

Eu³⁺掺杂 Lu₃Al₅O₁₂ 球形荧光颗粒的合成及性能研究

李金凯^{1,2}, 滕鑫¹, 曹丙强¹, 刘宗明¹

(1. 济南大学 材料科学与工程学院, 济南 250022; 2. 东北大学 各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110004)

摘要: 以尿素为沉淀剂, 通过均匀沉淀技术制备前驱体颗粒, 经后续煅烧获得分散性能良好的球形(Lu_{0.95}Eu_{0.05})₃Al₅O₁₂((Lu_{0.95}Eu_{0.05})AG)荧光颗粒。通过调整尿素浓度实现了球形荧光颗粒尺寸的可控合成。在此基础上, 采用 FT-IR、TG/DTA、XRD、FE-SEM、TEM 和 PLE/PL 对材料的合成、物相形成及荧光性能等进行一系列表征。分析结果表明: 前驱体经较低的温度 1100℃ 煅烧即可获得(Lu_{0.95}Eu_{0.05})AG 球形荧光颗粒, 且该荧光颗粒具有高的理论密度, 适于闪烁体材料的应用。在 235 nm 电荷迁移带(CTB)的激发下, (Lu_{0.95}Eu_{0.05})AG 石榴石于 592 nm (Eu³⁺的 ⁵D₀→⁷F₁ 磁偶极子跃迁)处呈现优异的橙红光发射, 其色坐标为(0.63, 0.37)。该荧光颗粒的发光强度随颗粒尺寸的增大而增强, 荧光寿命随颗粒尺寸的增大而缩短。球形(Lu_{0.95}Eu_{0.05})AG 石榴石颗粒有望成为一类新型荧光材料, 广泛应用于照明及显示领域。

关键词: Lu₃Al₅O₁₂ 石榴石; Eu³⁺掺杂; 球形颗粒; 荧光性能

中图分类号: TQ133 文献标识码: A

Synthesis and Property of Spherical Lu₃Al₅O₁₂:Eu³⁺ Phosphor

LI Jin-Kai^{1,2}, TENG Xin¹, CAO Bing-Qiang¹, LIU Zong-Ming¹

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China; 2. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: Spherical phosphors of (Lu_{0.95}Eu_{0.05})₃Al₅O₁₂ ((Lu_{0.95}Eu_{0.05})AG) with good dispersion was achieved through precursor synthesis *via* homogeneous precipitation method using urea as the precipitant, followed by annealing. The size of spherical particle can be effectively controlled by adjusting the urea concentration. Based on it, the synthesis, phase evolution and photoluminescent properties of the (Lu_{0.95}Eu_{0.05})AG phosphors were tested by XRD, FE-SEM, TEM, BET, PLE/PL, and fluorescence decay analyses. The results showed that the precursors were converted into phase-pure (Lu_{0.95}Eu_{0.05})AG garnet at a relatively low temperature of 1100℃. The (Lu_{0.95}Eu_{0.05})AG garnets possessed high theoretical densities which were suitable for the application of scintillation material. The phosphors exhibited strong orange red emissions at 592 nm (the ⁵D₀→⁷F₁ magnetic dipole transitions of Eu³⁺) upon UV excitation into the charge transfer band (CTB) at 235 nm, with CIE chromaticity coordinates of (0.63, 0.37). The intensity of 592 nm emission increased with the particle size increase, while the lifetime of 592 nm emission decreases at a higher particle size. Thus, the spherical phosphors of (Lu_{0.95}Eu_{0.05})AG garnet developed in the present work were expected to be a new type of phosphor which may be widely used in lighting and displaying areas.

收稿日期: 2015-10-08; 收到修改稿日期: 2015-11-17

基金项目: 国家自然科学基金(51402125); 山东省优秀中青年科学家奖励基金(BS2014CL027); 济南大学博士基金(XBS1447); 济南大学自然科学基金(XKY1515); 济南大学博士后科研启动基金
National Natural Science Foundation of China (51402125); Research Award Fund for Young and Middle-aged Scientist in Shandong Province (BS2014CL027); Research Fund for the Doctoral Program of University of Jinan (XBS1447); Natural Science Foundation of University of Jinan (XKY1515); Science Foundation for Post Doctorate Research from the University of Jinan

作者简介: 李金凯(1985-), 男, 讲师. E-mail: mse_lijk@ujn.edu.cn

通讯作者: 刘宗明, 教授. E-mail: ost_liuzm@ujn.edu.cn

Key words: $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet; Eu^{3+} doping; spherical particle; luminescent property

$\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LnAG, Ln=Tb-Lu 和 Y)石榴石是非常重要的一类无机材料, 其中对 YAG 的研究最为广泛。YAG 具有良好的化学和光化学稳定性、高的熔点和辐射转换效率, 易于实现稀土离子掺杂(可达 100at%, 取决于置换元素的离子半径)以及低的声子能量等优点, 以其丰富的功能特性而应用于诸多领域^[1-3]。 Ce^{3+} 、 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 掺杂的 YAG 作为重要的荧光材料, 由于优异的黄光、红光及绿光发射, 应用于照明显示及医疗成像等领域^[4-6]。在透明陶瓷领域, YAG 具有较低的热膨胀系数^[1]、高导热率^[7]、高透明度、高光损阈值及优异的化学稳定性和力学性能, 而常被用作固体激光器基质材料和闪烁体材料^[8-9]。

