

AlON:Ce³⁺ 荧光粉的制备及光谱研究*钟红梅[†] 刘茜 周遥 庄建东 周虎

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

(2012年11月7日收到; 2012年12月24日收到修改稿)

采用高温固相法合成了不同浓度 Ce³⁺ 掺杂的 AlON 荧光粉. 通过 X 射线和扫描电镜分析了荧光粉的物相和显微结构, 且利用荧光光谱仪测试了 AlON: Ce³⁺ 荧光粉的发光光谱. 结果表明, 荧光粉在 305 nm 紫外激发下发射 390 nm 为中心的蓝光. 温度依赖荧光光谱测试发现, AlON: Ce³⁺ 荧光粉在 150 °C 下发射强度能保持室温发射强度的 86%. 因此, 该荧光粉是大功率白光发光二极管用最佳荧光粉的候选材料之一.

关键词: 光致发光, 浓度猝灭, 热稳定性

PACS: 78.55.-m, 33.50.Dq, 33.20.Kf

DOI: 10.7498/aps.62.087804

且考察了荧光粉的温度特性.

1 引言

氮化物和氮氧化物具有很多优良的性质, 例如很高的化学稳定性、热稳定性、宽的激发和发射波长. 在稀土离子作为激活剂的情况下具有高的荧光效率. 因此, 近年来氮化物/氮氧化物荧光粉被视为大功率白光发光二极管 (LED) 的优选材料^[1-5]. AlON 作为 Al₂O₃ 和 AlN 的固溶体具有良好的透明和热机械性能而用作窗口材料^[6]. 同时, AlON 作为大功率白光 LED 用荧光粉候选材料也引起了关注. Xie 等^[7] 报道了采用固相合成法制备 Mn-Mg 共掺杂的 AlON 绿光荧光粉并研究了其晶体结构和光学性质. Yin 等^[8] 研究了利用固相法合成 Eu-Mg 共掺杂的 AlON 荧光粉, 但是未得到纯相. 之后, 他们又发展了碳热还原法制备 Eu-Mg 共掺杂的 AlON 荧光粉, 发现 Eu 的掺杂量低于 0.2% 时能获得纯相^[9]. Zhang 等^[10] 采用 AlON 和 Eu₂O₃ 为原料, 利用高温固相反应法合成 Eu 掺杂的 AlON 荧光粉, 提出 Eu 在 AlON 中拥有两种不同的位置. 然而, 关于 Ce³⁺ 掺杂的 AlON 荧光粉还未见报道. 本文采用高温固相法合成了 Ce³⁺ 掺杂的 AlON 荧光粉. 利用 X 射线衍射、扫描电镜和荧光光谱等手段, 探讨了 Ce³⁺ 掺杂浓度对物相和光谱的影响, 并

2 实验

2.1 样品合成

用传统的高温固相法合成了 Ce³⁺ 掺杂的 AlON 荧光粉样品. 所用化学试剂氧化铝 (> 99.99%)、氮化铝 (> 98%)、氧化铈 (> 99.99%). 初始材料中加入 10 mol% 的 MgO 作为助熔剂. 按照化学计量比称取一定量的 Al₂O₃, AlN, MgO 和 CeO₂ 置于球磨罐中, 以无水乙醇作为研磨介质, 使用 Si₃N₄ 球进行球磨 24 h. 将球磨后的浆料在 80 °C 烘干, 然后将干燥的粉体过筛放入氮化硼坩埚, 在流动氮气气氛下置于真空热压炉中, 在 1800 °C 下煅烧 2 h, 获得 Ce³⁺ 掺杂的荧光粉. 实验中含量比是指 Mg 或稀土离子与 Al 的摩尔比.

2.2 性能测试

X-ray 衍射实验用 Rigaku D/max 2550V 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行, 能量 40 kV/100 mA, 扫描速度为 4°/min. 粉体的颗粒尺寸、形貌、分散性等分析在日本 JEOL 公司的 JSM-6700F 型场发射扫描电镜上进行. 发光性能通过光谱仪 (Hitachi

* 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室主任青年基金 (批准号: SKL200905) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: zhmsuier@126.com

fluorescence spectrophotometer, F-4600) 来表征. 使用天美公司自制的加热附件加热样品, 测试温度为 30 °C—300 °C.

