

Preparation of AlN:Tb Fluorescent Nanomaterials Based on Low Temperature Solid-State Route

Chaoran Chen, Shusheng Zhu, Qiutong Dong, Juntao Cai, Yang Li*

School of Applied Physics and Material, Wuyi University, Jiangmen Guangdong
Email: 358158105@qq.com, insidesun@163.com

Received: Jun. 15th, 2020; accepted: Jun. 30th, 2020; published: Jul. 7th, 2020

Abstract

Under the optimal reaction conditions of 900°C and aeration rate of 80 ml/min, Tb³⁺ doping concentration of 0.5%, and holding time of 4 h, AlN:Tb³⁺ fluorescent nanomaterials with excellent properties were synthesized by low temperature solid-state route. The phase analysis by XRD showed that the sample was pure N-type wurtzite structure AlN, which had good crystallinity and no impurity peak. Spectroscopic measurements were carried out using a fluorescence spectrometer. The results show that the sample is excited by ultraviolet light at 259 nm to effectively excite green fluorescence with a center wavelength of 550 nm. This paper provides some theoretical support for the industrial preparation of AlN:Tb³⁺ fluorescent nanomaterials with excellent performance.

Keywords

Aluminum Nitride, Solid-State Route, Tb³⁺, Fluorescence

基于低温固相法AlN:Tb荧光纳米材料的制备研究

陈超然, 朱树盛, 董秋彤, 蔡俊涛, 李 阳*

五邑大学应用物理与材料学院, 广东 江门
Email: 358158105@qq.com, insidesun@163.com

收稿日期: 2020年6月15日; 录用日期: 2020年6月30日; 发布日期: 2020年7月7日

*通讯作者。

摘要

在温度为900℃、Tb³⁺掺杂的摩尔分数为0.5%、通气速率为80 ml/min、保温时间为4 h的最佳反应条件下,采用低温固相法合成了性能优良的AlN:Tb³⁺荧光纳米材料。通过XRD进行了物相分析,结果表明此样品为纯六方纤锌矿结构的AlN,结晶好,无杂质峰。采用荧光光谱仪进行光谱测试,结果表明此样品在259 nm的紫外光激发下,有效激发出中心波长为550 nm的绿色荧光。本文为产业上制备出性能优良的AlN:Tb³⁺荧光纳米材料提供了一定的理论支持。

关键词

氮化铝, 固相法, 稀土离子Tb³⁺, 荧光

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

发光二极管(LED)因具有使用寿命长,发光稳定等特性,因而在生活中越来越重要[1]。氮化铝(AlN)一方面具有良好的导热性[2] [3],近似于硅的热膨胀系数,是机械强度和热稳定高的陶瓷材料[4] [5] [6]。这些优异的性能使AlN成为一种广泛应用材料。另一方面由于AlN具有宽带隙(6.2 eV)的特性[7] [8],因此AlN的价带和导带之间有足够大的空间供电子在能级间跃迁,掺杂不同的激活剂。理论上可以发射不同颜色的光覆盖整个可见光区域[9]。

目前,国内已有一些研究小组进行稀土离子Tb³⁺掺杂AlN荧光材料的制备研究。Wei-Wei Hu等人[10]通过高温固相法发现Tb³⁺, Ce³⁺共掺AlN,使AlN发光材料在中心波长550 nm处有绿光发射光谱,此方法要求的反应温度较高,在1700℃下进行反应。Wei Wang等人[9]通过燃烧法发现Tb³⁺单掺AlN,此方法采用尿素等反应产物极易碳化,需要严格控制升温速度和保温温度。目前稀土离子掺杂AlN荧光粉普遍存在反应温度高(≥1500℃),存在残留物和实验过程繁琐等问题[11] [12]。本文通过制备流程简单的低温固相法,在900℃低温条件下以Tb³⁺为激活剂合成了AlN:Tb³⁺荧光纳米材料,并详细讨论了不同的实验条件对产生AlN:Tb³⁺荧光粉的影响。

2. 实验

2.1. 实验原料

铝粉(质量分数为99%,颗粒粒径为200目,天津市河东区红颜试剂厂)、镁粉(质量分数为99%),氯化铵(质量分数为99%),六水氯化铽(质量分数为99%)。

2.2. 实验仪器

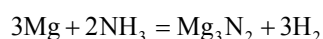
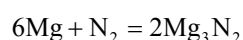
管式电阻炉(上海意丰电炉有限公司),BZF-50型(河南兄弟仪器设备有限公司)电子天平,研钵,等等。X射线衍射物相分析仪XRD(DX2800)。荧光光谱仪(FLS-980)。

