

Gd₂Zr₂O₇:Eu³⁺ 红色荧光粉的制备及发光性能的研究

周伟杰,高林辉,王广发

(浙江理工大学,材料与纺织学院,杭州 310018)

摘要: 采用水热法制备了(Gd_{1-x}Eu_x)₂Zr₂O₇ 红色荧光粉。通过 X 射线衍射、扫描电镜、荧光光谱等手段研究了稀土锆酸盐(Gd_{1-x}Eu_x)₂Zr₂O₇ 的微观形貌及光至发光性能。X 射线衍射结果证实,所得产物为有序的烧绿石结构,荧光光谱分析表明,(Gd_{1-x}Eu_x)₂Zr₂O₇ 荧光粉的最强发射峰在 613 nm 处,归属于 Eu³⁺ 的⁵D₀→⁷F₂ 电子跃迁产生的红光发射,当 Eu³⁺ 的最大掺杂浓度为 4% 时,荧光粉的发光强度呈现最大值。随着掺杂浓度的继续升高,发光强度逐渐降低,归因于出现了浓度猝灭。

关键词: (Gd_{1-x}Eu_x)₂Zr₂O₇; 水热法; 红色荧光粉; 发光性能

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2017) 02-0197-05

0 引言

稀土掺杂的无机发光材料在照明、显示、光通讯及医学影像等诸多领域有着广泛的应用^[1-2],自 20 世纪 60 年代掌握稀土提纯与分离技术以来,稀土发光材料一直是发光领域及科研工作者的重点研究课题,开启了发光领域跨越式发展的新革命。众所周知,自然界中的任何色光都可由红、绿、蓝三基色按照不同配比调控得到,而稀土三基色荧光粉的主要缺点是价格昂贵,其中红粉的原料成本超过蓝粉、绿粉的总和,所以现阶段研发新型发光性能优良、成本低廉的红色荧光粉在红光显示和三基色等领域都起着至关重要的作用^[3]。

近年来,稀土锆酸盐 Ln₂Zr₂O₇:Re (Ln=La-Lu;Y) 由于具有高熔点、低热导率、高热膨胀系数、高化学稳定性、低传导温度、优良的离子导电性能等特点被广泛应用于热障涂层材料、固态燃料电池及发光材料基质等领域^[4-5]。稀土锆酸盐 Ln₂Zr₂O₇:Re (Ln=La-Lu;Y) 存在两种不同的晶体结构,当 $r(\text{Ln}^{3+})/r(\text{Zr}^{4+}) < 1.46$ 时,为无序的缺陷萤石结构(Fm-3m 空间群),当 $r(\text{Ln}^{3+})/r(\text{Zr}^{4+}) > 1.46$ 时为

有序的烧绿石结构(Fd-3m 空间群)^[6-7]。对于 Gd₂Zr₂O₇ 基质而言,其 $r(\text{Gd}^{3+})/r(\text{Zr}^{4+}) = 1.46$,晶体结构处在缺陷萤石和烧绿石边界处,具体的晶体结构要根据制备方法并结合对应的晶体结构测试来确定。在已有的文献报道中,Y₂Zr₂O₇:Eu³⁺ 和 La₂Zr₂O₇:Eu³⁺ 红色荧光粉已被成功合成,并获得了较好的发光性能^[8-9],但在产物形貌控制和制备手段等实际应用方面还存在局限。发光的实质是能量的转换,稀土 Eu³⁺ 之所以具有良好的发光性能,主要源自其独特的电子层结构,它发光谱带窄,如果它在晶体格位中占据反演中心位置,产生⁵D₀→⁷F₁ 的跃迁辐射(橙光),如果它不处于反演中心,则产生⁵D₀→⁷F₂ 和⁵D₀→⁷F₄ 的跃迁辐射,前者发射红光,后者红外光^[10]。以 Eu³⁺ 为激活剂的荧光粉几乎覆盖了整个红光发射领域,搭配新型基质材料获得预期的发光性能仍是当今红粉研发的重点。

