

文章编号:1004-4213(2011)11-1646-6

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

胡元,夏海平,张丽

(宁波大学 光电子功能材料重点实验室,浙江 宁波 315211)

**摘要:**采用新型超声喷雾共沉淀法技术,以  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  为原料,制备了不同浓度  $\text{Eu}^{3+}$  离子掺杂的  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  纳米粉体.用 X 射线粉末衍射表征了获得纳米粉体的相,用扫描电镜观察了纳米粒子的形貌.测定了粉体的激发光谱、 ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{D}_2$  声子边带谱与发射光谱.研究了不同高温烧结温度与  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度对纳米粒子的发光强度与粒子形貌的影响规律.研究表明,当烧结温度高于  $900\text{ }^\circ\text{C}$  时,粉体发光强度明显增强,并且随着煅烧温度的增加,发光强度有所增强. $\text{Eu}^{3+}$  离子的最佳掺杂浓度为  $5\sim 7\text{ mol}\%$ .根据稀土离子  $\text{Eu}^{3+}$  光学跃起矩阵元的特点,从发射光谱获得  $\text{Eu}^{3+}$  光学跃起的 J-O 参量  $\Omega_2$  与  $\Omega_4$ .在  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度均为  $5\text{ mol}\%$  时,其强度参量达最小,电-声子耦合最强.然后随着掺杂浓度的进一步提高,强度参量略有增加,电-声子耦合减弱.说明 Eu-O 键强增加,共价性增强, $\text{Eu}^{3+}$  的局域环境对称性降低. $\Omega_2$  值低于  $\text{Eu}^{3+}$  在玻璃与晶体基质中的情况,这是由于纳米粒子中存在着大量的缺陷以及晶体的结构畸变导致纳米粒子的对称性下降所致.

**关键词:**LuAG; 纳米粉体; 发射光谱;  $\text{Eu}^{3+}$ ; 光学强度参量

中图分类号:O734

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20114011.1646

## 0 引言

光电子科学和信息探测技术的发展需要大量高性能的光学材料.透明陶瓷材料最初被应用于照明材料和窗口材料,最近十年来透明陶瓷材料<sup>[1-2]</sup>在闪烁陶瓷材料和高性能激光陶瓷方面有着长足的发展.作为一种新型光学功能材料,它具有高强度、耐高温、耐腐蚀、化学稳定性好、发光离子掺杂浓度高、容易制成大尺寸等一些单晶和玻璃所难具备的优点.它克服了大尺寸单晶生产工艺复杂、生产周期长、成本高、废品率高等缺点,同时又克服了玻璃产品硬度低、荧光宽较宽等缺点.这使得透明陶瓷成为了一个十分值得研究的领域,是一个极具潜力的发展方向.

基于钇铝石榴石( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , YAG)发展起来的镨铝石榴石( $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , LuAG)属于立方晶系结构(空间群  $\text{Ia}3\text{d}$ ),其禁带宽度约为  $7.7\text{ eV}$ ,具有光学各向同性、密度高( $\sim 6.73\text{ g/cm}^3$ )、对各类射线吸收系数较大、阻止本领较强等特点;同时,LuAG 材料具有好的抗辐射能力与高辐照硬度,在长期辐射

条件下能够保持稳定的物理化学性能.因此 LuAG 可以作为一种性能优异的闪烁透明陶瓷材料<sup>[3]</sup>.与  $\text{Ce}^{3+}$  发光离子相比, $\text{Eu}^{3+}$  离子的发光具有较长的荧光寿命和较宽的荧光发射带. $\text{Eu}^{3+}$  离子的发光带通常约在  $570\sim 650\text{ nm}$  波段,而  $\text{Ce}^{3+}$  发光带仅约在  $380\sim 400\text{ nm}$ .更有甚者, $\text{Ce}^{3+}$  离子存在激发波源与发射光严重重叠现象,这对于其实际使用带来一定的不利因素.在 LuAG 的基质晶体中掺入  $\text{Eu}^{3+}$ ,以其相应的粉体或陶瓷材料为基础制作的闪烁探测器件或激光材料可望获得具有发光效率高、性能稳定等优势.为其选择性能多样性的发光材料提供物质基础.

