

文章编号: 1000-7032(2009)02-0174-05

微波水热法制备铋铈共掺杂氧化钇磷光粉

王焯文, 陈毅彬, 曾人杰*

(厦门大学 材料学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 用微波水热法制备化学计量比为 $(Y_{0.94-x}, Eu_{0.06}, Bi_x)_2O_3$ ($x=0, 0.01 \sim 0.06$) 的铋铈共掺杂氧化钇磷光粉。用 XRD、SEM、EDS、荧光光谱及 HRTEM 等进行表征。结果表明:该系统由于铋的加入使(211)晶面的生长受到抑制;在激发波长 346 nm 时,由于铋的掺入使发光增强;随铋掺杂量的增加,其发光先增强后减弱,并在 $x=0.03$ 时有最大值;因此该系统可作为 320 ~ 375 nm 的近紫外(如白光 LED 及高压汞灯)激发用磷光粉。该系统在激发波长为 254 nm 时,铋的加入使发光强度减弱;因此该系统不适合用于低压汞灯。

关键词: 微波水热; 铋铈共掺杂氧化钇; 荧光粉; 敏化

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引 言

第三代灯用发光材料以稀土材料为主。最常用的三基色是磷光材料中,绿色磷光粉主要有 $(Ce, Tb)MgAl_{11}O_{19}$, $(La, Ce, Tb)PO_4$ 等,蓝色磷光粉有 $(Ba, Eu, Mn)MgAl_{10}O_{17}$ 等。红色磷光粉用量较大,目前首选的红粉是铈掺杂氧化钇 $(Y, Eu)_2O_3$ ^[1];但其使用范围较小,常见于节能灯和 PDP 显示器;用铋铈共掺杂氧化钇 $(Y, Eu, Bi)_2O_3$,可扩展其用途^[2]。

徐叙瑛等^[3]综述了制备发光粉的多种方法:高温固相法、溶胶凝胶法、水热法、微乳液法、燃烧合成法、喷雾裂解法,以及沉淀法^[3~5]等。微波设备能量集中,利用介电加热效应进行加热,加热和反应速度快、系统受热均匀^[6];水热法可制备粒度均匀的粉体。铋铈共掺杂氧化钇的荧光粉,用高温固相法及沉淀法制备已有报道^[2];但用微波水热法制备尚未见报道。本研究采用微波水热法制备铋铈共掺杂氧化钇,有一定的研究价值。

常见的微波水热法是用多模微波合成系统,本研究采用能实现高压、直接测出反应温度的聚焦单模微波合成系统,制备铋铈共掺杂氧化钇荧光粉,并研究掺杂离子种类和浓度对颗粒形貌和发光性能的影响。

2 实 验

2.1 $(Y_{0.94-x}, Eu_{0.06}, Bi_x)_2O_3$ ($x=0, 0.01 \sim 0.06$) 磷光粉的制备

铋铈共掺杂氧化钇按化学计量比可以写成 $(Y_{0.94-x}, Eu_{0.06}, Bi_x)_2O_3$ ($x=0, 0.01 \sim 0.06$),用 3 mol/L 硝酸溶解 Y_2O_3 (99.995%)、 Bi_2O_3 (AR) 和 Eu_2O_3 (99.99%),分别配成溶液后混合;用 KOH (AR) 配制成的 12 mol/L 溶液,调混合溶液的 pH 值至 8 ~ 9,使形成悬浊液。放入 Discover 聚焦单模微波合成系统 (CEM, USA),系统运行参数为 2.45 GHz, 100 W, 160 °C, 反应 8 min。用去离子水、无水乙醇分别各洗涤 5 次;在 80 °C 干燥 4 ~ 5 h;前驱体在 ACC-11 快速升温箱式炉 (神佳窑业有限公司,洛阳)热处理:800 °C 保温 30 min,再升温至 1 100 °C 保温 2 h,自然冷却至室温,得不同配比的铋铈共掺杂氧化钇荧光粉。

2.2 样品表征

用 Panalytical X'pert 的 XRD (Philips, 荷兰)分析前驱体及荧光粉晶相(管电流 30 mA,辐射源 Cu K α ,扫描速度 10 s/步,步长 0.016 7°,扫描范围:2 θ 值 10° ~ 90°);用 F-4500 荧光分光光度计 (Hitachi, 日本)测样品荧光光谱(激发源氙灯,狭缝 2.5 nm, PMT 电压 700 V,扫描速率 240 nm/min,步长

