

凝胶-燃烧法合成 $(Y,Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb^{3+}$ 荧光材料的结构及其发光性能

李桂芳, 曹全喜, 黄云霞, 李志敏, 卫云鹤

(西安电子科技大学, 陕西 西安 710071)

摘要: 采用凝胶-燃烧法合成掺 Tb^{3+} 和 Gd^{3+} 的四硼酸铝钇 $(Y,Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb^{3+}$ 荧光粉。分别采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、发光光谱等测试手段分析不同温度下煅烧所得粉体的物相、形貌与发光性质。XRD 和 SEM 结果表明: $(Y,Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb^{3+}$ 的最低合成温度为 1000 °C, 在该反应过程中, 首先形成中间相 $Al_4B_2O_9$ 、 YBO_3 和 $Y_3Al_5O_{12}$, 而最终形成单相的 $(Y,Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb^{3+}$ 。随煅烧温度的升高, 样品结晶程度越来越好, 并且颗粒尺寸随温度的升高而增大, 在 1100 °C 时合成的晶粒尺寸比较均匀, 平均粒径在 1 μm 左右。发光光谱的测试结果表明: 在 229 nm 激发下, $(Y,Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb^{3+}$ 荧光粉最强发射峰位于 542 nm 处, 属于 Tb^{3+} 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 的跃迁。在该体系中存在 $Gd^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 的能量传递, 使得该荧光粉的发光强度随着 Gd^{3+} 掺杂浓度的增加而增大。

关键词: 凝胶-燃烧法; $(Y,Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb^{3+}$; 荧光粉; 发光

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)09-1638-04

1974年荷兰飞利浦公司的Verstegen^[1]等人率先研制出高光效、高显色性的稀土三基色荧光粉, 应用于三基色荧光灯。三基色荧光粉中绿色发光材料的发光效率对总的光通量影响很大, 因此探索合成不同体系的绿色发光材料具有很大的实际意义。由于 Tb^{3+} 离子具有特征的绿色发射, 所以选择铽作为激活剂来合成不同体系的绿色荧光粉一直是人们所感兴趣的课题^[2-5]。目前, 实用的灯用绿粉是 $LaMgAl_{11}O_{19}:Ce$, Tb 和 $MgGdB_5O_{10}:Ce$, Tb 及 $LaPO_4:Ce, Tb$ 等。

硼铝酸盐体系热稳定性好, 可以大大降低荧光粉的热猝灭现象, 因此有望作为绿色荧光粉的替代材料, 但由于其发光效率相对较低, 目前还没能在实际中得到应用。传统上 $YAl_3(BO_3)_4:Tb^{3+}$ 粉体以固相反应法合成^[6-8]。该方法是将氧化物粉末 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 H_3BO_3 和 Tb_4O_7 混合均匀后在 1150 °C 以上温度煅烧。氧化物的混合需要进行球磨, 高温煅烧后的粉体还需要经过长时间的球磨来消除粉体颗粒之间的烧结, 反复球磨过程中引入的杂质和球磨机械力作用产生的晶格缺陷会恶化粉体的发光性能。并且固相反应法制备的粉体粒径一般为数微米。近年来, 随着材料科学的发展, 用湿化学方法如溶胶-凝胶法^[9]、硝酸盐热分解法^[10]、喷雾热解法^[11]等制备以 $YAl_3(BO_3)_4$ 为基质的发光材料逐渐成为研究热点。但这些方法在制备粉体的过程中,

步骤繁琐、工艺要求苛刻、持续时间较长, 并且由于 H_3BO_3 的高温挥发性很难得到纯 $YAl_3(BO_3)_4$ 粉体。

凝胶-燃烧法是一种新型的化学合成方法, 他兼顾溶胶-凝胶法和低温自燃烧法的优点, 既安全又迅速, 在较短的时间内就可得到疏松泡沫状高质量的粉体。因而倍受关注。本实验采用凝胶-燃烧法研究了 $(Y,Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb^{3+}$ 粉体的低温合成过程, 并对其发光性质进行了一系列的研究。

1 实验

实验所用原材料为: 硝酸铝 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 分析纯; 硝酸钇 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 分析纯; 硼酸 H_3BO_3 , 分析纯; 氧化铽 Tb_4O_7 , 99.9%; 氧化钆 Gd_2O_3 , 99.95%; 柠檬酸 $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, 分析纯; 全部实验用水为去离子水。

