

Ce, Pr 离子双掺 LuAG 透明陶瓷制备及光学性能

周 鼎^{1,2}, 施 鹰¹, 范灵聪¹, 林德宝¹, 孙泽清², 徐家跃²

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 电子信息材料系, 上海 200072; 2. 上海应用技术大学 材料科学与工程学院, 晶体生长研究所, 上海 201418)

摘 要: 以 $\text{NH}_4\text{OH}+\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 混合溶液作为复合沉淀剂, 利用反向滴定共沉淀法制备了不同浓度 Ce, Pr 共掺杂 LuAG 沉淀前驱体, 并研究了 Pr 掺杂浓度为 0.25at%, Ce 掺杂浓度分别为 0、0.1at%、0.2at% 和 0.3at% 的 LuAG 透明陶瓷的光学性能。沉淀前驱体经马弗炉 1200℃ 煅烧 2 h 后所得粉体的分散性较好, 一次颗粒尺寸约为 60 nm。该粉体经干压和冷等静压成型后, 在 H_2 气氛 1800℃ 下烧结 6 h 制备出透明陶瓷, 经双面抛光后透明陶瓷在 800 nm 波长处直线透过率达到 82%。X 射线激发的发射光谱表明, 共掺使 Pr 离子 5d-4f 的发射能量传递给 Ce 离子, 有助于提高 LuAG 透明陶瓷在 550 nm 发光中心的发光强度。0.2at%Ce 和 0.25at%Pr 共掺杂时, 透明陶瓷的发光强度达到最大。

关 键 词: Ce 离子; Pr 离子; LuAG 透明陶瓷; 光学性能

中图分类号: TB383 文献标识码: A

Fabrication and Optical Properties of Ce, Pr Co-doped LuAG Transparent Ceramics

ZHOU Ding^{1,2}, SHI Ying¹, FAN Ling-Cong¹, LIN De-Bao¹, SUN Ze-Qing², XU Jia-Yue²

(1. Department of Electronics and Information Materials, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 2. Institute of Crystal Growth, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: Cerium and Praseodymium co-doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ nanocrystalline powders were synthesized by reverse titration, using ammonium hydroxide (NH_4OH) and ammonium hydrogen carbonate (NH_4HCO_3) mixed precipitator. The optical properties of 0.25at%Pr: LuAG ceramics doped with 0, 0.1at%, 0.2at% and 0.3at% Ce^{3+} ions were measured. The Ce, Pr: LuAG powders showed a weak agglomeration with a primary particle size of about 60 nm after calcining at 1200℃ for 2 h. Ce, Pr co-doped LuAG transparent ceramics were obtained after green compacts were cold isostatic pressed and sintered in flowing H_2 atmosphere at 1800℃ for 6 h. The in-line transmittance of the double face polished Ce, Pr co-doped LuAG ceramic at 800 nm wavelength was 82%. The X-ray excited emission spectrum showed that the emission intensity at 550 nm wavelength was enhanced in Ce, Pr co-doped LuAG transparent ceramics by energy transfer from 5d-4f of Pr^{3+} ions to Ce^{3+} ions, and the emission intensity reached maximum value when the dopant contents were 0.2at%Ce and 0.25at%Pr.

Key words: Ce^{3+} ion; Pr^{3+} ion; LuAG transparent ceramic; optical properties

收稿日期: 2016-04-01; 收到修改稿日期: 2016-06-22

基金项目: 国家自然科学基金(61475097); 上海市联盟计划项目(LM201521)

National Natural Science Foundation of China (61475097); Shanghai Alliance Research Program (LM201521)

作者简介: 周 鼎 (1982-), 男, 博士研究生. E-mail: ben82powder@hotmail.com

通讯作者: 施 鹰, 研究员. E-mail: yshi@shu.edu.cn; 徐家跃, 教授. E-mail: xujiayue@sit.edu.cn

闪烁体是一种能将高能射线转化成可见光或紫外光的材料,主要应用于高能物理和核医学等领域。特别是在闪烁医疗方面,随着 X 射线计算机断层扫描成像仪 X-CT (X-ray Computing Tomography) 和正电子发射计算机断层扫描成像仪 PET (Positron Emission Tomography) 的发展,学术界和产业界对高密度、高光输出、快衰减的新型无机闪烁体的研究十分活跃^[1-3]。 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 离子允许 5d-4f 能级跃迁,具有发光强度大和纳秒级的快衰减特性,可以满足现代医学成像如 X-CT/PET 的应用要求^[4-5]。