本研究选择球形 LuAG:Eu³⁺体系主要基于以下两方面的考虑: (1)就荧光材料而言, 球形荧光颗粒具有良好的尺寸分布及均匀的形貌特征, 容易组装成致密的荧光层, 从而最大限度减小对激发光的散射, 使得荧光材料呈现最佳发光效率^[10]。截至目前, 球形 LuAG 荧光材料的合成还鲜有报道; (2)闪烁体是在高能量(如 X 射线、中子、 γ 射线等)轰击下发射可见光的一类透明陶瓷。辐射阻止力是闪烁体的重要性能指标, 且可以表示为 $\eta_{\text{abs}}=\rho Z_{\text{eff}}^{4[11]}$ (η_{abs} 为 X 射线的吸收系数, ρ 为材料的理论密度, Z_{eff} 为相对原子质量)。而 YAG 较低的理论密度(4.55 g/cm³)及相对原子质量(Y, 89)使其具有较低的辐射阻止力, 限制了其作为闪烁体材料的应用。在所有 LnAG 体系中, LuAG 具有最高的理论密度(6.73 g/cm³)和相对原子质量(Lu, 175), 使其更适宜用做闪烁体材料。

本工作采用化学均匀沉淀技术, 通过优化 Al 源构成及调节尿素浓度, 成功制备了尺寸可控、分散性良好的球形 LuAG:Eu³⁺荧光粉。

1 实验方法

1.1 原料与试剂

药品及试剂: 稀土氧化物(Lu_2O_3 和 Eu_2O_3 , 99.99%)购于惠州瑞尔化学科技有限公司; 硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, >99%)、硫酸铝氨($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$, >99%)、尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, >99%)及浓硝酸(HNO_3 , 68%)均购买于国药集团化学试剂有限公司。将粉状 RE_2O_3 (RE=Lu 和 Eu)溶于热硝酸配成稀土硝酸盐溶液。

1.2 LuAG:Eu³⁺球形荧光粉体制备

将适量尿素、稀土硝酸盐及硝酸铝(或硫酸铝铵)用去离子水按照 $(\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的化学计量比配成 1 L 溶液。该反应液经 1 h 搅拌后在 60 min 内加热至 $(90\pm 1)^\circ\text{C}$ 并保温 2 h 得到悬浊液。自然冷却至 50°C 后经离心分离、水洗、醇洗、干燥(100°C , 24 h)获得白色前驱体粉末。然后将前驱体在 $800\sim 1100^\circ\text{C}$ 煅烧 4 h, 得到 LuAG:Eu³⁺石榴石荧光颗粒, 实验所用合成条件如表 1 所示。据文献[12]报道, Ln³⁺浓度越低越容易获得球形颗粒, 故本工作采用较低的 Ln³⁺浓度(0.0012 mol/L)。

1.3 表征手段

采用美国 Bio-Rad 公司的 FTS-165 型红外光谱仪(FT-IR)测定前驱体的红外光谱; 采用美国 FEI 公司的 FEG-250 型场发射扫描电镜(FE-SEM)观测样品形貌; 采用美国 FEI 公司的 TECNAI G2 20 型高分辨电镜(HR-TEM)观测样品的微观结构; 采用德国 NETZSCH 公司的 STA-409-EP 型综合热分析仪分析前驱体的热行为; 采用德国布鲁克公司的 D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪进行物相分析, 扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $10^\circ\sim 50^\circ$; 采用 Perkin-Elmer 公司的 LS-55 型荧光分光光度计测定 $(\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})\text{AG}$ 石榴石的荧光性能。

表 1 前驱体的均相沉淀合成条件
Table 1 The condition of urea-based homogeneous precipitation (UBHP) for precursor synthesis

Sample	$\text{Ln}^{3+}(\text{Ln}=\text{Lu}+\text{Eu})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Molar ratio $R=\text{CO}(\text{NH}_2)_2/(\text{Ln}^{3+}+\text{Al}^{3+})$
S1	0.0012	0.00200	0	0.128	40
S2	0.0012	0.00134	0.00066	0.128	40
S3	0.0012	0.00100	0.00100	0.128	40
S4	0.0012	0.00066	0.00134	0.128	40
S5	0.0012	0	0.00200	0.128	40
S6	0.0012	0.00100	0.00100	0.064	20
S7	0.0012	0.00100	0.00100	0.192	60
S8	0.0012	0.00100	0.00100	0.320	100