首先将 Tb_4O_7 和 Gd_2O_3 溶于过量的硝酸中, 加热使多余的硝酸挥发, 然后与 H_3BO_3 、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和柠檬酸一同溶于去离子水中, 搅拌形成均匀溶液。原料的用量按化学式 $Y_{0.9-x}Gd_xTb_{0.1-x}Al_3(BO_3)_4(0 \leq x \leq 0.9)$ 进行配比, 由于 H_3BO_3 具有高温挥发性, 可适当过量来弥补高温挥发的损失。柠檬酸与硝酸盐的摩尔比为 1:1.5。将盛有该溶液的烧杯置于磁力搅拌器上, 在 60 °C 下加热并不断的搅拌, 形成溶胶。将温度升高到 80 °C 并继续搅拌, 形成浅黄色

收稿日期: 2008-09-22

作者简介: 李桂芳, 女, 1978 年生, 博士生, 讲师, 西安电子科技大学技术物理学院, 陕西 西安 710071, 电话: 029-87796127
E-mail: gfli@mail.xidian.edu.cn

的透明凝胶。把得到的凝胶置于预热到 180 °C 的箱式炉中加热，数分钟后发生自燃烧反应，同时产生大量黄褐色的烟雾，反应结束后得到浅棕色的蓬松前驱粉体，最后将得到的前驱粉体在不同的温度下进行热处理，保温时间为 2 h。

采用中国丹东方圆公司的 DX-1000 型 X 射线衍射仪检测试样在不同条件下加热与合成过程中的物相变化与相组成；采用日本 JEOL 公司的 JSM-6360 型扫描电子显微镜(SEM)观测试样的显微组织、晶粒尺寸；用日立 F-4500 型荧光分光光度计在室温下测定样品的紫外激发光谱和发射光谱。

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相分析

为了研究 YAl₃(BO₃)₄:Tb_{0.1}³⁺ 晶体在形成过程中物相的变化以及 YAl₃(BO₃)₄:Tb_{0.1}³⁺ 的最低合成温度，测定了前驱粉体在不同温度下煅烧 2 h 后样品的 XRD 图谱，其结果如图 1 所示。从图中可以看出，前驱粉体的 XRD 图谱中没有衍射峰出现，表明前驱粉体为无定形物质，该状态一直保持到 700 °C。当热处理温度升高到 800 °C 时，出现较弱的衍射峰，峰的位置与 Al₄B₂O₉ 相的特征峰相对应，表明在 800 °C 开始出现 Al₄B₂O₉ 微晶。当热处理温度升高到 900 °C 时，Al₄B₂O₉ 相消失，YAl₃(BO₃)₄ 相开始形成，但还有少量的 YBO₃ 和 Y₃Al₅O₁₂ 杂相，当温度继续升高到 1000 °C 时，杂质相完全消失，得到单一的 YAl₃(BO₃)₄ 相。随着热处理温度的升高，衍射峰强度有所增强，表明晶粒长大和结晶进一步完善。与传统固相反应方法相比，YAl₃(BO₃)₄ 相的形成温度低 200 °C 左右^[12]，这是因为在此种方法的合成过程中，各种离子达到离子级别的完全均匀混合。

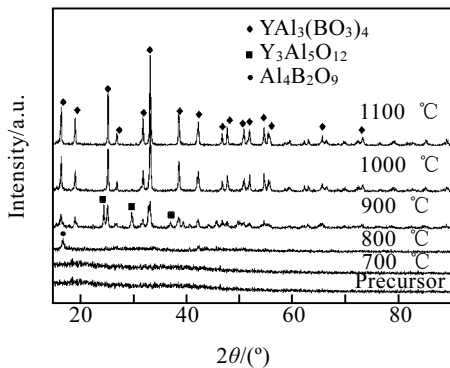


图 1 前驱粉体和不同温度煅烧下 YAl₃(BO₃)₄:Tb³⁺ 粉体的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of precursor and YAl₃(BO₃)₄:Tb³⁺ powders calcined at different temperatures

图 2 是用凝胶-燃烧法经 1100 °C 热处理所制备 Y_{0.9-x}Gd_xAl₃Tb_{0.1}(BO₃)₄ (x=0, 0.3, 0.6, 0.9) 荧光粉的 XRD 图谱。从图 2 中可以看出，所合成的粉体均为六方晶体结构，属于 R32 空间群，与碳酸钙镁石 CaMg₃(CO₃)₄ 同构^[13]。也就是说钆离子和铽离子掺入后占据原来钇离子的位置形成完全固溶体，并没有改变晶体结构。这是由于 Gd³⁺、Tb³⁺ 和 Y³⁺ 离子半径相近 (R_{Gd³⁺} = 0.0938 nm, R_{Tb³⁺} = 0.0920 nm, R_{Y³⁺} = 0.0900 nm)，因此 Gd³⁺、Tb³⁺ 可以取代晶格中位于四面体位置的 Y³⁺ 离子格位。表 1 是不同 Gd³⁺ 含量样品的晶胞参数。可以看到，随着 Gd³⁺ 掺杂浓度的提高晶胞参数逐渐变大。

