

# 蓝光激发的 $Y_{2.93}Al_5O_{12} : 0.07Ce^{3+}$ 黄色荧光粉的制备及光致发光

李兆, 吴坤尧, 王亚楠, 曹静, 王永锋, 鲁媛媛

西安航空学院材料工程学院, 陕西 西安 710077

**摘要** 以  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 、尿素为原料, 采用水热-热解法制备了球形  $\alpha-Al_2O_3$  粉体。以自制  $\alpha-Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$  及  $CeO_2$  为原料, 固相法制备了白光 LED 用  $Y_{2.93}Al_5O_{12} : 0.07Ce^{3+}$  黄色荧光粉, 通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、X 射线能谱 (EDS) 及荧光光谱 (PL) 等对产物的物相、形貌及光致发光性能进行了表征。结果表明: 水热-热解法制备出了物相纯净、分散性良好的球形  $\alpha-Al_2O_3$  粉体, 以该  $\alpha-Al_2O_3$  为原料, 合成出可被 460 nm 蓝光有效激发, 发射光谱为峰值在 550 nm 宽带的  $Y_{2.93}Al_5O_{12} : 0.07Ce^{3+}$  荧光粉, 色坐标为 (0.453, 0.531 9), 采用 GSAS 软件对  $Y_{2.93}Al_5O_{12} : 0.07Ce^{3+}$  荧光粉的 XRD 图进行了 Rietveld 结构精修, 精修图与 XRD 测试图完全吻合, Y, Al, Ce, O 四元素均匀地分布在黄色荧光粉产物中,  $Y_{2.93}Al_5O_{12} : 0.07Ce^{3+}$  黄色荧光粉的激发光谱由两个部分组成, 在 340 和 460 nm 处有两个非常明显的吸收峰,  $Ce^{3+}$  的  $4f$  能级由于自旋-耦合而劈裂为两个光谱支项  $^2F_{7/2}$  和  $^2F_{5/2}$ , 其中  $^2F_{5/2}$  为基谱项。340 nm 的激发峰对应于  $^2F_{5/2} \rightarrow ^5D_{5/2}$  的跃迁, 460 nm 的激发峰属于  $^2F_{7/2} \rightarrow ^5D_{3/2}$  的跃迁, 并且 460 nm 处的激发强度强于 340 nm 处激发强度。以 460 nm 为监测波长得到的发射光谱, 最强发射峰位于 550 nm,  $Y_{2.93}Al_5O_{12} : 0.07Ce^{3+}$  荧光粉是一种适用于白光 LED 的高性能黄色荧光粉。

**关键词**  $Y_{2.93}Al_5O_{12} : 0.07Ce^{3+}$ ; 白光 LED; 荧光粉; 光致发光

**中图分类号:** O469 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)02-0381-05

## 引言

白光发光二极管 (light-emitting diodes, LEDs) 作为当今一种高效的半导体光源, 具有节能、环保、可靠性高及寿命长等优点被称为第四代照明光源<sup>[1-3]</sup>。目前, 商用白光 LED 的实现方式主要是采用蓝光 LED 芯片+黄色荧光粉这种方式实现的, 因此光致发光是实现白光 LED 的主要方法<sup>[4-6]</sup>。在这种技术中, 荧光粉的性能成为影响白光 LED 质量的关键因素之一, 黄色荧光粉主要采用的是 YAG :  $Ce^{3+}$  体系, YAG :  $Ce^{3+}$  荧光粉与蓝光芯片匹配性好, 发光效率高而成为众多科研工作者研究的热点。邵秀晨等<sup>[7]</sup>通过采用真空固相烧结法制备了不同 Gd 掺杂浓度的  $(Gd, Y)_3Al_5O_{12} : Ce$  样品, 并通过 X 射线衍射, 扫描电子显微镜及荧光光谱等表征手段研究了 Gd 掺杂对 Ce : YAG 荧光陶瓷的晶体结构及其用于白光 LED 时对发光性能的影响。郑飞等<sup>[8]</sup>采用结晶法和低温共烧结法制备了  $Eu^{3+}$  掺杂的  $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$  荧光玻璃, 对制备出的样品进行能量色散 X 射线谱和光致发光光谱测试, 结果表明稀土离子  $Eu^{3+}$  与 YAG :  $Ce^{3+}$  荧光粉已掺入

