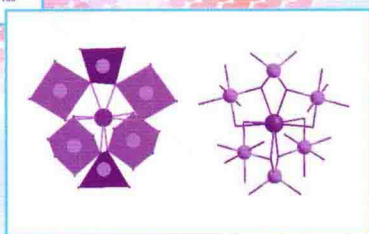
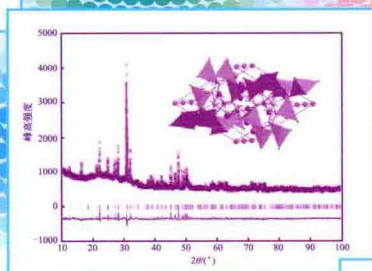
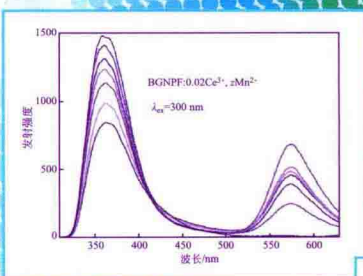


BAIGUANG LED YONG YINGGUANGFEN
DE HECHENG YU XINGNENG YANJIU

白光LED用荧光粉的 的合成与性能研究

孔丽 著



化学工业出版社

BAIGUANG LED YONG YINGGUANGFEN
DE HECHENG YU XINGNENG YANJIU

白光LED用荧光粉 的合成与性能研究

孔丽 著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是关于白光 LED 用荧光粉实验室科研成果的总结, 具有独创性。研究对象是几类白光 LED 用荧光粉, 分别介绍其制备方法、结构表征、光谱性质及色度的调节。对于筛选和优化新型的荧光粉可提供一定的技术支持。

本书适合从事发光材料研究的研究生、科研工作者、LED 发光材料生产企业参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

白光 LED 用荧光粉的合成与性能研究 / 孔丽著. —北京: 化学工业出版社, 2016.9
ISBN 978-7-122-27790-9

I. ①白… II. ①孔… III. ①发光二极管-荧光粉-合成-研究②发光二极管-荧光粉-性能-研究 IV. ①TM923.04

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 182018 号

责任编辑: 李晓红

装帧设计: 王晓宇

责任校对: 宋 玮

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

710mm×1000mm 1/16 印张 8 $\frac{3}{4}$ 字数 154 千字 2016 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究

前言 FOREWORD

在能源日益短缺及环境逐渐恶化的今天，节能减排、净化环境被人们日益重视。白光 LED 照明光源因具有节能、环保、长寿命、体积小等优点，而引起广泛的关注，其主要实现形式有荧光粉转化法和 LED 芯片组合法。芯片转化法具有操作比较困难、成本偏高、光色不可调等缺点，而荧光粉转化法可以弥补以上不足，被广泛关注。目前广泛使用的是“蓝光 LED+黄色荧光粉”的组合，由于此种组合制作简单、成本低而效率较高，大部分白光 LED 都以此种方式制成，但其显色性和色温仍有待改善。这种白光 LED 的效率指标同时受蓝光 LED 和荧光粉两者的影响。经过实际使用后发现，蓝光 LED+YAG:Ce 型组合的白光 LED 的最大不足是显色性差，显色指数偏低，最大仅为 85 左右。经分光分析法精密测试发现，主要是因为荧光粉在红光区域的光度太弱所致。因此，改善现有荧光粉和探索新型的可以与紫外 LED 匹配的能产生高效的各种光色发射的荧光粉具有很大的理论和实际意义。

本书在全面介绍白光 LED 的一般概念、研究手段和研究现状的基础上，详细介绍了本人多年来在该领域耕耘的成果，阐述了改善现有荧光粉和探索新型的可与紫外 LED 匹配的能产生高效的各种光色发射的荧光粉。在此，我希望能够抛砖引玉，期望引起更多研究者的关注，寻找更多的白光 LED 用荧光粉，总结与探索其发光规律，为最终实现更优的白光 LED 荧光粉创造条件，共同促进荧光粉的发展。

