

溶胶—凝胶法制备 纳米荧光粉 $Y_4Al_2O_9:Eu^{3+}$ 的初步研究

袁曦明^{1,2}, 许永胜³, 于江波^{1,2}, 田熙科^{1,2}

(1. 中国地质大学测试中心, 湖北武汉 430074; 2. 中国地质大学纳米材料研究所, 湖北武汉 430074;
3. 中国地质大学工程学院, 湖北武汉 430074)

摘要: 用溶胶—凝胶法(sol-gel)制备了纳米荧光粉 $Y_4Al_2O_9:Eu^{3+}$, 用 X 射线粉晶衍射对其进行了物相鉴定, 表明在 900 °C 已经得到纯相的 $Y_4Al_2O_9$ 产物, 并用透射电镜对其进行形貌和衍射分析, 分析结果证明得到的产物为纳米粉末态晶体, 产物 $Y_4Al_2O_9:Eu^{3+}$ 粒径均匀, 大致在 20~50 nm 之间, 平均粒径为 30 nm. 并用荧光光度计对其荧光光谱进行了研究, 光谱表明 Eu^{3+} 在 $Y_4Al_2O_9$ 晶格中占据两种不同的位置. 用 $\lambda=254\text{ nm}$ 的紫外光激发 $Y_4Al_2O_9:Eu^{3+}$ 时, 产生两条发光谱带, 即由于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 的跃迁产生在峰值 $\lambda=590\text{ nm}$ 处的橙色发光带, 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁在峰值 $\lambda=610\text{ nm}$ 处的红色发光带.

关键词: 稀土; 溶胶—凝胶法; 纳米; 荧光粉; 合成; 发光.

中图分类号: TQ57

文献标识码: A

文章编号: 1000-2383(2002)04-0409-04

作者简介: 袁曦明(1951-), 男, 副教授, 主要从事纳米稀土材料方向科研和教学工作.

0 引言

纳米发光材料是发光材料研究领域的一个新兴的分支, 纳米荧光粉在等离子体显示屏(PDP)、场致发光显示屏(EL)上有重要的应用前景. 纳米发光材料的制备有很多方法^[1], 在笔者的研究中, 采用溶胶—凝胶法成功地制备了以 $Y_4Al_2O_9$ 作为基质的纳米荧光粉. $Y_2O_3-Al_2O_3$ 二元系存在 3 个不同的物相: $YAlO_3$, $Y_3Al_5O_{12}$ 和 $Y_4Al_2O_9$, 这在文献[2, 3]中已被研究过. 具体的二元系统相图, 见图 1 所示. 在铝酸钇的 3 种物相中, 前两种作为荧光粉的基质已被广泛研究过, 而 $Y_4Al_2O_9$ 作为发光基质却研究的不多. 在本研究中, 发现用溶胶—凝胶法在 800 °C 就可得到荧光粉 $Y_4Al_2O_9$ 物相, 900 °C 下灼烧可以得到其纯物相, 所得粉末在透射电镜(TEM)下观察, 荧光粉的颗粒大小为纳米级. 另外, 与图 1 的相图所示的温度和有关文献报道用高温固相法制备微米荧光粉温度相比较, sol-gel 法在制备 $Y_4Al_2O_9$ 纯物相上至少降低了 200 °C 左右.

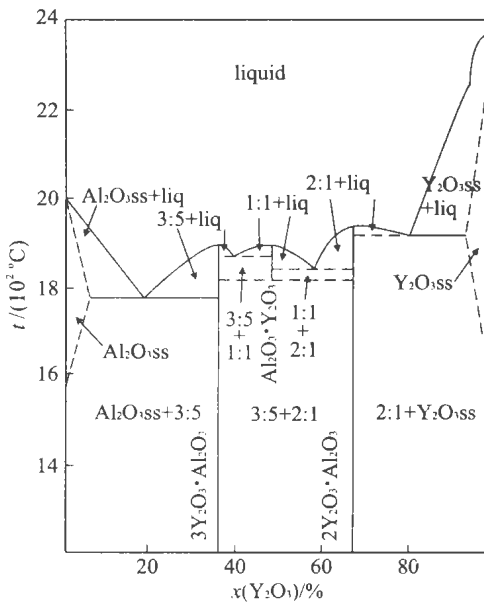


图 1 $Y_2O_3-Al_2O_3$ 二元系统相图

Fig. 1 Phase diagram of system $Y_2O_3-Al_2O_3$

1 实验

(1) 实验试剂: $Y_2O_3(4N)$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

(A. R.), 柠檬酸(A. R.), $HNO_3(A. R.)$, $Eu_2O_3(4N)$.