荧光玻璃。YAG 荧光粉的性能优劣与其所用的原材料  $Al_2O_3$  有很大关系, 本文以自制的球形结构  $\alpha-Al_2O_3$  及分析纯  $Y_2O_3$  及  $CeO_2$  为原料, 还原气氛下高温固相法合成  $Y_{2.93}Al_5O_{12} : 0.07Ce^{3+}$  黄色荧光粉, 研究了该粉体的物相结构、表现形貌及发光性能。

## 1 实验部分

### 1.1 $\alpha-Al_2O_3$ 及 $Y_{2.93}Al_5O_{12} : 0.07Ce^{3+}$ 荧光粉的制备

配置  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  溶液, 按照  $Al_2(SO_4)_3$  与  $CON_2H_4$  摩尔比为 1 : 10 的条件加入一定量的尿素, 室温下磁力搅拌 20 min, 待溶液成透明澄清时转入带有聚四氟乙烯内衬的 50 mL 的反应釜中。120 °C 恒温反应 24 h, 冷却至室温后产物经抽滤、洗涤得到前驱体碳酸铝铵, 前驱体 1 200 °C 煅烧 2 h 得到球形结构的  $\alpha-Al_2O_3$ 。根据化学计量比称取  $Y_2O_3$  (分析纯)、 $CeO_2$  (分析纯) 及自制球形  $\alpha-Al_2O_3$  混合均匀, 玛瑙研钵中研磨 1 h 后转入刚玉坩埚, 马弗炉内还原气氛 (95%  $N_2$  + 5%  $H_2$ ) 1 500 °C 煅烧 4 h, 得到产物  $Y_{2.93}Al_5O_{12} : 0.07Ce^{3+}$  黄色荧光粉。

收稿日期: 2021-01-18, 修订日期: 2021-04-26

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51474170), 西安市科技计划项目 (GXYD9. 2) 资助

作者简介: 李兆, 1986 年生, 西安航空学院材料工程学院教授 e-mail: pylizhao@163.com

## 1.2 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 Y<sub>2.93</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> : 0.07Ce<sup>3+</sup> 荧光粉的表征

Y<sub>2.93</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> : 0.07Ce<sup>3+</sup> 黄色荧光粉的晶型结构采用日本理学公司的 Rigaku Ultima IV 的 X 射线衍射仪测定。表现形貌及能谱采用德国布鲁克的 Zeiss Sigma 300 场发射扫描电镜测定。利用日立 F7000 荧光光谱仪测试 YAG : Ce<sup>3+</sup> 荧光粉的激发、发射光谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 球形 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的表征

图 1 为以 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18H<sub>2</sub>O 和尿素为原料, 120 °C 水热反应 24 h 合成前驱体 NH<sub>4</sub>[Al(OOH)HCO<sub>3</sub>] 经 1 200 °C 煅烧 2 h 得到产物球形  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> XRD 谱图及微观形貌照片, 与 JCPDS 标准卡片 (No. 43-1484) 完全吻合, 所有衍射峰均属于  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 表明制备出的粉体为纯净的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相, 且结晶良好。同时 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 与 Al<sup>3+</sup> 之间存在较强的静电引力, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的存在阻止了 Al<sup>3+</sup> 与 OH<sup>-</sup> 过快成核, 因此整个结晶过程比较稳定, 各个界面都能充分生长, 从而晶体形成实心球形。