综上所述,本文采用水热法制备 Gd₂Zr₂O₇:Eu³⁺ 荧光粉,寻求最优的掺杂比例。稀土发光材料的制备方法较多,常见的有溶胶-凝胶法、高温固相法、沉淀法、燃烧法及水热法等^[11]。其中水热法是

在较低的温度下合成产物,具有反应体系稳定,反应条件温和,所制备的产物缺陷不明显等优点,近年来该方法备受科研工作者的青睐。文献分析表明,关于稀土锆酸盐体系荧光粉的研发还较少,到目前为止采用水热法制备 $Gd_2Zr_2O_7:Eu^{3+}$ 荧光粉的研究在国内外仍鲜有报道,主要原因是锆酸盐体系荧光粉的产物形貌难以控制,而以往是采用高温固相法来合成产物,高温更加加深了产物的团聚,难以得到优良的形貌。希望通过我们的工作,可以在合成方法和基础研究方面来进一步丰富锆酸盐体系荧光粉理论,为新型荧光粉市场化奠定基础。

1 实验

1.1 实验原料

实验采用的初始原料为 $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (纯度 99.95%), $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (纯度 99.95%), $Zr(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$ (纯度 99.95%) 购买于国药集团化学试剂有限公司;氨水(含氨 25%~28%),乙醇(分析纯)购买于天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 实验过程

将上述三种固态稀土硝酸盐分别溶于去离子水中,使用磁力搅拌器搅拌,使其充分溶解,制备出浓度分别为 0.15、0.1、0.1 mol/L 的 $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Zr(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$ 溶液。按照 $(Gd_{1-x}Eu_x)_2Zr_2O_7$ ($x=1\%、3\%、4\%、5\%、6\%、7\%$) 的掺杂比例量取各组试剂于烧杯中,然后在磁力搅拌器上进行搅拌,同时向各组溶液中缓慢滴加氨水溶液,使之形成絮状沉淀物,继续滴加至 pH 值为 10,至混合溶液沉淀完全。持续搅拌至溶液均匀混合后,转入配有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,加入蒸馏水定容,使溶液体积达到反应釜溶剂的 80%,然后移至高温箱式电阻炉,在 200 °C 下保温 20 h,待反应结束后随炉冷却至室温,将反应所得产物离心并用去离子水洗涤 3 次以上,以去除多余的酸根离子和其他杂质粒子,将洗涤后的产物放入 80 °C 烘干箱内烘干 12 h,烘干后取出样品研磨后获得最终产物。

1.3 材料性能表征

产物物相、晶体结构分析:样品的 X 射线衍射(XRD)测试是使用的瑞士 Thermo ARL 公司设计的型号为 ARL-XTRA 的 X 射线衍射仪,具体仪器参数包括:以 $Cu-K\alpha$ 射线($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$)作为 X 光

源,扫描方式: $\theta-2\theta$;工作电压:40 KV;工作电流:40 mA;扫描速度: $0.02^\circ/s$;扫描范围: $10^\circ\sim 90^\circ$ 。所得数据与粉末衍射标准联合委员会(JCPDS)卡片对比分析。

微观形貌分析:采用日本 HITACHI 公司生产的 S-4800 型场发射扫描电镜(SEM)观察样品的微观形貌。

荧光光谱检测:采用 F-4600 型荧光分光光度计(PL)进行合成产物的发光性能分析。采用荧光测试模式测量,以 150 W 氙灯作为光源,测试光谱范围为 200~900 nm,测试波长分辨率为 1.0 nm。