谨以此书出版致谢，首先感谢恩师洪广言研究员和甘树才教授，是你们引导我步入白光 LED 用荧光粉研究这座科学的殿堂，是你们指导我获得了丰硕的果实——在国内外 SCI 收录期刊发表学术论文二十余篇；其次要感谢所

有在我从事科研的道路上给予过指导和帮助的各位老师、同学与同仁；最后还要感谢吉林化工学院的各位领导和同事，是你们的帮助和鼓励促使我将这本书面世。

本书可供荧光粉和白光 LED 等专业领域的研究人员、教师和研究生使用，也可供其他学科人员参考。由于作者水平有限，谬误和疏漏之处在所难免，敬请读者批评指正。

著 者

2016 年 8 月

目 录 CONTENTS

第 1 章 绪论	1
1.1 白光 LED 的发展	1
1.2 白光 LED 的基本原理和结构	2
1.2.1 LED 的基本原理	2
1.2.2 白光 LED 的制作方案	4
1.3 白光 LED 用荧光粉的要求	6
1.4 制备方法	7
1.5 样品的测试与表征	8
1.5.1 X 射线粉末衍射	8
1.5.2 傅里叶变换红外光谱	9
1.5.3 紫外-可见漫反射光谱	10
1.5.4 发光性质测量	11
1.5.5 X 射线光电子能	12
参考文献	13
第 2 章 白光 LED 用荧光粉 YAG:Ce 的研究	17
2.1 YAG:Ce 荧光粉的研究现状	17
2.2 合成研究	23
2.2.1 样品制备	23
2.2.2 样品的测试与表征	25

2.3	YAG:Ce 的合成条件的探索	25
2.4	La^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Lu^{3+} 对 YAG:Ce 的基质取代	29
2.4.1	Gd^{3+} 对 YAG:Ce 的基质取代	30
2.4.2	La^{3+} 对 YAG:Ce 的基质取代	34
2.4.3	Lu^{3+} 对 YAG:Ce 的基质取代	36
2.5	掺杂稀土离子对 YAG:Ce 光谱性能的影响	37
2.5.1	稀土离子掺杂对 YAG:Ce 光谱性能的影响	38
2.5.2	YAG:Ce 体系中稀土离子掺杂对 Ce^{3+} 的荧光寿命的影响	45
2.6	YAG:Ce, Ln (Ln= Pr^{3+} , Sm^{3+}) 的光谱特性及其荧光寿命的研究	47
2.6.1	YAG:Ce, Ln (Ln= Pr^{3+} , Sm^{3+}) 的 XRD	48
2.6.2	YAG:Ce, Ln (Ln= Pr^{3+} , Sm^{3+}) 的光谱性质	48
2.6.3	YAG:Ce, Ln (Ln= Pr^{3+} , Sm^{3+}) 的荧光寿命	51
2.7	新型 W-LEDs 用黄色荧光粉 YAG: Mn^{2+} 的光谱性能研究	51
2.7.1	YAG: Mn^{2+} 的 XRD	51
2.7.2	发光性能	52
2.7.3	荧光粉的色坐标	54
2.8	小结	54
	参考文献	56

第 3 章 稀土掺杂硅酸盐荧光粉的研究

60

3.1	硅酸盐荧光粉的研究现状	60
3.1.1	二元硅酸盐荧光粉	61
3.1.2	三元硅酸盐荧光粉	67
3.1.3	其他硅酸盐荧光粉	70
3.2	荧光粉的合成研究	72
3.2.1	样品制备	72
3.2.2	样品的合成研究	72
3.3	$\text{SrCaSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 光谱性能的研究	73
3.3.1	$\text{SrCaSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的 XRD	73