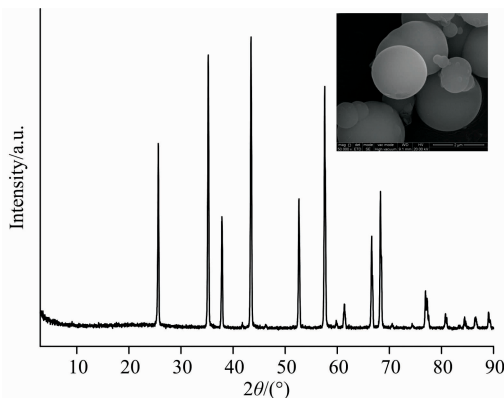


图 1  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 XRD 图谱和 SEM 照片

Fig. 1 XRD patterns and SEM image of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 2.2 Y<sub>2.93</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> : 0.07Ce<sup>3+</sup> 荧光粉的物相结构分析

为了确定 Y<sub>2.93</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> : 0.07Ce<sup>3+</sup> 荧光粉的晶体结构, 采用 GSAS 软件对 Y<sub>2.93</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> : 0.07Ce<sup>3+</sup> 荧光粉的 XRD 图进行了 Rietveld 结构精修, 精修结果如图 2 所示, 由图 2 可知, 样品 Y<sub>2.93</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> : 0.07Ce<sup>3+</sup> 荧光粉的精修图与 XRD 测试图

完全吻合, Rietveld 结构精修的参数分别为: 全谱因子  $R_p = 6.31\%$ , 加权的全谱因子  $R_{wp} = 9.22\%$ , 拟合度因为  $\chi^2 = 2.486$ , 这些结果都满足精修结果要求, 由此可知精修结果可信。

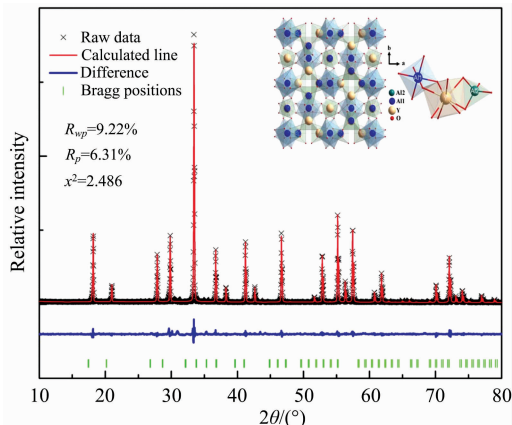


图 2 Y<sub>2.93</sub>AG : 0.07Ce<sup>3+</sup> 荧光粉的 XRD 图谱及晶体结构图

Fig. 2 XRD patterns and Crystal structure of Y<sub>2.93</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> : 0.07Ce<sup>3+</sup> phosphors

### 2.3 YAG : Ce<sup>3+</sup> 荧光粉的微观形貌分析

图 3 展示了 Y<sub>2.93</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> : 0.07Ce<sup>3+</sup> 荧光粉的微观形貌。由图 3(a) 可以直观看到 Y<sub>2.93</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> : 0.07Ce<sup>3+</sup> 荧光粉在高温煅烧下形成了粒度在 2~3  $\mu$ m 之间的块状结构, Y<sub>2.93</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> : 0.07Ce<sup>3+</sup> 荧光粉的组成分析 [图 3(b)] 发现, 产物表面由 Y, Al, Ce 和 O 四种元素组成, 由此可知, Ce<sup>3+</sup> 成功进入钇铝石榴石结构中取代 Y。图 3(c), (d), (e) 中 Y<sub>2.93</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> : 0.07Ce<sup>3+</sup> 的元素分布分析, 发现 Y, Al, Ce 和 O 四元素均匀地分布在黄色荧光粉产物中。

### 2.4 YAG : Ce<sup>3+</sup> 荧光粉发光性能的分析

图 4 是使用自制球形  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为原料采用高温固相法制备得到的 Y<sub>2.93</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> : 0.07Ce<sup>3+</sup> 黄色荧光粉激发光谱、发射光谱及色坐标, 由图 4 可知, Y<sub>2.93</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> : 0.07Ce<sup>3+</sup> 黄色荧光粉的激发光谱由 2 个部分组成, 在 340 和 460 nm 处有两个非常明显的吸收峰, Ce<sup>3+</sup> 的 4f 能级由于自旋-耦合而劈裂为两个光谱项  $^2F_{7/2}$  和  $^2F_{5/2}$ , 其中  $^2F_{5/2}$  为基谱项。340 nm 的激发峰对应于  $^2F_{5/2} \rightarrow ^5D_{5/2}$  的跃迁, 460 nm 的激发峰属于