2 结果与讨论

2.1 物相结构

图 1 是采用水热法制备出的不同 Eu^{3+} 掺杂浓度的 $(Gd_{1-x}Eu_x)_2Zr_2O_7$ 的 XRD 图谱。图中不同 Eu^{3+} 掺杂浓度的 $Gd_2Zr_2O_7$ 基质荧光粉的衍射峰基本一致,并和 $Gd_2Zr_2O_7$ (JCPDS no. 16-0799) 标准卡片相吻合,没有多余的峰,也没有新的物相生成,这表明 Eu^{3+} 的掺入没有改变 $Gd_2Zr_2O_7$ 的晶体结构,原晶格架基本保持不变。这主要是由于 Eu^{3+} 与 Gd^{3+} 的离子半径($CN=8$, $r(Eu^{3+})=9.50 \text{ nm}$, $r(Gd^{3+})=9.38 \text{ nm}$)相差很小,仅有 0.12 nm,而且 Eu^{3+} 的掺杂浓度较低,部分 Eu^{3+} 进入 $Gd_2Zr_2O_7$ 基质晶格后取代了原来 Gd^{3+} 所在的位置,所以没有引起明显的晶格畸变,这也证实了 Eu^{3+} 被成功的掺入 $Gd_2Zr_2O_7$ 基质中^[12]。

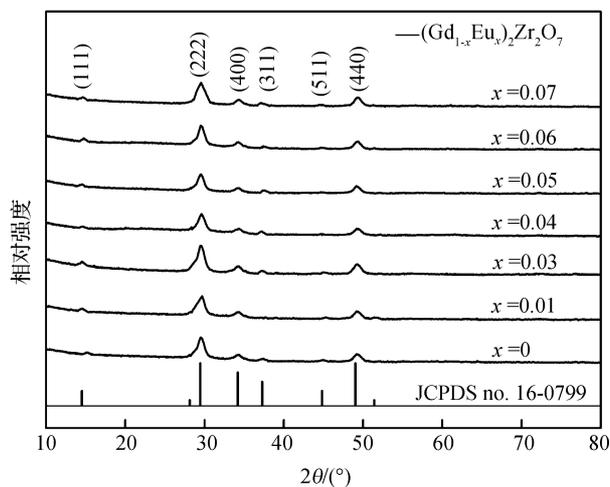


图 1 $(Gd_{1-x}Eu_x)_2Zr_2O_7$ 掺杂浓度为 0%~7% 的 XRD 图谱

图中标示出了 $(Gd_{1-x}Eu_x)_2Zr_2O_7$ 的六个主要衍射峰对应的晶面指数,分别为 (111)、(222)、

(400)、(311)、(511)、(440)。在引言中已经介绍到, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉可能存在的两种晶体结构: 有序的烧绿石结构和无序的缺陷萤石结构。烧绿石结构与缺陷萤石结构是两种十分相似的结构, 但已有文献报道指出, 有序的烧绿石结构可以通过在 XRD 测试中获得峰位较低的晶面指数为 (111)、(311)、(511) 的 XRD 特征衍射峰得到证实^[13], 这与 X 射线进入基质晶格后在不同晶面之间衍射的光程差有关。这三个低晶面指数峰位的出现与我们的 XRD 测试结果吻合的很好, 从而证实我们制备的 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 为有序的烧绿石结构。同时, 水热法采用的实验温度 (200 °C) 低于锆酸盐 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的有序无序转变温度 (1529 °C), 这进一步验证了所合成的 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 为有序的烧绿石结构。

2.2 样品形貌

如图 2 所示, 图 2(a)~(d) 依次为 Eu^{3+} 掺杂浓度为 0%、3%、5%、7% 的 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的扫描电镜图片。从图 2 中可以看出随着掺杂浓度的升高, 样品微观颗粒尺寸逐渐增大, 不同浓度梯度样品的微观颗粒呈现出不规则的多边形。荧光粉的微观形貌往往对其发光性能有很大的影响, 颗粒尺寸均匀、表面光洁度好的荧光粉可以有效减少因表面缺陷所引起的光散射及能量由发光中心辐射到缺陷处而产生的能量损耗。同时, 微观颗粒均匀也有利于增大比表面积, 提高发光性能, 也有利于荧光粉的涂敷。已有的相关报道中, 采用传统高温固相法制备的锆酸盐及其掺杂产物微观形貌多不规则, 而且会出现大量的团聚和结块现象^[14]。本文采用水热法制备 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉体的微观形貌有相对较好的均匀性和分散性, 这主要是在水热法相对较高的温度和压强的共同作用下, 稀土氧化物和氢氧化物在剧烈沸腾的过程中充分反应, 同时氨水的加入起到了很好的矿化剂的作用, 在增强反应能力的同时抑制了晶格的异常长大, 这对采用水热法制备荧光粉获得良好微观形貌起了到关键的作用^[15]。目前课题组正在研究通过在锆酸盐荧光粉中添加一定比例的助溶剂来进一步改善荧光粉的微观形貌, 助溶剂起着降低基质结晶温度和电荷补偿速率来促进发光中心形成的作用, 此外助熔剂对粉末样品颗粒的尺寸、形貌和结晶度都有显著的影响, 这与助溶剂偏向于在晶界处富集从而阻碍晶体的连续性生长和晶体间的团聚等因素有关^[16]。