2 结果与讨论

2.1 球形 LuAG:Eu³⁺ 荧光粉体的合成与表征

图 1 为表 1 所列五种典型前驱体 S1~S5 的 FT-IR 红外光谱图。前驱体 S2~S5 均具有相似的红外吸收行为, 其红外光谱中位于 3000~3500 cm⁻¹ 范围内强而宽的吸收带(以 3363 cm⁻¹ 为中心)以及~1640 cm⁻¹ 附近微弱的吸收分别源于结晶水或样品表面吸附水的 O-H 伸缩振动和 H-O-H 弯曲模式振动^[13-15]。以 3594 cm⁻¹ 为中心的吸收带证明结构中存在羟基(-OH)^[13-14]。NH₄⁺ 的吸收带通常出现在 3000~3500 cm⁻¹ 的范围内^[13-14], 与 H₂O 的吸收峰重叠, 因此很难区分。但在 2500~3500 cm⁻¹ 处吸收峰的不对称性证明 NH₄⁺ 的存在。以 2344 cm⁻¹ 为中心的微弱吸收源于样品表面吸附 CO₂ 的 C=O 振动。1350~1600 cm⁻¹ 范围内的双吸收峰(1410 cm⁻¹ 和 1510 cm⁻¹)和以 840 cm⁻¹ 为中心的吸收均证明前驱体中含有 CO₃²⁻^[11,13-14]。以 600 cm⁻¹ 为中心的吸收带源于 M-O(M 为金属元素)的振动^[14]。前驱体 S1 与 S2~S5 的区别在于后者的红外光谱中含有位于 1120 cm⁻¹ 处的 SO₄²⁻ 的特征吸收^[13-14], 这主要是因为合成 S2~S5 时 Al 盐部分由 NH₄Al(SO₄)₂ 提供。

图 2 为前驱体 S1~S5 的场发射扫描电镜照片。本工作主要通过改变 Al(NO₃)₃ 与 NH₄Al(SO₄)₂ 的摩尔比来探究球形荧光颗粒的合成条件。从图 2 可看出, Al(NO₃)₃ 与 NH₄Al(SO₄)₂ 摩尔比对产物的形貌及尺寸影响显著。当前驱体合成所用铝盐全部为 Al(NO₃)₃ (S1, 图 2(a))或 NH₄Al(SO₄)₂ (S5, 图 2(e))时均不能

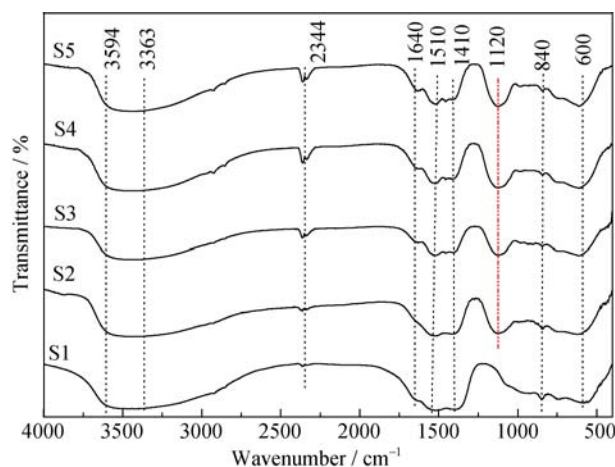


图 1 前驱体 S1~S5 的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of typical precursors S1-S5

获得球形颗粒: 前者粉体呈现凝胶态, 颗粒非常细小, 与 Sordélet 的实验结果吻合^[15]; 而后者所得前驱体团聚比较严重, 颗粒分布不均匀, 且含有相对较大的颗粒尺寸。当 Al(NO₃)₃ 与 NH₄Al(SO₄)₂ 的摩尔比为 0.5 (S4, 图 2(d))时颗粒的形貌与 S5 类似; 当 Al(NO₃)₃ 与 NH₄Al(SO₄)₂ 的摩尔比为 2.0 (S2, 图 2(b))和 1.0 (S3, 图 2(c))时, 可获得粒径均匀的球形前驱体颗粒, 且后者的颗粒尺寸大于前者。

不同合成条件下前驱体的热分解行为相似, 故仅以前驱体 S3 为例进行分析(图 3)。由 DTA 曲线可明显观察到前驱体在加热到 1200℃ 的过程中存在两个吸热和两个放热过程。位于 185℃ 左右相对明显的吸热峰主要是由于吸附水和分子水脱除所引起; 222℃ 处的微弱吸热峰源自样品表面化学吸附物的

