

新型红色荧光粉 $\text{SrO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ 的合成及其发光性能研究

翟永清, 杨国忠, 刘宇, 刘红梅

河北大学化学与环境科学学院, 河北 保定 071002

摘要 以甘氨酸快速燃烧法合成了一种新型红色荧光粉 $\text{SrO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$, 并用 X 射线粉末衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 及荧光分光光度计 (FL) 对样品的物相结构、微观形貌及粒度、光谱性质等进行了分析表征。结果表明: 制得的样品含有 SrY_2O_4 和 Y_2O_3 两相, 分别属于正交晶系和立方晶系。所合成样品颗粒为球形, 一次颗粒粒径为 100~200 nm。样品的激发主峰在 280 nm 处, 为 O^{2-} 的 $2p$ 轨道到 Eu^{3+} 的 $4f$ 轨道的电荷迁移跃迁所致, 主发射峰位于 592 nm, 属于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 跃迁, 614 nm 处还有一较强的发射峰, 归属于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁。此外, 研究发现甘氨酸与硝酸根配比、焙烧温度、 Eu^{3+} 浓度等条件均对 $\text{SrO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ 的亮度有一定的影响。

关键词 燃烧法; 红色荧光粉; $\text{SrO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$

中图分类号: O614.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)03-0522-05

引言

稀土发光粉是一类应用于全色显示的重要三基色荧光粉, 其中红粉用量最大。随着平板显示技术的发展, 对荧光粉的性能提出了更高的要求。而目前广泛应用的红粉 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ 及 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ 存在着一些缺点, 例如, $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 量子效率及荧光强度均较低^[1], 成本较高; $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ 成本较高, 加之, 传统高温固相法制备过程中会产生硫的氧化物、 H_2S 等有害气体, 严重污染环境, 因而使其应用受到了一定限制。为此, 人们一直致力于寻找新型高效红色荧光粉, 如: $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{[2-4]}$, $\text{SrEu}_2\text{O}_4^{[5]}$ 等, 但这些材料均存在原料成本高的问题。

Xu 等以高温固相法合成了 $\text{SrY}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ 并且指出, $\text{SrY}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ 是一种很有前途的 FED 红色荧光粉^[6]。Zhou 等以溶胶-凝胶法合成了 $\text{SrY}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ 并分析了其光谱性质^[7]。但由于溶胶凝胶法反应周期太长, 不适合工业生产。因此, 考虑到燃烧法具有设备简单、操作简便、反应快速、离子掺杂均匀等优点^[8-10], 我们采取该法合成 $\text{SrY}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$, 但研究过程中发现所得样品为 SrY_2O_4 及 Y_2O_3 两相的复合物, 以 $\text{SrO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ 表示。与由高温固相合成的 $\text{SrY}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ 相比, $\text{SrO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ 发光强度及量子效率均

有较大幅度提高, 是一种新型高效红色荧光粉。

1 实验部分

1.1 样品的制备

主要试剂: $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液(自制, 以 EDTA 标准溶液滴定其准确浓度), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (AR), 甘氨酸 (AR) 等。具体制备方法: 按目标产物化学式准确量取一定量的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 及 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液置于坩埚中, 再加入一定量的甘氨酸, 搅拌使其全部溶解并混合均匀。之后, 直接以电炉加热蒸发水分, 随着水分的减少, 体系逐渐呈粘稠状并开始发泡, 继续加热, 当水分基本蒸干时温度急剧上升, 并开始剧烈自燃, 同时有大量气体放出。整个燃烧过程持续约 1 min 左右。待反应充分进行后, 得疏松极细之前驱物。然后将此前驱物放入马弗炉中于一定温度下焙烧 2 h, 自然冷却得样品。

1.2 分析表征

以 Y2000 型全自动 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 测定样品的物相结构, 测试条件为: $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.154178 \text{ nm}$, 电压 30 kV, 电流 20 mA; 以 KYKY-2800B 型扫描电镜 (SEM) 测量样品的粒径及微观形貌; 采用日本岛津 RF-540 型荧光分光光度计测定样品的激发和发射光谱。