镧铝石榴石($\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 缩写为 LuAG)材料属于石榴石结构, Lu 原子序数大(71 号元素),对高能射线具有很好的吸收。为了提高镧铝石榴石的闪烁性能,2014 年中国科学院上海硅酸盐研究所沈毅强等通过退火工艺优化,成功制备了不添加烧结助剂的 Pr: LuAG 透明陶瓷,其成像性能优于商用 BGO 单晶^[6]。此后,他们还添加 Mg 离子作为烧结助剂,大幅提高了 Ce: LuAG 透明陶瓷在 X 射线激发下的发光强度(约为同等耦合条件下该商用 BGO 的 7.5 倍),结果显示 Ce: LuAG 透明陶瓷是一类性能优异的 X-CT 成像用的闪烁陶瓷^[7]。2015 年,牛雪姣等报道了 Ce, Pr, Y 多离子掺杂的 LuAG 粉体合成、单晶生长及其在 LED 领域的应用前景^[8]。

Ce: LuAG 在 345 nm 和 450 nm 波长处存在两个宽带吸收峰,分别对应于 Ce^{3+} 离子的 4f-5d 跃迁,衰减时间约为 50 ns。 Pr^{3+} 离子在 LuAG 体系中有四个发射峰,分别位于 310 nm (对应于 5d- $^3\text{H}_4$ 能级跃迁)、325 nm (对应于 5d- $^3\text{H}_5$ 能级跃迁)、358 nm (对应于 5d-($^3\text{H}_6$, $^3\text{F}_2$) 能级跃迁) 和 375 nm (对应于 5d- $^3\text{F}_{3,4}$ 能级跃迁)^[9-10]。因此,Pr 离子的发射峰与 Ce: LuAG 的吸收峰恰好匹配,这有利于提高共掺杂 LuAG 陶瓷的发光。

Ronda 等^[11]通过改进的 Pechini 法合成了高浓度 Ce 和 Pr 离子双掺杂的 LuAG 闪烁粉体,该研究组固定 Ce 离子在 LuAG 基质中的浓度为 1at%, Pr 的浓度范围为 1at%~10at%,通过荧光和 X 射线激发发射谱研究了 Pr-Ce 离子之间的能量传递过程。但由于 Pr 离子掺杂浓度高(1at%~10at%),产生交叉弛豫过程, Ce, Pr 共掺 LuAG 在 X 射线激发下的发射光谱强度反而远低于 Ce: LuAG。

Yanagida 等^[12]研究表明: 0.25at%Pr: LuAG 透明陶瓷的光输出是其单晶的 1.2 倍。基于此,本工作固定 Pr 离子掺杂浓度为 0.25at%,研究了 Ce 掺杂浓度分别为 0、0.1at%、0.2at% 和 0.3at% 的 LuAG 透明陶瓷的发光性能。

1 实验方法

1.1 Ce, Pr: LuAG 粉体的反滴共沉淀法合成

将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的溶液按化学计量比($\text{Ce}_x\text{Pr}_{0.25}\text{Lu}_{99.75-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 均匀混合,其中 $x=0$ 、0.1at%、0.2at%、0.3at%,以 5 mL/min 的速度滴加到碳酸氢铵(NH_4HCO_3 , AR) 和氨水(NH_4OH , AR)复合沉淀剂中,分别合成 Ce^{3+} 掺杂浓度为 0、0.1at%、0.2at% 和 0.3 at% 的 0.25at%Pr: LuAG 纳米粉体,分别记为 Y_0 、 Y_1 、 Y_2 和 Y_3 。

在沉淀过程中,为使得各种阳离子均匀沉淀,采用反向滴定法,溶液最终的 pH 控制在 7~8 之间。陈化 0~48 h 后用布氏漏斗抽滤所得沉淀前驱体,用去离子水滤洗数遍以洗净所含杂质离子,再用无水乙醇洗涤去除前驱体中的水分,从而避免粉体煅烧过程中产生硬团聚。将滤饼置于 70℃ 烘箱中干燥 48 h,所得沉淀前驱体在马弗炉中 1200℃ 煅烧 2 h 后获得 Ce, Pr 双掺的 LuAG 纳米粉体。