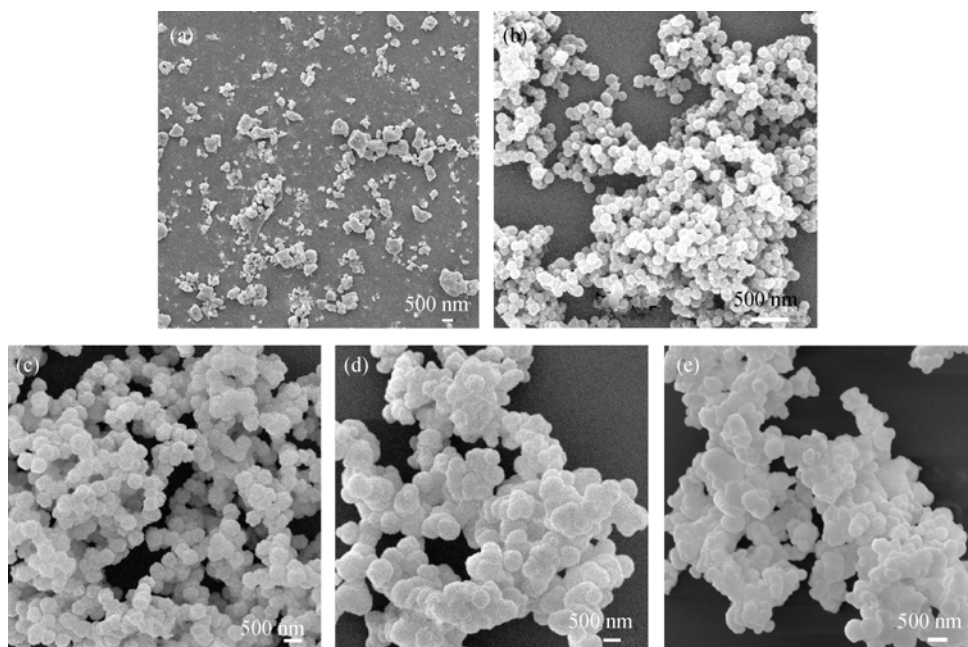


图 2 前驱体 S1~S5(a~e) 的 FE-SEM 照片

Fig. 2 FE-SEM images of precursors S1-S5 (a-e)

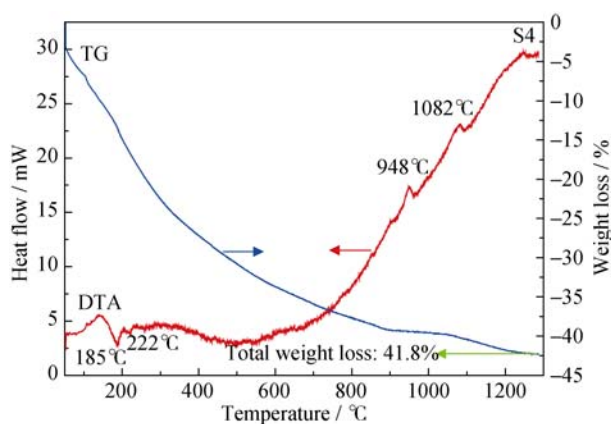
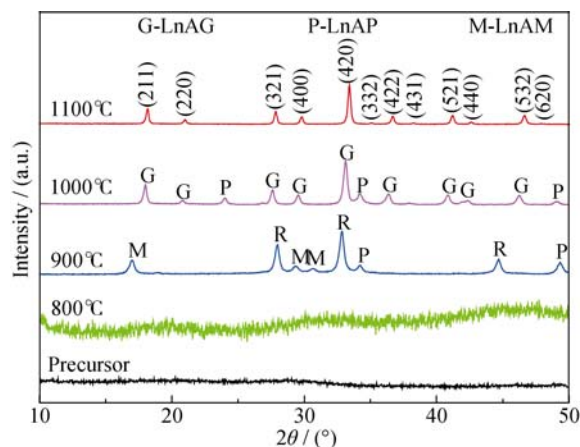


图3 前驱体 S3 的 TG/DTA 曲线

Fig. 3 TG/DTA curves of precursor S3

蒸发以及 NH_4^+ 的分解^[16]; 位于 948°C 的放热峰归因于稀土氧化物 Ln_2O_3 、单斜相 $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (LnAM, Ln=Lu 和 Eu)、钙钛矿相 LnAlO_3 (LnAP) 和石榴石相 LnAG 的同时结晶; 而 1082°C 处的放热峰主要是由于中间相 LnAP/LnAM 与无定形氧化铝反应生成石榴石相 $(\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})\text{AG}$ 造成的。该热分解行为与 XRD (图 4) 的分析结果相吻合。从 TG 曲线可知前驱体的总失重为 42%。其中 80% 的失重发生在 400°C 以下, 归因于水分子和羟基的脱除以及 NH_4^+ 和部分 CO_3^{2-} 的分解。当温度高于 400°C 时, 剩余碳酸根继续分解并导致进一步失重^[17]。

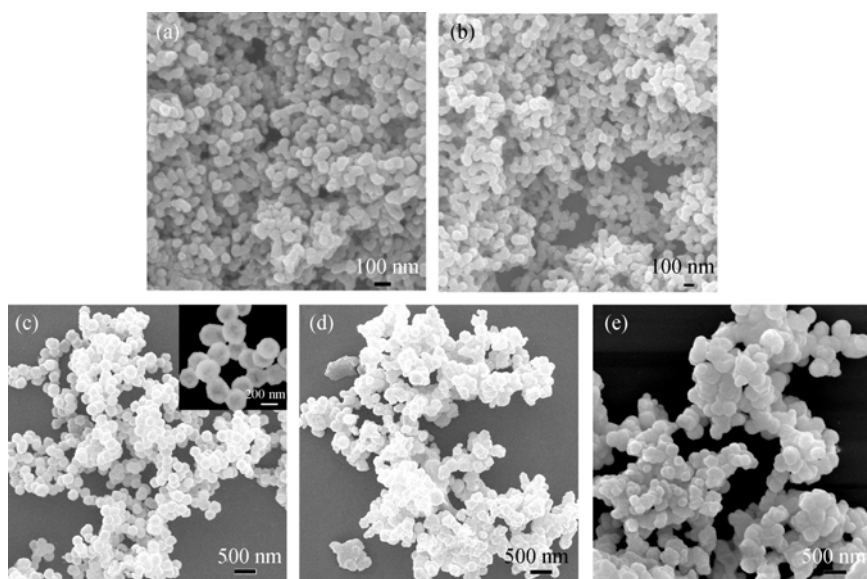
图 4 为前驱体 S3 经不同温度煅烧所得产物的 XRD 图谱, 由图可以看出, 前驱体和 800°C 煅烧下的产物均呈现非晶态。当煅烧温度为 900°C 时, 前驱体的结晶产物为 Ln_2O_3 、LnAM、LnAP 和 LnAG 的