收稿日期: 2006-11-16, 修订日期: 2007-02-26

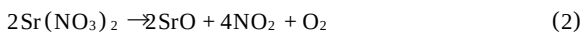
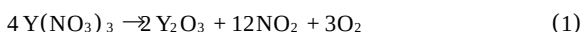
基金项目: 国家自然科学基金项目 (20675023), 河北省教育厅博士基金项目 (B2004205) 和河北大学研究基金项目 (y2004024) 资助

作者简介: 翟永清, 女, 1970 年生, 河北大学化学与环境科学学院教授 e-mail: zhaiyongqinghbu@163.com

2 结果与讨论

2.1 物相结构分析

前驱物以及前驱物经不同温度焙烧 2 h 所得样品的 XRD 图谱如图 1 所示。由图可见, 前驱物中存在大量 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 以及非晶态的 Y_2O_3 , 基本上无目标产物 SrY_2O_4 相出现。前驱物在 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h 后, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 的衍射峰明显减弱, 同时出现了结晶较好的 Y_2O_3 (属立方晶系, 卡号: 43-1036) 和 SrY_2O_4 (属正交晶系, 卡号: 32-1272) 相。由此推测, 反应机理为:



随着焙烧温度升高, SrY_2O_4 相衍射峰强度明显升高, 而 Y_2O_3 相衍射峰强度明显减弱。这是因为随着焙烧温度的升高, 可能有部分 Y_2O_3 相转化为 SrY_2O_4 相。因此, 要获得目标产物, 前驱物于 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上进行焙烧处理是非常必要的。

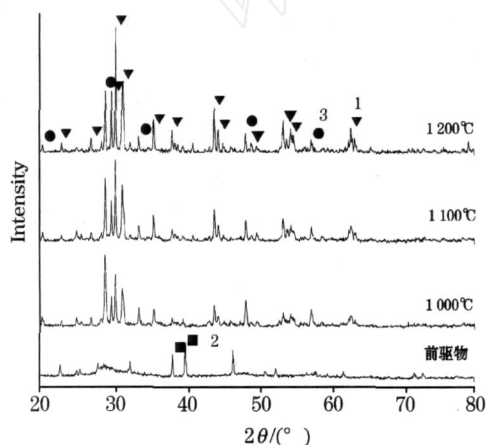


Fig 1 XRD patterns of precursor and the samples obtained at different calcination temperature

1: SrY_2O_4 ; 2: $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; 3: Y_2O_3

实验过程中发现, 在相同后处理条件下, 甘氨酸用量对产物的物相结构会造成明显的影响。不同甘氨酸与硝酸根配比 (R 表示 $n(\text{Gly})/n(\text{NO}_3)$) 下所得前驱物于 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h 所得样品的 XRD 图谱如图 2 所示。从图中可见, 所得样品均含有 Y_2O_3 和 SrY_2O_4 两相, 其相对含量随 R 的变化而变化。当 $R=0.2$ 时, 样品中 Y_2O_3 相含量较高, 而 SrY_2O_4 相对较低。随着 R 的增加, Y_2O_3 相逐渐减少, 而 SrY_2O_4 相逐渐增多。但实验过程中发现: 当 $R=0.3$ 时, 燃烧反应非常剧烈, 喷出大量粉末, 过程难于控制, 而且所得产物硬团聚现象明显。在以上样品的 XRD 图谱中均未发现 Eu^{3+} 化合物的衍射峰, 说明 Eu^{3+} 已进入基质晶格中。

2.2 微观形貌及粒度分析

图 3 为前驱物经 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h 所得 $\text{SrO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$:Eu 粉末的 SEM 照片。从中可以看出, 样品的一次晶粒尺寸在 $100\sim 200\text{ nm}$ 左右, 颗粒的形貌为类球形, 无明显团聚, 分散性较好。这是因为: 在燃烧法制备样品的过程中产生的大