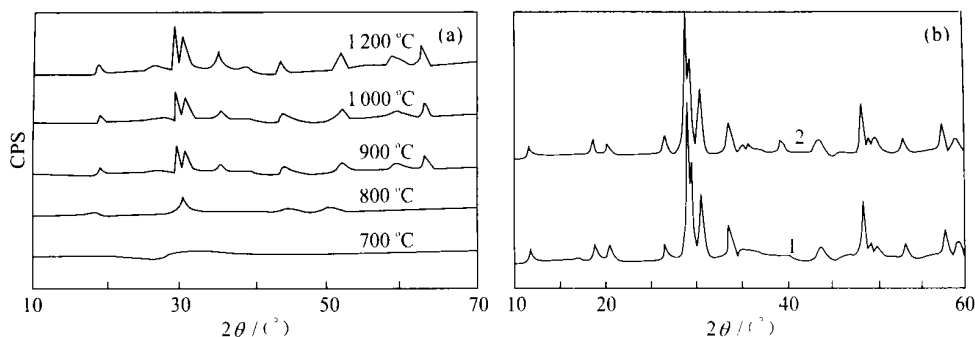


图 2 不同条件下灼烧所得纳米荧光粉的粉晶衍射

Fig. 2 XRD curves of fluorescent materials sintered at different conditions

a. 不同温度下灼烧; b. 不同氧化还原条件下: 1. 无还原气氛灼烧; 2. 还原气氛灼烧

(2) 实验步骤: 将稀土氧化物溶入一定浓度的 HNO_3 中得到硝酸盐溶液, 然后与其他硝酸盐混合(按一定的化学计量比)制得混和溶液. 向上述溶液中添加一定量的柠檬酸(柠檬酸的加入按与金属离子的总摩尔量的一定比值加入). 最后得到柠檬酸盐的混合聚合物溶液. 将该溶液放在一定温度下的水浴锅中蒸发几 h 后得到溶胶, 将溶胶继续蒸发得到凝胶体. 将凝胶体在红外干燥箱中干燥二十几 h, 最后得到干凝胶. 将干凝胶在不同温度下进行热处理后会得到纳米发光粉.

(3) 实验仪器: 理学 D/MAX III B 粉晶衍射仪 (Cu 靶, $K_{\text{Cu}} = 1.540\ 598 \times 10^{-10}$, 30 kV/mA) 对样品进行物相分析, 用 Philips CM 12 透射电镜分析荧光粉的形貌和粒径, F-4500 荧光光度仪(日立)测纳米荧光粉的荧光光谱.

2 实验结果与讨论

(1) 灼烧温度的确定: 将干凝胶放入高温箱式电炉中在不同的温度下灼烧, 将得到的样品进行 X 射线粉晶衍射(XRD)分析, 结果发现在 800 °C 时开始出现纳米晶相 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAO), 达到 900 °C 时产物已经为 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 纯相, 接着分别在 1000 °C, 1200 °C 下灼烧, 得到的产物仍为 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, 系列样品的 XRD 图^[4-8], 如图 2a 所示. 对样品的形貌和粒径用透射电镜(TEM)进行了观察, 图 3 所示为 900 °C 下灼烧后得到的纳米荧光粉的形貌像(BF)与电子衍射像(ED). 从图中可以看出颗粒粒径基本上在 20~50 nm 之间, 统计分析平均粒径为 30 nm. 通过透射电子显微镜观察, 合成制备的纳米荧光粉的大多数微粒为球形或近球形. 研究发现随着灼烧温度的