图4 $(\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})\text{AG}$ 前驱体 S3 经不同温度煅烧所得粉体的 XRD 图谱。(Ln=Lu 和 Eu)Fig. 4 XRD patterns of $(\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})\text{AG}$ precursor S3 calcined at different temperatures

Letters G, P and M represent LnAG garnet, LnAP perovskite and LnAM monoclinic (Ln=Lu and Eu), respectively

混合物; 煅烧温度升高至 1000°C 时, 煅烧产物近乎为 LnAG, 仅含少量 LnAP; 煅烧温度继续升高至 1100°C 时, 前驱体全部转换为 LnAG 相。

图 5 为前驱体 S1~S5 经 1100°C 煅烧所得产物的 FE-SEM 照片, 从图中可以看出, 当 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 的含量较高 (S4、S5, 图 5(d)、5(e)) 时, 颗粒形状不规则, 且团聚严重; 当 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的含量较高 (S1、S2, 图 5(a)、5(b)) 时, 颗粒略呈长形; 而当 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 与 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 的摩尔比为 1.0 时, 颗粒呈现均匀的球形形貌。因此, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 与 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 的摩尔比为 1.0 是球形 $(\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})\text{AG}$ 荧光粉的最佳合成条件。本研究以尿素为沉淀剂的均相沉淀 (UBHP) 反应所

图5 前驱体 S1-S5 经 1100°C 煅烧所得 $(\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})\text{AG}$ 粉体的 FE-SEM 形貌 (a-e)Fig. 5 FE-SEM images (a-e) of the $(\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})\text{AG}$ powders obtained from calcining their respective precursors S1-S5 at 1100°C

需阴离子(OH^- 和 CO_3^{2-})由尿素在加热($\geq 83^\circ\text{C}$)过程中缓慢而均匀释放,故可避免反应物的局部性,从而实现对颗粒形核和长大的有效控制。运用该方法,研究者成功制备了 Y_2O_3 和 $(\text{Y}, \text{Gd})_2\text{O}_3$ 等单(多)组分体系球形颗粒^[12,18]。进一步研究发现, SO_4^{2-} 对球形荧光颗粒的生成起到了至关重要的作用。本研究前驱体沉淀的形成过程是在酸性条件下进行的,故沉淀物表面带正电荷。从该方面考虑, SO_4^{2-} 比 NO_3^- 具有更强的吸附能力,更容易吸附沉淀过程中的小颗粒,获得具有球形形貌荧光颗粒。而当 SO_4^{2-} 含量较多时,其较大的吸附能力容易导致相邻球形颗粒发生团聚,从而破坏颗粒固有的球形形貌。相关实验结果已在球形 YAG 合成过程中得到证实^[19]。

2.2 球形荧光颗粒($\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}$)AG 的尺寸可控合成及其荧光性能

图 6 为前驱体 S6~S8 和 S3 经 1100°C 煅烧所得产物($\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}$)AG 的 FE-SEM 形貌及高分辨透射电镜(HR-TEM)照片。不同尿素浓度(R)下合成的前驱体经 1100°C 煅烧所得($\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}$)AG 荧光粉体均呈现良好的球形形貌,且当 $R=20$ 、40、60、100 时,目标产物($\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}$)AG 的粒径分别为 400、250、210、150 nm。由此可见,石榴石荧光粉的颗粒尺寸随尿素浓度增加而不断减小,这主要是因为高尿素浓度提高了其水解生成的 CO_3^{2-} 和 OH^- 的浓度,从而增大了初始形核密度。因此,通过调整尿素浓度可以调控

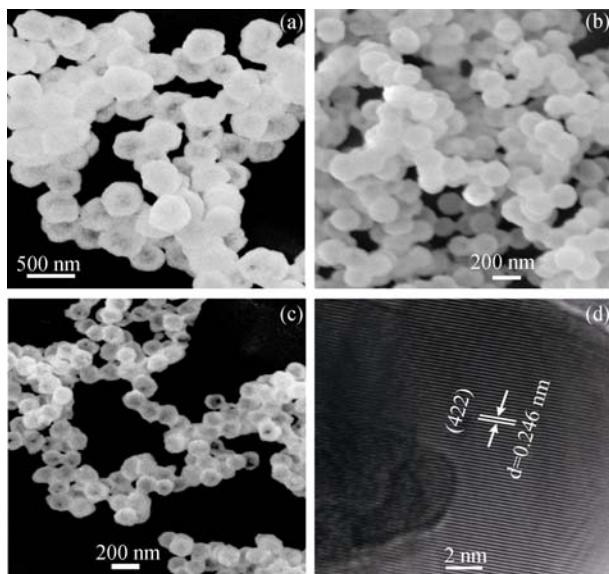


图 6 不同尿素浓度(R)下所得($\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}$)AG 前驱体经 1100°C 煅烧所得产物的 FE-SEM 照片(a~c)和高分辨透射电镜(HR-TEM)照片(d)

