

文章编号: 1000-324X(2006)05-1161-06

固相反应法制备 Ce:LuAG 透明陶瓷

李会利^{1,2}, 刘学建¹, 黄莉萍¹

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所结构中心, 上海 200050; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要: 以 $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ 和 NH_4HCO_3 为原料, 采用沉淀法制备了平均粒径约为 40 nm 的 Lu_2O_3 粉体, 以该粉体和市售的 Al_2O_3 、 CeO_2 超细粉体为原料, 采用固相反应工艺, 经 1760°C 真空烧结 10 h, 制备出透明的 Ce:LuAG 陶瓷, 该透明陶瓷在可见光范围内的透过率为 56%, X 射线激发下的发射光谱为 Ce^{3+} 的特征发射, 范围在 470~650 nm, 和同类单晶的光谱一致, 正好在硅光电二极管的高敏感曲线范围内, 满足于闪烁体的性能要求, 是一种有应用前景的闪烁材料。

关 键 词: LuAG; 透明陶瓷; 固相反应, 发射光谱

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

1 引言

钨铝石榴石 ($\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 简称为 LuAG) 具有立方晶体结构 (立方晶系, 空间群 $Ia\bar{3}d$), 密度高 ($6.73\text{g}/\text{cm}^3$, 是目前 PET 上所用材料 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) 的 94%), 熔点高 (2010°C)^[1], 机械性能好, 可在长期辐射条件下保持稳定的光学和物化性能, 是一种优良的闪烁基质材料。该基质添加少量的稀土离子 (例如 Ce^{3+}) 作为激活剂, 是一种新型的快速闪烁体 (衰减时间为纳秒级)^[2,3]; 此外, Tm^{3+} 或 Yb^{3+} :LuAG 有望用于阴极射线荧光粉或中子物理领域^[4~7]。目前, LuAG 基的单晶体通常采用 Czochralski 法生长, 该方法的制备工艺复杂苛刻, 成本高, 稀土离子的掺杂均匀性很难控制, 而且, 很难生长大尺寸的单晶。因此, 研究制备具有优良性能的 LuAG 基晶体的经济工艺过程具有重要的意义。作为一种选择, 如果利用陶瓷的生产工艺制备出性能满足要求的 LuAG 基陶瓷多晶体, 将具有重大的经济意义。

本文拟采用沉淀法制备高活性的 Lu_2O_3 纳米粉体, 并利用市售的 Al_2O_3 、 CeO_2 超细粉为原料, 制备 Ce:LuAG 透明陶瓷, 探讨该透明陶瓷的发光性能。

2 实验

以 Lu_2O_3 粗粉 (99.99%) 和优级纯的浓 HNO_3 为原料, 配制浓度为 $0.15\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 然后, 将配制好的浓度为 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NH_4HCO_3 溶液以 $3\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度逐渐滴加到室温下不断搅拌的 $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中, 溶液最终的 pH 值控制在 8.0 左右。滴定结束后, 继续搅拌 12 h。待时效结束后, 先将先驱沉淀物用去离子水清洗 4 次, 除去反应的副产物

收稿日期: 2005-11-03, 收到修改稿日期: 2005-12-06

基金项目: 上海市科委基础研究项目 (02JC14017)

作者简介: 李会利 (1977-), 女, 博士研究生。E-mail: lihui@mail.sic.ac.cn

NH_4NO_3 和多余的 NH_4HCO_3 , 然后再用无水乙醇清洗 3 次, 除去沉淀物中的水分, 以防止沉淀物在干燥过程中产生严重的团聚. 清洗后的沉淀物在 120°C 的烘箱中干燥 12h. 干燥后的沉淀物用 Al_2O_3 研钵研碎, 放入 Al_2O_3 坩埚中, 置于硅钼棒炉中在不同的温度下煅烧 2h, 得到所需的 Lu_2O_3 粉体.

