

# $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 纳米粉体的超声喷雾共沉淀法制备及发光特性

王冬杰<sup>1</sup>, 胡元<sup>2</sup>, 夏海平<sup>2</sup>, 汪俊龙<sup>1</sup>

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211; 2. 宁波大学 信息科学与工程学院, 浙江 宁波 315211)

**摘要:** 采用新型的超声喷雾共沉淀法(UACM)技术, 以  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  为原料, 制备了不同浓度  $\text{Ce}^{3+}$  离子掺杂的  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(\text{LuAG})$  纳米粉体, 并研究了粉体在不同温度下的烧结性能, 对所获得的纳米粉体进行了 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和发射光谱等测试与分析. 结果显示: 应用 UACM 法制备的 LuAG:Ce 粉体颗粒具有分散性好、颗粒度均匀, 粒径分布范围窄(20~40 nm). 在氮气氛围下, 经 1 200 °C 处理后, LuAG:Ce 具有最强的 508 nm 荧光发射带,  $\text{Ce}^{3+}$  离子在粉体内的最佳掺杂摩尔分数为 0.7.

**关键词:** LuAG; 纳米粉体; 发射光谱;  $\text{Ce}^{3+}$

中图分类号: O734

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2014) 03-0079-04

近年来, 随着正电子发射计算机断层扫描术(PET)与 X 射线计算机断层扫描影像术(X-CT)等医用数字医疗影像技术的迅速发展, 对仪器中使用的闪烁材料提出了更高的要求. 这些闪烁材料必须具有高密度、较短的余辉和衰减时间, 以及良好的物化性能与较高的透明度, 以获得较高的探测灵敏性与减少射线对人体的伤害.

掺  $\text{Ce}^{3+}$  的镨铝石榴石( $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , LuAG)是一种与 YAG 相类似的物质, 过去的研究表明, 其具有良好的物化性能与光学特性<sup>[1]</sup>, 有望作为优质闪烁材料而得到应用, 如机械性能好、密度高( $\rho = 6.695 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )、熔点高达 2 010 °C、荧光寿命仅为 60~80 ns. 目前该物质的应用材料主要为单晶体, 但通常由于单晶体生长的难度以及高成本, 制约了其较大规模的生产. 更有甚者, 由于稀土离子在掺杂过程中取代  $\text{Lu}^{3+}$  的格位, 且掺杂发光离子与 Lu 离子的半径差异, 并存在一定的风凝现象, 使得发光离子在晶体中的分布极其不均匀, 严重地影响了晶体的品质与使用. 透明陶瓷由于其结合玻璃与晶体的特点, 一旦研制成功, 可大幅度提高该物质的光学性能, 进而大量地被应用于医学探测领域中.

要制备成透明的陶瓷物质, 其中最重要的一个环节是获得细小、均匀的纳米粉体. 大量研究表明, 通过固相沉积反应法<sup>[2-3]</sup>、共沉淀法<sup>[4]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[5]</sup>、超声化学法等方法均能获得纳米粉体.

超声喷雾共沉淀方法是我们长期工作中所发明的一种制备超细纳米粉体的新技术, 它具有粉末细、设备简单、产量大、粒径小等优点. 笔者以碳酸氢铵为原料采用超声喷雾共沉淀方法制备掺  $\text{Ce}^{3+}$  的 LuAG 纳米粉体, 研究烧结温度与  $\text{Ce}^{3+}$  浓度对粉体荧光的影响规律.

## 1 实验

纯度为分析纯的硝酸铝( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、氧化镧( $\text{Lu}_2\text{O}_3$ )、碳酸氢铵( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ )、浓硝酸( $\text{HNO}_3$ )、硝酸铈( $w(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3)=99.99\%$ )、无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )均购置于市场.  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$  通过  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  于  $\text{HNO}_3$  在实验室合成.

按照配方称取  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , 在强搅拌条件下, 在水溶液中充分混合溶解, 将其作为超声喷雾反应的母液而装入到反应釜中. 用碳酸氢铵作为共沉淀剂. 母盐溶液经过超声雾化后, 以雾汽形式逐步加入到的碳酸氢铵

水溶液)中, 碳酸氢铵水溶液的浓度为  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 反应结束后, 混合溶液在室温下静止放置 24 h, 最后分别用去离子水和无水乙醇交叉洗涤 3 次, 经抽滤后, 置于  $120^\circ\text{C}$  烘箱中烘干 12 h, 白色粉体经过从分碾磨后, 再在氮气气氛保护下, 于  $800$ 、 $900$ 、 $1000$ 、 $1100$ 、 $1200^\circ\text{C}$  下烧结 2 h. 具体制备的工艺流程如图 1 所示.