收稿日期: 2008-08-25; 修订日期: 2008-11-24

基金项目: 福建省重大专项基金(2005HZ02-2)资助项目

作者简介: 王焯文(1983-),女,河南人,主要从事固体发光材料方面的研究。

E-mail: ywwang@xmu.edu.cn, Tel: (0592)2184419

*: 通讯联系人; E-mail: rjzeng@xmu.edu.cn, Tel: (0592)2184419

0.2 nm);用 Leo-1530 SEM(LEO,德国)观察样品的表面形貌和尺寸,用 Leo-1530 的 X 射线能谱仪(EDS)分析粉末成份;用 Tecnai F30 的 HRTEM(Philips-FEI,荷兰)分析晶面的择优取向。

3 结果与讨论

3.1 前驱体及磷光粉的物相分析

图 1 的 XRD 图, (a) 是实验所制备的 $(Y_{0.94-x}, Eu_{0.06}, Bi_x)_2O_3$ ($x = 0.03$) 前驱体; (b) 是热处理后的该粉末; (c) 是 JCPDS 中 25-1011 $(Y, Eu)_2O_3$; (d) 是 JCPDS 中 43-1036 的 Y_2O_3 。由图(a)可知,前驱体含有少量晶体;因为其他湿化学法做出的前驱体一般为无定形态^[7],可见,微波水热法有助于晶体在低温下形成。经 1 100 °C 处理 2 h 的样品 XRD 图谱(图 b)峰的形状尖锐,说明样品结晶良好;其与 JCPDS 卡 25-1011 $(Y, Eu)_2O_3$ 的谱线(图 c)吻合得很好, (211)、(222)、(400)、(440)和(622)等较强衍射峰均出现,无杂质峰,制备的产物基本上为铈等掺杂的氧化钇纯相。

产物为铋铈共掺杂的氧化钇纯相是可能的: (1) 制备中同时引入铋铈掺杂物。(2) Y_2O_3 在 2 000 °C 以下的结构是 CaF_2 型结构中移去了 1/4 的阴离子^[1],属于 Ia 立方晶系空间群,金属离子为 6 配位;6 配位情况下,钇离子半径为 90 pm,铈离子半径为 94.7 pm^[8],铈离子半径比钇离子半

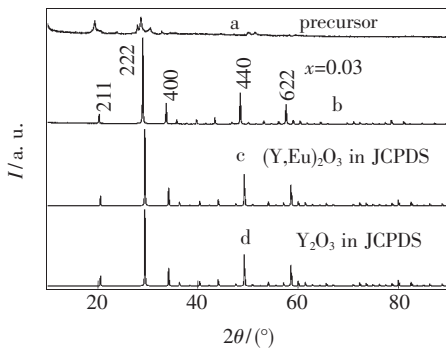


图 1 微波水热法制备的 $(Y_{0.94-x}, Eu_{0.06}, Bi_x)_2O_3$ ($x = 0.03$) 样品的 XRD 图与标准卡, (a) 前驱体; (b) 再经 1 100 °C 处理 2 h; (c) JCPDS 中 $(Y, Eu)_2O_3$; (d) JCPDS 中 Y_2O_3

Fig. 1 XRD patterns of $(Y_{0.94-x}, Eu_{0.06}, Bi_x)_2O_3$ ($x = 0.03$) samples synthesized by microwave hydrothermal processing, (a) precursor made; (b) further heated at 1 100 °C for 2 h; (c) $(Y, Eu)_2O_3$ in JCPDS; (d) Y_2O_3 in JCPDS.

径大 5.2%,符合固溶 15% 规律^[9];加上铋与钇电价相同等条件; $(Y, Eu)_2O_3$ 磷光粉已有许多报道^[6];这种磷光粉 Eu 是发光中心,处在 Y_2O_3 晶格中钇的位置上。可以断定, $(Y, Eu)_2O_3$ 中是铋掺杂到氧化钇中形成连续固溶体。(3) 6 配位铋离子半径 103 pm^[8];铋离子半径比钇离子半径大 14.4%,也符合 15% 规律^[9],加上铋与钇电价相同等条件,可以断定,铋也完全可以掺杂到氧化钇中形成连续固溶体。(4) $(Y, Eu)_2O_3$ 的 XRD 图谱中,铈的含量 0.05;在本研究系统中,铈含量 0.06,铈含量在 0 ~ 0.06,可见铈取代钇的位置。如上所述,虽然铋离子半径比钇离子半径大,但仍然符合形成连续固溶体的条件。此外,铋加入量较少。所以,铋掺入后引起的晶格畸变不大,不会引起 $(Y, Eu)_2O_3$ 的 XRD 图谱明显变化。