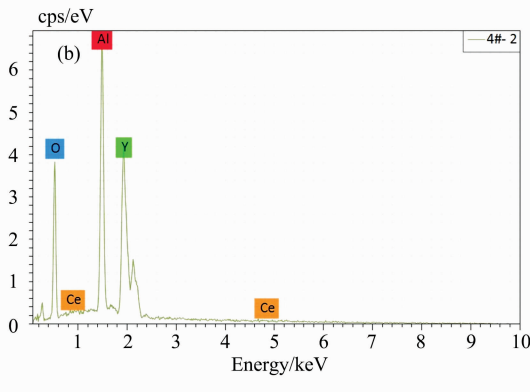
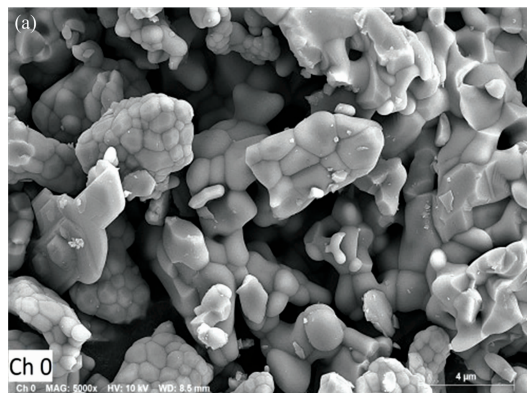


图 3 (a) Y<sub>2.93</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> : 0.07Ce<sup>3+</sup> 荧光粉的 SEM 照片 (b) Y<sub>2.93</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> : 0.07Ce<sup>3+</sup> 荧光粉的元素分析图