量气体, 如 NH_3 , N_2 , CO_2 以及氮的氧化物和水汽等, 有效阻碍了颗粒之间的团聚。少量团聚体的存在, 可能是由于产物颗粒小, 表面能大, 产生软团聚或燃烧过程中局部温度过高引起的^[11]。由于样品中基本无硬团聚体存在, 且颗粒尺寸大小适中, 因此, 不用球磨即可直接应用, 有效避免了研磨过程中杂质的引入以及晶形破坏所引起的发光强度降低。

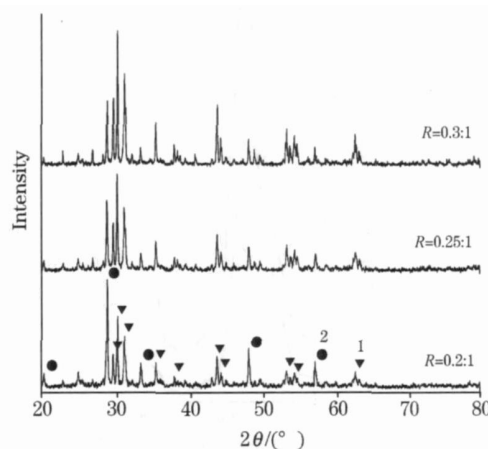


Fig. 2 XRD patterns of samples obtained at different R

1: SrY_2O_4 ; 2: Y_2O_3

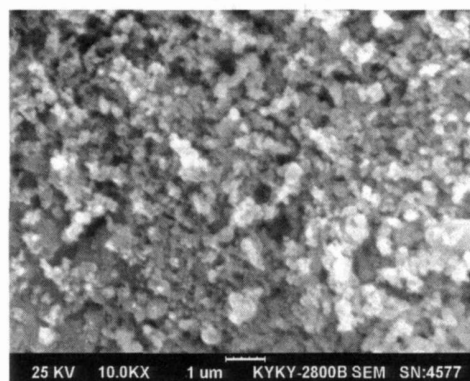


Fig. 3 SEM photograph of the sample

2.3 激发及发射光谱

燃烧法所得的前驱物在 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h 所得 $\text{SrO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$:Eu 粉末在紫外灯照射下发出明亮的红光。在 592 nm 波长监测下, 测得其激发光谱, 如图 4 所示。从中可以看出, $\text{SrO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$:Eu 的激发光谱是位于 $200\sim 320\text{ nm}$ 的宽带, 主峰位于 280 nm 处, 归属于 O^{2-} 的 $2p$ 轨道到 Eu^{3+} 的 $4f$ 轨道的电荷迁移跃迁。在 280 nm 紫外线激发下, 得到样品的发射光谱, 如图 5 所示。从中可见, 样品的发射主峰位于 592 nm 处, 属于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁。此外, 在 $582, 614, 624\text{ nm}$ 有 3 个相对较弱的发射峰, 这些峰分别归属为 Eu^{3+} 离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ($J=0, 2, 2$) 跃迁^[12-14]。根据 Eu^{3+} 离子电子跃迁的一般定则, 当 Eu^{3+} 在基质晶体中占据对称中心的格位时, 将以 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 允许的磁偶极跃迁为主, 发射出波长在 593 nm 左右的橙红色光; 如果 Eu^{3+} 在晶体中占据非对称中心的格位, 由于 $4f^6$ 组态中混入了相反宇称的 $5d$ 组态及晶场的非均匀性, 使晶体中的宇称选择定则放宽, $f-f$ 禁戒跃迁被部

分解除, 结果出现以 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 允许的电偶极跃迁为主的波长在 616 nm 左右的红光。对于 $\text{SrO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ 材料, 其最强发射峰位于 592 nm, 应属于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 允许的磁偶极跃迁, 这表明 Eu^{3+} 在 $\text{SrO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 基质中主要处于对称中心的格位。