Fig. 6 FE-SEM (a-c) and HR-TEM (d) images of ($\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}$)AG obtained by calcining their precursors S6-S8, S3 at 1100°C with different urea concentrations

(a) S6, $R=20$; (b) S7, $R=60$; (c) S8, $R=100$; (d) S3, $R=40$

球形荧光颗粒的尺寸。图 6(d)为前驱体 S3($R=40$)经 1100°C 煅烧所得产物的高分辨透射电镜(HR-TEM)照片,其晶面间距 d 为 0.246 nm,与 LuAG (422)的晶面间距基本吻合($d_{(422)}=0.243\text{nm}$, JCPDS 01-073-1368)。

图 7 给出了不同尿素浓度(R)下合成的前驱体经 1100°C 煅烧所得($\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}$)AG 荧光颗粒的激发光谱(PLE)。位于 235 nm 处宽而强的激发峰为 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 电荷迁移激发带,即 O^{2-} 2p 轨道的电子跃迁到 Eu^{3+} 的 4f 轨道^[18]。而更长波长范围内的弱激发峰来源于 Eu^{3+} 的 $f-f$ 跃迁,分别为 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow {}^5\text{H}_3/{}^5\text{H}_6$ (311 nm), ${}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow {}^5\text{D}_4$ (363 nm), ${}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow {}^5\text{L}_7$ (382 nm), ${}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (396 nm)和 ${}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow {}^5\text{D}_3$ (414 nm)跃迁^[20]。

图 8 为前驱体 S6、S3、S7 和 S8 经 1100°C 煅烧产物的发射光谱(PL),其激发波长均为 235 nm。从图 8 中可以看出,样品均呈现 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J=1$ 、2、3、4)特征发射,其中以 592 nm 处的荧光发射最强(Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 跃迁)。由发射光谱计算发现本工作所得样品均具有相似的色坐标(0.63, 0.37),即发光颜色基本一致,均呈现橙红色发光。在 LuAG 立方结构中, Lu^{3+} 与 8 个 O^{2-} 配位且拥有 D_2 点对称性^[21]。掺杂离子 Eu^{3+} 取代 Lu^{3+} 的格位,从而继承 D_2 点对称。由于 D_2 格位具有高对称性, Eu^{3+} 发射光谱中 592 nm 处的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 磁偶极子跃迁明显强于位于 610 nm 处的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 电偶极子跃迁。 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 跃迁(580 nm)仅存在于 C_s 、 C_n 和 C_{nv} 点对称晶格中,因此本工作合成的($\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}$)AG 荧光粉的发射光谱中观察不到其存在。荧光颗粒的发光强度随着尿素浓度(R)增加而逐渐减弱(图 8 插图)。样品 S6($R=20$)在 592 nm 处的荧光强度约为 S8($R=100$)的 2.7 倍,这主要是因为

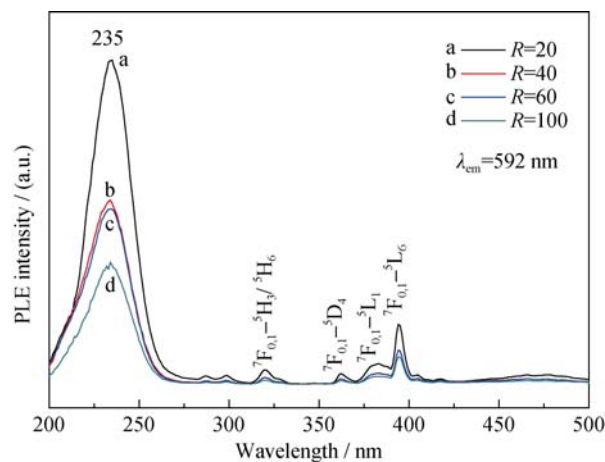


图 7 不同尿素浓度(R)下合成的前驱体经 1100°C 煅烧 4 h 所得($\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}$)AG 的激发光谱 (PLE), 监控波长为 592 nm

Fig. 7 Photoluminescence excitation (PLE) spectra monitoring at 592 nm emission of the ($\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}$)AG phosphors calcined at 1100°C for 4 h with different urea concentrations (R)

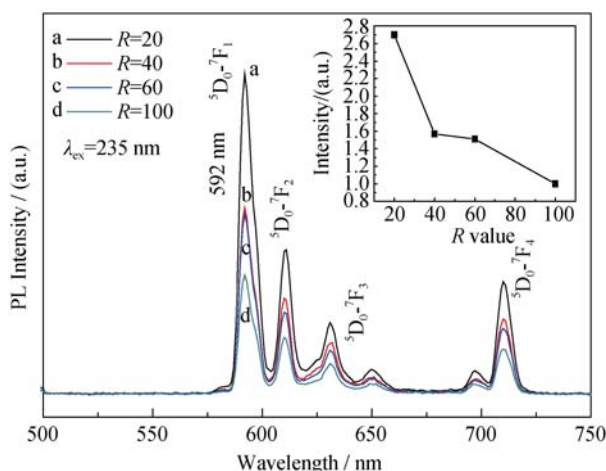


图8 不同 R 值下的前驱体经 1100°C 煅烧所得 $(\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})\text{AG}$ 在 235 nm 激发光下的发射光谱 (PL)