要制备出透明多晶陶瓷一般首先以 LuAG 粉体作为先驱体原料.具有较高纯度和分散性、较高烧结活性、均匀细小的纳米粉体在后续的陶瓷烧结中才可能烧结发育成均匀的微晶,最终获得致密的陶瓷.所以透明陶瓷的原料粉体制备技术极其重要,是关系到能否获得优良透明陶瓷的最重要因素和关键环节.到目前为止,制备  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂 LuAG 纳米粉体的方法<sup>[4-6]</sup>主要有:固相反应法<sup>[7]</sup>、溶胶-凝胶法、

基金项目:国家自然科学基金(No. 50972061)、浙江省自然科学基金(No. R4100364)和宁波市科技局资助项目(No. 2009A610007)资助

第一作者:胡元(1987-),男,硕士研究生,主要研究方向为纳米材料发光性质. Email: huyuangood@gmail.com

导师(通讯作者):夏海平(1967-),男,研究员,主要研究方向为光电子功能材料. Email: hpxcm@nbu.edu.cn

收稿日期:2011-07-06;修回日期:2011-08-11

共沉淀法<sup>[8]</sup>、超声化学法<sup>[9]</sup>等.但是,这些方法都存在着不同方面的缺点,如固相反应法,所得粉末需球磨粉碎,颗粒大且粒径分布宽;溶胶-凝胶法需要原材料昂贵、制备成本高等等.共沉淀法虽然制备设备简单、成本低廉,也易于实现批量生产,但其制备过程繁琐、工艺要求苛刻等.超声喷雾技术是我们传统超声化学技术基础上所改进的一种制备超细纳米粉体的新型方法<sup>[10]</sup>.用其制备纳米粉体具有设备简单、产量大、粉末非常细、粒径分布范围窄、反应时间短、合成效率与结晶度高的优点.因此将超声喷雾技术与共沉淀法相结合可以极大地克服单纯使用共沉淀法的不足.

本文采用新型超声喷雾共沉淀法工艺,以碳酸氢铵作为沉淀剂来制备反应物前驱体,来制备  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的 LuAG 纳米粉体,并深入研究相应粉体材料的荧光特性及随掺杂浓度和烧结温度对其的变化规律,利用获得的发射光谱特性来估算所制备粉体的光学强度参量  $\Omega_2$  与  $\Omega_4$ . 为其进一步的闪烁性能研究上提供理论依据.

## 1 实验

实验所用氧化镨 ( $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , 99.99%)、浓硝酸 ( $\text{HNO}_3$ )、硝酸铝 ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 99.99%)、碳酸氢铵 ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ )、氧化铕 ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 99.99%) 和无水乙醇 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 99.7%) 均为分析纯;全部实验用水为去离子水.

### 1.1 材料合成

把浓  $\text{HNO}_3$  移入到装有回流装置的反应玻璃器中,然后将称量好的  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  再加入反应器中,浓  $\text{HNO}_3$  的摩尔量比  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  稍过量以保证  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  的反应完全性.在  $120^\circ\text{C}$  恒温油浴中加热回流  $1\sim 2$  h,反应完成后烤干过量的硝酸,制备实验所需的  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$  白色粉末.以同样的方法利用  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  和浓  $\text{HNO}_3$  制备实验所需的  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  粉末.

然后将按照设计的化学配方,称取定量的  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,与所制备的  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$  以及  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  相混合,加水进行溶解,用磁力搅拌  $1$  h,使其充分均匀混合.所得混合溶液作为母盐溶液.然后将其加入到超声喷雾装置中.用  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  作为共沉淀剂.采用反向滴定的方式,即将母盐溶液经过超声雾化处理后,以雾气的形式,缓慢地大面积滴入到  $2$  mol/L 的  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  水溶液中.同时在反应容器中进行强烈磁力搅拌.滴定完成后陈化  $24$  h,分别用去离子水和无水乙醇洗涤三遍,以防止在恒温烘干过程中粉体发生严重的团聚.抽滤后,置于烘箱中  $120^\circ\text{C}$  恒温  $12$  h,再在坩埚中碾碎烘干得到的白

色饼块,将其分别置于  $800^\circ\text{C}$ 、 $900^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$ 、 $1100^\circ\text{C}$ 、 $1200^\circ\text{C}$  以及  $1300^\circ\text{C}$  的空气氛下煅烧  $2$  h 得到所需 LuAG :  $\text{Eu}^{3+}$  超细纳米粉体样品.总的工艺流程如图 1.

