

Synthesis and Luminescent Properties of Indium-Substituted YAG: Ce

Jin-sheng Cen, Wei Zhang, Wei-ren Zhao, Li Luo, Xia Sheng, Ju-lan Lai

(School of Physics & Optoelectric Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Cerium-doped yttrium aluminum indium garnet ($\text{Y}_3\text{Al}_{4.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$) yellow phosphors were prepared by co-precipitation method with metal nitrates as starting materials and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as the precipitating agent. The performances of samples were analyzed systematically by changing the concentration of Ce^{3+} and sintering time. The results showed that the co-precipitation method is able to reduce the synthesis temperature effectively, and cerium-doped can contribute to Indium instead of aluminum. Completely crystallized phosphors can be obtained by the proper preparation of YAG phosphors.

Keywords: co-precipitation method; yttrium aluminum garnet; luminescent materials

铟取代 YAG: Ce 的合成和发光性能研究

岑锦升, 张伟, 赵韦人, 罗莉, 盛霞, 赖莉兰

(广东工业大学物理与光电工程学院, 广州 510006)

摘要: 以金属硝酸盐为原料, 使用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为沉淀剂, 采用化学共沉淀法和两步烧结法合成掺铈的钇铝石榴石 ($\text{Y}_3\text{Al}_{4.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$) 黄色荧光粉, 分析了通过改变掺铈浓度和烧结时间对样品性能的影响。采用 XRD 研究共沉淀法制备的钇铝石榴石粉末晶相形成过程, 并采用荧光光谱研究荧光粉光致发光, 结果表明采用化学共沉淀法能有效地降低样品的合成温度、铈的掺入有助于铟取代铝, 该方法可用于制备 YAG 荧光粉。

关键词: 共沉淀法; 钇铝石榴石; 发光材料

1 引言

钇铝石榴石 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (简称 YAG) 具有优良的导热性和机械强度以及良好的物理化学性质, 被广泛的用作激光和发光的基质材料。稀土元素的引入可使荧光粉的发光性能有明显的改善, Ce^{3+} 激活的 YAG 用作超短余辉飞点扫描荧光粉在 20 世纪 70 年代就已成功研制出来, YAG:Ce 被激发发出的黄光与 InGaN 蓝光二极管发出的蓝光混合可形成白光, 因此 YAG:Ce 荧光材料成为制造白光 LED 的优良材料[1-4]。

在固态照明应用中三价铟原子取代 YAG 中的铝原子后造成发射峰发生蓝移[5], 从而改变荧光粉的发光特性。本文采用化学共沉淀法和两步烧结法[6]合成掺铈的钇铝石榴石 ($\text{Y}_3\text{Al}_{4.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$) 黄色荧光粉

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 60576018), 广东省自然科学基金资助项目(编号: 07300540)

并对制备工艺和荧光粉特性进行了初步分析讨论。

2 实验

2.1 荧光粉的制备

以乙二醇甲醚为溶剂, 按 $\text{Y}_{3-x}\text{Al}_{4.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{12}:\text{Ce}_x$ (x 分别取 0.05, 0.10, 0.15, 0.20) 化学计量比分别称取 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 配成澄清的溶液。随后在搅拌的状态下缓慢地滴入适量的氨水, 得到了白色的沉淀物, 滴加过程结束后继续搅拌反应 3h, 将反应物在 110°C 烘干, 研磨后装入坩埚放入高温炉中, 在 1000°C 下烧结数小时, 冷却后得到黄色产物。

2.2 样品测试

样品的表征采用了北京普析通用有限公司 XD-2 型 X 射线粉末衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$, 36KV, 20mA) 对产物进行

物相结构分析, 扫描范围 $10^{\circ} \sim 70^{\circ}$; 用日本日立(HITACHI)仪器公司的Hitachi F-7000型荧光光谱分析仪测试样品的激发光谱和发射光谱。

3 结果与分析

图1为在烧结温度为 1000°C 、烧结时间为2h下不同 Ce^{3+} 浓度的 $\text{Y}_{3-x}\text{Al}_{4.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{12}:\text{Ce}_x$ 的XRD图谱, 与标准的(JCPDS: 33-0040)卡片对比后, 掺入适量的Ce没有改变基质材料的结构, 从图1中可以看出, 峰形尖锐, 晶化程度较好, 没有产生YAP(YAlO_3)和YAM($\text{Y}_2\text{Al}_2\text{O}_7$)等过渡相, 但是当 Ce^{3+} 的浓度达到20%时, 出现了明显 CeO_2 的特征峰, 这说明 Ce^{3+} 的掺入达到了饱和, 多余的 Ce^{3+} 氧化成 CeO_2 而存在于晶体当中。另外, 从图中可以看出未掺 Ce^{3+} 的情况下有 In_2O_3 衍射峰, 说明了 In^{3+} 单独不易取代YAG中的Al, 但随着 Ce^{3+} 的掺入后, In_2O_3 逐渐消失说明了掺入 Ce^{3+} 有助于In取代Al。