3.3.2	SrCaSiO ₄ :Eu ³⁺ 的红外光谱	74
3.3.3	SrCaSiO ₄ :Eu ³⁺ 的光谱性能	75
3.3.4	SrCaSiO ₄ :Eu ³⁺ 的荧光寿命	77
3.4	SrCaSiO ₄ :Eu ²⁺ ,Ce ³⁺ 光谱性能及能量传递的研究	78
3.4.1	XRD 及红外光谱	78
3.4.2	SrCaSiO ₄ :Ln (Ln=Eu ²⁺ ,Ce ³⁺) 的光谱性质	81
3.4.3	SrCaSiO ₄ :Ce,Eu 的漫反射光谱	84
3.4.4	SrCaSiO ₄ :Eu,Ce 的光谱性质	84
3.4.5	SrCaSiO ₄ :Eu,Ce 的荧光寿命	86
3.5	BaAl ₂ Si ₂ O ₈ :Eu ²⁺ ,Mn ²⁺ 合成与光谱性能的研究	88
3.5.1	合成条件的实验	88
3.5.2	M-BAS:Eu 和 M-BAS:Mn 的光谱性质	96
3.5.3	M-BAS:Eu,Mn 的光谱性质	97
3.6	小结	99
	参考文献	100

第4章 Ba₄Gd₃Na₃(PO₄)₆F₂:Ce³⁺,Tb³⁺,Mn²⁺荧光材料的研究 106

4.1	磷酸盐体系荧光粉	106
4.2	样品的制备	113
4.3	样品的结构表征及物相分析	114
4.4	BGNPF:Ce ³⁺ 的光谱性质	116
4.5	BGNPF:Tb ³⁺ 与 BGNPF:Ce ³⁺ ,Tb ³⁺ 的光谱性质及能量传递研究	117
4.6	BGNPF:Ce ³⁺ ,Mn ²⁺ 的光谱性质及能量传递研究	123
4.7	BGNPF:Ce ³⁺ ,Tb ³⁺ 与 BGNPF:Ce ³⁺ ,Mn ²⁺ 的色度坐标	126
4.8	小结	128
	参考文献	128

第1章 绪论

1.1 白光 LED 的发展

照明一直与人类社会文明的进步紧密联系在一起。从钻木取火到 1886 年爱迪生发明了白炽灯，继而荧光灯广泛应用于照明，使人类的生产、社会活动时间延续至全天，极大地推动了人类的文明进程。但是，目前以荧光灯为代表的照明光源也存在着一系列的缺陷，如发光效率低、消耗能量多、使用寿命短、产生汞等有毒废弃物，远远不能满足现代社会对高效、节能和环保的照明技术的现实需求^[1,2]。这些缺点亟待一种全新的照明光源来解决。

半导体照明就是具备这种魅力的新技术。所谓半导体照明，是指用半导体发光二极管（light-emitting diode, LED）作为光源的固态照明。20 世纪 90 年代蓝光 LED 技术上的突破及产业化极大地推动和实现白光发光二极管（white light-emitting diode, W-LED）的发展，成为照明工程科技领域中的一大成就^[3,4]。由于白光 LED 具有寿命长、效率高、抗恶劣环境、光谱范围宽、可视距离远、绿色环保无污染、节能、安全、显色性好、响应时间短、无频闪、体积小等诸多优点，而使其具有广阔的应用前景和潜在的市场，被视为 21 世纪的绿色照明光源，已经得到各国政府的大力支持并被寄予厚望。有人认为，白光 LED 的研制成功将像爱迪生发明白炽灯一样，引起照明工业的一场革命，并将带动一大批相关产业的飞速发展^[5-8]。

从 20 世纪 60 年代第一只发光二极管问世以来，LED 已经走过了近六十年的发展历程^[9,10]。早期所用的发光材料只能发红光($\lambda_p=650\text{ nm}$)，光通量只有千分之几流明，发光效率只有 0.1 lm/W ，只能用来作指示灯。20 世纪 70 年代，