2.3. 实验过程

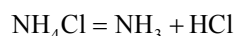
将铝粉、镁粉、氯化铵、按照一定比例(质量分别为 9:1:3)称取,把称取的粉体和一定量的六水氯化特放在研钵中研磨均匀。把研磨之后的样品放置到坩埚里面,放入管式炉中央位置。在管式炉升温之前,管式炉中以 40 ml/min 速率持续通入氮气 40 分钟,以排除管内的空气和水蒸汽。设定管式炉程序如下:以 5°C/min 的速率升温达到 900°C,保持温度 180 min,然后自然冷却至室温,所得灰白色的产物即为 AlN:xTb 样品。整个实验过程都在氮气中进行。

3. 结果与讨论

实验中活泼性较高的镁粉能与氮气反应生成 Mg_3N_2 [13]。镁粉也能与氨气进行反应生成 Mg_3N_2 [11]。相关材料表明真空中生成的 Mg_3N_2 在 800°C 下易升华[14]。这与我们在 XRD 观察不到镁粉和氯化镁衍射峰的结果是一致的。反应方程式见下:



实验中的另一种添加剂氯化铵,也是一种不稳定的化合物,放在反应的升温过程中会发生分解,生成氯化氢(HCl)和氨气(NH_3) [15],在铝粉内部形成了大量的气孔微通道,加大氮气和铝粉的接触面积。而氯化氢(HCl)和氨(NH_3)本身随着氮气气氛排除管式炉,因此,在 XRD 图中也同样观察不到氯化铵的衍射峰。化学方程式如下:



采用氯化铵和镁粉双重添加剂的直接氮化法的优点是:低温条件下合成 AlN:xTb 荧光纳米材料。添加剂镁粉在一定条件下和氮气进行反应生成氮化镁。氮化镁升华[14],在铝粉中形成通道,这有利于增加坩埚中的铝粉和氮气的接触面积,促进氮化反应的进行,也有利于 Tb^{3+} 融入氮化铝的晶格中。而添加剂氯化铵在一定的温度下生成氨气和氯化氢气体,同样增加了铝粉和氮气的接触面积。铝粉在氮化反应中提供 Al 源,而氮气提供 N 源。

由于 Mg_3N_2 升华,使得坩埚中铝粉蓬松,使得 Tb^{3+} 易于溶在 AlN 的晶格中。为了方便表述, Tb^{3+} 掺杂的 AlN 纳米材料,用 AlN:xTb 表示, x 代表 Tb^{3+} 相对于 Al^{3+} 的摩尔比例。

3.1. 温度影响

图 1、图 2、图 3 为 AlN:0.5% Tb 在通气量为 40 ml/min,保温 3 h 条件下,不同煅烧温度制备出的材料和 AlN, Al, NH_4Cl 的 XRD 比较。从图中可以看出,随着煅烧温度从 800°C 到 900°C 的逐步提高,发光材料中的铝粉衍射峰逐渐减少,随着温度升高,铝粉衍射峰再次出现。800°C 时反应温度较低,Al 粉不足以完全反应生成 AlN,温度过高时,所以,从 AlN 生成的纯度来看 900°C 是最适宜的。

如图 4 所示为 AlN:0.5% Tb 在通气量为 40 ml/min,保温 3 h,不同的煅烧温度下制备 AlN: Tb^{3+} 的激发光谱图。样品具有波长较短的激发波长,激发峰的位置从 245 nm 到 260 nm,随着温度的降低,激发峰逐渐增高,当温度达到 800°C 时,激发峰达到最大值。

如图 5 所示为 AlN:0.5% Tb 在通气量为 40 ml/min,保温 3 h,不同的煅烧温度下制备 AlN: Tb^{3+} 的发射光谱图。样品的发射图谱有四个峰,四个峰的中心波长分别为 490 nm、550 nm、590 nm、650 nm 这和其他文献报道的发射图谱一致,其中由于中心波长 550 nm 发射图谱强度大,又属于绿光发射,因此样品为绿光发射。当煅烧温度达到 800°C 时,荧光发射光谱的发射峰值出现到最高值。