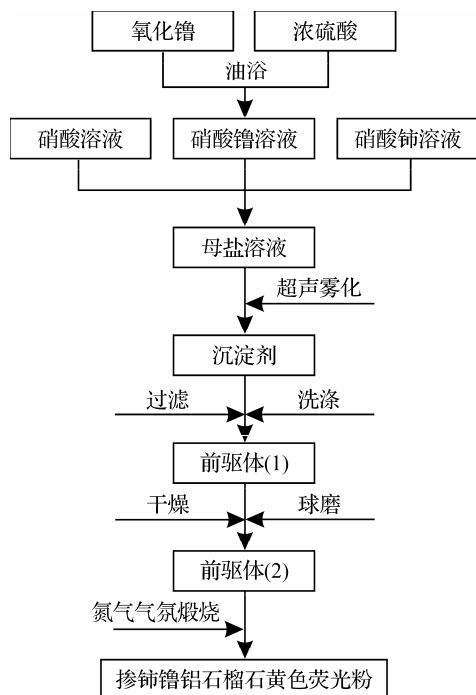
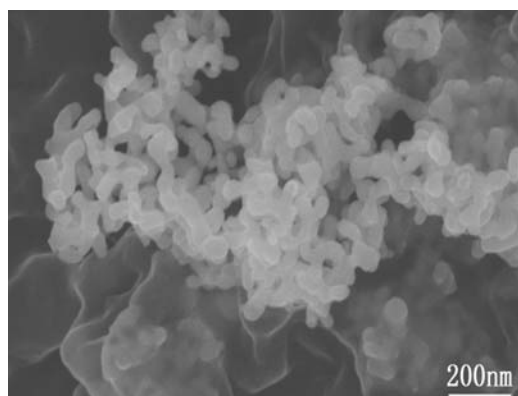


图 1 掺  $\text{Ce}^{3+}$  的镧铝石榴石粉体工艺流程

由 XD-3 型多晶 X 射线衍射仪测定粉体的 XRD 衍射, 由 S-4800 型扫描电子显微镜测定粉体的形貌, 激发光谱于发射光谱由日立 F-4500 型荧光光谱仪测定.



(a)  $1000^\circ\text{C}$

## 2 结果与讨论

### 2.1 X 射线粉末衍射

图 2 为粉体经不同温度 2 h 烧结后的 X 射线衍射图.

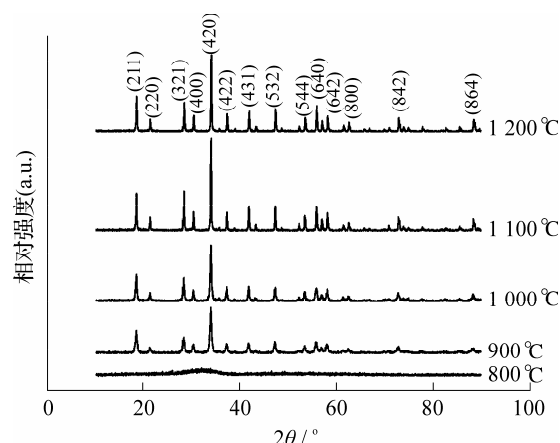
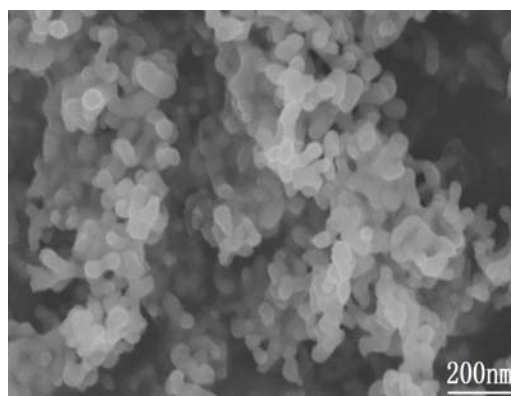


图 2 掺铈镧铝石榴石粉体经各种煅烧温度后的 X 射线衍射图

粉体经  $800^\circ\text{C}$  处理后, 无明显的衍射峰, 仅在  $30^\circ$  处有 1 个很弱的宽带衍射峰, 因此可以确定在此温度烧结后, 粉体的主要成分保持了其非晶态结构. 但当经过  $900^\circ\text{C}$  煅烧后, 衍射图全部为镧铝石榴石相的衍射特征峰, 没有出现其他杂相的衍射峰, 因此材料为单一的镧铝石榴石相. 当烧结温度继续提高到  $1000^\circ\text{C}$  以及  $1100^\circ\text{C}$ , 衍射峰强度逐渐增强, 且衍射峰的宽度逐渐变小, 表明随着烧结温度的升高, 粉体的晶粒尺寸增大. 荧光粉颗粒尺寸大小可由 Scherrer 公式进行估算, 即  $L = k\lambda / \beta \cos \theta$ , 约为  $20\sim 40 \text{ nm}$ .