LED 能够产生绿光($\lambda_p=555\text{ nm}$)、黄光($\lambda_p=590\text{ nm}$)和橙光($\lambda_p=610\text{ nm}$)，光效提高到 1 lm/W ，其应用进入显示领域。80 年代以后，出现了采用 GaAlAs 作发光材料的 LED，封装技术也逐步提高，红光、黄光 LED 光效可达 10 lm/W 。90 年代初，发红光、黄光的 GaAlInP 和发绿光、蓝光的 GaInN 两种新材料开发成功，使 LED 光效得到大幅度提高。1993 年日本日亚化学公司率先在蓝色氮化镓 LED 技术上取得突破^[3]，并很快实现了产业化；进而于 1996 年实现白光发光二极管^[11]，并于 1998 年推向市场作为照明光源使用，为 LED 找到了新舞台。

1.2 白光 LED 的基本原理和结构

1.2.1 LED 的基本原理

LED 顾名思义，是一种具有二极管电子特性的能发光的半导体组件。发光二极管的基本结构如图 1-1 所示。

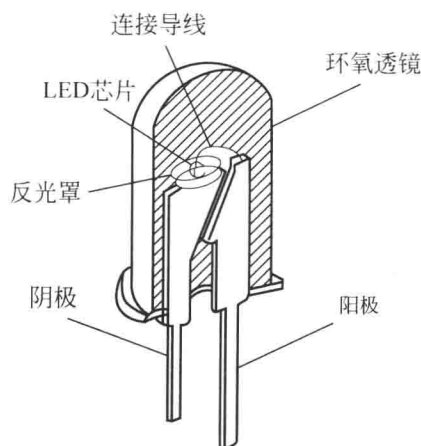


图 1-1 发光二极管的基本结构示意图

发光二极管是结构型发光器件，其核心部分为 LED 的芯片。商品发光二极管一般用环氧树脂封帽外壳，芯片的直径一般为 $200\sim 350\text{ }\mu\text{m}$ ，主要结构是 p-n 结结构，包含 n 型层和 p 型层，并在 p 面和 n 面上分别制作电极。n 型层和 p 型层分别提供发光所需的电子和空穴，它们在发光层复合发光。

发光层一般选取比 p 型层和 n 型层禁带宽度更窄的材料，这样 p 型层和 n 型层就能起到势垒作用，将更多的电子和空穴限制在发光层，增加复合发光的概率。同时，由于 n 型层和 p 型层的禁带宽度越大，发光层所发出的光越容易通过，能减少对所发出光的吸收。为了提高 LED 的发光效率，人们设计了不同的发光层结构，如单量子阱、多量子阱、异质结构等，以增加复合发光的效率。

图 1-2 (a) 表示在热平衡状态下 p-n 结的能带图。其中 V 表示价带， E_F 表示费米能级，D 表示施主能级，A 表示受主能级， E_g 表示禁带宽度。在 n 区导带上，实心点表示自由电子。在 p 区价带上，空心点表示自由空穴。在 n 区导带底附近有浅施主能级 D，由于施主电离，向导带提供大量的空穴。因此，在 n 区中多数载流子是电子。同样，在 p 区，浅受主能级 A 电离，向导带提供大量空穴。p 区的多数载流子是空穴。在热平衡时，n 区和 p 区的费米能级是一致的。图 1-2 (b) 表示在 p-n 结上加正向电压（即电池的负极接到 n 区，正极连接到 p 区）时，p-n 结势垒降低，结果出现了 n 区的电子注入到 p 区，p 区的空穴注入到 n 区的非平衡状态。被注入的电子和空穴成为非平衡载流子（又称少数载流子）。在 p-n 结附近，当非平衡载流子和多数载流子复合时，便把多余的能量以光的形式释放出来，这就可观察到 p-n 结发光。这种发光也称为注入发光。此外，一些电子被俘获到无辐射复合中心，能量以热能形式散发，这个过程被称为无辐射过程。为提高发光效率，应尽量减少与无辐射中心有关的缺陷和杂质浓度，减少无辐射过程。实际情况下，不同材料制备的发光二极管的芯片结构有所不同，发光情况也各异，而基本原理相似^[12-16]。