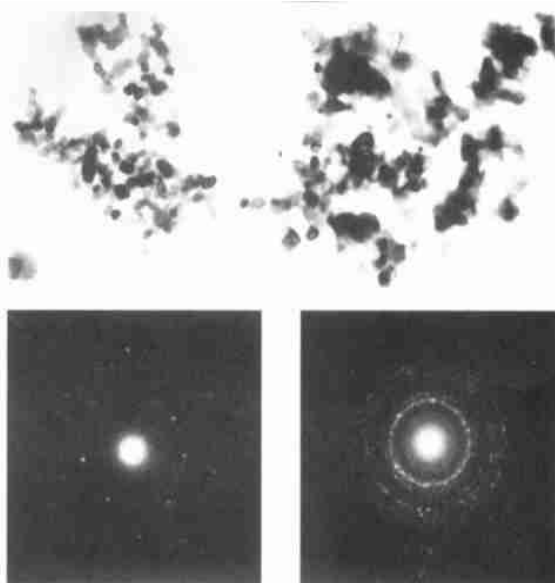


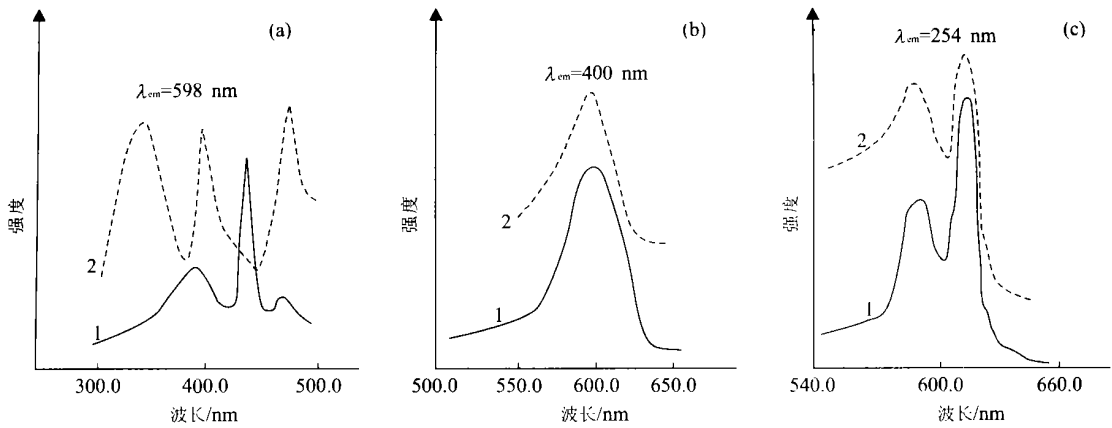
图 3 纳米荧光粉 YAO 的透射电镜高分辨形貌相和电子衍射

Fig. 3 High resolution BF and ED through TEM of YAO fluorescent powders

提高, YAO 荧光粉颗粒的粒径会逐渐变大. 当烧结温度达到 1200 °C, YAO 的粒径基本上在 1 μm 以上.

(2) 灼烧气氛的讨论: 在实验中, 分别采用直接灼烧干凝胶和在活性炭粉还原的气氛下灼烧, 发现得到的纳米晶相为同一物相 YAO, 图 2b 为 900 °C 下灼烧所得两种样品的 XRD 图. 但是纳米发光粉的激发光谱样品 2 和样品 1 稍有不同, 发射谱却相同.