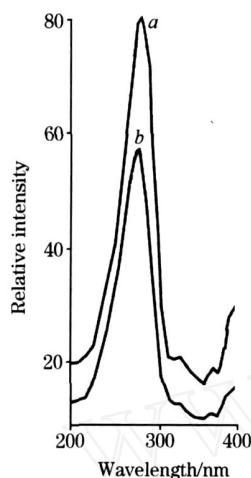


Fig. 4 Excitation spectra of $\text{SrO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ phosphors

a: Combustion method; b: Conventional method

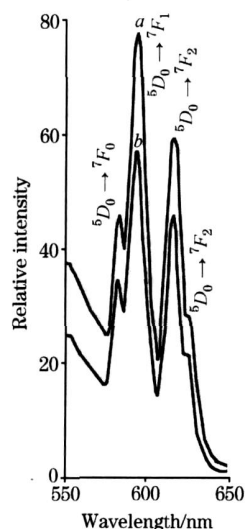


Fig. 5 Emission spectra of $\text{SrO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ phosphors

a: Combustion method; b: Conventional method

从图 4, 图 5 还可以看出, 与传统高温固相法合成的样品 (1 200 °C 2 h, Eu 浓度为 6 mol %) 相比, 燃烧法合成的样品激发和发射峰峰形无明显变化, 但峰的强度明显增强, 这可能是因为高温固相法合成的样品在相同温度下不如燃烧法结晶完全, 而且高温固相法所制得的样品的离子掺杂不均匀所致。

2.4 影响发光性质的因素

2.4.1 甘氨酸与硝酸根配比 R 对样品发光性质的影响

在其他条件相同的情况下, 不同 R 下所得样品的发射光谱如图 6 所示。从中可见, 样品的发射峰的形状及位置均不随 R 的变化而变化, 但强度变化较大。当 R 为 0.25 时, 发射峰强度达到最高。因此, 选定 $R = 0.25$ 为合成高亮度 $\text{SrO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ 发光材料的适宜比例。

$\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ 发光材料的适宜比例。

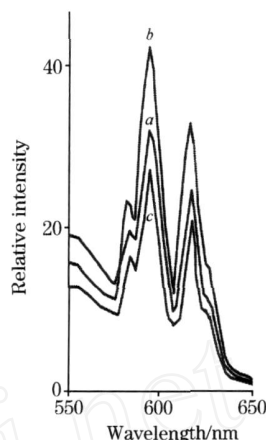


Fig. 6 Emission spectrum of the samples at different R

a: 0.2 : 1; b: 0.25 : 1; c: 0.3 : 1

2.4.2 焙烧温度对样品发光性质的影响

在其他条件相同情况下, 于不同焙烧温度所得样品的发射光谱如图 7 所示。从中可见, 焙烧温度基本不影响样品的发射峰的形状和位置, 但对其强度产生较大影响。随着焙烧温度升高, 发光强度逐渐增大, 在本实验范围内, 1 200 °C 时, 样品的发光强度最大。考虑到继续升高焙烧温度, 会引起样品的严重团聚, 所以选定 1 200 °C 为适宜焙烧温度。

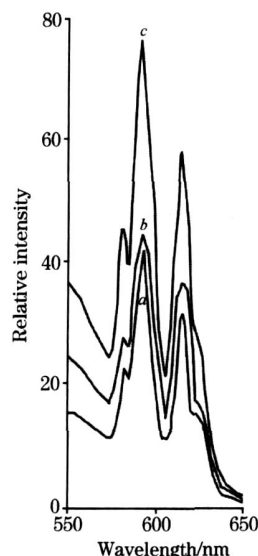


Fig. 7 Emission spectra of the samples obtained at different calcination temperatures

a: 1 000 °C; b: 1 100 °C; c: 1 200 °C

2.4.3 Eu^{3+} 浓度对发光强度的影响

在其他条件相同的情况下, 考察了 Eu^{3+} 浓度对产物发光性质的影响。研究发现, 改变 Eu^{3+} 浓度对产物发射光谱的峰形、峰位几乎无影响, 但对发射主峰的强度影响显著, 如图 8 所示。从中可见, 随着 Eu^{3+} 浓度的不断增加, $\text{SrO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ 样品的相对亮度逐渐提高, 当掺杂浓度为 6 mol %