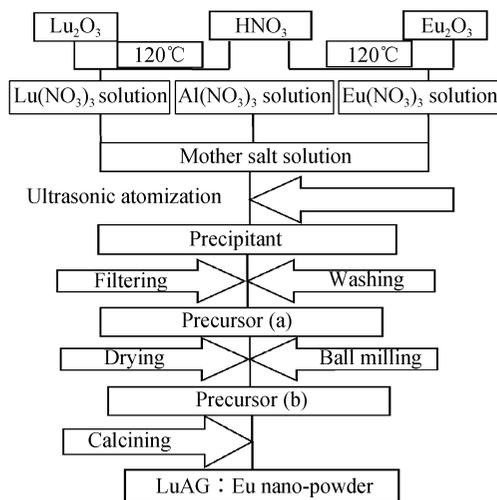


图 1 LuAG :  $\text{Eu}^{3+}$  纳米粉体的合成流程

Fig. 1 The synthesis of LuAG :  $\text{Eu}^{3+}$  nano-powder

### 1.2 材料表征

粉体的 X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 图由 XD-3 型多晶 X 射线衍射仪测得;粉体的形貌由日立 SU-70 型扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 观察;样品的激发光谱和发射光谱由日立 F-4500 型荧光光谱仪测得.

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 2 为所获粉体样品分别经  $800^\circ\text{C}$ 、 $900^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$ 、 $1100^\circ\text{C}$ 、 $1200^\circ\text{C}$ 、 $1300^\circ\text{C}$  热处理  $2$  h 后的 X 射线衍射图.从图 2 可以看出,粉体经  $800^\circ\text{C}$  煅烧后,样品主体仍然是非晶态结构.粉末经  $900^\circ\text{C}$  烧结后, LuAG 相衍射特征的开始出现,当煅烧温度升高到  $1000^\circ\text{C}$  时, LuAG 相衍射特征全部出现,没

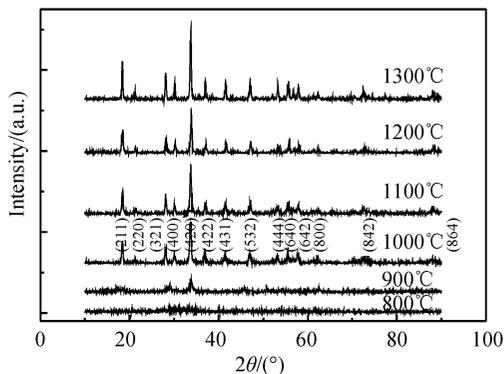


图 2 LuAG : Eu 前驱体在不同温度煅烧  $2$  h 获得的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of LuAG :  $\text{Eu}^{3+}$  powder calcined at different temperatures for  $2$  h

有任何其他杂相的衍射峰出现,因此获得的粉体为单一的 LuAG 相,粉体在该温度下开始晶化.当煅烧温度升高到 1 100 °C、1 200 °C、1 300 °C 时,随着煅烧温度的逐渐增加,衍射峰的强度也随之逐渐增大,而衍射峰的宽度在逐渐减小,说明 LuAG : Eu<sup>3+</sup> 的晶粒尺寸随煅烧温度的升高而逐渐增大.利用 Scherrer 公式  $L = k\lambda/(\beta \cdot \cos \theta)$  可初步估算出经 1 000 °C 煅烧 2 h 后所获得的荧光粉颗粒大小约为 35 nm.

## 2.2 SEM 分析

图 3 为沉淀物前驱体在 1 000 °C 煅烧 2 h 后获得的 LuAG : Eu<sup>3+</sup> 荧光粉的扫描电镜照片.从图 3 可以看出粉体颗粒的分散性良好、颗粒大小较均匀且呈现椭圆形.颗粒的平均粒径大小大约为 35 nm,颗粒尺寸与 XRD 的分析结果基本相一致.同时纳米颗粒仍然有一定程度的团聚,这些团聚大多数应为软团聚,可以利用一些化学的作用或者施加机械的作用(如超声波处理等)来使之分离.至于团聚产生的原因,这可能是由于在烘干过程中由于水分存在而导致的颗粒间粘连以及在高温烧结时局部颗粒间的范德华力和库仑力的作用而形成烧结颈所致,但与此同时这也表明生成的粉体具有良好的烧结活性.