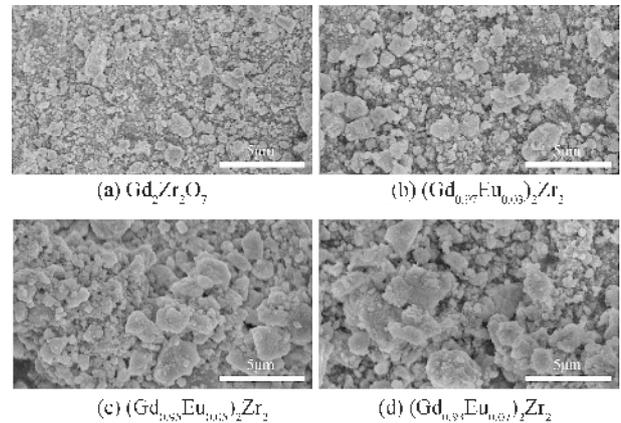


图 2 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的扫描电镜图

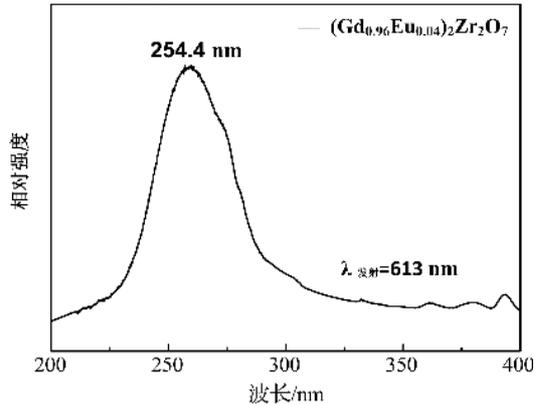
2.3 发光性能

图 3(a) 是 $(\text{Gd}_{0.96}\text{Eu}_{0.04})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 荧光粉在监测 613 nm 发射峰位时, 测量得到的室温下的激发光谱图, 由于不同 Eu^{3+} 掺杂比例的激发谱图相似, 所以图中只展示了 Eu^{3+} 掺杂浓度为 4% 时的激发光谱。从图 3(a) 中可以看出 Eu^{3+} 的最强特征吸收峰在 254.4 nm, 该激发峰的形成是由于 $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$ 之间产生了电荷迁移, Eu^{3+} 在电荷迁移带之间获得了大量能量, 从而产生了分布区域较宽的激发峰, 该激发峰区域与 Eu^{3+} 的较高能级激发谱线共同构成该激发光谱图。

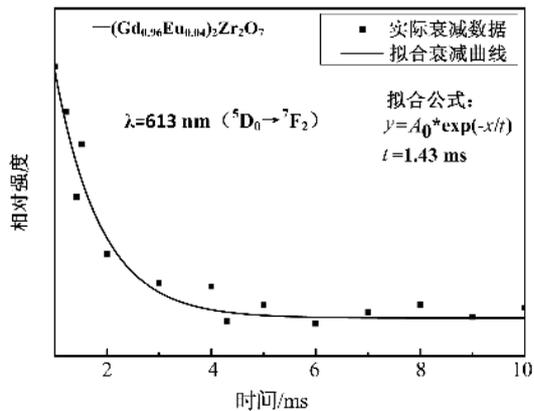
图 3(b) 是测试样品 $(\text{Gd}_{0.96}\text{Eu}_{0.04})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 在 613 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) 发射峰的荧光衰减时间曲线图, 数据通过单指数函数: $y = A_0 * \exp(-x/t)$ 拟合得到该拟合曲线。荧光衰减时间为 1.43 ms, 低于人眼对运动图像的视觉停留时间 (5 ms) 及大部分市场同类以 Eu^{3+} 为激活剂的荧光粉, 这满足了在发光、显示等领域要保证低衰减时间的要求, 如在彩色电视机、平板显示等方面的应用。

