

## Eu<sup>3+</sup>掺杂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单分散红色荧光球形颗粒的 尺寸可控合成与荧光性能

曲 姣<sup>1,2</sup>, 朱 琦<sup>2</sup>, 李继光<sup>2</sup>, 孙旭东<sup>2</sup>

(1. 沈阳工学院 机械与运载学院, 抚顺 113122; 2. 东北大学 材料科学与工程学院, 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110819)

**摘 要:** 结合籽晶法和添加矿化剂硝酸铵, 通过均相沉淀合成和后续煅烧实现了(Y, Eu)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单分散球形颗粒(直径范围 110~550 nm)的可控合成。通过 XRD、FE-SEM、TEM 和 PLE/PL 分析等手段对产物进行了系统表征。发现采用籽晶法和添加矿化剂硝酸铵可以促进球形颗粒长大。碱式碳酸盐前驱体经 600℃煅烧分解为立方晶(Y, Eu)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 且经 1000℃煅烧后(Y, Eu)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 依然继承球形形貌特征。所得多晶(Y, Eu)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 球形荧光颗粒在 242 nm 激发下于 615 nm 处呈现最强红色荧光发射(Eu<sup>3+</sup>的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 跃迁)。荧光粉的荧光性能呈现明显的尺寸依存性。增大球形颗粒尺寸减小了荧光寿命(1.15~1.57 ms)和荧光不对称因子 [ $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ ], 但增强了荧光发射强度。

**关 键 词:** 单分散球; 尺寸可控合成; 荧光性能; 氧化钇

中图分类号: TB34 文献标识码: A

## Eu<sup>3+</sup> Activated Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Red Phosphor Monospheres: Size-controlled Processing and Luminescence Property

QU Jiao<sup>1,2</sup>, ZHU Qi<sup>2</sup>, LI Ji-Guang<sup>2</sup>, SUN Xu-Dong<sup>1</sup>

(1. College of Mechanical and Vehicle Engineering, Shenyang Institute of Technology, Fushun 113122, China; 2. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials (Ministry of Education), School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** Monodispersed (Y, Eu)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spheres (110–550 nm in diameter) were calcined from precursors synthesized *via* homogeneous precipitation. Systematic characterizations of the products were carried out by XRD, FE-SEM, TEM, and PLE/PL analyses. Large spherical particles were resulted *via* seeded growth and NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> addition. Calcining the basic carbonate precursor at 600℃ yielded cubic (Y, Eu)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The spherical shape and excellent dispersion of the precursor particles were largely retained to the oxides after annealing up to 1000℃. The polycrystalline (Y, Eu)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spheres exhibited typical red emission at 615 nm (the <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> transition of Eu<sup>3+</sup>) under UV excitation at 242 nm. The phosphors showed a substantially size-dependent luminescent behavior. Shorter fluorescence lifetime (1.15–1.57 ms), decreased asymmetry factor ( $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ ) of luminescence, and enhanced luminescent intensity were observed along with increasing particle size.

**Key words:** monospheres; size-controlled processing; luminescent property; yttria

收稿日期: 2016-03-30; 收到修改稿日期: 2016-05-24

基金项目: 国家自然科学基金(51172038, 51302032); 中央高校基本科研业务费资助项目(N140204002)

National Natural Science Foundation of China (51172038, 51302032); Fundamental Research Funds for the Central Universities (N140204002)

作者简介: 曲 姣(1987–), 女, 讲师. E-mail: qujiaomail@163.com

通讯作者: 李继光, 教授. E-mail: lijg@smm.neu.edu.cn

近年来稀土发光材料逐渐成为科学研究的热点之一,其中微纳米荧光材料以其优异的荧光特性引起了人们的广泛关注。微纳米荧光材料的荧光性能与其成分、形貌及表面状态等密切相关。尺寸均匀的微纳米球形荧光颗粒不仅有利于提高荧光元器件的分辨率,而且易于排成致密的荧光层,从而最大限度地减小对激发光的散射、呈现最佳发光效率<sup>[1-4]</sup>。并且以单分散球形荧光颗粒构筑具有光子晶体结构的功能材料更是会呈现特殊的荧光性能<sup>[1-4]</sup>。因此,单分散球形荧光颗粒的制备成为材料形貌控制研究的热点。