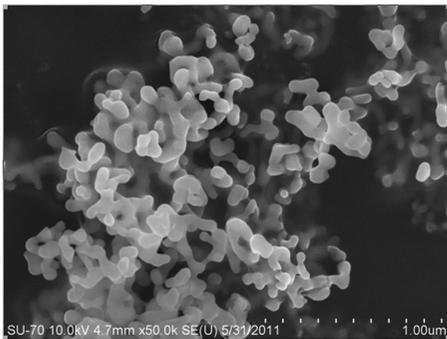


图 3 LAG : Eu 前驱体经 1 000 °C 煅烧 2 h 后的 SEM 图  
Fig. 3 SEM photographs of LuAG : Eu powder calcined at 1 000 °C for 2 h

## 2.3 激发光谱

图 4 为经 2 h 不同温度烧结后 Eu<sup>3+</sup> 掺杂浓度为 5 mol% 的 LuAG 的激发光谱.图 5 是不同 Eu<sup>3+</sup> 掺杂浓度下 LuAG 粉末在 1 000 °C 煅烧 2 h 后的激发光谱图.光谱的检测波长为 591 nm.在两光谱中均可观察到从基态 <sup>7</sup>F<sub>0</sub> 到 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>, <sup>5</sup>G<sub>3</sub>, <sup>5</sup>L<sub>6</sub>, <sup>5</sup>D<sub>3</sub>, <sup>5</sup>D<sub>2</sub> 的跃迁,各荧光峰分别为 365 nm, 385 nm, 397 nm, 420 nm, 469 nm.可见激发 Eu<sup>3+</sup> 离子的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> 以上各能级都能观察到 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub>、<sup>7</sup>F<sub>4</sub> 的跃迁.从图 4 可以看到,研究表明当烧结温度高于 900 °C 时,粉体发光强度明显增强,并且随着煅烧温度的增加,发光强度有所增强.这主要是由于随着煅烧温度的升高,粉体颗

粒晶化,颗粒间出现团聚现象所致,这可以从 XRD 图谱上得到印证.从图 5 中可看到荧光强度在 Eu<sup>3+</sup> 掺杂浓度为 5~7 mol% 达到最大,继续增大掺杂浓度会致使荧光强度减弱,甚至发生浓度猝灭现象.

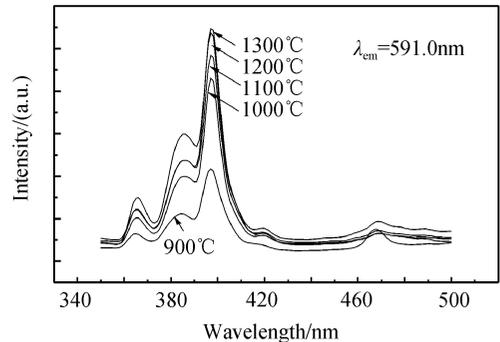


图 4 烧结温度对 LuAG : Eu<sup>3+</sup> 粉末激发光谱图的影响 (Eu<sup>3+</sup> 掺杂浓度为 5 mol%)

Fig. 4 Effect of sintering temperature on the excitation spectra of 5 mol% Eu<sup>3+</sup> doped LuAG powder

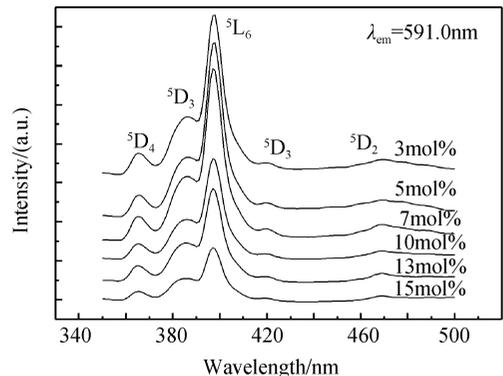


图 5 不同 Eu<sup>3+</sup> 掺杂浓度下 LuAG 粉末在 1 000 °C 煅烧 2 h 后的激发光谱图

Fig. 5 Excitation ( $\lambda_{em} = 591$  nm) spectra of LuAG doped various Eu<sup>3+</sup> concentration powder calcined at 1 000 °C

## 2.4 发射光谱和 Eu<sup>3+</sup> 的 Judd-Ofelt 强度参量

图 6 为不同 Eu<sup>3+</sup> 掺杂浓度样品的发射光谱,从图 6 中可以观察到 Eu<sup>3+</sup> 离子 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>j</sub> ( $j = 1, 2, 3, 4$ ) 跃起的 591、609、648、708 nm 发射峰,在图 6 中已标出能级的跃起.其中磁偶极允许辐射跃迁的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>1</sub>