图 3(c) 是以 254 nm 为激发波长来激发 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 荧光粉得到的发射光谱图, 插图为发射谱图中最强峰随浓度的变化曲线, 发射光谱的谱图类型是典型 Eu^{3+} 红光发射的三峰形式。包括 613 nm 附近的最强峰 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁), 632 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁) 和 592 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁) 附近的两个次强峰。这两种跃迁分别是由于 Eu^{3+} 处于非反演对称中心和反演对称中心格位所引起的^[17]。荧光测试结果中, 出现在 613 nm 附近的强红光发射峰被广泛应用在各种红光显示领域, 这表明, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 是一种具备了与商用荧光粉发光性能相媲美的红色荧光粉。从图 3(c) 中可以看出, 样品的发光强度随 Eu^{3+} 的掺杂浓度的升高先升高后降低, 在掺杂浓度为 4% 时发光强度达

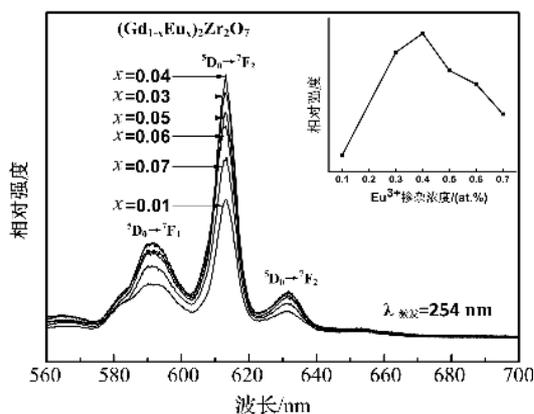
到最大值,掺杂浓度继续升高发光强度又逐渐降低。这主要是由于出现了浓度猝灭导致的,当 Eu^{3+} 的掺杂到达一定浓度极限后, Eu^{3+} 彼此之间的距离也达到了极限水平,能量在 Eu^{3+} 之间的传递变得极为容易,此时能量在 Eu^{3+} 之间的传递在非辐射跃迁中占主导地位,即高能态 Eu^{3+} 在回到基态时只有少部分的 Eu^{3+} 发射光子,大部分的 Eu^{3+} 将激发能以热能(晶格振动)的形式散发出去,所以浓度继续升高发光强度降低明显。



(a) $(\text{Gd}_{0.96}\text{Eu}_{0.04})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的激发光谱图



(b) $(\text{Gd}_{0.96}\text{Eu}_{0.04})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 在 $613\text{ nm} (^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)$ 发射峰的荧光衰减曲线图



(c) $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的发射光谱图(插图为激发光谱最强峰 613 nm 处发光强度随掺杂浓度变化曲线)

图3 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的荧光光谱图

3 结论

采用工艺简单、反应条件温和的水热法制备出了 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉,产物结晶性能良好。综合 XRD 物相分析数据和 SEM 观察产物形貌规律,得知 Eu^{3+} 的掺入没有生成新的物相而是以取代 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中 Gd^{3+} 位置的形式存在。荧光测试证实,随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的提高,发射光谱的基本形状没有发生变化,但发光强度随 Eu^{3+} 浓度的升高产生了浓度猝灭效应,最优的掺杂浓度在 4% 左右。三个主要发射峰中在 $613\text{ nm} (^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)$ 附近出现了强度较高的红光发射峰,发光谱带窄,色纯度较高。可以认为 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 是一种具有潜在应用价值的红色荧光粉。

参考文献:

- [1] STÜRZER T, DERONDEAU G, BERTSCHLER E M, et al. Superconductivity by rare earth doping in the 1038-type compounds with RE=Y, La-Nd, Sm-Lu[J]. Solid State Communications, 2015, 201: 36-39.
- [2] WANG X, LIU Q, BU Y, et al. Optical temperature sensing of rare-earth ion doped phosphors [J]. Rsc Advances, 2015, 5(105): 86219-86236.
- [3] 吴静, 张吉林, 周文理, 等. Ce^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} 共掺杂 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 体系的白色发光和能量传递机理[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(2): 306-312.
- [4] ALESHIN E, ROY R. Crystal Chemistry of Pyrochlore [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1962, 45(1): 18-25.
- [5] CLARKE D R, PHILLPOT S R. Thermal Barrier Coating Materials [J]. Materials Today, 2005, 8(6): 22-29.
- [6] SUBRAMANIAN M A, ARAVAMUDAN G, SUBBARAO G V. Oxide pyrochlores-A Review [J]. Progress in Solid State Chemistry, 1983, 15(2): 56-142.
- [7] MANDAL B P, DUTTA A, DESHPANDE S K, et al. Nanocrystalline $\text{Nd}_{2-y}\text{Gd}_y\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore: facile synthesis and electrical characterization [J]. Journal of Materials Research, 2009, 24(9): 2855-2862.
- [8] ZHANG A Y, Lü M K, QIU Z F, et al. Multiband luminescence of Eu^{3+} based on $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanocrystals [J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 109: 105-108.
- [9] HU K J, LIU Z G, WANG J Y, et al. Influence of calcination temperature on synthesis and photoluminescence properties of Eu^{3+} -doped $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ particles [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 576: 177-180.
- [10] 李建宇. 稀土发光材料及其应用 [M]. 北京: 化学工业

- 出版社, 2003: 15-44.
- [11] YANG X F, DONG X T, WANG J X, et al. Preparation methods of inorganic nano rare earth luminescent materials [J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(6): 1179-1187.
- [12] GAO L H, ZHU H L, WANG L, et al. Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$ phosphors[J]. *Materials Letters*, 2011, 65: 1360-1362.
- [13] LIU Z G, OUYANG J H, ZHOU Y, et al. Densification, structure, and thermophysical properties of ytterbium-gadolinium zirconate ceramics[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2009, 6(4): 485-491.
- [14] RABASORIC M S, SEVIC D, KRIZAN J, et al. Characterization and luminescent properties of Eu^{3+} doped $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanopowder[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 622: 292-295.
- [15] 刘清波, 韦志仁, 董国义, 等. 不同矿化剂对水热法生长的 ZnO 晶体发光的影响[J]. *人工晶体学报*, 2012, 41: 326-330.
- [16] CHIANG C H, LIU T H, LIN H Y, et al. Effects of flux additives on characteristics of $\text{Y}_{2.95}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.05\text{Ce}^{3+}$ phosphor: Thermal stability and application to WLEDs[J]. *Journal of Display Technology*, 2015, 11(5): 466-470.
- [17] 张雪, 郑贤火, 廖世才, 等. K^+ 掺杂对 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉末发光性能的影响[J]. *浙江理工大学学报*, 2015, 33(4): 481-487.

Preparation of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ Red Phosphor and Study on Its Photoluminescence Property

ZHOU Weijie, GAO Linhui, WANG Guangfa

(College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor was prepared with hydrothermal method. The microtopography and photoluminescence property of $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ were investigated by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and fluorescence spectrophotometer. The XRD results show that the product is of ordered pyrochlore structure. Spectrofluorimetry result indicates the strongest emission peak of $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ phosphor is at 613 nm, which is attributed to the red light transmission generated by $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ electron transition of Eu^{3+} . The illumination intensity of phosphor peaks when the maximum doping content of Eu^{3+} is 4%. As the doping content continues to rise, the illumination intensity gradually reduces, because concentration quenching appears.

Key words: $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; hydrothermal method; red phosphor; photoluminescence property

(责任编辑: 唐志荣)