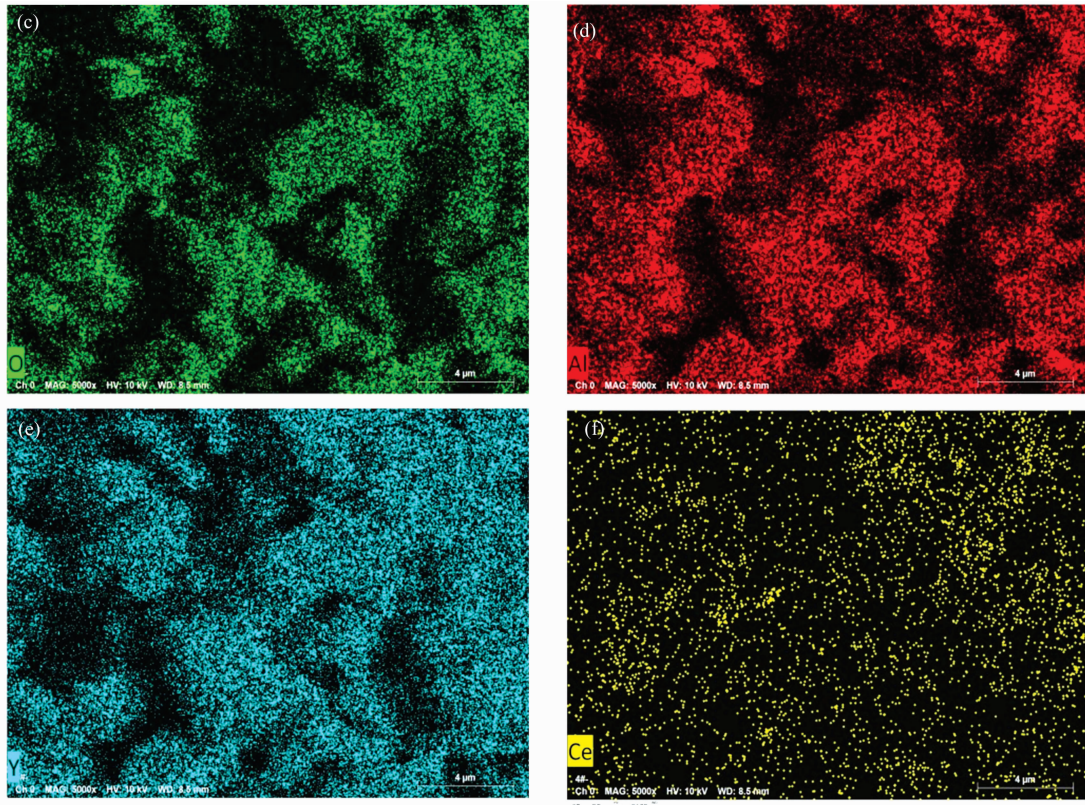


图 3  $Y_{2.93}AG : 0.07Ce^{3+}$  荧光粉的 (a)FESEM, (b)EDX 谱, (c—f)Mapping 图

Fig. 3 Images of  $Y_{2.93}Al_5O_{12} : 0.07Ce^{3+}$  phosphors (a)FESEM, (b)EDX, (c—f)Mapping

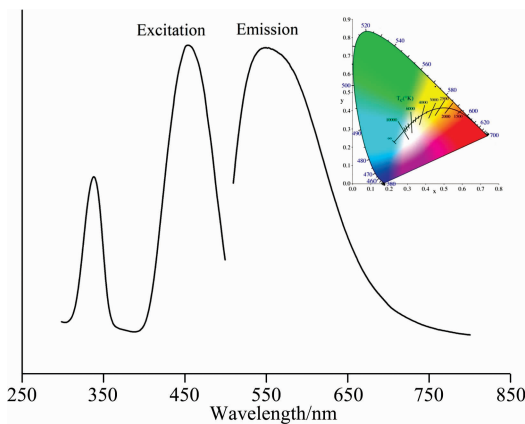


图 4  $YAG : Ce^{3+}$  荧光粉的激发光谱和发射光谱

Fig. 4 Excitation and Emission spectrum of  $Y_{2.93}Al_5O_{12} : 0.07Ce^{3+}$  phosphor

$^2F_{7/2} \rightarrow ^5D_{3/2}$  的跃迁, 并且 460 nm 处的激发强度强于 340 nm 处激发强度。以 460 nm 为监测波长得到的发射光谱, 最强发射峰位于 550 nm, 由于最强激发峰与最强发射峰均与最低 5d 态能级有关, 而激发态 5d 电子的径向波函数可以很好的扩展到  $5s^25p^6$  闭壳层之外, 因此其能级受外场的影响较大, 使 5d 态不再是分立的能级, 而成为能带, 因而从这个能

带到 4f 能级的跃迁也就成为带谱, 即在图 4 中呈现为宽峰发射<sup>[10-11]</sup>。同时经过色坐标软件计算和分析可以得到  $Y_{2.93}Al_5O_{12} : 0.07Ce^{3+}$  黄色荧光粉的色坐标值为 (0.453 0, 0.531 9), 位于黄光区域。由此可知, 该目标产物荧光粉能够有效的吸收蓝色光, 能够与 GaN 蓝光 LED 芯片发射的蓝光相匹配发射黄光。