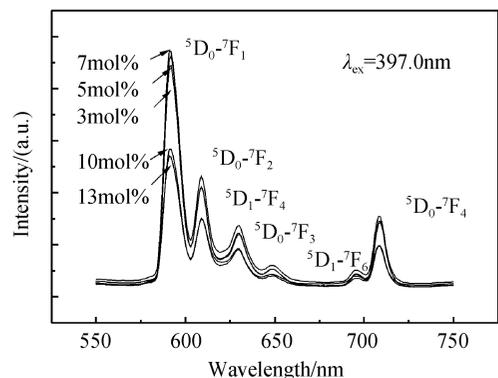


图 6 不同 Eu<sup>3+</sup> 浓度掺杂的 LuAG 粉末在 1 000 °C 煅烧 2 h 后的发射光谱

Fig. 6 Emission ( $\lambda_{ex} = 397$  nm) spectra of LuAG doped with various Eu<sup>3+</sup> powder calcined at 1 000 °C for 2 h

发射强度最大. 另外在图 6 中还可观察到<sup>5</sup>D<sub>1-7</sub>F<sub>4</sub> 能级跃起的 629 nm 的发光以及<sup>5</sup>D<sub>1-7</sub>F<sub>6</sub> 能级跃起的 695 nm 的发光. 该发光峰与用共沉淀方法制备<sup>[8]</sup>的 LuAG:Eu<sup>3+</sup> 的纳米粉体相类似. 但其荧光峰的特征与 Eu<sup>3+</sup> 离子在玻璃与单晶介质中发射了较大的变化<sup>[11]</sup>. 在上述介质中最大的荧光峰为电偶极允许辐射跃迁的<sup>5</sup>D<sub>0-7</sub>F<sub>2</sub> 发射. 这明显地反应出纳米材料与玻璃和单晶体材料的不同之处.

一般情况下, 根据 Judd-Ofelt 理论, 从吸收光谱特性能计算其光谱参量. 但由于 Eu<sup>3+</sup> 离子的吸收特征不明显, 没有足够的吸收峰可供耦合出光谱参量. LuAG 为各项同性的等轴晶系, 从 Eu<sup>3+</sup> 离子的发光特性, 在过去工作的基础<sup>[11-12]</sup> 上来估算其光学强度参量.

<sup>5</sup>D<sub>0-7</sub>F<sub>j</sub> (j=0, 2, 4, 6) 是电偶极允许. 其辐射跃迁速率可以表示为<sup>[13]</sup>

$$A_{ed} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h} \frac{\bar{\nu}_3}{2J'+1} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \times \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \langle \phi J \| U^t \| \phi' J' \rangle^2 \quad (1)$$

式中 e、c、n 分别为电子电量、光速和材料折射率, h 为 Plank 常量,  $\bar{\nu}$  为跃迁的平均波数, J' 为跃迁初态的总角动量,  $\langle \phi J \| U^t \| \phi' J' \rangle$  为从态 | $\phi' J'$ ⟩ 到态 | $\phi J$ ⟩ 跃起的约化矩阵元. 而 Eu<sup>3+</sup> 离子的<sup>5</sup>D<sub>0-7</sub>F<sub>j</sub> (j=1, 3, 5) 是磁偶极允许的, 其中<sup>5</sup>D<sub>0-7</sub>F<sub>1</sub> 跃迁速率可以表示为

$$A_{md} = \frac{64\pi^4}{3h} \frac{\nu^3}{2J'+1} n^3 S_{md} \quad (2)$$

式中 S<sub>md</sub> 为磁偶极跃迁强度. 一般认为对于确定的跃起其值与基质无关, 是一个常量, 其值为: 1.07 × 10<sup>-41</sup> erg · cm<sup>3</sup>.

电偶极跃迁与磁偶极跃迁的强度之比常用来研究稀土离子与阴离子化学键光学键的关系. 电偶极与磁偶极强度之比可写为

$$\frac{\int I_j(\sigma) d\sigma}{\int I_{md}(\sigma) d\sigma} = \frac{e^2 \sigma_j^3 (n^2+2)^2}{9n^2 S_{md} \sigma_{md}^3} \Omega_t \times \langle \phi_j \| U^t \| \phi' J' \rangle^2 \quad (3)$$

观察图 5 可以发现, <sup>5</sup>D<sub>0-7</sub>F<sub>6</sub> (约 800 nm) 的跃迁在实验中没有被观察到, 这是由于其跃迁几率很小和该波长范围探测器响应较小所造成的. 因此, 本文中无法给出 Ω<sub>6</sub> 参量. 由式 (3) 及发光强度之比<sup>5</sup>D<sub>0-7</sub>F<sub>2</sub>/<sup>5</sup>D<sub>0-7</sub>F<sub>1</sub> 及<sup>5</sup>D<sub>0-7</sub>F<sub>4</sub>/<sup>5</sup>D<sub>0-7</sub>F<sub>1</sub>, 以及根据<sup>5</sup>D<sub>0-7</sub>F<sub>j</sub> (J = 2, 4, 6) 的跃迁的  $\langle \phi J \| U^t \| \phi' J' \rangle$  的表示式 (见表 1)<sup>[14]</sup>, 在忽略晶场造成的“J 混合”的近似下, 取 t=2 与 t=4 项可计算出强度参量 Ω<sub>2</sub> 与 Ω<sub>4</sub>, 列于表 2. Ω<sub>2</sub> 反映配位对称性及结构有序度, Ω<sub>2</sub> 越大, 系统的共价性越强, 对称性越低.