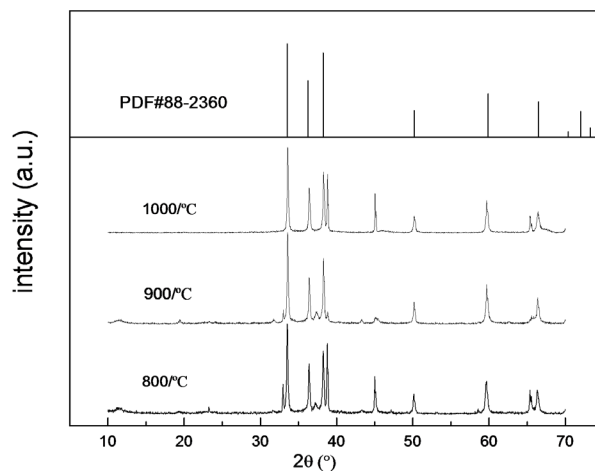


Figure 1. Comparison of AlN:0.5% Tb at different temperatures and AlN standard cards
图 1. 不同温度下的 AlN:0.5% Tb 与 AlN 的标准卡片的比较

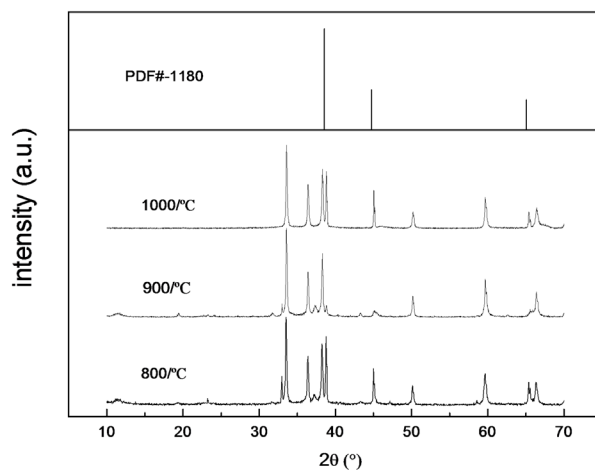


Figure 2. Comparison of AlN:0.5% Tb at different temperatures and Al standard cards
图 2. 不同温度下的 AlN:0.5% Tb 与 Al 的标准卡片的比较

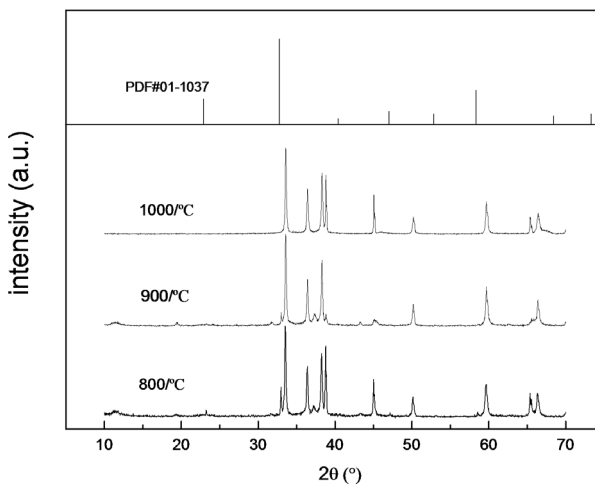


Figure 3. Comparison of AlN:0.5% Tb at different temperatures and NH₄Cl standard cards
图 3. 不同温度下的 AlN:0.5% Tb 与 NH₄Cl 的标准卡片的比较