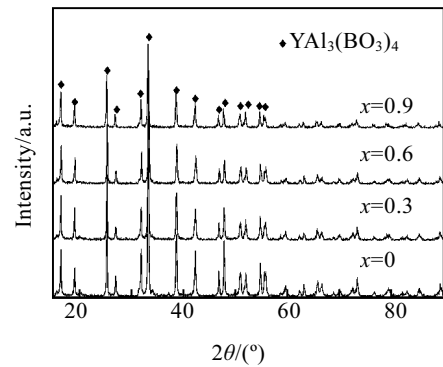


图 2 1100 °C 制备的 Y_{0.9-x}Gd_xAl₃Tb_{0.1}(BO₃)₄ 荧光粉的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Y_{0.9-x}Gd_xAl₃Tb_{0.1}(BO₃)₄ phosphors prepared at 1100 °C

表 1 不同 Gd³⁺ 含量的 Y_{0.9-x}Gd_xAl₃Tb_{0.1}(BO₃)₄ 晶胞参数

Table 1 Lattice parameters of Y_{0.9-x}Gd_xAl₃Tb_{0.1}(BO₃)₄ with different Gd³⁺ contents

x	Lattice parameters/nm	
	a=b	c
0	0.928 397	0.722 749
0.3	0.928 751	0.723 513
0.6	0.929 025	0.724 658
0.9	0.930 522	0.726 097

2.2 粉体 SEM 分析

图 3 为不同温度煅烧 2 h 后粉体的 SEM 照片。从中可以看出，同一温度热处理后的粉体都具有比较均匀的粒度和较好的分散性。在 1000 °C 热处理 2 h 后粉体的粒度为纳米级；随着热处理温度的升高，粉体粒度增大为亚微米级。在 1200 °C 热处理 2 h，粉体粒度约为 1.5 μm。可见，在 1100 °C 时合成的晶粒尺寸比较均匀，平均粒径在 1 μm 左右。采用凝胶-燃烧法制备的粉体，通过改变热处理温度可以得到不同粒度分布的粉体，满足不同使用条件对粉体粒度的要求，避免了固相反应法制备粉体中的球磨过程，消除了因球磨而引入的杂质和机械化学反应造成的晶格缺陷。

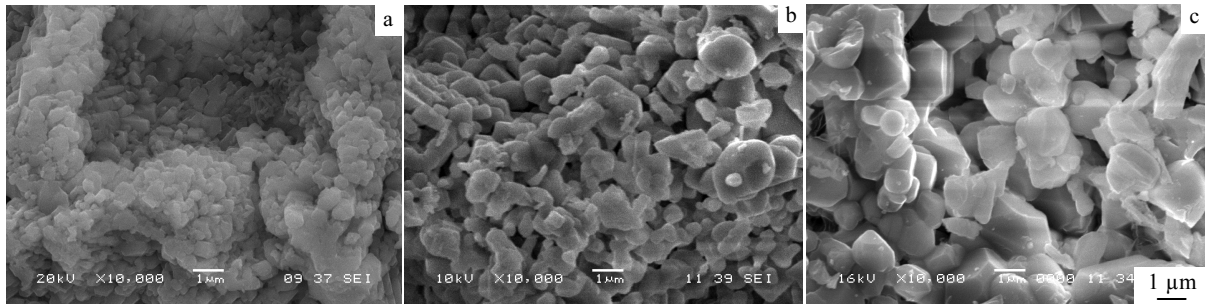


图 3 不同热处理温度煅烧 2 h 后 $YAl_3(BO_3)_4:Tb^{3+}$ 粉体的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of $YAl_3(BO_3)_4:Tb^{3+}$ phosphors sintered for 2 h at different temperatures: (a) 1000 °C, (b) 1100 °C, and (c) 1200 °C