以经 800°C 煅烧 2h 后获得的 Lu_2O_3 粉体及市售的 Al_2O_3 和 CeO_2 粉体为原料, 按照化学计量比 ($\text{Lu}_{2.985}\text{Ce}_{0.015}\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 称量, 加入重量比为 0.5wt% 的正硅酸乙酯 (TEOS) 为烧结助剂, 用高纯的 ZrO_2 球在无水乙醇中球磨 6h. 球磨后的粉体经干燥、过筛, 最后在钢模中干压成 $\phi 20\text{mm}$ 的圆柱形坯体, 然后再将该坯体在 200MPa 的压力下进行冷等静压. 坯体烧结采用石墨电阻真空炉, 真空度 $> 5 \times 10^{-3}\text{Pa}$. 烧结后的陶瓷体再在空气中于 1450°C 保温 20h 进行退火处理, 除去在烧结过程中引入的氧空位和碳.

采用日本 Rigaku 公司的 D/Max-2500V 型 X 射线衍射仪对煅烧后的粉体和烧结后的陶瓷体的物相进行分析. 采用日本 JEOL 公司的 JEM-2100F 型透射电镜和 JSM-6700F 型场发射扫描电镜观察所制备粉体及原料粉体的形貌和晶粒大小. 采用阿基米德法测定烧结陶瓷体的密度. 采用日本 JEOL 公司的 JXA-8100 型电子探针观察抛光陶瓷样品热腐蚀后表面的显微结构, 并用其所配备的能谱系统分析制备材料的晶界及晶粒成分. 采用日本 Hitachi 公司的 U-2800 型分光光度计测试烧结样品 (两面抛光, 1.2mm 厚) 的直线透过率曲线. 采用上海硅酸盐研究所自己组装的 X 射线激发光谱仪测定 Ce: LuAG 透明陶瓷的发射光谱.

3 结果和讨论

图 1 为 Lu_2O_3 的先驱沉淀物及不同温度煅烧后粉体的 X 射线衍射图谱. 当用碳酸氢氨为沉淀剂, 生成的胶状沉淀物是无定形的, 在 600°C 煅烧 2h 后, 无定形的前驱体转化为纯的 Lu_2O_3 相, 随着煅烧温度的升高, Lu_2O_3 的衍射峰更加尖锐, 强度增加, 说明提高煅烧温度和延长保温时间, Lu_2O_3 的结晶相变的完整, 颗粒长大, 缺陷减少.

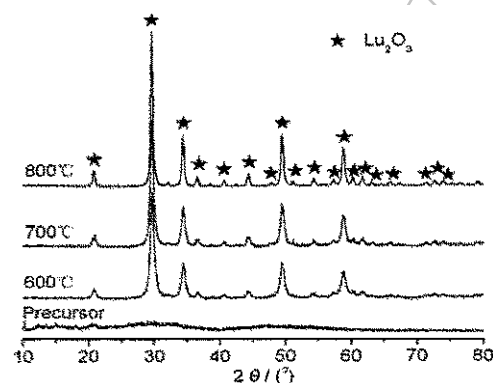


图 1 先驱体及不同温度煅烧 2h 后粉体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the precursor and powders calcined at different temperatures for 2h

图 2 给出了市售的和沉淀法制备的 Lu_2O_3 粉体的显微形貌. 由图可知, 市售的 Lu_2O_3 粉体大多成鳞片状结构, 尺寸较大, 约几个微米, 用这样的粉体做初始原料, 活性差. 而用碳酸氢氨为沉淀剂重新处理后的粉体, 虽然也有团聚, 但尺寸较小, 不到 50nm, 而且形貌为球形, 活性较高, 适宜制备透明陶瓷. 采用固相反应法制备透明陶瓷时, 烧结体的致密化程度强烈依赖于原料粉体的活性及形貌. 因此, 本文采用沉淀后的 Lu_2O_3 粉体为原料. 图 3 给出了采用的市售 Al_2O_3 粉体的 SEM 形貌, 可以看出, Al_2O_3 粉体的平均粒径为 200nm, 分散性好, 颗粒为球形, 适宜做为制备透明陶瓷的初始原料.