表 1 Eu<sup>3+</sup> 离子<sup>5</sup>D<sub>0-7</sub>F<sub>j</sub> 跃起的约化矩阵元

Table 1 The reduced matrix elements of Eu<sup>3+</sup> ion for <sup>5</sup>D<sub>0-7</sub>F<sub>j</sub> (J=2, 4, 6) transition

	<sup>5</sup> D <sub>0-7</sub> F <sub>2</sub>	<sup>5</sup> D <sub>0-7</sub> F <sub>4</sub>	<sup>5</sup> D <sub>0-7</sub> F <sub>6</sub>
U <sup>(2)</sup>	0.003 2	0	0
U <sup>(4)</sup>	0	0.002 3	0
U <sup>(6)</sup>	0	0	0.000 2

表 2 <sup>5</sup>D<sub>0-7</sub>F<sub>2</sub>/<sup>5</sup>D<sub>0-7</sub>F<sub>1</sub> 和<sup>5</sup>D<sub>0-7</sub>F<sub>4</sub>/<sup>5</sup>D<sub>0-7</sub>F<sub>1</sub> 发光强度之比及强度参量 Ω<sub>2</sub>, Ω<sub>4</sub>

Table 2 The intensity ratio of <sup>5</sup>D<sub>0-7</sub>F<sub>2</sub>/<sup>5</sup>D<sub>0-7</sub>F<sub>1</sub>, <sup>5</sup>D<sub>0-7</sub>F<sub>4</sub>/<sup>5</sup>D<sub>0-7</sub>F<sub>1</sub>, and the intensity parameters Ω<sub>2</sub>, Ω<sub>4</sub>

LuAG samples	n <sub>D</sub>	I <sub>2</sub> /I <sub>1</sub>	I <sub>4</sub> /I <sub>1</sub>	Ω <sub>2</sub> / (10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )	Ω <sub>4</sub> / (10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )
Eu <sup>3+</sup> 3 mol%	2.149	0.387	0.363	0.156	0.129
Eu <sup>3+</sup> 5 mol%	2.156	0.381	0.347	0.153	0.123
Eu <sup>3+</sup> 7 mol%	2.162	0.394	0.375	0.158	0.133
Eu <sup>3+</sup> 10 mol%	2.172	0.406	0.405	0.162	0.142
Eu <sup>3+</sup> 13 mol%	2.181	0.415	0.434	0.165	0.152

分析表 2 中的数据可以看到, 随着 Eu<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度的提高, 系统强度参量 Ω<sub>2</sub> 也在逐渐增大, 说明系统的 Eu-O 键强增加, 共价性在逐渐增强, 对称性降低.

### 2.5 声子边带与电-声子耦合

图 7 是 Eu 掺杂 LuAG 粉体的<sup>7</sup>F<sub>0-5</sub>D<sub>2</sub> 激发声子边带谱, 它取自<sup>5</sup>D<sub>0</sub> 发射的激发谱. 样品的声子边带强度按照格子的<sup>7</sup>F<sub>0-5</sub>D<sub>2</sub> 零声子线所激发的<sup>5</sup>D<sub>0-7</sub>F<sub>2</sub> 的发射强度归一化, 并且近似代表电-声子耦合的绝对强度<sup>[12]</sup>, 其中 139~424 cm<sup>-1</sup> 归结于分别位于 157, 263 cm<sup>-1</sup> 处的 Lu-O 十二面体的集团外振动. 440~966 cm<sup>-1</sup> 归结于分别位于 460, 519, 575, 708, 742, 809 cm<sup>-1</sup> 处的 Al-O 四面体和 460 cm<sup>-1</sup> 处的 Al-O 八面体的振动<sup>[15-16]</sup>. 由图 7 可以看出, 随着 Eu<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度的增加, 电-声子耦合减少. Eu<sup>3+</sup> 掺杂浓度为 5 mol% 时, 电-声子耦合强度达到最大. 随着 Eu<sup>3+</sup> 浓度的进一步提高, 其电-声子耦合强度逐步减少.