1.2 Ce, Pr: LuAG 粉体的成型和烧结

将煅烧后的 Y_0 - Y_3 粉体在 $\phi 13$ mm 的圆形钢模中干压成型,成型压强为 15 MPa,再经 200 MPa 冷等静压后得到陶瓷素坯。用高温氢气炉 1800℃ 保温 6 h 可获得具有良好光学透明性的 Ce, Pr: LuAG 透明陶瓷。

1.3 性能测试

采用德国耐驰的热重差热扫描仪(TG-DSC, STA449 F3)测试前驱体的热分解性能;用日本 JEOL 公司的场发射扫描电镜(JSM-6700F)、透射电镜(JEM-2100F)观察 LuAG 纳米晶粉体的形貌。采用双光束分光光度计(Agilent Cary5000)测量双面抛光 Y_0 - Y_3 透明陶瓷样品光学透过率,测试波长范围为 200~1200 nm,样品厚度为 1.2 mm。采用自行组装的 SiComni 型 X 射线激发发射光谱仪对 Y_0 - Y_3 透明陶瓷的光谱性能进行测试,该装置使用 F50-100 II 型射线管, W 靶材,工作电压为 70 kV,电流为 25 mA,信号采集采用日本滨松 R928-28 光电倍增管探测器。

2 结果和讨论

2.1 热重差热扫描(TG-DSC)

沉淀前驱体的 TG-DSC 曲线如图 1 所示,整个热分解过程大约在 1100℃ 完成,重量损失约 37%, DSC 曲线中有一个吸热峰和三个放热峰: 位于 172℃

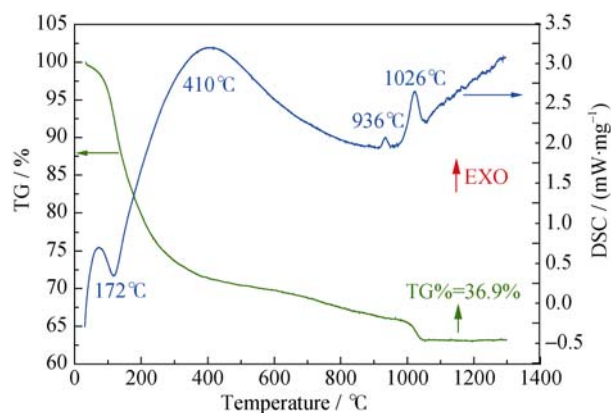


图 1 反向共沉淀法制备的 Ce, Pr: LuAG 沉淀前驱体的 TG-DSC 曲线

Fig. 1 TG-DSC curves of the Ce, Pr: LuAG precursor prepared by reverse co-precipitant method

相对小的吸热峰源于片钠铝铵石的分解^[13]; 中心位于 410°C 附近的宽带放热峰源于前驱物中的 OH 和 CO_3^{2-} 的分解, 说明共沉淀前驱体是一种碱式碳酸盐; 位于 936°C 和 1026°C 的两个放热峰则分别对应于单斜相($\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, LuAM)和立方相($\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, LuAG)的晶化成相。图 1 表明, 从 1100°C 开始前驱粉体已分解完全, 逐步晶化为 LuAG 相。但为了使粉体有更好的结晶度, 利于成型和烧结致密化, 粉体的煅烧温度设定为 1200°C/2 h。

2.2 扫描(SEM)和透射电镜(TEM)分析

将 Y_2 前驱体置于氧化铝坩埚中, 在马弗炉中 1200°C 煅烧 2 h, 所得粉体均匀铺撒在导电胶上, 用高纯氮气吹去表面浮粉, 所得扫描电镜照片如图 2 所示。从图 2 可以看出, Y_2 粉体的一次颗粒平均尺寸约为 60~100 nm, 球形颗粒之间无明显团聚, 分散性较好。

取少量煅烧后的 Y_2 粉体溶于无水乙醇, 超声分散 5 min 后取悬浮乳液滴在铜网上, 观察粉体的透射电镜形貌, 如图 3 所示。由图可见, 晶化的 LuAG 颗粒边

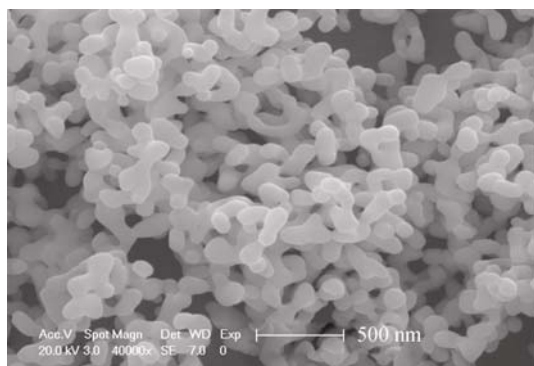


图 2 1200°C/2 h 煅烧后 Y_2 粉体的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of Y_2 powders calcined at 1200°C for 2 h