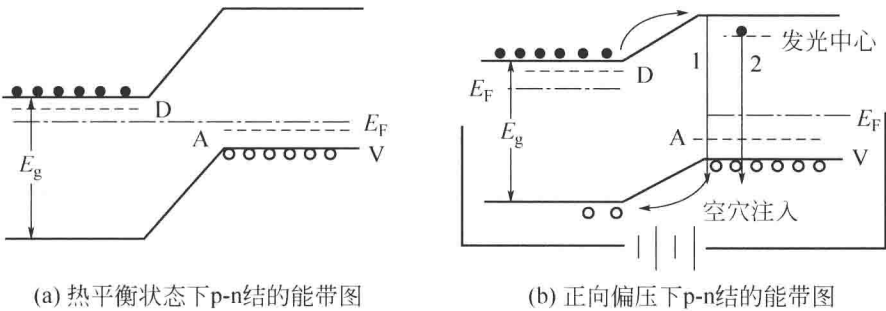


图 1-2 发光二极管的发光原理简图

半导体依据所选用的材料不同,电子和空穴所占据的能级也不同,则复合所产生的光子能量不同,也就可获得不同的光谱和颜色。因此,欲决定 LED 所发出光的颜色,可通过选择具有特定结构的材料来实现。

1.2.2 白光 LED 的制作方案

目前实现白光 LED 的制作方案有很多种,但总体上主要有如下三条途径^[17-26]。

(1) 红、绿、蓝三色 LED

该方案是将红色 LED、绿色 LED 和蓝色 LED 芯片或发光管组成一个像素(pixel)实现白光。从目前报道的最佳数据来看,各种颜色 LED 的发光效率分别为:蓝光 LED 为 30 lm/W;绿光 LED 为 43 lm/W;红光 LED 为 100 lm/W,组成白光后的平均效率大于 80 lm/W,而显色性可达 90 以上。此种白光 LED 的最大优势是,只要配合适当的控制器个别操控各色 LED,很容易让使用者随意调整出所需要的颜色,这是其他光源无法做到的。

因红、绿、蓝三色 LED 组合的色纯度很高,逐渐受到大型 LCD、TV 背光源需求的重视,各国相继开发基于 LED 的背光源,此背光源拥有 CCFL 无法达到的优异性能和新功能。预计其随 LCD、TV 进入家庭的潜力极大。

此种组合方式的缺点是生产成本较高,由于三种颜色的 LED 量子效率不同,而且随着温度和驱动电流的变化不一致,随时间的衰减速度也各不相同,红、绿、蓝 LED 的衰减速率依次上升。因此,为了保持颜色的稳定,需要对三种颜色分别加反馈电路进行补偿,导致电路复杂,而且会造成效率损失。

(2) 蓝光 LED + 能被蓝光 LED 有效激发的黄色荧光粉

该方案的白光 LED 是由蓝光 LED 芯片和可被蓝光有效激发的发黄光的荧光粉组合而成的,其中蓝光 LED 的一部分蓝光被荧光粉吸收,激发荧光粉发射黄光,而剩余的蓝光与黄光混合,调控它们的强度比,即可得到各种室温的白光。

图 1-3 给出了白光 LED 的结构示意图。InGaN LED 基片安装在导线上的杯形座中,荧光粉 YAG:Ce 涂在基片上,荧光粉层约为 100 μm 厚,白光是由 LED 基片发出的蓝光和荧光粉发出的黄色荧光混合而成的,用环氧树脂将 LED 基片和荧光粉封装成光学透镜的形状。从 LED 基片发出的蓝光在荧光粉层中多次反

射并被荧光粉部分吸收，荧光粉被蓝光激发并发出黄色荧光。白光是由上述蓝光和黄光混合而成的，根据颜色的相加原理，这种混合光给人眼的感觉为白光，并通过环氧树脂封装，透镜聚焦，均匀发射。