3 结果分析

3.1 物相及形貌分析

为了分析 Ce^{3+} 对 AION 晶格结构的影响, 测定了不同 Ce^{3+} 掺杂浓度的 AION 样品的 XRD 图谱. 如图 1 所示, 自上而下分别对应于标准图谱, 0.1 mol%, 0.08 mol%, 0.05 mol% 和 0.03 mol% Ce^{3+} 掺杂的 AION 样品的 XRD 数据. 通过与标准卡片对比, Ce^{3+} 掺杂浓度低于 0.1 mol% 的 AION 样品的衍射峰数据与 JCPDS (No 48-0686) 卡片一致, 表明合成样品为纯相 AION, 属于立方尖晶石结构. Ce^{3+} 少量掺杂没有改变基质材料的 AION 相. Ce^{3+} 掺杂浓度等于 0.1 mol% 时出现 AlN 杂相, 说明在该条件下 Ce^{3+} 在 AION 中的饱和度小于 0.1 mol%.

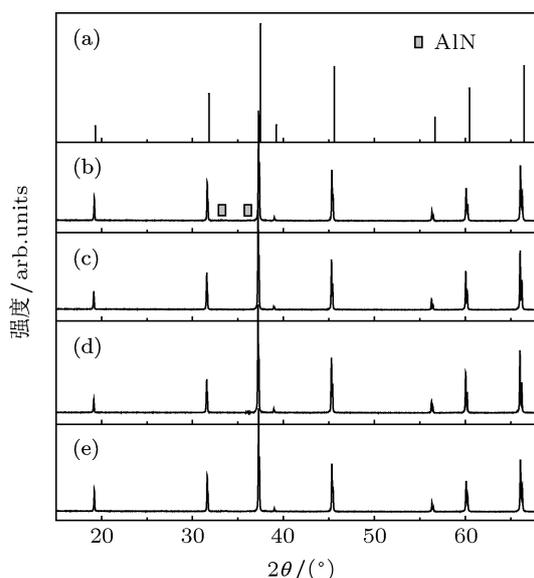


图 1 不同浓度 Ce^{3+} 掺杂的 AION 样品的 XRD 衍射图 (a) AION 标准谱图; (b) 0.1 mol%; (c) 0.08 mol%; (d) 0.05 mol%; (e) 0.03 mol%

图 2 给出了 0.05 mol% Ce^{3+} 掺杂 AION 的扫描电子显微镜图, 可以看出粉末呈球形颗粒, 颗粒尺寸大约为 3 μm . 由于高温烧结, 粉末有团聚现象.

3.2 激发和发射光谱分析

对不同 Ce^{3+} 掺杂浓度的 AION 样品的激发和发射光谱进行测试, 如图 3 所示. 从图 3 中可以看出激发光谱包含 250 和 305 nm 两个吸收峰.

250 nm 的吸收峰比较弱, 可能来自 AION 本征的吸收, 因为 AION 的带隙在 5.0 eV 附近, 与文献报道基本一致 [11,12]. 305 nm 的吸收峰很强, 归于 Ce^{3+} 的 4f—5d 之间的电子跃迁吸收. 因此, 采用 305 nm 作为激发波长, 测试 Ce^{3+} 掺杂的 AION 样品的发射光谱. 发射光谱显示, 发射中心波长为 390 nm 的蓝光. 随着 Ce^{3+} 掺杂浓度增加到 0.05 mol%, 发射强度达到最大, 进一步提高 Ce^{3+} 掺杂浓度到 0.08%, 发射强度降低. 这是由于随着 Ce^{3+} 浓度增加, 发光中心浓度升高, 相邻 Ce^{3+} 之间的距离变短, 电多级交互作用增强促使能量转移现象增强, 导致发光减弱, 发生浓度猝灭效应 [13]. 说明 Ce^{3+} 最佳掺杂浓度为 0.05 mol%. 随着 Ce^{3+} 浓度增加, 发射峰位向长波方向稍有移动. 由于 Ce 的半径要大于 Al 的半径, Ce 掺杂后, 晶体场增强. 因此, 随着 Ce^{3+} 浓度增加, 使得 5d 轨道存在较大劈裂. 激发态