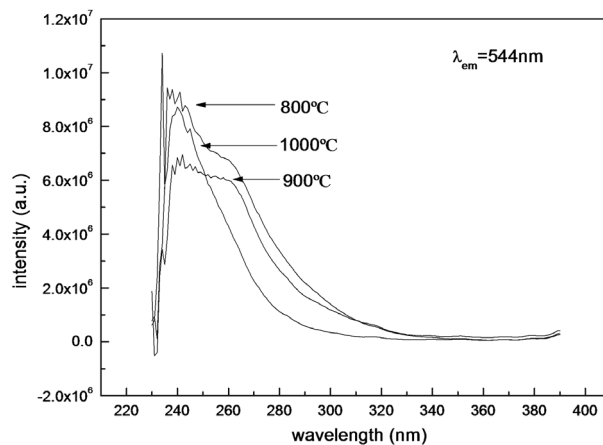


Figure 4. Excitation spectrum at different temperatures
图 4. 不同温度下的激发光谱图

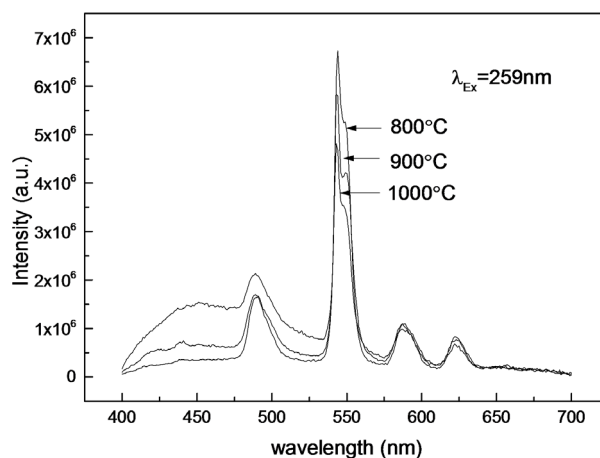


Figure 5. Emission spectrum at different temperatures
图 5. 不同温度下的发射光谱

所以，通过荧光光谱仪和 XRD 的分析可以看出不同煅烧温度对荧光粉粉体的影响。虽然在 800°C 时生成物荧光性质好。在 800°C 时，反应温度过低，生成物质 AlN 转化率低[13]。制备获得 AlN 样品中存在 Al 粉，并且生成 NH_4Cl 没有分解。所以 900°C 是最合适的保温温度。

3.2. 浓度影响

在通气量为 40 ml/min，900°C 下保温 3 h 不同摩尔分数 Tb 离子浓度掺杂的 AlN:Tb³⁺。从图 6 中可以看出，随着添加 Tb³⁺ 浓度的逐步提高，发光材料中的铝粉衍射峰逐渐减少。所以，从生成材料的纯度来看 AlN:0.5% Tb³⁺、AlN:0.6% Tb³⁺ 是合适的。

图 7 所示在通气量为 40 ml/min，900°C 下保温 3 h。不同 Tb³⁺ 浓度掺杂的 AlN:Tb³⁺ 激发光谱图。从图中看出激发峰的位置从 245 nm 到 260 nm。激发峰的强度随着掺杂摩尔分数增加呈现出增加后减低的趋势。当掺杂的摩尔分数为 0.5% Tb³⁺ 时，荧光激发光谱的峰值达到最高值。

图 8 所示在通气量为 40 ml/min，900°C 下保温 3 h。不同 Tb³⁺ 浓度掺杂的 AlN:Tb³⁺ 发射光谱图。发射峰的强度随着掺杂的摩尔分数的增加呈现出先增加后减低的趋势。当掺杂的摩尔分数为 0.5% Tb³⁺ 时，荧光发射光谱的发射峰值出现到最高值。

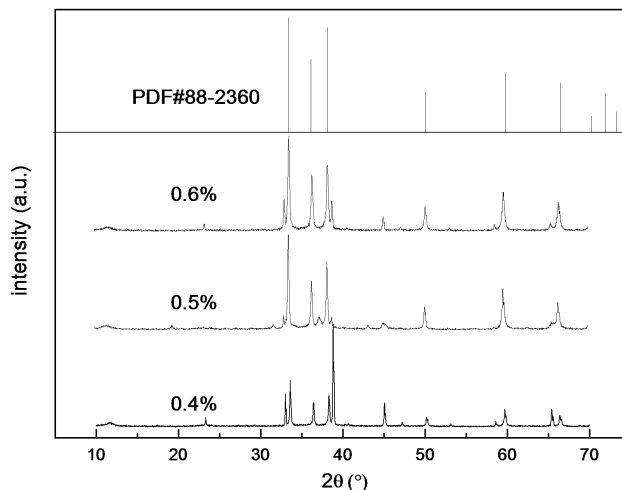


Figure 6. Comparison of different concentrations of AlN:Tb and AlN standard cards
图 6. 不同摩尔分数 AlN:Tb 与 AlN 的标准卡片的比较