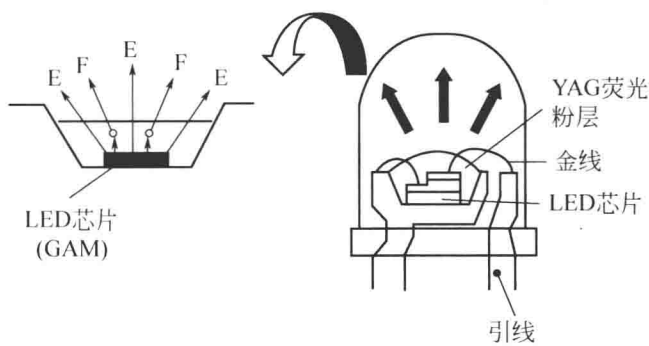


图 1-3 白光 LED 的结构示意图
E—LED 芯片发蓝光；F—YAG 荧光粉发黄光

此种组合方式是目前最常用的白光 LED 的制作方式，大部分白光 LED 都以此种方式制成，其优点是制作简单，在所有白光 LED 的组合方式中成本较低而效率较高。目前，实验室的白光 LED 的光效已突破 100 lm/W，与日光灯的发光效率属同一水准，而一般白光 LED 商品的发光效率在 30~50 lm/W，为传统灯泡的 2~3 倍。这种白光 LED 的效率指标同时受蓝光 LED 和荧光粉两者性能的影响。

(3) 紫外 LED+能被紫外 LED 有效激发的荧光粉

该技术方案白光 LED 是由紫外 LED(简称 UVLED)与多种可被 UVLED 有效激发的荧光粉组合而成。其原理是采用高亮度的紫外 LED 泵浦红、绿、蓝三色荧光粉，产生红、绿、蓝三基色，通过调整三色荧光粉的配比可以形成白光。

由于紫外线光子的能量较蓝光高，可激发的荧光粉选择性增加，绝大多数荧光粉的效率随激发光源波长的缩短而增加，尤其是红色荧光粉。这种封装方式和蓝光 LED 与黄色荧光粉的组合完全相同，成本相同，但因为所有白光都来自于荧光粉本身，紫外光本身未参与混光，因此颜色的控制较蓝光 LED 容易得多，色彩均匀度极佳，显色性根据所混合的荧光粉数量和种类而定，通常控制在 90 左右。

目前此种组合的白光 LED 最大的问题在于效率相对偏低，主要原因在于所

使用的紫外 LED 效率偏低。许多研究结果表明, GaN 基 LED 的效率随波长变化而变化, 在 400 nm 时效率达到最大值, 低于 400 nm 后急剧下降; 此外, 激发和发射的两个光子的能量差为自然能量损失, 由于紫外光转换为红光时, 其能量损失比从蓝光转换高 10%~20%, 这也会影响整体效率。目前这种白光 LED 商品比较少, 所使用的近紫外 LED 在 380~400 nm 左右, 其最终效率只有第二种方案组成的白光 LED 的一半。

由以上知, 由蓝光 LED 芯片和可被蓝光有效激发的发黄光的荧光粉组合的白光 LED 的途径是常用的, 可以通过掺杂稀土离子来改善荧光粉的发光性能。另外, 为了提高发光效率以及显色指数, LED 的发射波长向短波方向移动是目前发展的趋势, 因此可被 UVLED 和 n-UVLED 有效激发的荧光粉引起了人们的广泛兴趣。作为化学工作者, 我们的目标就是在荧光粉方面有所突破, 研究工作将从两个方面展开, 一方面是改善现有荧光粉, 另一方面是制备出性能更加优异的新型荧光粉。

1.3 白光 LED 用荧光粉的要求

应用在荧光体转换型白光 LED 上的荧光粉需要满足以下条件^[27-47]:

- ① 在蓝光或近紫外光激发下, 荧光粉能产生高效的可见光发射, 光能转化率高, 流明效率高;
- ② 荧光粉的激发光谱应与 LED 芯片的蓝光或紫外发射光谱相匹配;
- ③ 荧光粉的发光应具备优良的温度猝灭特性;
- ④ 荧光粉的物理、化学性能稳定, 抗潮, 不与封装材料、半导体芯片等发生化学反应;
- ⑤ 荧光粉耐紫外线长期照射, 性能稳定;
- ⑥ 荧光粉的颗粒细, 粒径一般在 8 μm 以下。