(3) 荧光光谱的研究: 对所得纳米荧光粉的激发与发射光谱进行了研究. 图 4a 为在发射光谱 598 nm 监控下所得的激发光谱, 谱图 1 为非还原气氛下制备的样品的激发光谱, 峰值分别为 394.3 nm,

图4 YAO:Eu³⁺的发射光谱Fig. 4 Emission spectra of YAO:Eu³⁺

1. 非还原气氛下灼烧; 2. 还原气氛下灼烧

438.5 nm, 470.8 nm; 谱图 2 为还原气氛下制备的样品的激发光谱, 出现的峰值分别为 340.1 nm, 395.7 nm, 471.2 nm. 两者的差别在于 340.1 nm 和 438.5 nm 两激发峰, 此不同峰出现的主要原因在于 Eu^{3+} 在 YAO 晶纳米结构中所处的晶格位置的微小差异. 上述激发峰是由 Eu^{3+} 的 $f-f$ 的跃迁吸收造成的. $Y_4Al_2O_9$ 晶体结构为单斜晶系, 空间群为 $P2_1/C$, 点群为 C_2h . 当掺杂 Eu 离子到 $Y_4Al_2O_9$ 晶体中时, 由于 Eu 离子的半径与 Y^{3+} 的半径 ($R_{Y^{3+}} = 0.088$ nm) 比较接近, 所以 Eu 一般在晶格中占据 Y^{3+} 的位置, 而 Eu 一般以两种离子形式存在: Eu^{3+} ($R_{Eu^{3+}} = 0.095$ nm) 和 Eu^{2+} ($R_{Eu^{2+}} = 0.109$ nm), 从价态和离子半径考虑 Eu 离子应该以三价形式存在于纳米晶中. 结合发射光谱, 光谱中发射谱的发射峰都是 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 的跃迁产生的特征发射, 并且即使还原气氛下制备的荧光粉, 其发射光谱中也没有出现 Eu^{2+} 离子的特征发射, 这说明 Eu 在纳米晶 $Y_4Al_2O_9$ 中是以三价离子的形式 Eu^{3+} 存在的, 造成这种结果的原因正是离子半径和电荷平衡的共同作用. 分析图 4b, 4c 所示的发射光谱, 发现实验中当用不同的光激发时, 会出现不同的发射峰, 图 4c 为波长 $\lambda = 400$ nm 的光激发后所出现的发射谱, 发射峰为单峰 $\lambda = 597.8$ nm, 为橙光发射. 图 4c 为波长 $\lambda = 254$ nm 的紫外光激发后所产生的发射峰, 从图中可以看出不仅出现了 $\lambda = 590$ nm 左右的橙光发射, 并且出现了 $\lambda = 610$ nm 的红光发射. 根据晶体中 Eu^{3+} 电子跃迁的一般定则, 当 Eu^{3+} 处于有严格反演中心的格位时, 将以 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 允许的磁偶极

跃迁发射橙光(约 590 nm)为主; 当 Eu^{3+} 处于偏离反演中心的格位时, 由于在 $4f^6$ 组态中混入了相反宇称的 $5d$ 和 $5g$ 组态及晶场的不均匀性, 使晶体中的宇称选择定则放宽, $f-f$ 禁戒跃迁被部分解禁, 将出现 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 等电偶极跃迁; 当 Eu^{3+} 处于无反演对称中心的格位时, 常以 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 电偶极跃迁发射红光(约 610 nm)为主. 结合纳米晶 $Y_4Al_2O_9$ 结构特点, 其点群为 C_2h , 由于 Eu^{3+} 在纳米晶 $Y_4Al_2O_9$ 中占据 Y^{3+} 的位置, 所以说 Eu^{3+} 应处于有严格反演中心的格位, 其发射应为 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 允许的磁偶极跃迁橙光(约 590 nm)发射为主, 这与图 4b 相符合. 但是图 4c 中出现了橙光和红光发射, 并且后者的强度大于前者, 这说明在纳米晶体中部分 Eu^{3+} 处于偏离反演中心的格位, 所以出现了 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 电偶极跃迁红光(约 610 nm)发射.