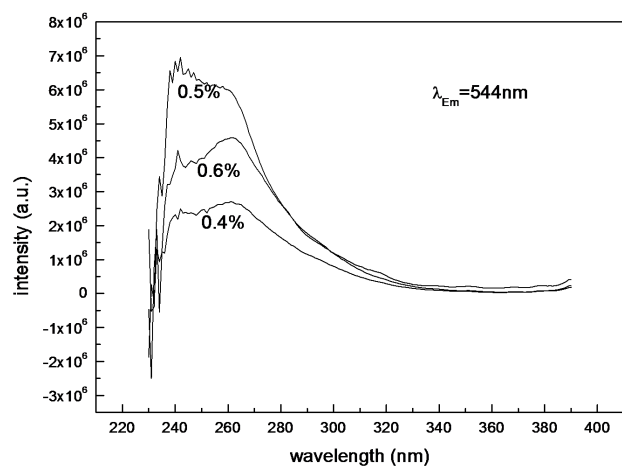


Figure 7. Excitation spectrum at different concentrations
图 7. 不同摩尔分数下的激发谱图

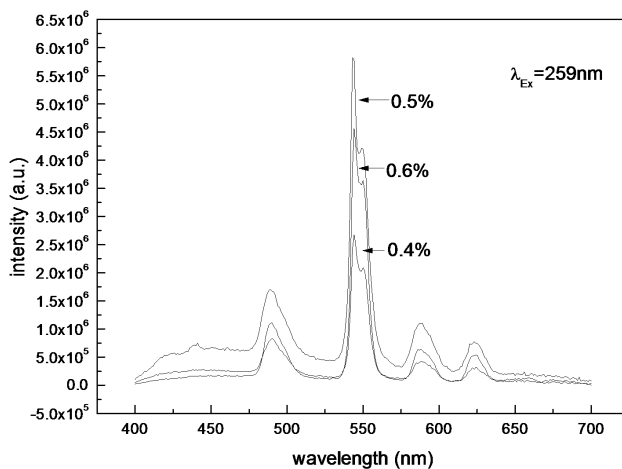


Figure 8. Emission spectrum at different concentrations
图 8. 不同摩尔分数下的发射谱图

所以,通过荧光光谱仪和 XRD 的分析可以看出不同煅烧温度对荧光粉粉体的影响。激发和发射峰强度随 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数的变化规律是相同的。激发和发射峰强度先随 Tb^{3+} 的掺杂的摩尔分数增加而增强,在 Tb^{3+} 摩尔分数为 0.5% 时达到最大值。在相对低的掺杂摩尔分数时,增加 Tb^{3+} 浓度相当于增加 AlN 晶格中发光中心的数目。因此增加 Tb^{3+} 浓度使得更多数目的 Tb^{3+} 被激发,产生更强的发射。进一步增加 Tb^{3+} 摩尔分数(大于 0.5%),激发和发射强度反而降低,这是浓度猝灭导致的[10]。

3.3. 保温时间

掺杂 0.05% Tb^{3+} 在通气速率 40 ml/min, 900°C 下。探究不同保温时间对 AlN: Tb^{3+} 的影响。从图 9 中可以看出,随着保温时间的逐步提高,发光材料中的铝粉衍射峰逐渐减少。所以,从材料生成的纯度来看合适的保温时间为 3 h 或 4 h。

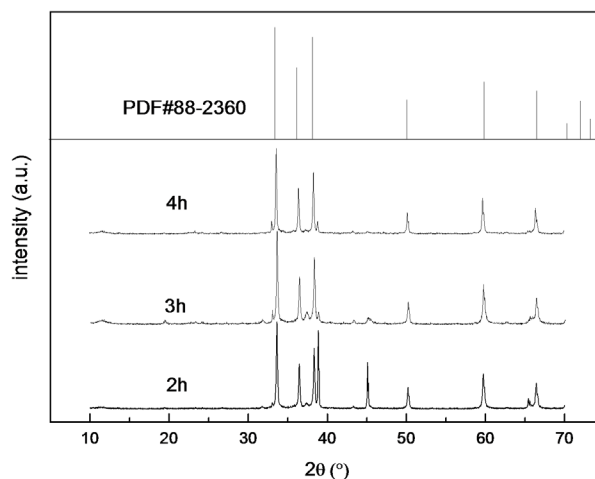


Figure 9. Comparison of AlN:0.5% Tb with different holding time and AlN standard card
图 9. 不同保温时间的 AlN:0.5% Tb 与 AlN 的标准卡片的比较

图 10 所示掺杂 0.05% Tb^{3+} 在通气速率 40 ml/min, 900°C 保温下。不同保温时间的 AlN: Tb^{3+} 激发光谱图。从图中可以看出激发峰随着保温时间增长光强逐渐增大。当保温时间为 4 h 时,荧光激发光谱的发射峰值出现到最高值。