(b)  $1100^\circ\text{C}$

图 3 掺铈镧铝石榴石经  $1000^\circ\text{C}$  和  $1100^\circ\text{C}$  煅烧的扫描电镜

## 2.2 扫描电镜分析

图3为粉体经 $1000^\circ\text{C}$ 和 $1100^\circ\text{C}$ 烧结后的扫描电镜照片. 从图3可见, 经过高温烧结后, 颗粒呈现较为均匀的椭圆形颗粒, 平均粒径大部分分布在 $20\sim 40\text{ nm}$ 之间, 与XRD的分析计算结果基本对应. 此外, 可观察到局部有纳米颗粒的团聚现象, 这可能在烘干过程中, 由于水分的存在进而导致颗粒间粘连, 以及在高温烧结时, 局部颗粒间的库仑力和范德华力的相互作用而形成烧结颈, 但此种情况完全可以利用机械与化学的作用能使之有所分散.

## 2.3 荧光特性

图4为烧结温度对粉体的激发光谱影响图(监测波长 $530\text{ nm}$ ). 由图可见, 在 $352\text{ nm}$ 与 $451\text{ nm}$ 处有2个激发峰, 其对应于 $\text{Ce}^{3+}$ 离子 $4f$ 能级到 $5d$ 能级的跃迁产生的吸收.

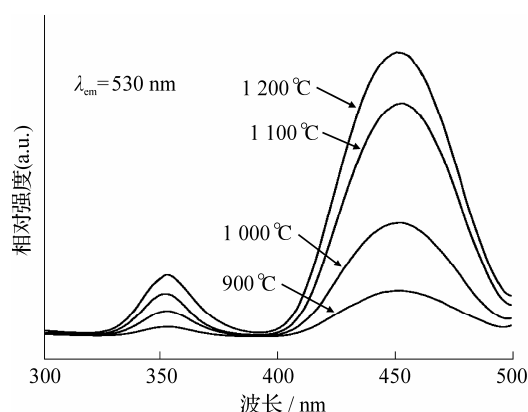


图4 经不同温度高温烧结后,  $0.7\text{ mol}\%$  掺铈铝石榴石粉体的激发光谱

图5为烧结温度对粉体的发射光谱影响图(激发波长 $350\text{ nm}$ ). 在图中的所有曲线中, 均能观测到 $508\text{ nm}$ 的发光宽带, 其对应于 $\text{Ce}^{3+}$ 离子 $5d$ 能级到 $4f$ 能级的跃迁.

此外, 从图5可知, 粉体的荧光强度随着煅烧温度的升高而变强. 这与文献[6]的结果相一致, 这是因为随烧结温度的升高, 粉体的晶化程度得到提高, 其晶粒间的接触加深, 导致粉体颗粒间团聚加重, 从而增强了粉体的荧光强度.

图6为 $\text{Ce}^{3+}$ 掺杂浓度对粉体的荧光强度影响图. 随着 $\text{Ce}^{3+}$ 离子在粉体内的掺杂摩尔分数从 $0.1$ 逐步增加到 $0.7$ , 其荧光强度也逐渐增强, 但当摩尔分数进一步增加时, 其荧光强度开始下降, 最强