喷雾热分解法是制备球形荧光颗粒的一种有效方法<sup>[5-6]</sup>,但得到的产物多为空心多孔颗粒,而且粒径分布较宽,影响荧光粉的发光效率。2007年, Lin 等<sup>[7]</sup>通过溶胶-凝胶法合成了核-壳结构的  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  单分散球形颗粒,发现其荧光强度随内部  $\text{SiO}_2$  尺寸或者壳层厚度的增加而增强。均相沉淀法是利用沉淀剂尿素在高于 83℃ 时发生分解、可向反应溶液缓慢释放  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{OH}^-$ ,称为制备稀土碱式碳酸盐单分散球形颗粒的一种有效方法<sup>[8-10]</sup>。2008年, Li 等<sup>[2-4]</sup>通过前驱体的均相沉淀合成和后续煅烧,获得了荧光性能优异的  $(\text{Y}, \text{Eu})_2\text{O}_3$  和  $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Eu})_2\text{O}_3$  单分散球形颗粒;同时发现异种稀土离子间存在显著的“差分沉淀”(非同步沉淀),系统研究了“差分沉淀”对产物成分分布、形核密度和粒径的影响;并进一步确定了 Y/Eu 二元系单分散球形颗粒的生成范围。2015年, Zhu 等<sup>[11]</sup>以  $(\text{Y}, \text{Tb}, \text{Eu})_2\text{O}_3$  单分散球形颗粒为构筑单元,通过添加分散剂制备出荧光强度 8 倍于粉体颗粒的致密荧光膜。同时,以单分散球为弥散介质制备的“聚合物/氧化物”复合荧光膜不仅呈现高亮度、高透明特性,而且展现出柔韧性与可塑性,并成功实现了荧光色的“红色-黄色-绿色”调色功能。近年来,具有核-壳、空心等特殊结构的荧光球形颗粒成功应用于药物载体和生物荧光标定,拓展了球形颗粒的应用范围<sup>[12-14]</sup>。

但是,前人制备的氧化物单分散球形荧光颗粒

尺寸均小于 500 nm,以现有合成技术无法获得大尺寸的(>500 nm)氧化物球形荧光颗粒。而小尺寸颗粒在高温煅烧条件下极易发生团聚,从而影响材料的荧光性能。本课题组前期分别采用籽晶法和添加矿化剂硝酸铵,成功实现对球形颗粒的尺寸调控、制备出大尺寸的(>500 nm)  $(\text{Y}, \text{Eu})_2\text{O}_3$  球形荧光颗粒,并使荧光性能得到显著提高。 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  是一种经典红色荧光材料,且具有化学性质优异、热稳定性高、化学组成及合成方法简单等优点,因此本工作以  $(\text{Y}, \text{Eu})_2\text{O}_3$  为主要研究对象,研究材料的形貌可控合成及其对荧光性能的优化。

## 1 实验方法

### 1.1 实验原料及粉体合成

所用药品及试剂:  $\text{Y}_2\text{O}_3$ (99.99%)和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (99.99%)分别购于惠州瑞尔稀土化学高科技有限公司;其他药品试剂均为分析纯,购买于沈阳化学试剂厂。将粉状  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  分别溶于热硝酸形成硝酸盐溶液。将适量尿素、硝酸铵、稀土硝酸盐(Y:Eu=19:1 摩尔比)用去离子水配成 2 L 的溶液,溶液经 1 h 搅拌后在 60 min 内加热至  $(90\pm 1)^\circ\text{C}$ ,并保温 2 h。籽晶法则是将稀土硝酸盐和尿素分三次加入,进行三次均相沉淀。待前次均相沉淀合成后悬浊液自然冷却至 50℃,再添加稀土硝酸盐和尿素重复均相沉淀过程。最终沉淀物经离心分离、清洗,干燥得到白色的前驱体粉末。前驱体经 600~1300℃ 煅烧 4 h 得到  $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$  荧光颗粒。本实验的均相沉淀合成条件见表 1。

### 1.2 样品表征

采用荷兰 Philips 公司的 PW3040/60 型 X 射线衍射仪进行物相分析。采用 x'Pert HighScore Plus Version 2.0 软件分析晶体结构参数。采用美国 Perkin-Elmer 公司的 Spectrum RXI 型 FT-IR 光谱仪测定前驱体的红外光谱。采用日本 JEOL 公司的

表 1 前驱体均相沉淀的合成条件  
Table 1 UBHP conditions for precursor synthesis

Sample ID	$\text{Ln}^{3+}$ (Ln=Y, Eu) concentration / (mol·L <sup>-1</sup> )	Urea concentration / (mol·L <sup>-1</sup> )	$\text{NH}_4\text{NO}_3$ concentration / (mol·L <sup>-1</sup> )	Urea/ $\text{Ln}^{3+}$ molar ration, R
S1	0.015	0.3	0	20
S2	0.015	0.5	0	33.3
S3	0.015	0.3 (adding in three times: 0.1, 0.1, 0.1)	0	20
S4	0.015	0.5 (adding in three times: 0.15, 0.15, 0.20)	0	33.3
S5	0.015	0.5	0.015	33.3
S6	0.015	0.5	0.045	33.3

JSM-7001F 型 FE-SEM 和 FEM-3000F 型 TEM 观测样品形貌。采用 Perkin-Elmer 公司的 LS-55 荧光分光光度计测定氧化物荧光粉的激发、发射光谱 (PLE/PL) 以及荧光寿命。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单分散前驱体球的尺寸可控合成