图 4 为经 1760°C 保温 10h 真空烧结后, 并在 1450°C 空气中保温 20h 进行退火处理的

Ce:LuAG 陶瓷烧结体的 XRD 分析结果. 可以看出, 烧结体为单一的 LuAG 相, 没有其他的相析出. 此烧结体的相对密度在 99.8% 以上.

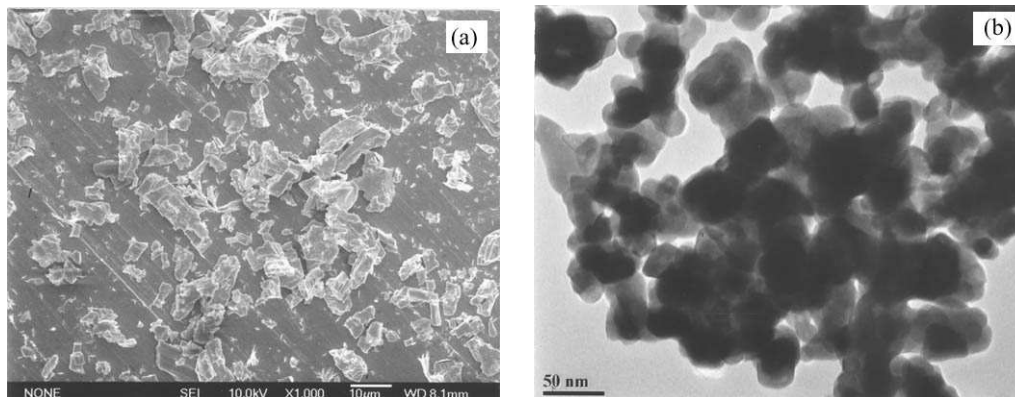


图 2 Lu_2O_3 粉体的形貌

Fig. 2 Morphologies of Lu_2O_3 powders

(a) SEM photograph of commercial Lu_2O_3 powders; (b) TEM photograph of Lu_2O_3 powders prepared by the precipitation method and sintered at 800°C for 3h

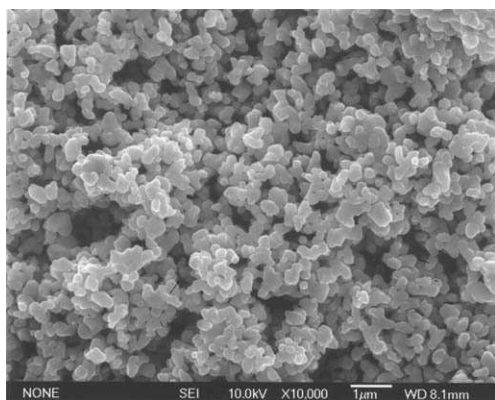


图 3 市售 Al_2O_3 粉体的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM photograph of commercial Al_2O_3 powders

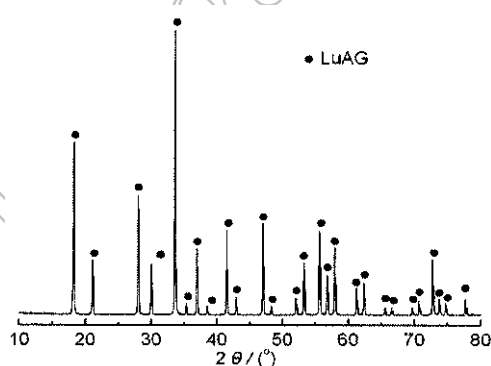


图 4 Ce:LuAG 陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of Ce:LuAG ceramic sintered in vacuum at 1760°C for 10h and annealed in air at 1450°C for 20h

图 5 为 Ce:LuAG 陶瓷的实物照片, 试样厚度为 1.2mm, 烧结后的试样透明度高, 试样后面的字母清晰可见, 样品呈黄绿色, 具有优良的透光性.