自从白光 LED 商业化以来, 在广大学者近 20 年的努力下, 白光 LED 用荧光粉已经涵盖了众多种类, 如稀土石榴石、硅酸盐、铝酸盐、氟磷酸盐、硼酸盐、氮化物、氮氧化物、磷酸盐、氟砷(锗)酸盐、钼钨酸盐、碱土金属硫代镓酸盐、碱土金属硫化物、稀土硫氧化物、稀土氧化物、钒酸盐等等。由于白光 LED 不断发展, 日后还可能诞生一些新型体系的荧光材料。

1.4 制备方法

在研究 YAG:Ce 体系的掺杂的同时,人们也在尝试引进一些新的制备方法来改善荧光粉的性能。通过燃烧法^[48]、水热溶剂热法^[49]、喷雾热解法^[52]及溶胶-凝胶法^[53]等软化学法合成得到粒度更小、粒径分布均匀的 YAG:Ce 荧光粉^[49-56],现简介如下。

溶胶-凝胶法是制备粉体的一种重要方法。文献[54]报道了通过聚丙烯酰胺溶胶-凝胶法合成 YAG:Ce 超细荧光粉颗粒。夏国栋^[53]等采用溶胶-凝胶法和燃烧法与高温固相法合成了高品质的 YAG:Ce 荧光粉颗粒。潘越晓^[49]等通过燃烧法得到前驱体,在 1000℃还原气氛焙烧 5h 得到颗粒细小的 YAG:Ce³⁺荧光粉。喷雾热分解法是通过气流将前驱体溶液或溶胶喷入高温的管状反应器,微液滴利用高温瞬时凝聚成球形固体颗粒^[50]。南京工业大学^[52]采用喷雾热分解法合成了粒径分布范围窄的球状纳米 YAG:Ce 荧光粉颗粒。提高前驱体溶液的浓度和氮气流的速度有利于提高 YAG:Ce 荧光粉的产率。喷雾热分解的工艺过程有利于 Ce³⁺在基质中的分散,因而 YAG:Ce 荧光粉的发光强度显著提高。Kasuya^[51]报道了通过溶剂热法合成 YAG:Ce 纳米粒子。Kasuya^[50]还报道了聚乙烯乙二醇(PEG)对 YAG:Ce 纳米粒子的发光性质的影响。Nieu 等^[56]报道了通过以 HMDS 为沉淀剂的共沉淀法制备 YAG:Ce。

尽管以上对 YAG:Ce 体系的荧光粉的制备方法报道较多,形貌也相对较好。但是以上的方法中存在着产量低且对设备的要求高等缺点,对于有重要现实意义的荧光粉,它不利于满足车间的扩试以及进一步的生产需求,无法应用到实际的生产中。而传统的高温固相法是应用最早、最多的一种方法。高温固相反应法的基本过程为:先把固体原料按一定的配比混合均匀,然后在某种气氛下进行长时间的加热,使反应物在高温下通过接触的界面发生离子的自扩散和互扩散,或者使原有化学键发生断裂,这种变化向固体原料内部或深度扩散,从而促进了一种新物质的生成,取出冷却,经过后处理即可得荧光粉。高温固相法具有操作简单、对实验仪器的要求较低、可实现批量生产等优点,进而容易实现工业化。因此高温固相法是目前荧光粉生产的主要的方法。本实验也采用该方法合成样品。

1.5 样品的测试与表征

为了获得关于样品的结构、形貌、光谱性质等多方面的信息，我们对所合成的样品进行了 X 射线粉末衍射 (XRD)、激发光谱、发射光谱、荧光寿命的测试。

1.5.1 X 射线粉末衍射

任何晶体的射线衍射峰都与其内部的晶体结构有关，每种结晶物质都有其特定的结构参数，包括晶体结构类型，晶胞大小，晶胞中原子、分子或粒子的位置和数目等等，所以根据某一待测样品的衍射峰，不仅可以知道该样品的化学成分，还能知道样品中的各种元素是以单质形式存在还是以化合物、混合物或者同素异形体的形式存在。当样品为多晶混合物时，其衍射峰为各组成相衍射峰的重叠。