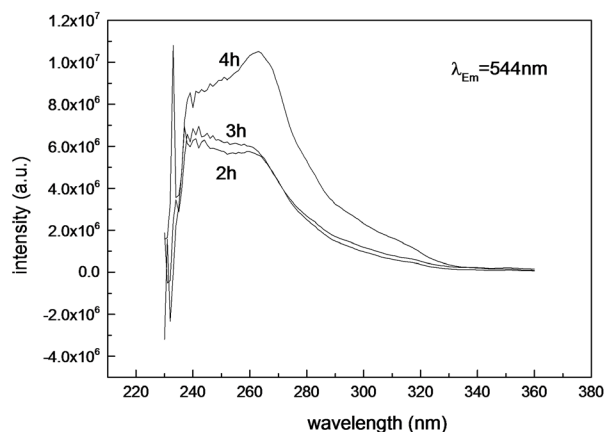


Figure 10. Excitation spectrum for different holding times
图 10. 不同保温时间激发光谱

图 11 掺杂 0.05% Tb^{3+} 在通气速率 40 ml/min, 900°C 保温下。不同保温时间的 AlN:Tb³⁺ 发射光谱图。从图中可以看出随着保温时间的增长, 发射峰的强度却呈现逐渐增强的趋势。保温时间为 2 h 和 3 h 时, 发光光谱强度相同, 谱峰基本重合。当保温时间为 4 h 时, 荧光发射光谱的发射峰值出现到最高值。

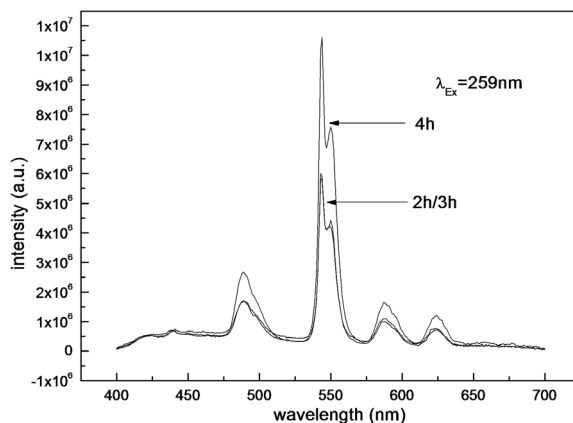


Figure 11. Emission spectrum for different holding times
图 11. 不同保温时间的发射图谱

反应过程中, 生成的物质 AlN 放热, 热量的积累导致反应速率降低, 不断通入的氮气可以减低累计的热量, 使反应继续进行[15] [16]。显然在 2 h 处, XRD 衍射峰还有 Al 单质的存在, 在反应进行 3 h 之后, Al 峰完全消失。

3.4. 通气速率的影响

掺杂 0.05% Tb^{3+} 在 900°C 下保温 3 h。探究不同通气速率对 AlN:Tb³⁺ 的影响。从图 12 中可以看出, 制备出的样品具有尖锐的衍射峰, 随着通气速率的逐步提高, 发光材料中的铝粉衍射峰逐渐减少。所以, XRD 图谱显示出合适的通气速率为 80 ml/min 或 100 ml/min。

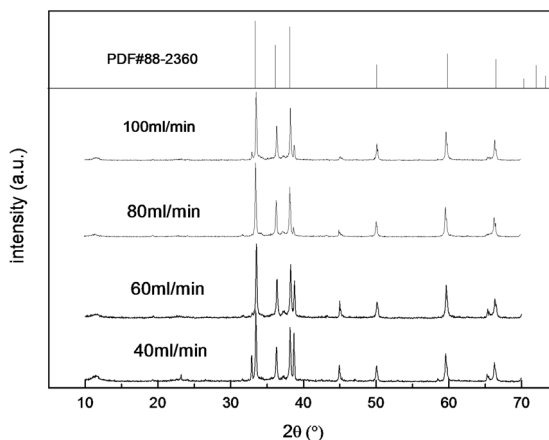


Figure 12. Comparison of different aeration rates of AlN:0.5% Tb and AlN standard cards
图 12. 不同通气速率 AlN:0.5% Tb 与 AlN 的标准卡片的比较

图 13 所示掺杂 0.05% Tb^{3+} 在 900°C 下保温 3 h。不同通气速率的 AlN:0.5% Tb 激发光谱图。从图中可以看出随着通气速率的增长, 激发峰的强度却呈现逐渐增强的趋势。当通气速率达到 80 ml/min、100

ml/min 时, 荧光激发光谱的发射峰值出现到最高值。

图 14、图 15 所示掺杂 0.05% Tb³⁺在 900℃下保温 3 h。不同通气速率的 AlN:0.5% Tb 发射光谱图。从图中可以看出随着通气速率的增长, 发射峰的强度却呈现逐渐增强的趋势。当通气速率达到 80 ml/min、100 ml/min 时, 两个荧光光谱峰值大致相同, 荧光发射光谱的发射峰值出现最高值。