3.2 能谱分析

图 2 为 1 100 °C 处理 2 h 的 $(Y_{0.94-x}, Eu_{0.06}, Bi_x)_2O_3$ ($x = 0.03$) EDS 图。由图可见,样品中含少量的铋和铈。

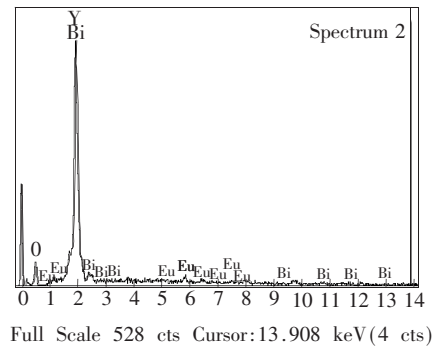


图 2 1 100 °C 处理 2 h 的 $(Y_{0.94-x}, Eu_{0.06}, Bi_x)_2O_3$ ($x = 0.03$) 样品 EDS 图

Fig. 2 EDS spectrum of $(Y_{0.94-x}, Eu_{0.06}, Bi_x)_2O_3$ ($x = 0.03$) sample heated at 1 100 °C for 2 h

3.3 发光光谱分析

发光光谱包括激发和发射光谱。图 3 为监测 609 nm 红光检测 $(Y_{0.94-x}, Eu_{0.06}, Bi_x)_2O_3$ ($x = 0, 0.01 \sim 0.06$) 的激发光谱。图 4 和图 5 为该系统分别在激发波长 346 nm 和 254 nm 时的发射光谱。图 4 中 570 ~ 640 nm 出现 6 个发射峰,位置均与铈有关:578 nm 和 585 nm 是 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 跃迁;590 nm 和 597 nm 是 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁;609 nm 和 627 nm 是 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁^[6]。发射光谱中 6 个峰的发射强度有很大差别,609 nm 处峰强度最大,是红光的特征发射。

由于铋的加入,图 3 在 320 ~ 375 nm 处吸收峰增强,说明铋进入了氧化钇晶格。此强吸收峰,是铋的 $6s^2 \rightarrow 6s6p$ 跃迁引起的^[2]。此现象与图 4 发射光谱的情况相一致,该系统在激发波长 346 nm 时,铋的掺入使发光强度增强;铋作为供体吸收能量后通过晶格振动将能量传递给受体铕,增强了铕的发光,是发光敏化剂^[2]。因此,该系统可作为 320 ~ 375 nm 的近紫外激发用粉,例如白光 LED 用粉;高压汞灯的发射峰值在 365 nm^[10],因此,该系统也可以作为高压汞灯激发用粉。

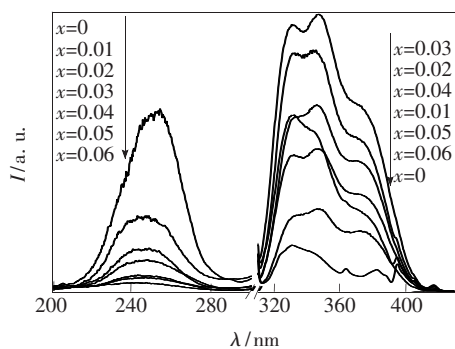


图 3 监测 $(Y_{0.94-x}, Eu_{0.06}, Bi_x)_2O_3$ ($x = 0, 0.01 \sim 0.06$) 样品的 609 nm 红光的激发光谱

Fig. 3 Excitation spectra of $(Y_{0.94-x}, Eu_{0.06}, Bi_x)_2O_3$ ($x = 0, 0.01 \sim 0.06$) samples monitoring at 609 nm