通过均相沉淀法制备的单分散前驱体球的成分为  $\text{Ln}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}=\text{Y}$  和  $\text{Eu}$ ,  $n=1.0\sim 1.3$ ), 与我们前期研究结果一致<sup>[1-4]</sup>。前驱体的形貌主要受合成条件的影响。

图 1 为通过不同条件合成的前驱体的 FE-SEM 形貌。当尿素与稀土离子摩尔比  $R=20$  时 (图 1(a), 前驱体 S1), 前驱体产物为尺寸均匀、分散性良好、颗粒尺寸约 180 nm 的球形颗粒。当  $R$  由 20 升高至 33.3 时, 球形颗粒尺寸降至约 160 nm (图 1(b), 前驱体 S2)。这是因为提高  $R$  值增大了初始形核密度, 从而导致颗粒尺寸变小。

图 1(c)和(d)显示了通过籽晶法制备的前驱体的形貌。固定沉淀剂尿素与稀土离子摩尔比, 采用逐步添加尿素重复均相沉淀过程, 所得球形颗粒的尺寸明显增大。当  $R=20$  时, 采用籽晶法制备的球形颗粒尺寸由约 180 nm (图 1(a), 前驱体 S1) 增大至 270 nm (图 1(c), 前驱体 S3), 增大了 50%; 当  $R=33.3$  时, 采用籽晶法使得球形颗粒尺寸由约 160 nm (图 1(b), 前驱体 S2) 增大至 250 nm (图 1(d), 前驱体 S4), 增大了 56%。籽晶法通过降低初始沉淀剂的浓度, 降低

初始形核密度, 利用重复均相沉淀使颗粒在籽晶颗粒上继续生长, 从而获得大尺寸球形颗粒。

本课题组近期研究发现, 在水热反应溶液中添加矿化剂硝酸铵有利于晶粒生长<sup>[15]</sup>。本实验在均相沉淀的基础上, 添加矿化剂硝酸铵也获得了大尺寸球形颗粒。当硝酸铵与稀土离子摩尔比为 1:1 时, 球形颗粒尺寸由 160 nm (图 1(b), 前驱体 S2) 增大至 170 nm (图 1(e), 前驱体 S5), 增大了 6%。但是当硝酸铵与稀土离子摩尔比为 3:1 时, 球形颗粒尺寸由 160 nm (图 1(b), 前驱体 S2) 增大至 640 nm (图 1f, 前驱体 S6), 增大了 276%。稀土离子在水溶液中通过水合、水解作用形成 6 配位的复合离子  $[\text{Ln}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{NO}_3)_z]^{3-x-z}$  ( $x+y+z=6$ )<sup>[15]</sup>。添加  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  引起溶液中  $\text{NO}_3^-$  浓度上升, 抑制了  $[\text{Ln}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{NO}_3)_z]^{3-x-z}$  离子间的进一步缩合, 从而提高产物的溶度积<sup>[15]</sup>。因此, 降低了初始形核密度, 导致颗粒尺寸变大。

### 2.2 氧化物球形颗粒的物相结构与形貌分析

图 2 为前驱体 S6 经不同温度煅烧所得产物的 XRD 图谱。前驱体 S6 经 600℃ 煅烧所得产物可标定为  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (JCPDS 89-5591)。当煅烧温度由 600℃ 逐步升高到 1300℃, 衍射峰未发生明显漂移。通过 (222) 衍射峰的计算可知, 样品的晶格参数约为  $(1.062 \pm 0.001)\text{nm}$ , 该数值大于  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (JCPDS 89-5591) 的标准晶格常数 (1.06056 nm), 这是由于大离子半径的  $\text{Eu}^{3+}$  取代小离子半径的  $\text{Y}^{3+}$  导致晶格膨胀所致, 说明产物为氧化物均匀固溶体。另外, 衍射峰随着煅烧温度的升高逐渐变得尖锐, 表明结晶度逐步提高。通过分析 (222) 衍射峰的半峰宽, 由 Scherrer 公式计算可知前驱体经 600℃ 煅烧 4 h 所得氧化物

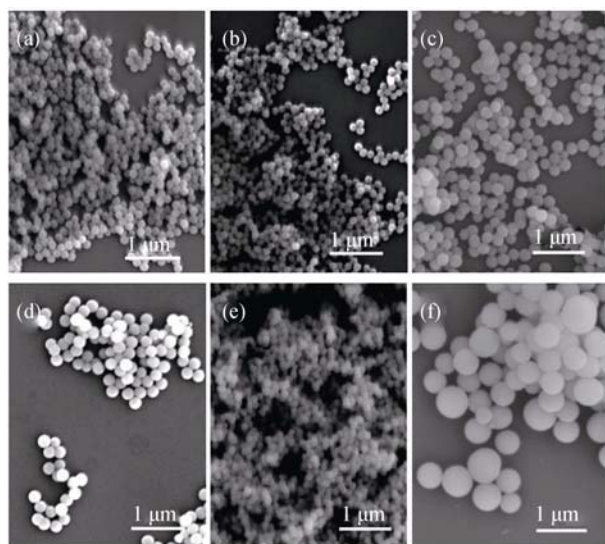


图 1 前驱体 S1~S6(a~f) 的 FE-SEM 照片

Fig. 1 FE-SEM images of precursors S1-S6 (a-f)