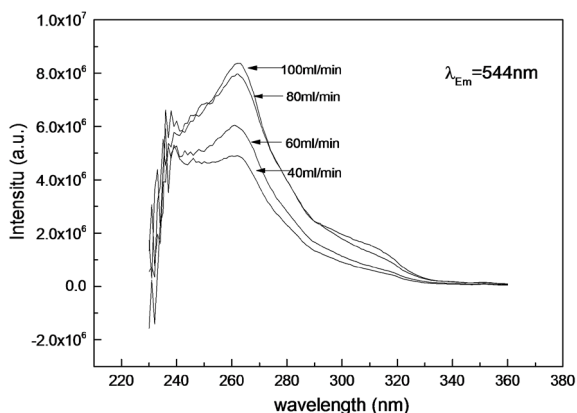


Figure 13. Excitation spectrum of AlN:0.5% Tb at different aeration rates

图 13. 不同通气速率下 AlN:0.5% Tb 的激发图谱

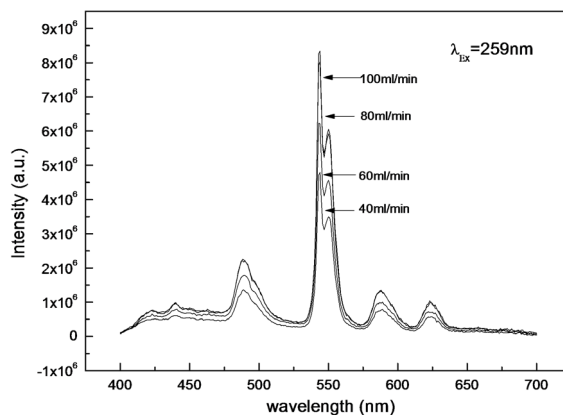


Figure 14. AlN:0.5% Tb emission spectrum at different aeration rates

图 14. 不同通气速率下的 AlN:0.5% Tb 发射图谱

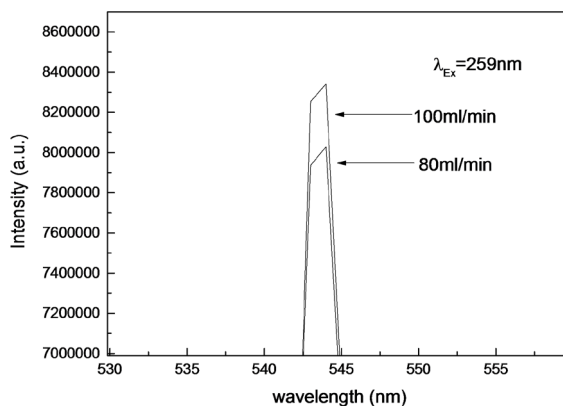


Figure 15. Magnified view of Figure 14

图 15. 图 14 的放大图

所以,通过荧光光谱仪和 XRD 的分析可以看出不同通气速率对荧光粉粉体的影响。镁粉和氮气反应生成 Mg_3N_2 , Mg_3N_2 快速升华在铝粉中形成通道,便于铝粉和氮气反应生成 AlN。实验结果和理论研究一致。掺杂 Tb^{3+} 稀土离子的荧光强度显然和通气速率也有关联。通气速率越高,累计的热量快速减少,反应易于进行[16] [17]。生成 AlN 的相越纯,Al 单质的杂峰越少,荧光强度越大。显然最佳通气速率为 100 ml/min,所制备的得到的发光材料的样品的成分,发光强度最佳。但是考虑到成本问题和 80 ml/min、100 ml/min 荧光光谱相差不大。最佳通气速率为 80 ml/min。

4. 结论

1) 添加剂镁粉和氯化铵,在管式炉温度升高过程中,转化为 Mg_3N_2 、HCl、 NH_3 随氮气气氛排除管式炉。

2) 寻找出一种 Tb^{3+} 掺杂 AlN 的低温实验方法。探索出生成 AlN: Tb^{3+} 的最佳实验条件是掺杂的摩尔分数 0.5%,在 900℃ 下保温 4 小时,通气速率为 80 ml/min。

基金项目

广东省自然科学基金项目(2015A030313645); 五邑大学 2018/2019 年大学生创新创业训练计划项目(201811349071、201811349167、201811349168、201911349277); 五邑大学 2019 年研究生教育创新计划项目(YJS-JGXM-18-01); 五邑大学 2018 年教改项目(JX2018025); 五邑大学 2019 年教改项目(JX2019004)。