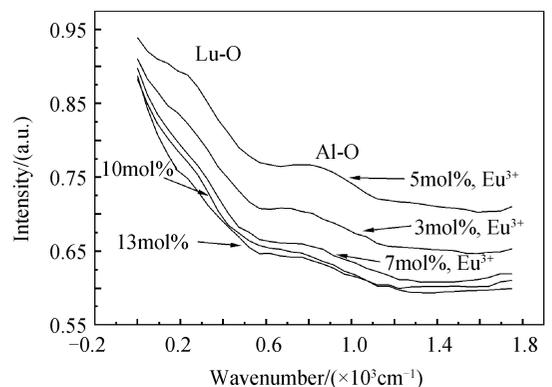


图 7 声子边带谱

Fig. 7 Phonon-side band spectra

### 3 结论

应用新型超声喷雾共沉淀技术,制备出了  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂 LuAG 的超细纳米荧光粉体. 经后续  $900\text{ }^\circ\text{C}$  处理后,开始形成完整的 LuAG 相,随着处理温度进一步提高,结晶相进一步长大,粒径大小约为  $35\text{ nm}$ . LuAG :  $\text{Eu}^{3+}$  粉末荧光强度的最佳热处理温度为  $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ ,进一步的热处理会导致所得粉体的晶化程度增大,粉体颗粒间形成了较明显的团聚的现象.  $\text{Eu}^{3+}$  离子的最佳掺杂浓度为  $5\sim 7\text{ mol}\%$ . 从其发射光谱特性估算出所制备粉体的强度参量粉体强度参量  $\Omega_2$  约在  $0.15\times 10^{-20}\text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4$  约在  $0.12\times 10^{-20}\text{ cm}^2$ . 在  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度均为  $5\text{ mol}\%$  时,其强度参量达最小,电-声子耦合最强,然后随着掺杂浓度的进一步提高,强度参量略有增加,电-声子耦合减弱. 这是由于纳米粒子中存在的大量缺陷以及结构畸变导致纳米粒子的对称性下降所致.