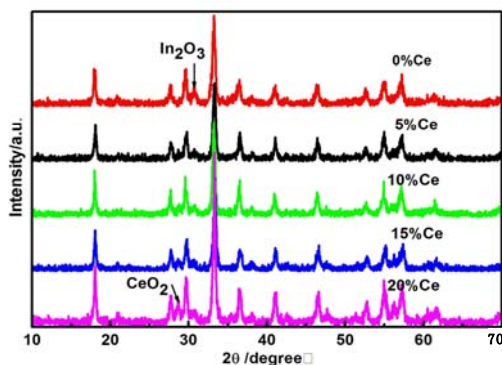


Fig. 1. XRD patterns of $\text{Y}_{3-x}\text{Al}_{4.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{12}:\text{Ce}_x$
图1 不同Ce掺入量YAIG: Ce^{3+} 的XRD图谱

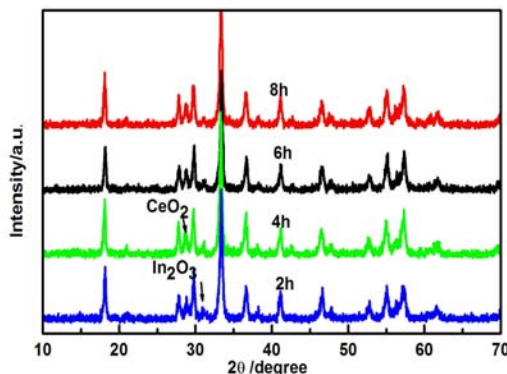


Fig. 2 XRD patterns of YAIG: Ce^{3+} synthesized at different calcined time

图2 YAIG: Ce^{3+} 在不同烧结时间下产物的XRD图谱

图2给出了YAIG: Ce^{3+} 前驱体粉末在 1000°C 下烧结不同时间的X射线衍射图。结果表明, 当烧结时间从2h增加到8h时, 峰型变尖锐, 半峰宽变小, 微晶尺寸增大, 晶相排列趋于有序化, 其结晶程度增大^[6]。但随着时间增加, CeO_2 峰值也在增大, 因此在未采用还原气氛时, 烧结时间不宜过长。

采用日本日立荧光光谱仪通过改变激发波长, 监测525nm发射光的强度, 测量不同 Ce^{3+} 掺入量的YAIG:Ce激发光谱, 如图3所示。其中峰值位于420nm至480nm激发宽带, 主峰位于470nm附近, 表明该荧光粉可以被蓝光二极管有效激发。从整体上来看, 荧光粉激发光谱的峰值和峰形不随 Ce^{3+} 掺杂量的改变而变化^[7]。

图4、5的发射光谱用470nm蓝光做激发光源而得, 从图中可以看出, YAIG荧光粉的发射光谱有了 Ce^{3+} 的特征发射峰位于530nm附近, 属于 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 特征跃迁发射。图4中荧光粉的发射光谱的峰值和峰形不随 Ce^{3+} 量的改变而变化, 但相对强度随 Ce^{3+} 掺入量的增加而增强, 在 Ce^{3+} 掺杂的摩尔分数为15%时, 发光强度达到最大, 当 Ce^{3+} 掺杂的摩尔分数增加到20%时, 由于“浓度淬灭”原因发光强度出现减弱趋势^[8]。

从图5可以看出, 烧结时间对荧光粉的发光强度影响很大, 从图中可以看出不同烧结时间的YAIG: Ce^{3+} 荧光粉的发射光谱与激发光谱的变化趋势基本相同, 峰值波长和峰形不随烧结时间的改变而变化, 但相对强度都随烧结时间的增加而增强。

图4、5中YAIG: Ce荧光粉的发射光谱的最强发射峰位于530nm附近, 而YAG: Ce荧光粉的最强发射

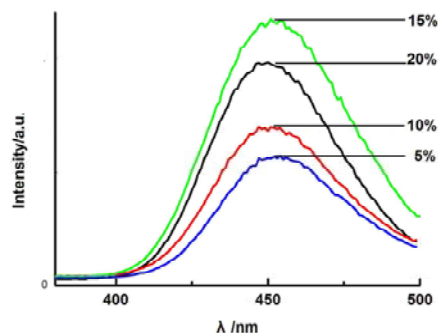


Fig. 3 Excitation spectra of $\text{Y}_{3-x}\text{Al}_{4.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{12}:\text{Ce}_x$
图3 不同Ce掺入量YAIG: Ce^{3+} 的激发光谱

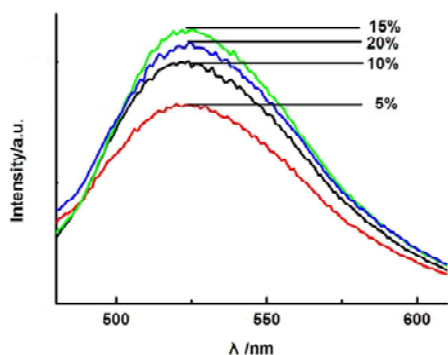


Fig.4 Emission spectra of $Y_{3-x}Al_{4.5}In_{0.5}O_{12}: Ce_x$
图4 不同Ce掺入量YAIG: Ce^{3+} 的发射光谱