参考文献

- [1] Tang, J.Y., Chen, J.H., Hao, L.Y., *et al.* (2011) Green Eu^{2+} -Doped $Ba_3Si_6O_{12}N_2$ Phosphor for White Light-Emitting Diodes: Synthesis, Characterization and Theoretical Simulation. *Journal of Luminescence*, **131**, 1101-1106. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.02.007>
- [2] Choi, S. and Kim, J. (2013) Thermal Conductivity of Epoxy Composites with a Binary-Particle System of Aluminum Oxide and Aluminum Nitride Fillers. *Composites Part B: Engineering*, **51**, 140-147. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.03.002>
- [3] Zhou, Y., Wang, H., Wang, L., *et al.* (2012) Fabrication and Characterization of Aluminum Nitride Polymer Matrix Composites with High Thermal Conductivity and Low Dielectric Constant for Electronic Packaging. *Materials Science and Engineering B—Advanced Functional Solid-State Materials*, **177**, 892-896.
- [4] Xu, X., Tang, J.Y., Nishimura, T., *et al.* (2011) Synthesis of Ca- α -SiAlON Phosphors by a Mechanochemical Activation Route. *Acta Materialia*, **59**, 1570-1576. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.021>
- [5] Xu, X., Cai, C., Hao, L., *et al.* (2009) The Photoluminescence of Ce-Doped $Lu_4Si_2O_7N_2$ Green Phosphors. *Materials Chemistry and Physics*, **118**, 270-272. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.07.069>
- [6] Du, X., Qin, M., Rauf, A., *et al.* (2008) Structure and Properties of AlN Ceramics Prepared with Spark Plasma Sintering of Ultra-Fine Powders. *Materials Science and Engineering: A*, **496**, 269-272. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.05.027>
- [7] Taniyasu, Y., Kasu, M. and Makimoto, T. (2006) An Aluminium Nitride Light-Emitting Diode with a Wavelength of 210 Nanometres. *Nature*, **441**, 325. <https://doi.org/10.1038/nature04760>
- [8] Carnevale, S.D., Kent, T.F., Phillips, P.J., *et al.* (2012) Polarization-Induced PN Diodes in Wide-Band-Gap Nanowires with Ultraviolet Electroluminescence. *Nano Letters*, **12**, 915-920. <https://doi.org/10.1021/nl203982p>
- [9] Wang, W., Lei, X., Ye, Z., *et al.* (2017) The Luminescent Properties and Latent Fingerprint Identification Application of AlN: Ce, Tb Phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, **705**, 253-261. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.121>
- [10] Hu, W.W., Zhu, Q.Q., Hao, L.Y., *et al.* (2014) Luminescence Properties and Energy Transfer in AlN: Ce^{3+} , Tb^{3+} Phosphors. *Materials Research Bulletin*, **51**, 224-227. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.12.019>
- [11] Chattopadhyay, S., Shi, S.C., Lan, Z.H., *et al.* (2005) Molecular Sensing with Ultrafine Silver Crystals on Hexagonal Aluminum Nitride Nanorod Templates. *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 2820-2821. <https://doi.org/10.1021/ja042954j>
- [12] Benz, F., Yang, M., Weng, Y., *et al.* (2012) Luminescence Intensity and Dopant Concentration in AlN:Tb. *Journal of*

Luminescence, **132**, 1493-1496. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.01.047>

- [13] Fan, T., Zhang, C., Chen, J., *et al.* (2009) Thermodynamics and Kinetics to Alloying Addition on *In-Situ* AlN/Mg Composites Synthesis via Displacement Reactions in Liquid Mg Melt. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **40**, 2743. <https://doi.org/10.1007/s11661-009-9966-2>
- [14] 王金龙, 王辉林. 对氮化镁制备及性质的再探讨[J]. 化学教育(中英文), 2009, 30(9): 68-69.
- [15] 时文中, 褚意新, 左春山, 等. 氯化铵焙烧氯化氧化钨及其动力学研究[J]. 河南科学, 2016, 34(10): 1657-1661.
- [16] Komeya, K., Matsukaze, N. and Meguro, T. (1993) Synthesis of AlN by Direct Nitridation of Al Alloys. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **101**, 1319-1323. <https://doi.org/10.2109/jcersj.101.1319>
- [17] 方智威. 基于碳化铝制备氮化铝陶瓷粉体[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 华中科技大学, 2017.