#### 参考文献

- [1] LU Shen-zhou, YANG Qiu-hong, ZHANG Hao-jia. Fabrication and characterization of  $\text{Nd} : (\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$  transparent ceramics fabricated with nano-powders by different preparation methods[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(9): 1553-1556.  
陆神洲, 杨秋红, 赵浩佳. 不同粉料制备  $\text{Nd} : (\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$  透明陶瓷及其性能[J]. 光子学报, 2010, **39**(9): 1553-1556.
- [2] DING Jun, YANG Qiu-hong, TANG Zai-feng, et al. Judd-ofelt parameterization analysis of  $\text{Nd}^{3+}$  doped Yttrium Lanthanum oxide transparent ceramics[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(8): 1453-1456.  
丁君, 杨秋红, 唐在峰, 等. 用 Judd-Ofelt 理论计算  $\text{Nd}^{3+}$  掺杂氧化钪钇透明陶瓷的光谱参量[J]. 光子学报, 2007, **36**(8): 1453-1456.
- [3] KUWANO Y, SUDA K, ISHIZAWA N, et al. Crystal growth and properties of  $(\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12})$ [J]. *J Cryst Growth*, 2004, **260**: 159-165.
- [4] HUANG Hui-zhong. Nanomaterial analysis [J]. *Modern Instruments*, 2003, **1**: 5-7.  
黄慧中. 纳米材料分析[J]. 现代仪器, 2003, **1**: 5-7.
- [5] YAN Jun. Methods for characterizing nano-materials [J]. *Materials Review*, 2001, **15**(4): 53-55.  
阎峻. 纳米材料的表征[J]. 材料导报, 2001, **15**(4): 53-55.
- [6] LI Hui-li, LIU Xue-jian, HUANG Li-ping. Fabrication of transparent Ce : LuAG ceramics by a solid-state reaction method[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, **21**(5): 1161-1166.  
李会利, 刘学建, 黄莉萍. 固相反应法制备 Ce : LuAG 透明陶瓷 [J]. 无机材料学报, 2006, **21**(5): 1161-1166.
- [7] XIE Jian-jun, SHI Ying, HU Yao-ming, et al. Synthesis study of  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(\text{Ce})$  nanoscaled powder by co-precipitation [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(1): 79-82.  
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.
- [8] UHLICH Dominik, HUPPERTZ P, WIECHERT D U, et al. Preparation and characterization of nanoscale lutetium aluminium garnet (LuAG) powders doped by  $\text{Eu}^{3+}$  [J]. *Optical Materials*, 2007, **29**: 1505-1509.
- [9] YANG Qiang, HUANG Jian-feng. Developments and applications of sonochemical method in preparation of nanomaterials [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2010, **29**(6): 1091-1095.  
杨强, 黄剑锋. 超声化学法在纳米材料制备中的应用及其进展 [J]. 化工进展, 2010, **29**(6): 1091-1095.
- [10] QIU Yang, XIA Hai-ping. Preparation of nano-hydroxyapatite by novel ultrasonic atomization precipitation method[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2008, (10): 318-32.  
邱杨, 夏海平. 纳米羟基磷灰石的新型超声喷雾法制备技术研究[J]. 材料工程, 2008, (10): 318-32.
- [11] XIA Hai-ping, ZHANG Jian-li, WANG Jin-hao, et al. The optical spectra of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  glasses [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(1): 57-60.  
夏海平, 章践立, 王金浩, 等.  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  玻璃光谱性质[J]. 光子学报, 2006, **35**(1): 57-60.
- [12] CHEN Bao-jiu, WANG Hai-yu, E Shu-lin, et al. Obtaining of J-O parameters ( $\Omega_2, \Omega_4$ ) from emission spectra of  $\text{Eu}^{3+}$  [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2001, **22**(2): 139-142.  
陈宝玖, 王海宇, 鄂书林, 等. 从  $\text{Eu}^{3+}$  发射光谱获得 J-O 参量  $\Omega_2, \Omega_4$  [J]. 发光学报, 2001, **22**(2): 139-142.
- [13] HUANG S H, LAI S T, LOU L R, et al. Upconversion in  $\text{LaF}_3 : \text{Tm}^{3+}$  [J]. *Phys Rev B*, 1981, **24**(1): 59-63.
- [14] TANABE S, TODOROKI S, HIRAO K, et al. Phonon sideband of  $\text{Eu}^{3+}$  in sodium borate glasses [J]. *J Non-Cryst Solids*, 1990, **122**(1): 59-65.
- [15] LI Hui-li, LIU Xue-jian, HUANG Li-ping. Synthesis of lutetium aluminum garnet powders by nitrate-citrate sol-gel combustion process [J]. *Ceramics International*, 2007, **33**(6): 1141.
- [16] YANG Ru, QIN Jie, LI Min, et al. Synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG) powder by homogeneous precipitation combined with supercritical carbon dioxide or ethanol fluid drying [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, **28**(15): 2903.

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

HU Yuan, XIA Hai-ping, ZHANG Li

(Key Laboratory of Photo-electronic Materials, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

**Abstract:**  $\text{Eu}^{3+}$  doped nano- $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  powders were prepared by ultrasonic atomization and co-precipitation method with  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  as raw materials, and the obtained powders were sintered at various temperature. X-ray diffraction and scanning electron microscopy were employed to characterize the particle size and phase composition of the nano-powder. The emission, excitation and phonon-side band spectra of  $\text{Eu}^{3+}:\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  were measured. The result indicated when the sintering temperature was higher than  $900^\circ\text{C}$ , the luminous intensity was significantly enhanced and the optimum doping concentration of  $\text{Eu}^{3+}$  was  $5\sim 7\text{ mol}\%$ . The  $\Omega_2$  and  $\Omega_4$  parameters of  $\text{Eu}^{3+}$  for optical transition were calculated from their emission spectra in terms of reduced matrix  $U^{(\lambda)}$  ( $\lambda=2,4,6$ ) character for optical transitions. The results indicated that the intensity parameters  $\Omega_2$  reached to minimum and electron-phonon coupling to the maximum when the doping concentration of  $\text{Eu}^{3+}$  was  $\sim 5\text{ mol}\%$ . With the increase of  $\text{Eu}^{3+}$  content, the optical parameter increased slightly and the electron-phonon coupling became weaker. It suggests that the symmetry becomes weaker, the bands of Eu and O atoms become higher and the covalence of Eu and O atoms increases. The  $\Omega_2$  of the powder shows an obvious lower value by comparing with those of  $\text{Eu}^{3+}$  in glass and crystal matrix, which is result from the symmetrical decreasing of the nanoparticles induced by a large number of defects and structural aberrations.

**Key words:**  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ; Nano-powder; Emission spectra;  $\text{Eu}^{3+}$  ion; Optical intensity parameter