时, 相对亮度最高, 此后, 随着 Eu^{3+} 浓度进一步增大, 发光强度逐渐降低。这是因为在激活剂离子含量较低时, 这些离子将均匀分布在少数几个单位晶胞之中, 由于晶胞的变形, 产生形变作用力, 迫使激活剂离子最外层电子云发生形变, 形成发光中心; 但随着激活离子数量增加, 由于离子的分布是随机性的, 有可能使两个或更多个激活离子共处于同一个

晶胞中, 此时反而使晶胞内对称性有所增加, 不对称晶体场力有所减弱, 而且两个离子间由于相互作用而产生同离子互斥效应, 从而使其形变程度减弱, 导致一些激活离子没有形成发光中心。由于发光中心的减少, 而产生浓度猝灭^[15]。

3 结 论

首次以甘氨酸-硝酸盐燃烧法成功合成了新型红色荧光粉 $\text{SrO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$, 颗粒为类球形, 分散性较好, 一次粒径为 100~200 nm, 不需球磨即可直接应用。与其它合成方法相比, 燃烧法具有设备简单、混合均匀(在原子水平上混合)、生产过程简便, 反应迅速, 节省能源, 反应时间短且生成的粉体分散性好、粒度细等优点, 是一种较有前途的制备复合氧化物超细发光材料的方法, 具有广阔的应用前景。 $\text{SrO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ 的激发光谱是位于 200~320 nm 的宽带, 主峰在 280 nm 处, 属于 Eu-O 的电荷迁移跃迁; 主发射峰位于 592 nm, 次发射峰位于 614 nm, 在紫外灯激发下, 发出明亮的红光。获得高亮度 $\text{SrO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ 的适宜工艺条件为: 甘氨酸与硝酸根摩尔比为 0.25 : 1, 烧结温度 1 200 °C, Eu 浓度为 6 mol % 左右。

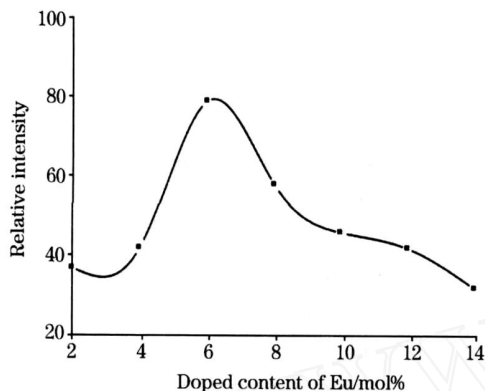


Fig 8 Fluorescence intensity vs the concentration of Eu^{3+}

参 考 文 献

- [1] Justel T, Bechtel H, Nikol H, et al. Proceedings of the Seventh International Symposium on Physics and Chemistry of Luminescent Materials. Pennington, USA: Electrochemical Society Inc., 1999. 103.
- [2] ZHAI Yong-qing, YAO Zi-hua, QIU Man-de, et al (翟永清, 姚子华, 仇满德, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(2): 236.
- [3] Liu G X, Hong G Y, Wang J X, et al. J. Alloys Comp., 2007, 432(1-2): 200.
- [4] Liu B J, Gu M, Liu X L, et al. J. Alloys Comp., 2007, 440(1-2): 34.
- [5] FU Shi-liu, DAI Jun, YIN Tao, et al (符史流, 戴 军, 尹 涛, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(6): 1113.
- [6] Xu W L, Jia W Y, Revira I, et al. J. Electrochem. Soc., 2001, 148: H176.
- [7] Zhou L Y, Shi J X, Gong M L. J. Lumin., 2005, 113: 285.
- [8] CHANG Jian-jun, HUANG Shi-hua, PENG Hong-shang, et al (常建军, 黄世华, 彭洪尚, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 231.
- [9] Li Y H, Hong G Y. J. Lumin., 2007, 124(2): 297.
- [10] Zhai Y Q, Zhou X L, Yang G Z, et al. J. Rare Earths, 2006, 24(3): 281.
- [11] Kim Anh T, Quoc Minh L, Vu N, et al. J. Lumin., 2003, 102-103: 391.
- [12] Blasse G, Geiabmaier B C. Luminescent Materials. Berlin: Springer, 1994. 117.
- [13] YANG Zhi-ping, GUO Zhi, ZHU Sheng-chao, et al (杨志平, 郭 智, 朱胜超, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(12): 1516.
- [14] KUANG Jin-yong, LIU Ying-liang, ZHANG Jing-xian, et al (邝金勇, 刘应亮, 张静娴, 等). Chem. J. Chin. Univ. (高等学校化学学报), 2005, 26(5): 822.
- [15] YU Xian-en (余宪恩). Practical Luminescence Materials and Mechanism of Photoluminescence (实用发光材料与光致发光机理). Beijing: Chinese Light Industry Press (北京: 中国轻工业出版社), 1997. 118.