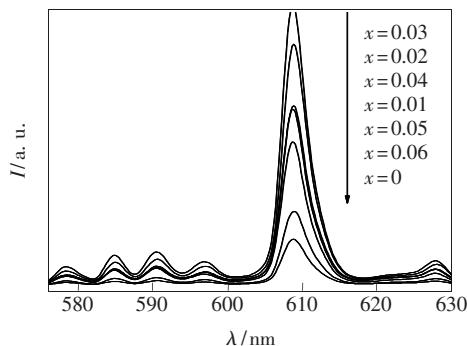


图 4 346 nm 紫外光激发 $(Y_{0.94-x}, Eu_{0.06}, Bi_x)_2O_3$ ($x = 0, 0.01 \sim 0.06$) 样品的发射光谱

Fig. 4 Emission spectra of $(Y_{0.94-x}, Eu_{0.06}, Bi_x)_2O_3$ ($x = 0, 0.01 \sim 0.06$) samples excited with 346 nm

图 3 和图 4 在 $x = 0$ 时均出现一定强度的峰,这在文献^[2]也出现过。本文作者认为,这可能是样品测试时受污染所致。按《无机化学学报》近期发表的文章,在未掺杂铋、即本文 $x = 0$ 的情况,并未出现峰^[11]。

图 3 在 320 ~ 375 nm 处有个肩峰,峰值分别为 329 nm 和 346 nm。此肩峰由 $Bi^{3+} 6s^2 \rightarrow 6s6p$

跃迁引起^[2]。两个峰值都比 254 nm 更适合作为发射光谱的激发波长,图 4 就是用 346 nm 作为激发波长的。由于铋的加入,图 3 在 320 ~ 375 nm 处的肩峰,发光强度先上升后减弱,并且在 $x = 0.03$ 时达到最大值;与图 4 在 609 nm 处的趋势一致。铕在 320 ~ 375 nm 没有激发,说明不吸收能量($x = 0$ 有小峰是因为污染)。图 3 铋在 320 ~ 375 nm 有激发峰,说明有吸收。系统加入铋后在 346 nm 激发下,在 609 nm 附近出现了铕的特征发射峰,这是铋向铕传递能量所致^[2]。

由图 3 可知,230 ~ 270 nm 处的强吸收峰,随着铋含量增加,主峰由 254 nm 蓝移到 246 nm,强度逐渐减弱;变化趋势与图 5 在 609 nm 处发射峰的情况一致。该波段强吸收峰是 $Eu^{3+} \rightarrow O^{2-}$ 的电荷迁移态(CTS)跃迁引起^[3],作者认为该吸收峰可能是由多个激发峰叠加而成的;由于波长较长的激发峰减弱,引起主峰蓝移。铕在 254 nm 有激发峰,所以铕吸收了能量;铋在 254 nm 没有激发峰,所以铋在该波段不会吸收能量。因此不存在铋向铕传递能量、起敏化的作用,但作者认为,存在着铋吸收能量的可能。对于铕发光而言,铋在此种场合所起的作用似与杂质相同;由于铋“杂质”吸收了能量,导致了图 5 在 609 nm 附近多峰发射的发光强度下降。这个现象可以反过来解释图 3 中在 254 nm 的激发光谱的下降;低压汞灯在放电过程中汞原子被激发,返回基态时主要发出紫外线,该辐射中大约 85% 为 254 nm 波长^[10];因此,本研究的磷光粉系统不适合用于低压汞灯。

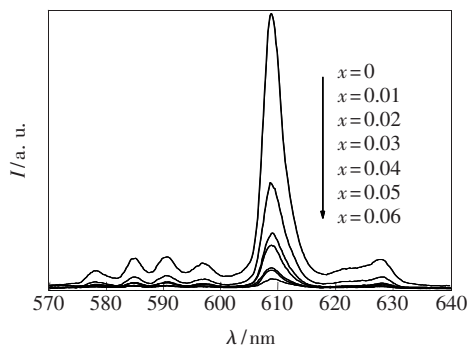


图 5 254 nm 紫外光激发下 $(Y_{0.94-x}, Eu_{0.06}, Bi_x)_2O_3$ ($x = 0, 0.01 \sim 0.06$) 样品的发射光谱

Fig. 5 Emission spectra of $(Y_{0.94-x}, Eu_{0.06}, Bi_x)_2O_3$ ($x = 0, 0.01 \sim 0.06$) samples excited with 254 nm