Fig. 8 Photoluminescence (PL) spectra of the $(\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})\text{AG}$ phosphors calcined at 1100°C under different R values. The PL spectra were obtained by monitoring at 235 nm wavelength excitation

The inset shows relative intensity of the 592 nm Eu^{3+} emission as a function of R value

尿素浓度越高颗粒尺寸越小, 而小尺寸颗粒的比表面积大、表面缺陷多所致。此外, 小尺寸颗粒的团聚也是造成荧光较弱的原因之一。观察还发现, 本工作合成样品的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (592 nm) 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (610 nm) 跃迁的强度比 (I_{591}/I_{610} , 荧光不对称因子) 均为 2.1 ± 0.2 , 说明不同尿素浓度下合成的荧光粉体中 Eu^{3+} 的格位基本保持不变。

研究材料的荧光衰变行为是探究影响荧光强度主要因素的有效途径。本工作所得荧光衰变数据可由公式(1)按照单指数函数进行拟合:

$$I = A \exp(-t/\tau_R) + B \quad (1)$$

其中 τ_R 为荧光寿命, t 为衰变时间, I 为相对荧光强度, A 和 B 为常数。

图9为不同尿素浓度(R)下, 前驱体经 1100°C 煅烧 4 h 所得 $(\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})\text{AG}$ 荧光颗粒在 592 nm 处的荧光衰减曲线。由图9可知, 当尿素浓度由 $R=20$ 增加至 $R=100$ 时, 其荧光寿命由 $(5.92 \pm 0.03)\text{ ms}$ 延长至 $(9.09 \pm 0.09)\text{ ms}$ 。文献[22]认为, 表面缺陷随表面积增大而增多, 从而增加非辐射跃迁的几率并导致荧光寿命缩短。文献[23]则解释为材料的有效折射率随比表面积增大而减小, 从而引起辐射跃迁率降低, 导致荧光寿命延长。在后者情况下, 荧光寿命和折射率的关系符合公式(2)[24]。

$$\tau_R \sim \frac{1}{f(ED)} \frac{\lambda_0^2}{[\frac{1}{3}(n_{\text{eff}}^2 + 2)]^2 n_{\text{eff}}} \quad (2)$$

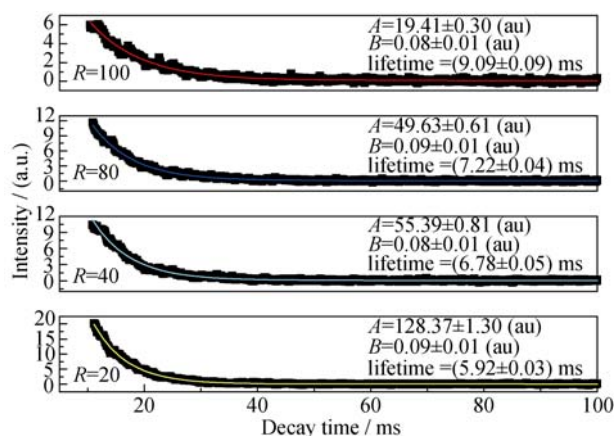


图9 不同 R 值下前驱体经 1100°C 煅烧 4 h 所得 $(\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})\text{AG}$ 粉体在 592 nm 处的荧光衰减曲线

Fig. 9 Fluorescence decay curves for 592 nm emission of $(\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})\text{AG}$ powders calcined at 1100°C for 4 h with different R values

其中 $f(ED)$ 为跃迁的振子强度, λ_0 为真空中的波长, n_{eff} 为有效折射率。当尿素浓度增大时, 颗粒尺寸变小, 比表面积增大, 从而使得有效折射率降低, 导致荧光寿命延长。

3 结论

1) 通过控制 Al 源构成获得了球形荧光颗粒合成的最佳工艺条件, 即 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 与 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 的摩尔比为 1.0 。荧光颗粒的尺寸随尿素浓度的增加而减小。因此, 通过调整尿素浓度可实现球形 $(\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})\text{AG}$ 荧光颗粒的尺寸可控合成;

2) 前驱体通过中间相 $(\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 、 $(\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})\text{AlO}_3$ 在 1100°C 煅烧获得石榴石纯相。 $(\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})\text{AG}$ 具有高的理论密度和相对原子质量, 适宜用作闪烁体材料;

3) $(\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})\text{AG}$ 荧光颗粒在 235 nm 波长的激发下在 592 nm (Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁) 处呈现出优异的橙红光发射, 其色坐标为 $(0.63, 0.37)$ 。随着尿素浓度不断增加, 其荧光强度不断减小, 荧光寿命不断延长。

参考文献:

- [1] IKESUE A, AUNG Y L. Synthesis and performance of advanced ceramic lasers. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**(6): 1936–1944.
- [2] DOMINIK W, THOMAS S, TROY J S, *et al.* Interplay of classical noise sources in the relaxation oscillations of an Nd:YAG laser. *Opt. Commun.*, 2011, **284**: 3051–3059.
- [3] CHANDRAN SK, PAULRAJ R, RAMASAMY P. Crystal growth,