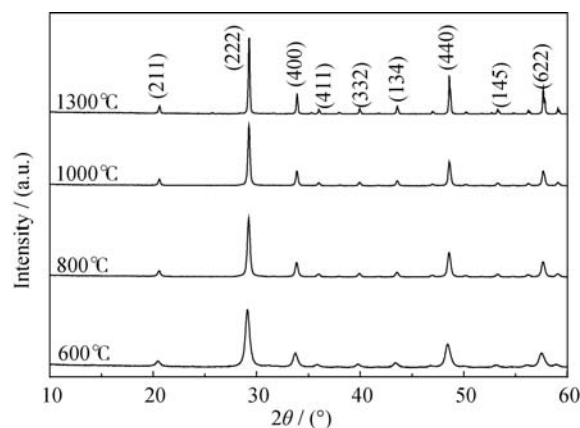


图 2 前驱体 S6 经不同温度煅烧所得产物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the products calcined from precursor S6 at different temperatures

的晶粒尺寸约为 $(30\pm 5)$  nm, 随着煅烧温度升高至 $1300^{\circ}\text{C}$ 晶粒尺寸逐步增大到 $(73\pm 1)$  nm(图 3)。图 4(a~c)为前驱体 S6 经  $800$ 、 $1000$ 、 $1300^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2 h 所得产物的 FE-SEM 形貌, 可见煅烧温度在  $800^{\circ}\text{C}$ 和  $1000^{\circ}\text{C}$ 时, 煅烧产物基本继承了前驱体的形貌, 但是颗粒尺寸由于前驱体的脱水分解明显减小至  $550$  nm 左右。随着煅烧温度进一步提高( $1300^{\circ}\text{C}$ ), 颗粒明显发生团聚。而前驱体 S1(图 4(d), (f))和前驱体 S4(图 4(e))经  $1000^{\circ}\text{C}$ 煅烧后产物虽然保持了良好的分散性, 但颗粒表面粗糙, 颗粒尺寸分别为  $110$  nm 和  $170$  nm 左右。TEM 形貌分析(图 4(f))表明产物为多晶颗粒, 这与其表面粗糙结果一致。

图 5 比较了不同前驱体经  $1000^{\circ}\text{C}$ 煅烧所得产物的 XRD 图谱。煅烧产物的 XRD 衍射峰尖锐说明氧化物的结晶性良好。产物均可标定为  $\text{Y}_2\text{O}_3$ (JCPDS 89-5591), 未发现其他物相的衍射峰,

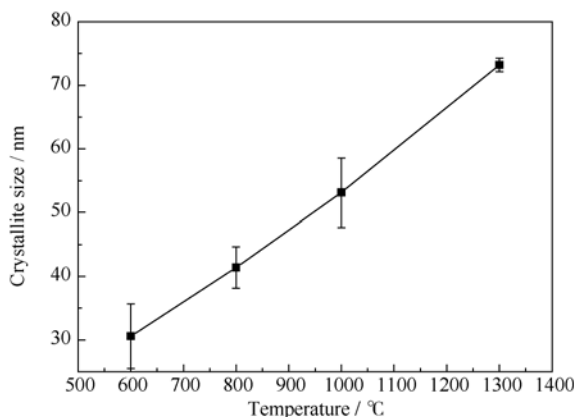


图 3 前驱体 S6 经不同温度煅烧所得产物的晶粒尺寸  
Fig. 3 Crystallite size of the products calcinated from precursor S6 at different temperatures

说明产物为氧化物均匀固溶体。氧化物的晶格参数为 $(1.062\pm 0.001)$  nm。通过分析 (222) 衍射峰的半峰宽, 经 Scherrer 公式计算, 产物的晶粒尺寸均为  $53$  nm, 明显小于前驱体的颗粒尺寸, 进一步说明所得产物为多晶。

### 2.3 氧化物球形颗粒的荧光性能分析

图 6 为前驱体 S6 经不同温度煅烧所得产物的激发谱和发射光谱。 $227$  nm 处的激发峰源自晶格激发带(图 6a)<sup>[16]</sup>;  $242$  nm 处强而宽的激发峰为  $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$  电荷迁移带(图 6a)<sup>[16]</sup>。在  $242$  nm 激发下, 荧光粉呈现  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{Y}_2\text{O}_3$  发射光谱的典型特征。 $615$  nm 处的最强发射源自  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  电偶极跃迁(图 6b)。 $589$ 、 $595$  和  $601$  nm 处的 Stark 劈裂峰主要由  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  磁偶极跃迁产生, 其他位置的发射峰分别由  $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$  ( $535$  nm)、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  ( $582$  nm)、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  ( $625$  nm) 跃迁所致<sup>[12]</sup>。