3 结论

(1) 用溶胶-凝胶法, 在 $900^\circ C$ 下可以成功地合成得到 $Y_4Al_2O_9:Eu^{3+}$ 纳米荧光粉, 其平均粒径为 30 nm, 发射光谱为红色区域. (2) 掺杂稀土元素 Eu 在纳米晶 $Y_4Al_2O_9$ 中, 以 Eu^{3+} 形式占据 Y^{3+} 的位置. 发射光谱表明: Eu^{3+} 在纳米晶 $Y_4Al_2O_9$ 中处于两种位置, 一种是处于有严格反演中心的格位, 另一种是处于偏离反演中心的格位. 从而, 当用 $\lambda = 254$ nm 紫外光激发后所产生的发射峰, 出现了 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 允许的磁偶极跃迁橙光(590 nm)发射和 5D_0

\rightarrow^7F_2 电偶极跃迁红光(610 nm)发射。(3)用溶胶—凝胶法制备纳米荧光粉 $Y_4Al_2O_9:Eu^{3+}$ 与高温固相法制备的纳米荧光粉相比具有以下优点:①制得的产品化学均匀性好,尤其是多组分的制品;②无需机械过程,且溶剂在处理过程中被除去,所以产品的纯度高;③用溶胶—凝胶法的烧结温度比高温固相反应温度低;④制得的纳米荧光粉颗粒细而且均匀;⑤纳米荧光粉的相对发光强度与微米荧光粉相比有了显著提高,并且发射波长出现频移现象.其机理有待进一步研究.

参考文献:

- [1] 于江波,袁曦明,陈敬忠. 纳米发光材料的研究现状及进展[J]. 材料导报, 2001, 15(1): 30—33.
YU J B, YUAN X M, CHEN J Z. Present status and progress in study of nano luminescent materials [J]. Materials Review, 2001, 15(1): 30—33.
- [2] Palilla F C, Levine A K, Tomkus M R. Fluorescence properties of alkaline earth aluminates of the type MA_2O_4

- activated by divalent europium [J]. J Electrochem Soc, 1968, 115(6): 642—644.
- [3] Katsumata T, Nabae T, Sasajima K, et al. Effects of composition on the long phosphorescent $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ phosphor crystals [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(9): 243—245.
- [4] Nakazawa E, Mchida T. Traps in $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ phosphor with rare-earth ion doping [J]. Journal of Luminescence, 1997, 72—74: 236—237.
- [5] Kanemitsu Y, Tanaka H, Mimura S, et al. Photo luminescence from Ga As nanocrystals by selective excitation [J]. Journal of Luminescence, 1999, 83—84: 301—304.
- [6] Tanaka M, Qi J F, Masumoto Y. Optical properties of undoped and Mn^{2+} -doped CdS nanocrystals in ploymer [J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 214—215: 410—414.
- [7] SUN L D, YAN C H, LIU C H. Study of the optical properties of Eu^{3+} -doped ZnS nanocrystals [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 275: 234.
- [8] Babin V, Fabeni P. Polarized luminescence of $CsPbBr_3$ nanocrystals (quantum dots) in CsBr: Pb single crystal [J]. Chemical Physics Letters, 1999, 314: 31.

Sol-Gel Synthesis Used to Prepare Nano Fluorescent Powders $Y_4Al_2O_9:Eu^{3+}$

YUAN Xi-ming^{1,2}, XU Yong-sheng³, YU Jiang-bo^{1,2}, TIAN Xi-ke^{1,2}

(1. Testing Center, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. Institute of Nano Materials, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 3. Engineering Faculty, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Nano fluorescent powder of $Y_4Al_2O_9:Eu^{3+}$ is synthesized by sol-gel method. The XRD shows that the production prepared at 900 °C is pure-phase $Y_4Al_2O_9:Eu^{3+}$. $Y_4Al_2O_9$ powder is a nano crystal testified by BF and ED analyses of TEM. The grain diameter of $Y_4Al_2O_9$ ranges from 20 to 50 nm, averaged at 30 nm. The luminescent spectra show that Eu^{3+} ions occupy two kinds of sites in $Y_4Al_2O_9$ crystal lattice, one in the strict inversion center, and the other in off lying inversion center. When excited with UV light ($\lambda=254$ nm), $Y_4Al_2O_9:Eu^{3+}$ exhibits the orange emission band at $\lambda=590$ nm due to the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition and the red emission band at $\lambda=610$ nm due to the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition.

Key words: rare earth; sol-gel method; nano; fluorescent powder; synthesis; luminescence.