X 射线衍射分析 (XRD) 是测定晶体结构的重要分析手段，可以用来分析物质的晶型，通过与标准图谱相对照，便可得到样品的晶型。通过 Scherrer 公式可以推算样品颗粒的大小：

$$D = k\lambda / \beta_{1/2} \cos \theta$$

式中 D ——沿晶面垂直方向的厚度，也可以认为是晶粒大小；

κ ——衍射峰形常数，一般取 0.89；

λ ——X 射线的波长，对于 $\text{CuK}\alpha$ 辐射， $\lambda=0.15418 \text{ nm}$ ；

$\beta_{1/2}$ ——衍射峰的半峰宽，单位为弧度；

θ ——布拉格衍射角。

Scherrer 公式的应用范围：衍射线的宽化仅由晶块尺寸造成，没有晶体结构的不完整引起的宽化。

在 Rigaku-D/max-II B 型粉末 X 射线衍射仪上测定衍射强度， $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15405 \text{ nm}$) 辐射，闪烁计数器前加石墨弯晶单色器，加速电压和发射电流分别为 40 kV 和 20 mA，光阑系统为 $DS=SS=1^\circ$ ， $RS=0.3 \text{ mm}$ 。扫描速度为 $2^\circ(2\theta)/\text{min}$ ，扫描范围为 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ ，所有样品均在室温下测定。



1.5.2 傅里叶变换红外光谱

红外线和可见光一样都是电磁波，而红外线是波长介于可见光和微波之间的一段电磁波。红外光又可依据波长范围分成近红外、中红外和远红外三个波区，其中中红外区（ $2.5\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ ； $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ）能很好地反映分子内部所进行的各种物理过程以及分子结构方面的特征，对解决分子结构和化学组成中的各种问题最为有效，因而中红外区是红外光谱中应用最广的区域，一般所说的红外光谱大都是指这一范围。

红外光谱属于吸收光谱，是由于化合物分子振动时吸收特定波长的红外光而产生的，化学键振动所吸收的红外光的波长取决于化学键动常数和连接在两端的原子折合质量，也就是取决于化合物的结构特征。这就是红外光谱测定化合物结构的理论依据。

红外光谱作为“分子的指纹”广泛地用于分子结构和物质化学组成的研究。根据分子对红外光吸收后得到谱带频率的位置、强度、形状以及吸收谱带和温度、聚集状态等的关系，便可以确定分子的空间构型，求出化学键的力常数、键长和键角。从光谱分析的角度看，主要是利用特征吸收谱带的频率推断分子中存在某一基团或键，由特征吸收谱带频率的变化推测临近的基团或键，进而确定分子的化学结构，当然也可由特征吸收谱带强度的改变对混合物及化合物进行定量分析。而鉴于红外光谱的应用广泛性，绘出红外光谱的红外光谱仪也成了科学家们的重点研究对象。

傅里叶变换红外（FT-IR）光谱仪是根据光的相干性原理设计的，因此是一种干涉型光谱仪，它主要由光源（硅碳棒、高压汞灯）、干涉仪、检测器、计算机和记录系统组成。大多数傅里叶变换红外光谱仪使用了迈克尔逊（Michelson）干涉仪，因此实验测量的原始光谱图是光源的干涉图，然后通过计算机对干涉图进行快速傅里叶变换计算，从而得到以波长或波数为函数的光谱图。因此，谱图称为傅里叶变换红外光谱，仪器称为傅里叶变换红外光谱仪。

傅里叶变换红外光谱仪的典型光路系统来自红外光源的辐射，经过凹面反射镜使其成平行光后进入迈克尔逊干涉仪，离开干涉仪的脉动光束投射到一摆动的反射镜 B 分光束器，使光束交替通过样品池或参比池，再经摆动反射镜 C，使光束聚焦到检测器上。