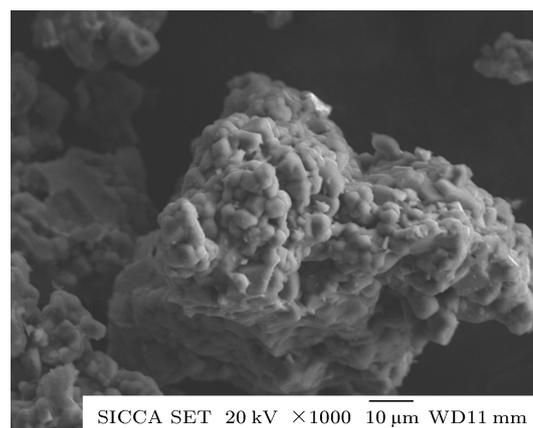


图 2 Ce^{3+} 掺杂的 AION 的扫描电子显微镜图

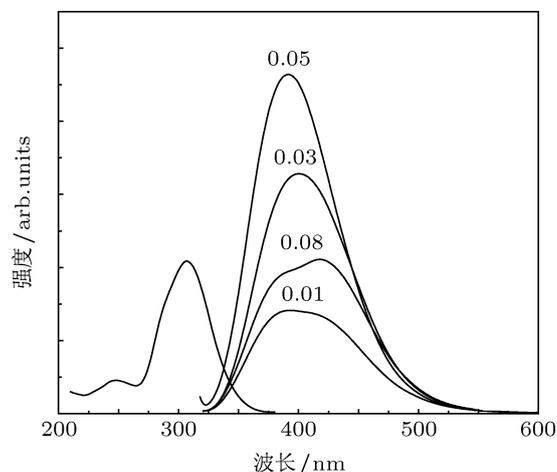


图 3 Ce^{3+} 掺杂 AION 荧光粉激发和发射光谱

的 5d 轨道与 4f 基态之间的能量差减小, 因此荧光粉的发射波长增大, 引起红移. 但是, 0.05 mol% 样品的发射峰相对 0.03 mol% 样品发生了轻微的蓝移, 出现该现象的原因还需进一步研究. 0.08 mol% 和 0.01 mol% 样品的发射光谱较宽, 而且在短波和长波方向各有一个肩峰. 这可能是由于晶体场效应, Ce^{3+} 的 5d 轨道被劈裂, 发光由 5d 电子向基态的 $F_{5/2}$ 和 $F_{7/2}$ 两个能级跃迁的概率不同, 导致了这两个带谱相互叠加后形成两个肩峰. 而 0.03 mol% 和 0.05 mol% 的样品中发光由 5d 电子向两个基态跃迁的概率相同, 形成一个对称的发射峰.

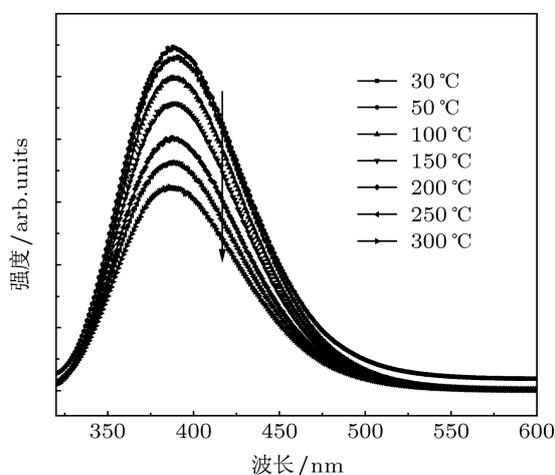


图 4 0.05 mol% Ce^{3+} 掺杂 AION 荧光粉温度依赖发射光谱

在实际应用中, 荧光粉的高温稳定性是非常重要的. 为了评价 Ce^{3+} 掺杂 AION 荧光粉的温度特性, 选择 305 nm 作为激发波长, 测试了 30 °C—300 °C 的 0.05 mol% Ce^{3+} 掺杂样品的发射光谱, 如图 4 所示. 从图 4 中可以看出, 随测试温度升高, 发射峰位置基本没有发生变化, 说明该荧光粉在高

温下具有良好的显色性. 图 5 给出了不同温度下的发射强度与室温发射强度的比值. 从图 5 可以看出 Ce^{3+} 掺杂 AION 荧光粉在 150 °C 时仍能保持 86% 的发射强度. 因此, Ce^{3+} 掺杂 AION 荧光粉适合用作大功率白光 LED 的荧光粉.