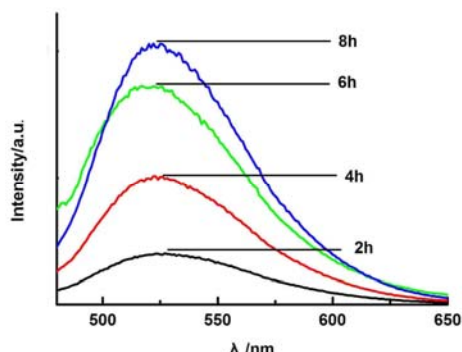


Fig.5 Emission spectra of YAIG:Ce particles in different sintering time
图5 不同烧结时间下YAIG:Ce 的发射光谱

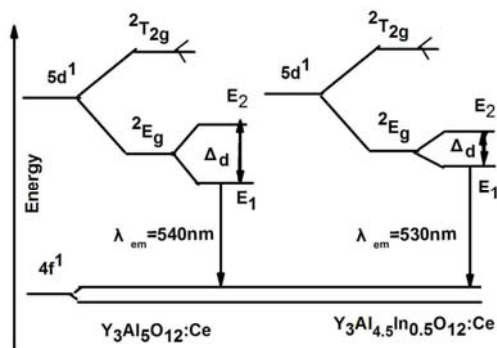


Fig.6 Energy level diagram for YAG:Ce and YAIG:Ce (not drawn to scale)
图6 YAG:Ce 和 YAIG:Ce 能级图 (未按比例画)

峰位于 540nm 附近[9], 都属于 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 特征跃迁发射。当 In^{3+} 取代 Al^{3+} 后, In^{3+} 原子半径大于 Al^{3+} 的半径所以 $In-O$ 、 $Al-O$ 键发生调整。最终, 在 YAG 晶格中铝被铟的取代导致了 Ce^{3+} 周围的氧原子发生移动, 使结构发生变化。由于结构的变化会直接影响

Ce^{3+} 的 $5d$ 轨道和光致发光特性。正由于铟取代了铝引起结构变化从而改变了光致发光光谱。图 6 给出了在 YAG 和 YAIG 中 $5d$ 轨道的相对位置。在光致发光过程中, 电子从能态 E_1 激发到 $5d$ 轨道的能态 E_2 , E_1 、 E_2 两个分裂能态之间的跃迁能量差由 Ce^{3+} 原子周围的晶体场而定。在无 In 取代的 YAG 晶体, 围绕 Ce^{3+} 的氧原子高度压缩形成一个畸变立方结构, 两种 E_1 、 E_2 状态的分裂由于氧原子在立方结构中的畸变而增加。但由于铟取代 YAG 中的铝, Ce^{3+} 周围的氧发生解压而形成立方结构, 从而使得两种状态的分裂由于铟的取代而减小, 因此, Al 被 In 取代后, 样品的光谱中降低了发射波长和提高了吸收波长, 所以发射光谱会产生蓝移现象, 这与文献结果相符[10]。

4 结论

采用化学共沉淀法和两步煅烧法, 使用 $NH_3 \cdot H_2O$ 为沉淀剂, 与硝酸盐的混合溶液反应合成了掺铈的钇铝石榴石 $Y_3Al_{4.5}In_{0.5}O_{12}: Ce^{3+}$ 黄色荧光粉, 并实验分析了改变掺 Ce^{3+} 的浓度和烧结时间对样品结构和激发、发射光谱的影响。结果表明, 与传统的高温固相法相比, 化学共沉淀法能有效地降低样品的合成温度, 光致发光表明所制荧光粉粉体的发光性能良好。

References (参考文献)

- [1] Yang Z P, Li X, Yang Y, et al. [J]. Journal of Luminescence, 2007, 122-123: 707-709.
- [2] Haitao HAO, Hefeng ZHOU, Jian LIANG, etc. [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27 (12): 240-243.
- [3] A. P. Patel, M. R. Levy, R. W. Grimes, et al. [J]. Applied Physics Letters, 2008, 93: 191902
- [4] Meng J X, Li J Q, Shi Z P, et al. [J]. Applied Physics Letters, 2008, 93:221908.
- [5] S. W. Allison, J. R. Buczyrna, R. A. Hansel, et al. [J]. Journal of Applied Physics, 2009, 105, 036105.
- [6] Xueming LI, Chuanyi TAO, Lingfeng Kong, etc. [J]. JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, 2007, 23(8): 1409-1414.
- [7] Zhiqiang LI, Qi ZHAO, Yunfei ZHUANG, etc. [J]. Journal of Hebei University (Natural Science Edition), 2009, 29(2): 133-136
- [8] R. Kasuya, A. Kawano, T. Isobe, et al. [J]. Applied Physics Letters, 2007, 91: 111916.
- [9] Yin H B, Deng P Z, Gan F X. [J]. Journal of Applied Physics, 1998, 83(7): 3825-3828
- [10] R. Hansel, S. Allison, G. Walker. [J]. Journal of Materials Science, 2010, 45: 146-150.