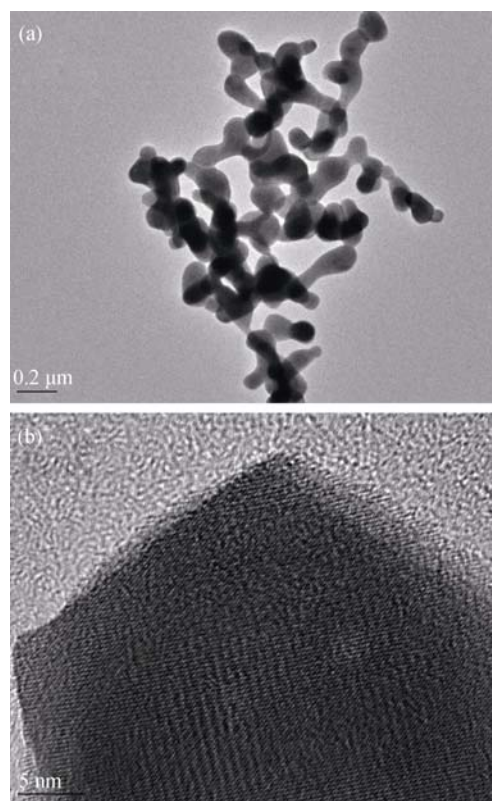


图 3 Y_2 前驱粉体经 1200°C 煅烧 2 h 所得粉体的 TEM(a)和 HR-TEM(b)照片

Fig. 3 TEM (a) and HR-TEM (b) morphologies of Y_2 powders calcined at 1200°C for 2 h

界轮廓清晰, 高分辨电镜照片显示粉体经 1200°C/2 h 煅烧后晶粒发育完善, 晶格条纹清晰可辨。

2.3 透明陶瓷外观及透过率

图 4 为 Y_0 - Y_3 经 1800°C/6 h 烧结所得透明陶瓷样品的照片, 样品厚度约 2 mm。机械抛光后样品厚度为 1.2 mm, 表现出很好透明性, 颜色均匀。从图中可以看出, 随着 Ce 离子的加入, 样品颜色从 Y_0 (0.25at%Pr: LuAG)的浅绿色逐渐变成 Y_3 的深黄绿色。未经抛光的样品放在带有字迹的纸面上, 能透过样品清晰辨认纸面的文字, 说明复合沉淀法所

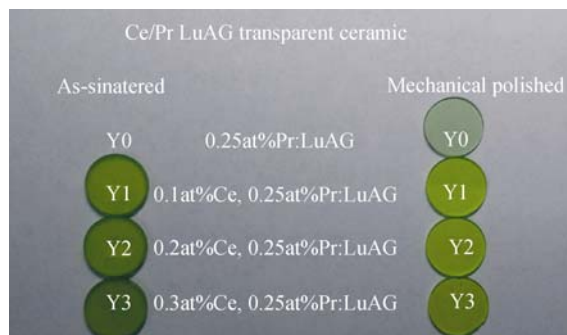


图 4 1800°C/6 h 烧结的 Y_0 - Y_3 透明陶瓷样品的照片

Fig. 4 Pictures of Ce, Pr: LuAG transparent ceramics (Y_0 - Y_3)

合成的粉体具有较好的烧结活性,通过氢气高温烧结的样品具有较好的透明度。

图 5 为 Y_0 - Y_3 机械抛光后的透过率曲线, Y_0 为 0.25at%Pr 离子单掺的 LuAG 透明陶瓷。从图中可以看出 Y_0 、 Y_1 、 Y_2 样品透过率较高, 800 nm 波长处的透过率达到 82%, 而同样条件下烧结和抛光的 Y_3 样品透过率稍低, 800 nm 波长处的透过率约为 80%。