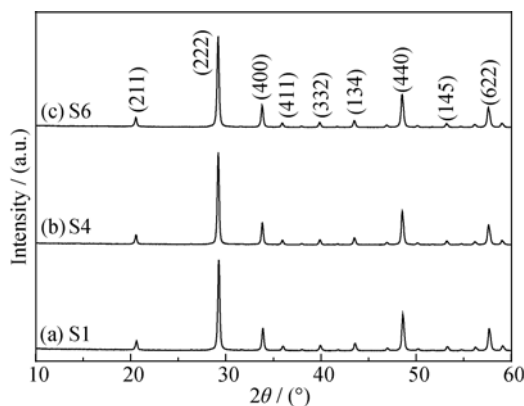


图 5 不同前驱体经  $1000^{\circ}\text{C}$ 煅烧 4 h 所得产物的 XRD 图谱  
Fig. 5 XRD patterns of the  $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$  oxides calcined from different precursors at  $1000^{\circ}\text{C}$  for 4 h

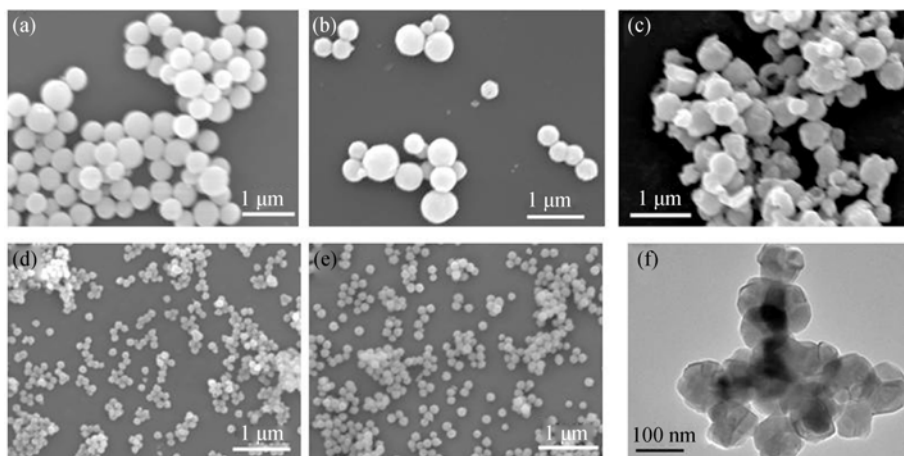


图 4 前驱体 S6 经(a) $800^{\circ}\text{C}$ 、(b) $1000^{\circ}\text{C}$ 和(c) $1300^{\circ}\text{C}$ 煅烧所得产物的 FE-SEM 形貌; (d, f)前驱体 S1 和(e)前驱体 S4 经  $1000^{\circ}\text{C}$ 煅烧所得产物的 FE-SEM 和 TEM 形貌

Fig. 4 FE-SEM images of the products calcinated from precursor S6 at (a)  $800^{\circ}\text{C}$ , (b)  $1000^{\circ}\text{C}$ , (c)  $1300^{\circ}\text{C}$ ; (d-e) are FE-SEM and TEM micrographs of the products calcinated from precursors S1 and S4, at  $1000^{\circ}\text{C}$  for 4 h respectively