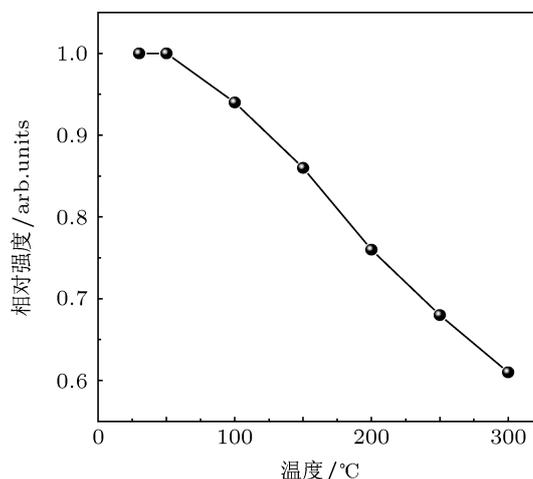


图 5 0.05 mol% Ce^{3+} 掺杂 AION 荧光粉的发射强度比值随温度变化曲线

4 结论

用高温固相法制备了 Ce^{3+} 掺杂 AION 荧光粉. XRD 测试发现 Ce^{3+} 掺杂浓度小于 0.1 mol% 时可以获得纯相的 AION 荧光粉. 在 305 nm 波长激发下, 发射 390 nm 的蓝光. 随着 Ce^{3+} 掺杂浓度升高到 0.05 mol%, 发射强度增加到最大, 继续增加 Ce^{3+} 的掺杂浓度, 发射强度开始下降, 发生浓度猝灭效应. 因此, Ce^{3+} 的最佳掺杂浓度为 0.05 mol%. Ce^{3+} 的温度依赖荧光光谱测试显示, 在 150 °C 下, 发射强度能保持室温发射强度的 86%, 且峰位基本不变, 说明 Ce^{3+} 掺杂 AION 荧光粉具有优异的高温发光特性, 适合于大功率白光 LED 用荧光粉.

- [1] Yamamoto H 2010 *Proc. SPIE* **7598** 759808
- [2] He X H, Lian N, Sun J H, Guan M Y 2009 *J. Mater. Sci.* **44** 4763
- [3] Xie R J, Hirotsaki N, Mitomo M, Uheda K, Suehiro T, Xu X, Yamamoto Y, Sekiguchi T 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 9490
- [4] Xie R J, Hirotsaki N, Mitomo M, Suehiro T, Xu X, Tanaka H 2005 *J. Am. Ceram. Soc.* **88** 2883
- [5] Kikkawa S, Nagasaka K, Takeda T, Bailey M, Sakurai T, Miyamoto Y 2007 *J. Solid State Chem.* **180** 1984
- [6] Taguchi T 2008 *IEEJ Trans.* **3** 21
- [7] Xie R J, Hirotsaki N, Liu X J, Takeda T, Li H L 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 201905
- [8] Yin L J, Xu L Y, Hao Y, Xie Y F, Wang L X, Yang X F 2009 *Matter*

Lett. **6** 1511

- [9] Yin L J, Yu W, Xu X, Hao L Y 2012 *J. Lumin.* **132** 671
- [10] Zhang F, Chen S, Chen J F, Zhang H L, Li J, Liu J, Wang S W 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 083532
- [11] Hartnett T M, Maguire E A, Gentilman R L, Corbin N D, Mc-Cauley J W 1982 *Cera. Eng. Sci. Proc.* **3** 67
- [12] Pan L, Lu T C, Su R, Wang Y Z, Qi J Q, Fu J, Zhang Y, He D W 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2027 (in Chinese) [潘磊, 卢铁城, 苏锐, 王跃忠, 齐建起, 付佳, 张磊, 贺端维 2010 物理学报 **59** 2027]
- [13] Li P L, Xu Z, Zhao S L, Wang Y S, Zhang F J 2012 *Chin. Phys. B* **21** 047803

Synthesis and photoluminescence of AlON: Ce³⁺ phosphors*

Zhong Hong-Mei[†] Liu Qian Zhou Yao Zhuang Jian-Dong Zhou Hu

(State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(Received 7 November 2012; revised manuscript received 24 December 2012)

Abstract

In this paper, AlON phosphors doped with Ce³⁺ are prepared by solid-state reaction method. Phases, microstructures and optical properties of the synthesized phosphors are characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy and photoluminescence. The results indicate that AlON³⁺: Ce phosphors emit the blue light centered at 390 nm under the excitation of 305 nm. The emission intensity of AlON: Ce³⁺ at 150 °C is about 86% of that measured at room temperature. It demonstrates that the AlON: Ce³⁺ has a great potential in applications of high-density white light-emitting diodes.

Keywords: photoluminescence, concentration quenching, thermal stability

PACS: 78.55.-m, 33.50.Dq, 33.20.Kf

DOI: 10.7498/aps.62.087804

* Project supported by the Science Foundation for Youth Scholar of State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures, China (Grant No. SKL200905).

[†] Corresponding author. E-mail: zhmsuier@126.com