3.4 晶粒尺寸和形貌

图 6、图 7 分别表示 1 100 °C 处理 2 h 后的

($Y_{0.94-x}, Eu_{0.06}, Bi_x$) $_2O_3$ ($x=0$)样品的 SEM 和 HRTEM 照片。图 6 显示颗粒为棒状,截面直径约 40 nm,长度 40~300 nm。Wan 等^[12]用低温水热法制备的铋掺杂氧化钇为长条针状,截面直径 0.4~0.8 μm ,长度 5~12 μm ;与图 6 观察到的长条颗粒形状基本一致。图 7 经 Gatan 软件分析,条纹之间的距离 $d=0.429$ nm,用 Jade 软件对 JCPDS 卡 25-1011(Y, Eu) $_2O_3$ 分析知,(211)晶面 $d=0.4329$ nm,测得的 0.429 nm 在允许误差范围内,该晶面与(211)晶面 d 值相符。所以图 7 表明,(211)晶面的生长占优势。

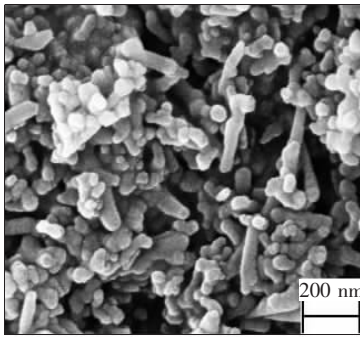


图 6 1 100 °C 处理 2 h ($Y_{0.94-x}, Eu_{0.06}, Bi_x$) $_2O_3$ ($x=0$) 样品的 SEM 照片

Fig. 6 SEM image of ($Y_{0.94-x}, Eu_{0.06}, Bi_x$) $_2O_3$ ($x=0$) sample heated at 1 100 °C for 2 h

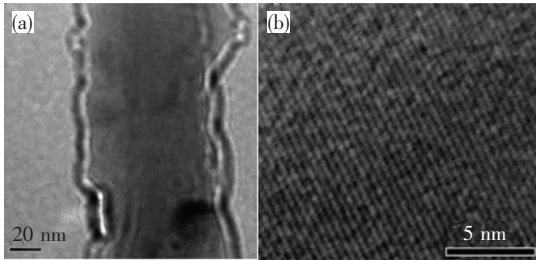


图 7 1 100 °C 处理 2 h ($Y_{0.94-x}, Eu_{0.06}, Bi_x$) $_2O_3$ ($x=0$) 样品颗粒电镜照片 (a) TEM; (b) HRTEM

Fig. 7 EM images of ($Y_{0.94-x}, Eu_{0.06}, Bi_x$) $_2O_3$ ($x=0$) sample heated at 1 100 °C for 2 h (a) TEM; (b) HRTEM.

图 8 为 ($Y_{0.94-x}, Eu_{0.06}, Bi_x$) $_2O_3$ ($x=0, 0.03$)样品的 SEM 照片,图中颗粒的三维尺寸相差不大,用相等截面积的球来估算颗粒直径^[13],一次粒径约为 80~310 nm。和图 7 出现(211)晶面择优生长的情况相比,显然,图 8 因铋的加入抑制了(211)晶面的择优生长,这与掺杂抑制晶粒长大的一般规律^[14]相符。

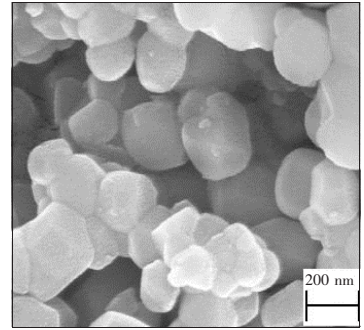


图 8 1 100 °C 处理 2 h ($Y_{0.94-x}, Eu_{0.06}, Bi_x$) $_2O_3$ ($x=0.01$)样品的 SEM 照片

Fig. 8 SEM image of ($Y_{0.94-x}, Eu_{0.06}, Bi_x$) $_2O_3$ ($x=0.01$) sample heated at 1 100 °C for 2 h

4 结 论

1)用微波水热法制备出 ($Y_{0.94-x}, Eu_{0.06}, Bi_x$) $_2O_3$ 粉末;当 $x=0$ 时,颗粒为棒状,(211)晶面生长占优势;当 $x=0.01\sim 0.06$ 时,颗粒的三维尺寸相差不大,这可能是由于铋的加入,抑制了颗粒(211)晶面择优生长。