图 6 给出了抛光陶瓷样品在 1400°C 保温 1h 热腐蚀后的表面形貌. 可以看出样品具有均匀的显微结构, 平均晶粒尺寸为 $4\mu\text{m}$ 左右. 另外, 还可看到晶界上由颜色较深的第二相析出. 分别对晶界和晶粒做了 EDS 成分分析, 结果见表 1.

表 1 晶粒内部及深色晶界的成分

Table 1 Compositions of inner grain and fuscous grain boundary

Component/wt%	At inner grain	At fuscous grain boundary	Theoretic component of LuAG
Al_2O_3	27.59	90.45	29.93
Lu_2O_3	72.41	9.55	70.07

为了便于比较,表的最后一列给出了 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的理论组成.可以看出,晶粒内部和深色晶界处的化学成分有较大的差异,晶粒内部的化学组成与 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的理论化学组成基本相同, Lu_2O_3 稍有偏高,而晶界相出现了富 Al_2O_3 成分的物质.晶界上第二相物质的出现,对透明陶瓷的透过率是不利的.



图 5 双面抛光的 Ce:LuAG 陶瓷的实物照片 (1.2mm 厚)

Fig. 5 Appearance of a polished Ce:LuAG ceramic disk (1.2mm in thickness)

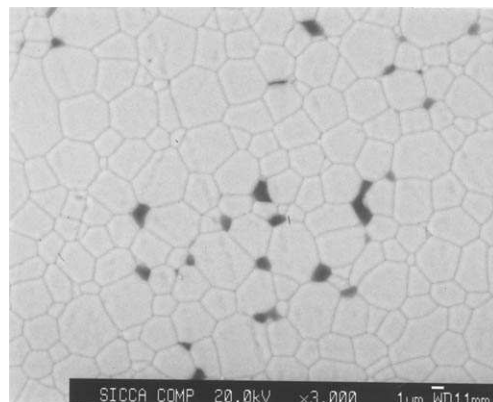


图 6 透明 Ce:LuAG 陶瓷经 1400°C 热腐蚀 1h 后的表面形貌

Fig. 6 Surface morphology of the transparent Ce:LuAG ceramic after thermal etching at 1400°C for 1h

图 7 给出了 Ce:LuAG 透明陶瓷在 200~1100nm 波长范围内的直线透过率曲线.其中, 450nm 左右的宽吸收带是由于 Ce^{3+} 的 4f 基态到 5d 激发态的电子跃迁所导致的^[8].可以看出,陶瓷多晶体的透过率是随着入射波长的增大而逐渐增加的,在 600nm 处的透过率为 56%,当入射波长增加到 1000nm 时,相应的透过率也增加到 73%.这是由陶瓷的显微结构所造成的.和单晶相比,陶瓷具有更为复杂的显微结构,除了晶粒外,还包含气孔、晶界、第二相等.当光线通过陶瓷时,陶瓷内的气孔、晶界、第二相等都可以成为散射光线的中心,降低陶瓷的透过率,其中尤以微气孔的影响最为显著,这是含有大量微气孔和杂质的普通陶瓷不能使光线大量透过的根本原因.各种尺寸的散射中心对光线的散射程度不同,因此不仅是气孔的数量,更重要的是散射中心的尺寸和分布对陶瓷的透光性有明显的影响,根据光散射原理,当散射中心的尺寸和入射光波长处于同一数量级时,以 Mie 散射为主.当气孔等散射中心的尺寸与入射光波长基本相等时,散射最大,透过率最低.当散射中心的尺寸为入射光波长的 1/3 以下时,为 Rayleigh 散射,气孔尺寸越小,个数越少,散射光的比例就越小,透过率就越高^[9].本试验中陶瓷多晶体在不同波长范围内的透光性能差异,可用上述光的散射原理进行解释.由于透明多晶体散射中心的尺寸明显小于入射光的波长^[10],光线透过时发生 Rayleigh 散射,因而,透过率随着波长的增大而急剧上升.