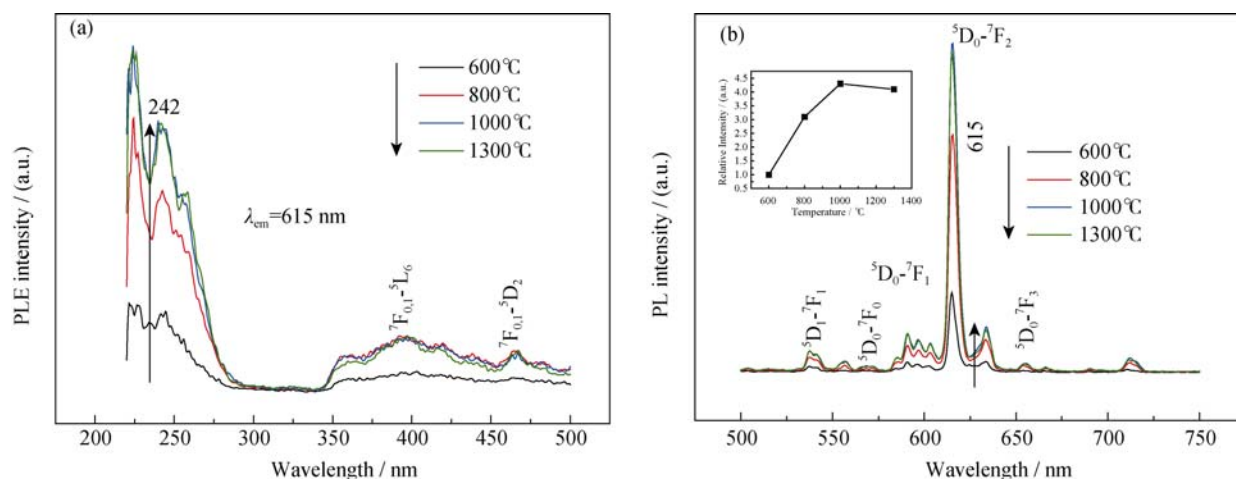


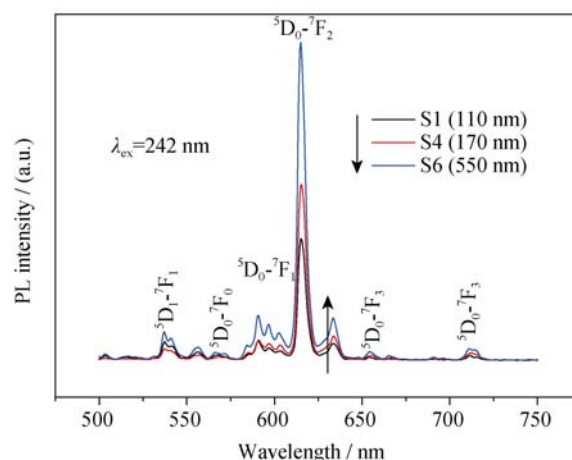
图 6 前驱体 S6 经不同温度煅烧所得产物的(a)PLE 和(b)PL 光谱图

Fig. 6 (a) PLE and (b) PL spectra of the  $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$  oxides calcined from precursor S6 at various temperatures

提高煅烧温度虽不明显改变激发和发射峰的位置,但是荧光强度会随之不断增强(图 6(b)).煅烧温度由  $600^\circ\text{C}$  升高至  $800^\circ\text{C}$ , 荧光强度增强了 210%; 当煅烧温度由  $800^\circ\text{C}$  升高至  $1000^\circ\text{C}$ , 荧光强度增强了 120%。荧光强度的增加主要归因于氧化物固溶体的均匀化程度提高、晶粒长大及结晶性的不断改善,该现象与 XRD 和 FE-SEM 的分析结果一致。同时,颗粒的团聚和烧结又会减弱荧光粉的荧光强度,这是煅烧温度达到  $1300^\circ\text{C}$  后荧光强度减弱的重要原因。

$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  电偶极跃迁对  $\text{Eu}^{3+}$  周围的结构环境非常敏感,但  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  磁偶极跃迁不受  $\text{Eu}^{3+}$  周围结构环境的影响,因此通过  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (615 nm) 与  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (595 nm) 跃迁的强度比,即荧光不对称因子探知  $\text{Eu}^{3+}$  周围环境的变化是非常有效的方法<sup>[16]</sup>。前驱体 S6 经不同温度煅烧所得产物的荧光不对称因子约为 11.0,说明煅烧温度对  $\text{Eu}^{3+}$  的配位环境不产生明显影响。

图 7 比较了不同尺寸颗粒经  $1000^\circ\text{C}$  煅烧所得  $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$  的发射光谱。颗粒大小对激发和发射峰的位置不产生明显影响,但荧光强度呈现明显的尺寸依存性。三种不同尺寸的颗粒在 615 nm 处的荧光强度的强弱顺序为: S6(550 nm) > S4(170 nm) > S1(110 nm)。颗粒尺寸越小,比表面积越大,从而材料中的缺陷尤其是表面缺陷就越多。表面缺陷会阻碍激发电子顺利回到基态,导致荧光强度变弱<sup>[16]</sup>。因此,减少表面缺陷是提高荧光强度的有效方法。荧光强度随比表面积减小(颗粒尺寸增大)而增强。分析不同尺寸荧光颗粒的不对称因子发现, S6(550 nm)、S4(170 nm)和 S1(110 nm)的不对称因子分别为 8.7、9.6 和 10.5,其数值随颗粒尺寸增大不断降低。这是由于样品比表面积不同引起的,比表面积越大(颗粒尺寸越小),暴露于表面的  $\text{Eu}^{3+}$  就越多,而暴露于

图 7 不同尺寸  $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$  颗粒的荧光发射光谱Fig. 7 PL spectra of the  $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$  oxides with various particle sizes

表面的  $\text{Eu}^{3+}$  均无反演对称中心,从而造成  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  电偶极跃迁变强,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  磁偶极跃迁变弱,使不对称因子变大。

图 8 为三种典型样品 615 nm 的荧光衰变曲线。荧光衰变数据可由公式(1)按单指数函数拟合,

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

其中  $\tau$  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。拟合荧光寿命分别为 1.56 ms(S1, 110 nm)、1.46 ms(S4, 170 nm)和 1.24 ms(S6, 550 nm)。在  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的氧化物荧光粉中,有文献报道,材料的表面缺陷随比表面积的增加而增多,增大了非辐射跃迁的几率,从而导致荧光寿命缩短<sup>[17]</sup>。但也有报道指出,材料的有效折射率随比表面积增大而减小,从而引起辐射跃迁速率降低,导致荧光寿命延长<sup>[18]</sup>。对于后者,辐射寿命和折射率的关系由公式(2)<sup>[15]</sup>表示如下:



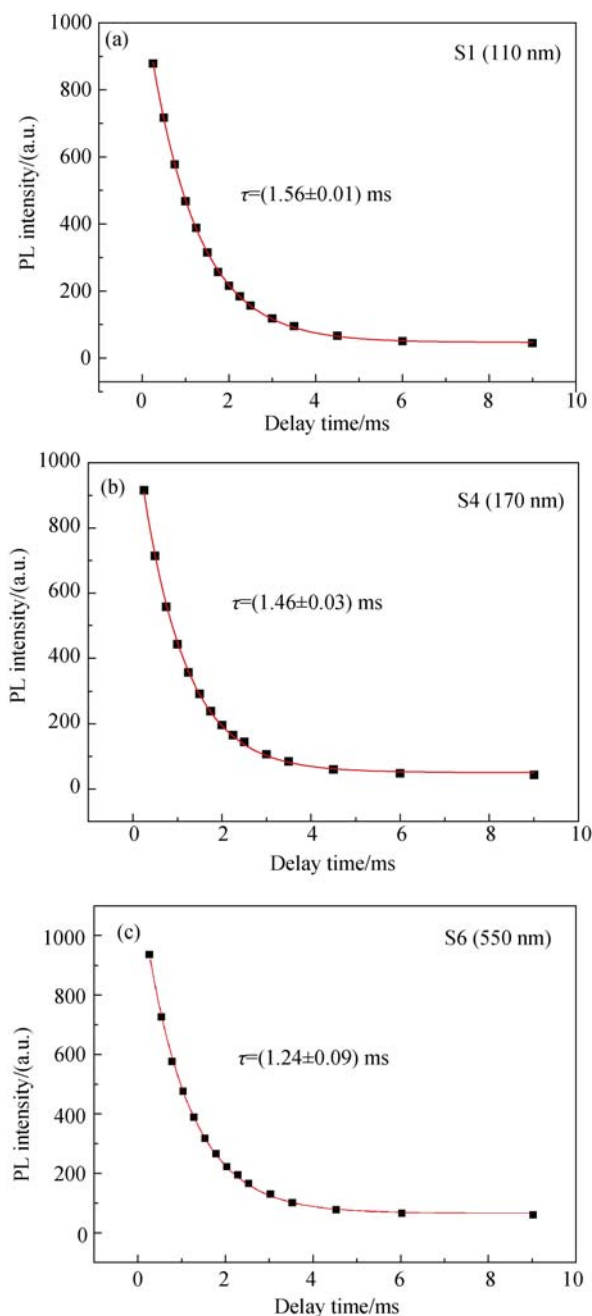


图 8 三种典型前驱体经 1000℃ 煅烧所得产物在 615 nm 处的荧光衰减曲线

Fig. 8 Fluorescence decay curves for 615 nm emission of three typical samples calcined from different precursors at 1000℃

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

其中  $f(\text{ED})$  为电偶极跃迁的振子强度,  $\lambda_0$  是在真空中的波长。  $n_{\text{eff}}$  为有效折射率, 即  $n_{\text{eff}} = n_c \cdot x + (1-x) \cdot n_{\text{med}}$ , 其中  $x$  为填充系数即颗粒在介质(空气)中的填充分数,  $n_c$  和  $n_{\text{med}}$  分别为材料和介质的折射率。当颗粒非常小时, 填充系数  $x$  近似为 0, 则  $n_{\text{eff}}$  近似与  $n_{\text{med}}$  相等。本工作中颗粒尺寸处于中间状态,  $n_{\text{eff}}$  随颗粒尺寸的减小而减小, 三种典型样品的颗粒尺寸分别为

110 nm (S1)、170 nm (S4) 和 550 nm (S6), 因此, 荧光寿命随颗粒尺寸的增大而不断减小。

### 3 结论

通过籽晶法和添加矿化剂硝酸铵, 采用均相沉淀合成和后续煅烧成功制备了尺寸范围 110~550 nm 的  $(\text{Y}, \text{Eu})_2\text{O}_3$  单分散球形颗粒。研究发现采用籽晶法和添加矿化剂硝酸铵均降低了前驱体碱式碳酸盐球形颗粒的初始形核密度, 从而促进球形颗粒的长大。经 600℃ 煅烧, 前驱体分解为立方晶  $(\text{Y}, \text{Eu})_2\text{O}_3$ , 且经 1000℃ 煅烧后,  $(\text{Y}, \text{Eu})_2\text{O}_3$  依然继承球形形貌特征, 但进一步提高煅烧温度导致颗粒发生明显团聚。在 242 nm 激发下, 荧光粉在 615 nm 处呈现典型的红色荧光发射( $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  跃迁)。荧光强度随煅烧温度的升高而增强。荧光寿命(1.15~1.57 ms)和荧光不对称因子  $[I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)]$  随球形颗粒尺寸的增大不断减小, 但荧光强度随颗粒尺寸的增大而不断增强。