2.3 发光特性分析

图 4 是 $Y_{0.9-x}Gd_xAl_3Tb_{0.1}(BO_3)_4$ ($x=0, 0.3, 0.6, 0.9$) 的紫外可见激发光谱, 监控波长为 Tb^{3+} 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁波长 542 nm。从图 4a 可以看出, 没有掺杂 Gd^{3+} 的 $Y_{0.9}Tb_{0.1}Al_3(BO_3)_4$ 的激发光谱, 在 200~450 nm 的波长范围内是由 300 nm 前的宽带和 300 nm 后的窄带构成, 其中峰值位于 229 nm 的宽带属于 Tb^{3+} 的自旋允许的 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁吸收 (7D), 峰值位于 212 nm 的弱吸收为自旋禁戒的 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁吸收 (9D)。300 nm 以后的窄带均为 Tb^{3+} 的 $4f \rightarrow 4f$ 跃迁吸收^[14]。

$Y_{0.9-x}Gd_xAl_3Tb_{0.1}(BO_3)_4$ 中掺入 Gd^{3+} 离子后, 激发光谱(图 4 中 b, c, d) 中除了出现 Tb^{3+} 的自旋允许的 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁吸收和 $4f \rightarrow 4f$ 跃迁吸收外, 在 250, 270 和 310 nm 左右还出现了 Gd^{3+} 的特征峰, 分别对应于 Gd^{3+} 的 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6D_J$ 、 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$ 和 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_J$ 跃迁。可见, 随着基质中 Gd^{3+} 浓度的增大, 激发谱中 Tb^{3+} 的特征跃迁吸收增强, 这说明在 $Y_{0.9-x}Gd_xTb_{0.1}Al_3(BO_3)_4$ 中存在着 $Gd^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 的能量传递。

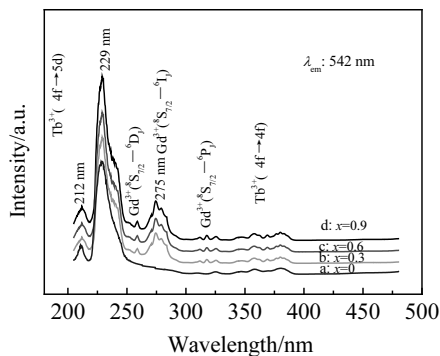


图 4 $Y_{0.9-x}Gd_xAl_3Tb_{0.1}(BO_3)_4$ 的激发光谱

Fig.4 Excitation spectra of $Y_{0.9-x}Gd_xAl_3Tb_{0.1}(BO_3)_4$ phosphors

$Y_{0.9-x}Gd_xTb_{0.1}Al_3(BO_3)_4$ ($x=0$) 的发射光谱如图 5 中 a 所示。光谱由 Tb^{3+} 的 4 个特征峰构成, 分别对应于 Tb^{3+} 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J=6, 5, 4, 3$) 跃迁, 其中以 542 nm 处 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁的发光最强。在 $Y_{0.9-x}Gd_xTb_{0.1}Al_3(BO_3)_4$ 中掺入 Gd^{3+} 离子后, 发射光谱(图 5 中 b, c, d) 中除了出现 Tb^{3+} 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J=6, 5, 4, 3$) 跃迁外, 在 314 nm 和 370~450 nm 之间还分别出现了 Gd^{3+} 的 $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$ 和 Tb^{3+} 的 $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ ($J=6, 5, 4$) 跃迁发射峰。并且随着 Gd^{3+} 掺杂浓度的增大, Gd^{3+} 的 $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$ 跃迁减弱, 而 Tb^{3+} 的 $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ 和 $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ 跃迁发射明显增强。这更能充分说明 $Gd^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 之间存在着有效的能量传递。这与激发光谱中得到的结论一致。

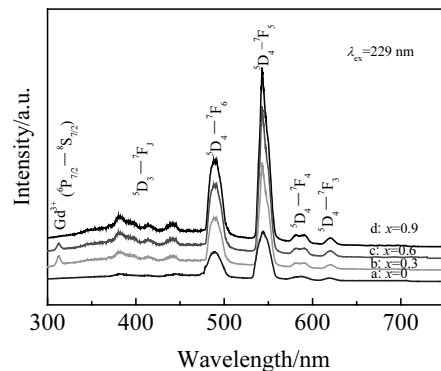


图 5 $Y_{0.9-x}Gd_xTb_{0.1}Al_3(BO_3)_4$ 的激发光谱

Fig.5 Emission spectra of $Y_{0.9-x}Gd_xTb_{0.1}Al_3(BO_3)_4$ phosphors

3 结 论

1) 以铝钪的硝酸盐-柠檬酸有机-无机杂化凝胶为前驱体, 在 1000 °C 下煅烧可以得到单相 $(Y,Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb^{3+}$ 荧光粉。前驱粉体在煅烧过程中存在着 $Al_4B_2O_9$ 、 YBO_3 和 $Y_3Al_5O_{12}$ 中间相。1100 °C 合成的