气孔、晶界、第二相等对陶瓷多晶体透过率的影响,可以通过以下的公式进行定性的描述^[11]:

$$I/I_0 = (1 - R)^2 \exp(-\mu x) \quad (1)$$

其中, I_0 和 I 分别是入射光线和透过光线的强度, R 是反射率, μ 是衰减系数,是由材料中的气孔、晶界和第二相等引起的, x 是材料的厚度.对于理想的单晶材料, μ 近似为零,因此,材料的理论透过率:

$$I/I_0 = (1 - R)^2 \quad (2)$$

$$R = (n_{\text{LuAG}} - n_{\text{air}})^2 / (n_{\text{LuAG}} + n_{\text{air}})^2 \quad (3)$$

对于 LuAG 体系, n_{LuAG} 和 n_{air} 分别代表 LuAG 和空气的折射率. 在可见光波段, $n_{\text{LuAG}}=1.84^{[1]}$, $n_{\text{air}}=1$, 因此, 我们可以得出, LuAG 体系的理论透过率为 83.3%. 而在本试验工作中, 在可见光波段的透过率不到 60%, 为理论透过率的 72%, 另外还有 30% 散射掉了, 这部分损失就是由于上述的显微结构中存在的晶界相以及气孔所引起的. 因此, 应设法改善陶瓷的显微结构, 消除晶界相, 尽量降低气孔的含量和尺寸, 例如, 降低初始原料的平均粒度, 优化陶瓷的烧结工艺, 调节烧结助剂的种类和用量等, 以提高陶瓷的透过率.

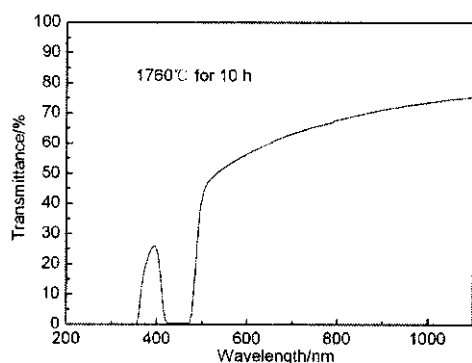


图 7 Ce:LuAG 陶瓷的透过率曲线 (1.2mm)

Fig. 7 Optical transmission spectrum of Ce:LuAG ceramic (1.2mm)

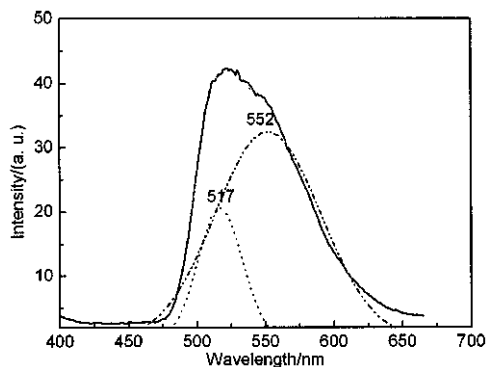


图 8 Ce:LuAG 透明陶瓷在 X 射线激发下的发射光谱

Fig. 8 Emission spectrum of transparent Ce:LuAG ceramics excited by X-ray

Ce: LuAG 透明陶瓷在 X 射线激发下的发射光谱如图 8 所示. 该发射光谱包含一个 470~650nm 的很宽的发射带. 该发射光谱用 Gaussian 拟合可以分解为两个曲线, 其中心位置分别在 517 和 552nm, 说明该发射光谱具有双峰结构, 是 Ce^{3+} 的典型发射光谱, 这个双峰结构是由于 Ce^{3+} 的 4f 基态受 LuAG 晶体场的影响, 分裂为 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 两个能态所引起的. Ce:LuAG 的发射光谱和同类单晶 (512 和 547nm) 的相比^[2], 具有很好的一致性, 只是双峰的中心位置有少许的红移, 这是由于两者不同的显微结构所造成的. 但无论是单晶还是陶瓷, 其发射光谱的位置都在 Si 光电二极管的高敏感曲线范围内 (500~900nm), 是一种很有应用前景的闪烁材料.