2)该系统在激发波长 346 nm 时,铋的掺入使发光增强;随铋掺杂量的增加,强度先上升后减弱,并在 $x=0.03$ 取得最大值。因此该系统可作为 320~375 nm 的近紫外(如白光 LED 及高压汞灯)激发用粉。

3)该系统在激发波长为 254 nm 时,铋的加入使发光强度减弱;因此该系统不适合用于低压汞灯。

参 考 文 献:

- [1] Liu Guanghua. *Solid Materials of Rare Earth* [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1997, 261-268.
- [2] Chi L S, Shi L S, Lee B J, *et al.* Synthesis of $Y_2O_3:Eu, Bi$ red phosphors by homogeneous coprecipitation and their photoluminescence behaviors [J]. *J. Electrochemical Society*, 2005, **152** (8):J93-J98.
- [3] Xu Xurong, Su Mianzeng. *Luminescence and Luminescent Materials* [M]. 1th Edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2004, 165-166,271-272.

- [4] Zeng Renjie, Lin Chengtong, Su Mianzeng, *et al.* Preparation of Ce-activated AYG phosphors: China, 1011133A [P]. 2008-01-30.
- [5] Zeng Renjie, Chen Yibing. Preparation of yttrium aluminum garnet doped with rare earth elements by heterogeneous precipitation using oxalic acid as a precipitator: China, 101134896A [P]. 2008-03-05.
- [6] Vdovel A Murugan, Annamraju Kasi Viswanath, Ravi V, *et al.* Photoluminescence studies of Eu^{3+} doped Y_2O_3 nanophosphor prepared by microwave hydrothermal method [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(12):123120-1-3.
- [7] Xu Ruren, Pang Wenqin. *Synthesis and Preparation of Inorganic Chemistry* [M]. 1th Edition. Beijing: High Education Press, 2001, 128-131.
- [8] Dean J A. *Lange's Handbook of Chemistry* [M]. 15th Edition. McGraw-Hill Professional, 4. 31-4. 34.
- [9] West A R. *Solid State Chemistry and its Applications* [M]. New York: John Wiley and Sons, 1984, translated by Su Mianzeng, Shanghai: Fudan University Press, 1989, 243-282, 339.
- [10] Sun Jiayue, Du Haiyan. *Solid Luminescence Materias* [M]. 1th edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2004, 152-153, 252-255.
- [11] Liu Guixia, Wang Zhendong, Wang Jinxian, *et al.* Preparation and characterization of one-dimensional $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ luminescence nanomaterial [J]. *Chin. J. Inorganic Chem.* (无机化学学报), 2008, **24**(1):149-152 (in Chinese).
- [12] Wan Junxi, Wang Zhenghua, Chen Xiangying, *et al.* Shaped-tailored photoluminescent intensity of red phosphor $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [J]. *J. Crystal Growth*, 2005, **284**(3-4):538-543.
- [13] Allan T. *Particle Size Measurement* [M]. 3th Edition. Beijing: Chinese Press for Building Materials Industry, 1984, 109.
- [14] Zeng Renjie. *The Chemistry of Inorganic Materials* [M]. Xiamen: Xiamen University Press, 2001, 36-38, 221.

Bi and Eu-codoped Y_2O_3 Phosphor Prepared by Microwave Hydrothermal Processing and Its Luminescent Properties

WANG Ye-wen, CHEN Yi-bin, ZENG Ren-jie
(College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: ($\text{Y}_{0.94-x}, \text{Eu}_{0.06}, \text{Bi}_x$) $_2\text{O}_3$ ($x = 0, 0.01 \sim 0.06$) phosphor powders were prepared by microwave hydrothermal processing. The powders were characterized by XRD, SEM, EDS, photoluminescence and HR-TEM. The growth of the crystal face (211) was restrained, resulting from Bi doping probably. The intensity of the emission spectra was generally enhanced when excited with 346 nm owing to Bi doping. It was raised first and then declined later on, and achieved a maximum when $x = 0.03$, indicating that the phosphor powders can serve in near-UV band of 320 ~ 375 nm excitation, for example, for white LED and high pressure mercury discharge lamps. The intensity of the emission spectra was generally weakened when excited with 254 nm due to Bi doping, suggesting that the phosphor powders as mentioned are not suitable for the low-pressure mercury discharge lamps.

Key words: microwave hydrothermal; Bi and Eu-codoped Y_2O_3 ; phosphor powder; sensitization

CLC number: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 3250F; 7855

Document Code: A