- spectral, optical, laser damage, photoconductivity and dielectric properties of semiorganic L-cystine hydrochloride single crystal. *Spectrochim. Acta, Part A*, 2015, **151**: 432–437.
- [4] RAI P, SONG M K, SONG H M, *et al.* Synthesis, growth mechanism and photoluminescence of monodispersed cubic shape Ce doped YAG nanophosphor. *Ceram. Int.*, 2012, **38**: 235–242.
- [5] XU MENG-MENG, ZHANG ZHI-JUN, ZHAO JING-TAI, *et al.* Low temperature synthesis of monodispersed YAG:Eu crystallites by hydrothermal method. *J. Alloys Compounds*, 2015, **647**: 1075–1080.
- [6] GUO KAI, HUANG MAN-LIAN, CHEN HAO-HONG, *et al.* Comparative study on photoluminescence of amorphous and nanocrystalline YAG:Tb phosphors prepared by a combustion method. *J. Non-Cryst. Solids*, 2012, **358**: 88–92.
- [7] FORNASIERO L, MIX E, PETERS V, *et al.* Czochralski growth and laser parameters of RE³⁺-doped Y₂O₃ and Sc₂O₃. *Ceram. Int.*, 2000, **26**(6): 589–592.
- [8] FU YUE-LONG, LI JIANG, LIU YANG, *et al.* Influence of surface roughness on laser-induced damage of Nd:YAG transparent ceramics. *Ceram. Int.*, 2015, **41**: 12535–12542.
- [9] ZORENKO Y, ZORENKO T, GORBENKO V V, *et al.* Peculiarities of luminescent and scintillation properties of YAG:Ce phosphor prepared in different crystalline forms. *Opt. Mater.*, 2012, **34**(8): 1314–1319.
- [10] WANG LU-XIANG, XU MENG-JIAO, SHENG RUI, *et al.* Microwave assisted co-precipitation synthesis and photoluminescence characterization of spherical Sr₂P₂O₇:Ce³⁺, Tb³⁺ phosphors. *J. Alloys Compounds*, 2013, **579**: 343–347.
- [11] LI JIN-KAI, LI JI-GUANG, ZHANG ZHONG-JIE, *et al.* Gadolinium aluminate garnet (Gd₃Al₅O₁₂): crystal structure stabilization via lutetium doping and properties of the (Gd_{1-x}Lu_x)₃Al₅O₁₂ solid solutions ($x = 0-0.5$). *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012, **95**(3): 931–936.
- [12] LI JI-GUANG, LI XIAO-DONG, SUN XU-DONG, *et al.* Uniform colloidal spheres for (Y_{1-x}Gd_x)₂O₃ ($x=0-1$): formation mechanism, compositional impacts, and physicochemical properties of the oxides. *Chem. Mater.*, 2008, **20**(6): 2274–2281.
- [13] NAKAMOTO K. *Infrared Spectra of Inorganic & Coordination Compounds*. John Wiley & Sons: New York, 1963.
- [14] GADSDEN J A. *Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds*. Butterworth: Newton, MA, 1975.
- [15] SORDELET D J, AKINC M, PANCHULA M L, *et al.* Synthesis of yttrium aluminum garnet precursor powders by homogeneous precipitation. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1994, **14**(2): 123–130.
- [16] LI JI-GUANG, IKEGAMI T, LEE JH, *et al.* Low-temperature fabrication of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics without additives. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83**(4): 961–963.
- [17] HEAD E L, HOLLY C E. The Preparation and Thermal Decomposition of the Carbonates of Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y and Sc. In *Rare Earth Research*, Vol. III, ed. L. Eyring. Gordon and Breach, New York, 1965: 707–718.
- [18] LI JI-GUANG, LI XIAO-DONG, SUN XU-DONG, *et al.* Monodispersed colloidal spheres for uniform Y₂O₃:Eu³⁺ red-phosphor particles and greatly enhanced luminescence by simultaneous Gd³⁺ doping. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**: 11707–11716.
- [19] XU XIAO-JUAN, SUN XU-DONG, LIU HONG, *et al.* Synthesis of monodispersed spherical yttrium aluminum garnet (YAG) powders by a homogeneous precipitation method. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012, **95**(12): 3821–3826.
- [20] YAMAGUCHI O, TAKEOKA K, HAYASHIDA A. Formation of alkoxy-derived Y₃Al₅O₁₂. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1990, **10**(2): 101–103.
- [21] RAVICHANDRAN D, ROY R, CHAKHOVSKOI A G, *et al.* Fabrication of Y₃Al₅O₁₂:Eu thin films and powders for field emission display applications. *J. Lumin.*, 1997, **71**(4): 291–297.
- [22] PENG HONG-SHANG, SONG HONG-WEI, CHEN BAO-JIU, *et al.* Temperature dependence of luminescent spectra and dynamics in nanocrystalline Y₂O₃:Eu³⁺. *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**(7): 3277–3282.
- [23] CHRISTENSEN H P, GABBE D R, JENSSEN H P. Fluorescence lifetimes for neodymium-doped yttrium aluminum garnet and yttrium oxide powders. *Phys. Rev. B*, 1982, **25**(3): 1467–1573.
- [24] MELTZER R S, FEOFILOV S P, TISSUE B, *et al.* Dependence of fluorescence lifetimes of Y₂O₃:Eu³⁺ nanoparticles on the surrounding medium. *Phys. Rev. B*, 1999, **60**(20): 14012–14015.