce}^{3+}$ -activated yttrium silicates and some isostructural compounds [J]. Mater Res Bull, 1969, 4(9): 643-650.