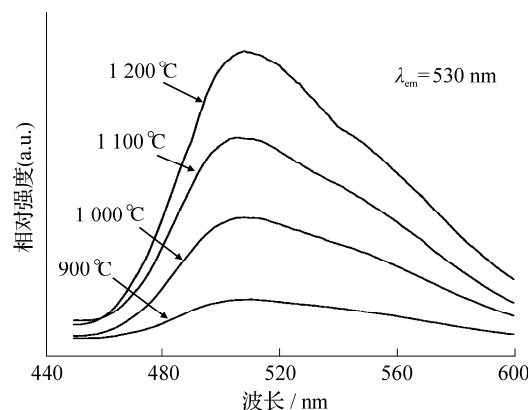


图5 经不同温度高温烧结后,  $0.7\text{ mol}\%$  掺铈铝石榴石粉体的荧光光谱

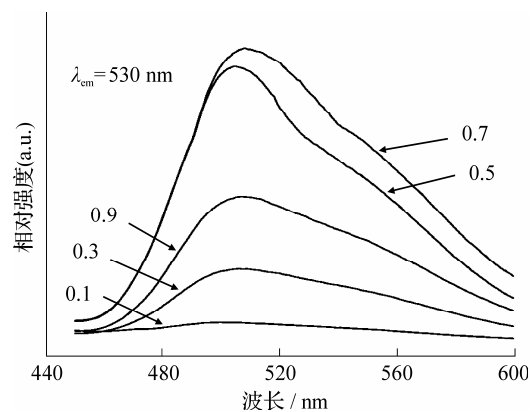


图6 经 $1100^\circ\text{C}$ 高温烧结后, 铈掺杂浓度对发射光谱的影响

荧光强度大约在 $\text{Ce}^{3+}$ 掺杂摩尔分数 $0.7$ 时, 这是由于 $\text{Ce}^{3+}$ 离子间的浓度猝灭所致.

另外, 随着掺杂稀土离子浓度的提高, 发光粉体的中心波长发生红移, 这是由于随着稀土离子掺杂浓度的提高,  $\text{Ce}^{3+}$ 离子的 $5d$ 轨道出现分裂而导致能隙增大,  $4f$ 与 $5d$ 之间的能量差变小所致<sup>[7]</sup>.

## 3 结论

该方法制备的粉体材料经 $900^\circ\text{C}$ 处理后, 开始形成完整的 $\text{LuAG}$ 相, 随着处理温度进一步提高, 结晶相进一步长大. 该方法制得的荧光粉体在 $\text{Ce}^{3+}$ 掺杂摩尔分数达到 $0.7$ 时, 荧光强度为最大, 明显高于如共沉淀法所报道的最佳 $0.5$ ; 并且制备的 $\text{Ce}^{3+}$ 掺杂 $\text{LuAG}$ 荧光粉体的粒径大小在 $20\sim 40\text{ nm}$ , 粒径分布窄. 可见, 用新型超声喷雾共沉淀工艺制备 $\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉体具有稀土掺杂浓度高、粒径小、颗粒均匀等特点.

## 参考文献:

- [1] Vaneijk C W E, Andriessen J, Dorenbos P, et al.  $\text{Ce}^{3+}$  doped inorganic scintillators[J]. Nucl Instr Meth A, 1994, 348(2/3):546-550.
- [2] 李颖, 王光祖. 纳米材料的表征与测试技术[J]. 超硬材料工程, 2007, 19(2):38-42.
- [3] 黄惠忠. 纳米材料分析[J]. 现代仪器, 2003(1):5-7.
- [4] 谢建军, 施鹰, 胡耀铭, 等. 共沉淀法合成制备  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  纳米粉体[J]. 无机材料学报, 2009, 24(1): 79-82.
- [5] 阎峻. 纳米材料的表征[J]. 材料导报, 2001, 15(4):53-55.
- [6] Jiang Yongdong, Wang Zhonglin, Zhang Fuli, et al. Synthesis and characterization of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  powder phosphor by a hydrolysis technique[J]. J Master Res, 1998, 13(10):2950-2955.
- [7] 张凯, 刘河洲, 仵亚婷, 等. 共沉淀法制备纳米铈掺杂钇铝石榴石荧光粉及其荧光特性[J]. 机械工程材料, 2007, 31(1):53-56.

## Preparation of Ce-doped Nano- $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ by Ultrasonic Atomization and Co-precipitation Method and their Emission Properties

WANG Dong-jie<sup>1</sup>, HU Yuan<sup>2</sup>, XIA Hai-ping<sup>2</sup>, WANG Jun-long<sup>1</sup>

( 1.Faculty of Material Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.Faculty of Information Science and Technology, Ningbo University, Ningbo 315211, China )

**Abstract:**  $\text{Ce}^{3+}$  doped nano-Lutetium aluminum garnet powders are prepared by ultrasonic atomization and co-precipitation with  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  and  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  as raw materials, and the obtained powders are sintered at various temperature. XRD, SEM and florescence spectrophotometer are employed to characterize the phase composition, particle size and luminescence property of the nano-powder. The results show that the powder particles synthesized via this method are well dispersed, homogeneous and narrowly distributed in size (20-40 nm). It is found from the photoluminescence spectra that  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  powder calcified at 1 100 °C for 2 h in  $\text{N}_2$  atmosphere has the strongest intensity at 508 nm, and the best doping concentration of  $\text{Ce}^{3+}$  ion for reaching the maximum emission intensity of powder is about 0.7.

**Key words:** LuAG; nano powder; the emission spectrum;  $\text{Ce}^{3+}$

(责任编辑 章践立)