### 2.5 机理分析

图 5(a)是白光 LED 的光源结构示意图, 由图 5(a)可知,  $Y_{2.93}Al_5O_{12} : 0.07Ce^{3+}$  黄色荧光粉受到蓝色芯片蓝光激发后, 蓝光 LED 芯片发射出的一部分蓝光被  $Y_{2.93}Al_5O_{12} : 0.07Ce^{3+}$  黄色荧光粉吸收, 荧光粉被激发而发射出黄光, 剩余的一部分蓝光与黄光混合得到白光。图 5(b)是  $Ce^{3+}$  能级示意图, 根据原子轨道能级分布图可知, Ce 原子失去外层 6s 和 5d 能级上的电子而变成  $Ce^{3+}$  的, 由于电子受到自旋作用, 而且二者自旋方向也有所不同, 4f 态可被划分为  $^2F_{5/2}$  能级和  $^2F_{7/2}$  能级, 两个能级之间能量相差较大, 在整个过程当中, 当 4f 能级的电子受到激发后且激发至能量较低的 5d 能级, 处于 5d 态时寿命较短(5d 态寿命仅几纳秒), 所以此次跃迁过程停留时间较短, 电子会从 5d 态跃迁至基态中, 该离子返回至基态这个过程属于电偶极允许跃迁, 因此存在发光过程<sup>[7,9,12-13]</sup>。



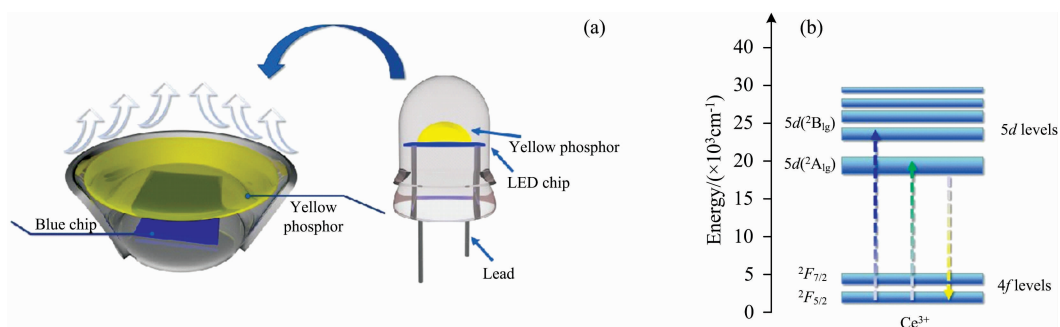


图 5 YAG : Ce<sup>3+</sup> 荧光粉的发光机理图

Fig. 5 Luminescence mechanism of  $Y_{2.93}Al_5O_{12} : 0.07Ce^{3+}$  phosphor

### 3 结 论

采用水热-热解法制备出球形  $\alpha-Al_2O_3$  粉体, 以该粉体为原料, 通过高温固相法合成了物相纯净、粒度为  $2\sim 3\ \mu m$  的

$Y_{2.93}Al_5O_{12} : 0.07Ce^{3+}$  荧光粉, 研究结果显示该荧光粉适于蓝光 LED 芯片激发, 能够成功发射黄色光, 发射峰位于 550 nm, 产物色坐标为 (0.453 0, 0.531 9), 位于黄光区域。由此可知该目标产物荧光粉能够有效的吸收蓝色光, 能够与 GaN 蓝光 LED 芯片发射的蓝光相匹配发射黄光。

### References

- [ 1 ] Yu B, Li Y, Zhang R, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 852: 157020.
- [ 2 ] Devi S, Khatkar S P. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2020, 31(23): 20785.
- [ 3 ] Vien L T T, Tu N, Viet D X, et al. Journal of Luminescence, 2020, 227: 117522.
- [ 4 ] LI Zhao, CAO Jing, WANG Yong-feng(李 兆, 曹 静, 王永锋). Journal of the Chinese Society of Rare Earths(中国稀土学报), 2020, 38(2): 139.
- [ 5 ] Li Zhao, Zhao Xicheng, Jiang Yuanru. Journal of Rare Earths, 2015, 33(1): 33.
- [ 6 ] LI Zhao, CAO Jing, WANG Yong-feng(李 兆, 曹 静, 王永锋). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2019, 39(9): 2879.
- [ 7 ] SHAO Xiu-chen, ZHOU Sheng-ming, TANG Yan-ru, et al(邵秀晨, 周圣明, 唐燕如, 等). Journal of Inorganic Materials(无机材料学报), 2018, 33(10): 1119.
- [ 8 ] ZHENG Fei, MAO Yun-wei, YANG Bo-bo, et al(郑 飞, 茅云蔚, 杨波波, 等). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2019, 40(7): 842.
- [ 9 ] Li Z, Wang Y, Cao J. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci. Ed., 2018, 33(5): 1028.
- [ 10 ] HU Pan, DING Hui, LIU Yong-fu, et al(胡 盼, 丁 慧, 刘永福, 等). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2020, 41(12): 1504.
- [ 11 ] Karipbayev Z T, Lisitsyn V M, Mussakhanov D A, et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 2020, 479: 222.
- [ 12 ] TANG Liang, YE Hui-qi, XIAO Dong(唐 靓, 叶慧琪, 肖 东). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2018, 39(8): 1051.
- [ 13 ] XIE Xiao-tong, ZHU Hai-tao, LIU He, et al(谢小彤, 朱海涛, 刘 贺, 等). Laser & Optoelectronics Progress(激光与光电子学进展), 2018, 55(11): 111602.