4 结论

1. 以 $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ 和 NH_4HCO_3 为原料, 采用沉淀法制备了 Lu_2O_3 的无定形前驱体, 该前驱体在 800°C 下煅烧 3h, 得到了平均粒径为 40nm 左右的 Lu_2O_3 粉体.
2. 采用自制的 Lu_2O_3 粉体以及市售的 Al_2O_3 和 CeO_2 粉体为原料, 添加 0.5wt% 的 TEOS 为烧结助剂, 采用固相反应法, 真空烧结制备了多晶 Ce:LuAG 透明陶瓷.
3. 所制备的透明陶瓷 (1.2mm 厚) 在 1000nm 处的透过率达到 73%, 但由于烧结体内存在少量的散射中心 (晶界相和气孔), 使得短波长范围内的透过率较低, 在 600nm 处只有 56%, 有待进一步提高.
4. Ce: LuAG 透明陶瓷在 X 射线激发下的发射光谱为一个 470~650nm 的很宽的发射

带, 是 Ce^{3+} 的特征发射谱, 该发射光谱的位置正好在硅光电二极管的高敏感探测范围内, 满足闪烁体的性能要求, 是一种很有应用前景的闪烁材料.

参考文献

- [1] Kuwano Y, Suda K, Ishizawa N, *et al.* *J. Cryst. Growth*, 2004, **260**: 159–165.
- [2] Nikl M, Mihokova E, Mares J A, *et al.* *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2000, **181**: R10–12.
- [3] Maresa J A, Nikla M, Beitlerovaa A, *et al.* *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, 2005, **537**: 271–275.
- [4] Cicillini S A, Pires A M, Serra O A. *J. Alloys Compd.*, 2004, **374**: 169–172.
- [5] Ogino H, Yoshikawa A, Lee J H, *et al.* *Opt. Mater.*, 2004, **26**: 535–539.
- [6] Ogino H, Yoshikawa A, Lee J H, *et al.* *J. Cryst. Growth*, 2003, **253**: 314–318.
- [7] Yoshikawa A, Nikl M, Ogino H, *et al.* *J. Cryst. Growth*, 2003, **250**: 94–99.
- [8] Zhou Y H, Lin J, Yu M, *et al.* *Mater. Lett.*, 2002, **56**: 628–636.
- [9] 符锡仁, 郭祝昆 (FU Xi-Ren, *et al.*). 硅酸盐学报 (Journal of Inorganic Materials), 1982, **10** (1): 105–115.
- [10] Ikesue A, Yoshida K, Yamamoto T. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80** (6): 1517–1522.
- [11] Cheng J, Agrawal D, Zhang Y, *et al.* *Mater. Lett.*, 2002, **56**: 587–592.

Fabrication of Transparent Ce: LuAG Ceramics by a Solid-state Reaction Method

LI Hui-Li^{1,2}, LIU Xue-Jian¹, HUANG Li-Ping¹

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Lu_2O_3 powders with an average particle size of about 40nm were produced by a precipitation method using $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ and NH_4HCO_3 as starting materials. The precipitation precursor is amorphous and transforms into pure Lu_2O_3 phase by calcining at 600°C for 2h. The resultant Lu_2O_3 , Al_2O_3 and CeO_2 powders were mixed by ball milling, and then sintered into a fully transparent Ce:LuAG ceramic body by vacuum sintering at 1760°C for 10h and annealed at 1450°C for 20h. The resultant transparent ceramic has a uniform microstructure with an average grain size of about 4 μm . The polished Ce:LuAG ceramic disk with 1.2mm thickness is highly transparent. The transmittance in the visible region reaches 56%, which is 72% of the theoretical value. The emission spectrum at 470~650nm with the double peak structure (517nm and 552nm) excited by X-ray is the characteristic spectrum of Ce^{3+} due to the 5d-4f transition, is consistent with that of LuAG:Ce single crystals, well coupled with the silicon photodiodes and satisfies the property requirements of a scintillator. Ce:LuAG transparent ceramics is a promising scintillating material.

Key words LuAG; transparent ceramics; solid-state reaction; emission spectrum