晶粒尺寸比较均匀, 平均粒径在 1 μm 左右。

2) 合成的荧光粉的荧光发射主峰位于 542 nm 处, 属于 Tb³⁺的 ⁵D₄→⁷F₅跃迁峰, 并且 Y_{0.9-x}Gd_xAl₃Tb_{0.1}-(BO₃)₄ 荧光粉中 Tb³⁺的荧光强度随着 x 的增大而增大, 这说明 Gd³⁺和 Tb³⁺之间存在着有效的能量传递。

参考文献 References

- [1] Verstege J M, Radielovic D, Vrenken L E. *J Electrochem Soc*[J], 1974, 121: 1627
- [2] Chang Shulan(常树岚), Kan Yuhe(阚玉和), Li Shanlan(李善兰) et al. *J Chin Rare Earth* (中国稀土学报)[J], 2002, 20(3): 222
- [3] Qiu Kehui(邱克辉), Li Junfeng(李峻峰), Gao Xiaoming(高晓明) et al. *Chinese Journal of Luminescence*(发光学报)[J], 2004, 25(2): 197
- [4] Kao F S, Chen Tengming. *Journal of Luminescence* [J], 2002, 96: 261
- [5] Kam C H, Buddhudu S. *Materials Letters*[J], 2002, 54: 337
- [6] Liu Duanyang(刘端阳), He Wei(何大伟), Kang Kai(康凯) et al. *J Chin Rare Earth*(中国稀土学报)[J], 2004, 22(4): 473
- [7] Liu Duanyang(刘端阳), He Wei(何大伟), Kang Kai(康凯) et al. *Optoelectronic Technology*(光电子技术)[J], 2004, 24(1): 8
- [8] Liu Duanyang(刘端阳), He Wei(何大伟), Kang Kai(康凯) et al. *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析)[J], 2005, 25(7): 1034
- [9] Zhouyun Ren, Chunyan Tao, Hua Yang. *J Mater Sci: Mater Electron* [J], 2008, 19: 319
- [10] Wang Yuhua(王育华), Tadashi Endo(远藤忠), Du Yunkun(都云昆). *Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报)[J], 2004, 19(4): 772
- [11] Wang L S, Liu X M, Quan Z W et al. *Journal of Luminescence*[J], 2007(122~123): 36
- [12] Li Guifang(李桂芳), Cao Quanxi(曹全喜), Li Zhimin(李智敏) et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2006, 35(3): 381
- [13] Mills A D. *Inorganic Chemistry* [J], 1962, 1(4): 960
- [14] Im C K, Kwon I, Park C et al. *J Alloys Compounds* [J], 2000, 311: 33

Structure and Luminescence Properties of (Y, Gd)Al₃(BO₃)₄:Tb³⁺ Phosphors by Gel Combustion Synthesis

Li Guifang, Cao Quanxi, Huang Yunxia, Li Zhimin, Wei Yunge

(Xidian University, Xi'an 710071, China)

Abstract: (Y,Gd)Al₃(BO₃)₄:Tb³⁺ phosphors were synthesized by a gel combustion method. The phase composition, morphology and luminescent properties of the powders derived from the sintered precursor at different temperatures were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and photoluminescent measurement (PL). The results show that the purified (Y,Gd)Al₃(BO₃)₄:Tb³⁺ crystalline phase could be obtained at 1000 °C. The intermediate phases: Yttrium borate (YBO₃), aluminum borate (Al₄B₂O₉) and yttrium aluminum garnet, are generated firstly, then the finally single-phase YAB:Eu³⁺ is produced. The powder as-prepared at 1100 °C consists of relatively homogeneous particles with the average diameter of 1 μm. The luminescent properties of (Y, Gd)Al₃(BO₃)₄:Tb³⁺ are presented. In the emission spectrum of (Y, Gd)Al₃(BO₃)₄:Tb³⁺ excited by 229 nm, the main peak is located at about 542 nm due to the transition of ⁵D₀→⁷F₂ of Tb³⁺ emission. The PL intensity of Tb³⁺ in Y_{0.9-x}Gd_xAl₃Tb_{0.1}(BO₃)₄ increases with the increase of x values due to an energy migration process like Gd³⁺→Tb³⁺ occurred in the phosphors.

Key words: gel combustion method; (Y, Gd)Al₃(BO₃)₄:Tb³⁺; phosphor; luminescence

Biography: Li Guifang, Candidate for Ph. D., Lecturer, School of Technical Physics, Xidian University, Xi'an 710071, P. R. China, Tel: 0086-29-87796127, E-mail: gfli@mail.xidian.edu.cn