# Synthesis and Luminescence Properties of Yellow-Emitting Phosphor $Y_{2.93}Al_5O_{12} : 0.07Ce^{3+}$ Under Blue Light Excitation

LI Zhao, WU Kun-yao, WANG Ya-nan, CAO Jing, WANG Yong-feng, LU Yuan-yuan  
School of Materials Engineering, Xi'an Aeronautical University, Xi'an 710077, China

**Abstract** Using  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  and urea as raw materials, the spherical  $\alpha-Al_2O_3$  powder was prepared by hydrothermal-pyrolysis method. Using self-made  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  and  $CeO_2$  as raw materials,  $Y_{2.93}Al_5O_{12} : 0.07Ce^{3+}$  yellow phosphors for white light LEDs were prepared by solid-phase method. Through X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), X-ray energy spectroscopy (EDS) and fluorescence spectroscopy (PL) etc. to characterize the phase, morphology and photoluminescence properties of the product. The results showed that the hydrothermal-pyrolysis method prepared spherical  $\alpha-Al_2O_3$  powder with pure phase and good dispersibility. Using the  $\alpha-Al_2O_3$  as raw material, the synthesized  $\alpha-Al_2O_3$  could be effectively excited by 460 nm blue light, and the emission spectrum peaked at 550 nm. Broadband  $Y_{2.93}Al_5O_{12} : 0.07Ce^{3+}$  phosphor with color coordinates (0.453, 0.531 9), The XRD pattern of  $Y_{2.93}Al_5O_{12} : 0.07Ce^{3+}$  phosphor was refined with GSAS software. The refined pattern is completely consistent with the XRD test pattern. The four elements of Y, Al, Ce and O are evenly distributed in the yellow phosphor product. The excitation spectrum of  $Y_{2.93}Al_5O_{12} : 0.07Ce^{3+}$  yellow phosphor consists of two parts. There are two pronounced absorption peaks at 340 and 460 nm. The  $4f$  energy level of  $Ce^{3+}$  is split into two spectra due to spin-coupling. Branch terms  ${}^2F_{7/2}$  and  ${}^2F_{5/2}$ ,  ${}^2F_{5/2}$  is the base spectrum term. The excitation peak at 340 nm corresponds to the transition from  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^5D_{5/2}$ , the excitation peak at 460 nm belongs to the transition from  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^5D_{3/2}$ , and the excitation intensity at 460 nm is stronger than the excitation intensity at 340 nm. The emission spectrum obtained with 460 nm as the monitoring wavelength, the strongest emission peak is at 550 nm,  $Y_{2.93}Al_5O_{12} : 0.07Ce^{3+}$  phosphor is a high-performance yellow phosphor suitable for white LEDs.

**Keywords**  $Y_{2.93}Al_5O_{12} : 0.07Ce^{3+}$ ; WLED; Phosphor; Luminescence properties

(Received Jan. 18, 2021; accepted Apr. 26, 2021)