Synthesis and Luminescent Properties of Novel Red Phosphor $\text{SrO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$

ZHAI Yong-qing, YANG Guo-zhong, LIU Yu, LIU Hong-mei

College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China

Abstract A novel red-emitting phosphor $\text{SrO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ was synthesized by glycine combustion process. The phases and structure, the size and morphology, and the luminescent properties of the samples were investigated respectively by XRD, SEM and fluorescence spectrophotometer (FL). The results show that the samples include two phases, SrY_2O_4 and Y_2O_3 , which belong to orthorhombic system and cubic system respectively. The particles of $\text{SrO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ obtained at 1200 °C are nearly spherical in shape, and the mean grain size is in the range of 100-200 nm. The excitation spectrum of $\text{SrO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ phosphor shows a broad band with a main peak around 280 nm, which is due to the charge-transfer (CT) in the excitation of an electron from the oxygen 2p state to an $\text{Eu}^{3+} 4f$ state. Excited with a radiation of 280 nm, the phosphor emits strong red fluorescence, and the main emission peak is around 592 nm, which can be assigned to the transition of $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ of Eu^{3+} ion. Another strong emission peak is at 614 nm, which can be assigned to the transition of $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ of Eu^{3+} ion. Moreover, it was found that the ratio of glycine to nitrate ion, calcinations temperature and the concentration of Eu^{3+} have significant effect on the luminescent intensity of $\text{SrO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$.

Keywords Combustion method; Red-emitting; $\text{SrO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$

(Received Nov. 16, 2006; accepted Feb. 26, 2007)

中国化学会第 26 届学术年会(第一轮通知)

中国化学会第 26 届学术年会定于 2008 年 7 月 13~16 日在天津举行。会议由中国化学会主办,南开大学承办,天津师范大学、天津理工大学协办。

大会主题:化学与和谐社会

会议内容包括:大会特邀报告、分会邀请报告、专题报告与讨论、论文墙报展讲,同时设置专题学术论坛。会议期间还将组织展览展示。欢迎广大科技工作者积极参加,踊跃投稿。热烈欢迎相关企业、高校、科研院所利用此次契机,扩大影响,参与会展。

本次学术年设置绿色化学、环境化学、化学生物学等 20 个学术分会;专题论坛 1 个及新技术新仪器专场展示。其中分析化学为第 9 分会。

分析化学分会的征文范围

(1) 原子光谱分析方法;(2) 分子光谱分析方法;(3) 色谱法与分离技术;(4) 电分析化学与传感器;(5) 环境分析化学;(6) 生物分析化学;(7) 波谱法;(8) 质谱分析;(9) 分析仪器与联用技术。

征文联系及收集人:张毅

单位:南开大学化学系

地址:天津市卫津路 94 号

邮政编码:300071

电话:022 - 23506075

电子信箱:nkgcms@gmail.com