### 参考文献:

- [1] LI J G, LI X D, SUN X D, *et al.* Uniform colloidal spheres for  $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{O}_3$  ( $x=0-1$ ): formation mechanism, compositional impacts, and physicochemical properties of the oxides. *Chemistry of Materials*, 2008, **20**(6): 2274–2281.
- [2] LI J G, LI X D, SUN X D, *et al.* Monodispersed colloidal spheres for uniform  $\text{Y}_2\text{O}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$  red-phosphor particles and greatly enhanced luminescence by simultaneous  $\text{Gd}^{3+}$  doping. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**(31): 11707–11716.
- [3] LI J G, ZHU Q, LI X D, *et al.* Colloidal processing of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$  red phosphor monospheres of tunable sizes: solvent effects on precipitation kinetics and photoluminescence properties of the oxides. *Acta Materialia*, 2011, **59**(9): 3688–3696.
- [4] ZHU Q, LI J G, LI X D, *et al.* Monodisperse colloidal spheres for  $(\text{Y}, \text{Eu})_2\text{O}_3$  red-emitting phosphors: establishment of processing window and size-dependent luminescence behavior. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2011, **12**(5): 055001.
- [5] KANG Y C, ROH H S, PARK S B. Preparation of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ : Eu phosphor particles of filled morphology at high precursor concentrations by spray pyrolysis. *Advanced Materials*, 2000, **12**(6): 451–453.
- [6] KANG Y C, ROH H S, PARK S B. Sodium carbonate flux effects on the luminescence characteristics of  $(\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_2\text{O}_3$ : Eu phosphor particles prepared by spray pyrolysis. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, **84**(2): 447–449.
- [7] WANG H, YU M, LIN C K, *et al.* Synthesis and luminescence properties of monodispersed spherical  $\text{Y}_2\text{O}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$ @ $\text{SiO}_2$  particles

- with core-shell structure. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(30): 11223–11230.
- [8] MATIJEVIC E, HSU W P. Preparation and properties of monodispersed colloidal particles of lanthanide compounds: I. Gadolinium, europium, terbium, samarium, and cerium (III). *Journal of Colloid and Interface Science*, 1987, **118**(2): 506–523.
- [9] AIKEN B, HSU W P, MATIJEVIC E. Preparation and properties of monodispersed colloidal particles of lanthanide compounds: III, Yttrium (III) and mixed Yttrium(III)/Cerium(III) systems. *Journal of the American Ceramic Society*, 1988, **71**(10): 845–853.
- [10] SORDELET D, AKINC M. Preparation of spherical, monosized  $\text{Y}_2\text{O}_3$  precursor particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1988, **122** (1): 47–59.
- [11] ZHU Q, XIONG M, LI J G, *et al.* (Y, Tb, Eu) $_2\text{O}_3$  monospheres for highly fluorescent films and transparent hybrid films of color tunable emission. *RSC Advances*, 2015, **5**: 36122–36128.
- [12] ZONG L, XU P F, DING Y, *et al.*  $\text{Y}_2\text{O}_3$ :  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  hollow spheres with controlled inner structures and enhanced upconverted photoluminescence. *Small*, 2015, **11**(23): 2768–2733.
- [13] MIAO H, JI R, HU X Y, *et al.*  $\text{Y}_2\text{O}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  spherical particles based anti-reflection and wavelength conversion bi-functional films: synthesis and application to solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **629**: 74–79.
- [14] LV R, YANG P, HE F, *et al.* Hollow structure  $\text{Y}_2\text{O}_3$ : Yb/Er- $\text{Cu}_x\text{S}$  nanospheres with controllable size for simultaneous chemo/photothermal therapy and bioimaging. *Chemistry of Materials*, 2015, **27**(2): 483–496.
- [15] ZHU Q, LI J G, MA R, *et al.* Well-defined crystallites autoclaved from the nitrate/ $\text{NH}_4\text{OH}$  reaction systems as the precursor for (Y, Eu) $_2\text{O}_3$  red phosphor: crystallization mechanism, phase and morphology control, and luminescent property. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, **192**: 229–237.
- [16] ZHU Q, LI J G, LI X D, *et al.* Morphology-dependent crystallization and luminescence behavior of (Y, Eu) $_2\text{O}_3$  red phosphors. *Acta Materialia*, 2009, **57**(20): 5975–5985.
- [17] PENG H, SONG H, CHEN B, *et al.* Temperature dependence of luminescent spectra and dynamics in nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$ . *Journal of Chemical Physics*, 2003, **118**(7): 3277–3282.
- [18] CHRISTENSEN H P, GABBE D R, JENSSEN H P. Fluorescence lifetimes for neodymium-doped yttrium aluminum garnet and yttrium-oxide powders. *Physical Review B*, 1982, **25**(3): 1467–1473.