2.4 X 射线激发发射光谱

用于 X 射线激发发射光谱测试的 Y_0 - Y_3 透明陶瓷样品, 在材料制备工艺和陶瓷的加工条件(直径、厚度、表面抛光状态)等均一致。X 射线管电压和电流分别为 70 kV 和 25 mA, 测试结果如图 6 所示。对 Pr 离子单掺的 Y_0 样品, X 射线激发的主发射峰位于 314 nm 和 375 nm 波长处, 对应于 Pr^{3+} 的 5d-4f 能级跃迁, 能够与 Ce: LuAG 在 345 nm 波长处的宽峰吸收带耦合。随着 Ce 离子浓度的增加, Y_1 - Y_3 样品在 314 和 375 nm 发射峰的强度逐渐降低, 实现了 Pr 到 Ce 的能量传递。但从 Y_1 - Y_3 位于 550 nm 的主发射峰强度来看, 随着 Ce^{3+} 离子浓度从 0.1at% 增加到 0.3at%, Ce, Pr: LuAG 透明陶瓷的发射强度先升高后降

低。本实验中, 0.25at%Pr 与 0.2at%Ce 离子共掺的 LuAG 透明陶瓷在 X 射线激发下的发射强度最大。

3 结论

1) 采用复合沉淀剂反向滴定共沉淀可合成纳米晶 Ce, Pr: LuAG 沉淀前驱体, 经 1200℃/2 h 煅烧所得粉体具有良好的分散性, 一次颗粒尺寸约为 60 nm, 无明显硬团聚;

2) 采用流动氢气气氛 1800℃ 烧结 6 h, 可获得具有良好透明性的 Ce, Pr 双掺的 LuAG 透明陶瓷, 双面抛光的 Y_2 样品(厚度为 1.2 mm)的透过率接近理论值, 直线透过率达到 82%;

3) 在 LuAG 基质中, X 射线激发的发射光谱表明: 0.25at%Pr 和 0.2at%Ce 离子双掺的 LuAG 透明陶瓷在 550 nm 波长处的发射强度达到最大。

参考文献:

- [1] VAN EIJK C. Inorganic Scintillators in Positron Emission Tomography. Radiation Detectors for Medical Applications. Netherland: Springer Netherlands, 2006: 259-274.
- [2] VAN EIJK C. Inorganic scintillators in medical imaging. *Physics in Medicine and Biology*. 2002, **47**(8): R85-R106.
- [3] MOSES W. Recent advances and future advances in time-of-flight PET. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2007, **580**(2): 919-924.
- [4] NIKL M, MIHOKOVA E, PEJCHAL J, *et al.* Scintillator materials Achievements, opportunities, and puzzles. *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 2008, **55**(3): 1035-1041.
- [5] OGINO H, YOSHIKAWA A, NIKL M, *et al.* Scintillation characteristics of Pr-doped $Lu_3Al_5O_{12}$ single crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2006, **292**(2): 239-242.
- [6] SHEN Y Q, SHI Y, PAN Y B, *et al.* Fabrication and 2D-mapping of Pr: $Lu_3Al_5O_{12}$ scintillator ceramics with high light yield and fast decay time. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(5): 534-538.
- [7] HU C, LIU S P, FENG S D, *et al.* Flat panel X-ray imaging of LuAG: Ce, Mg ceramic scintillators. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(8): 814-818.
- [8] NIU X J, XU J Y, ZHOU D, *et al.* Synthesis and growth of Ce, Pr: YLuAG crystal for LED application. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(11): 1181-1186.
- [9] KAMADA K, TSUTSUMI K, USUKI Y, *et al.* Crystal growth and scintillation properties of 2-inch-diameter Pr: $Lu_3Al_5O_{12}$ (Pr: LuAG) single crystal. *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 2008, **55**(3): 1488-1491.
- [10] DROZDOWSKI W, DORENBOS P, HAAS J, *et al.* Scintillation properties of praseodymium activated $Lu_3Al_5O_{12}$ single crystals. *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 2008, **55**(4): 2420-2424.
- [11] OGIEGLO J, ZYCH A, JUSTEL T, *et al.* Luminescence and energy transfer in $Lu_3Al_5O_{12}$ scintillators co-doped with Ce^{3+} and Pr^{3+} . *Optical Materials*, 2013, **35**(3): 322-331.
- [12] YANAGIDA T, FUJIMOTO Y, KAMADA K, *et al.* Scintillation properties of transparent ceramic Pr: LuAG for different Pr concentration. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2012, **59**(5): 1-6.
- [13] HAYASHI K, TOYODA S, TAKEBE H, *et al.* Phase transformation of alumina derived from ammonium aluminum carbonate hydroxide (AACH). *J. Ceramic Society Japan*, 1991, **99**(7): 550-555.

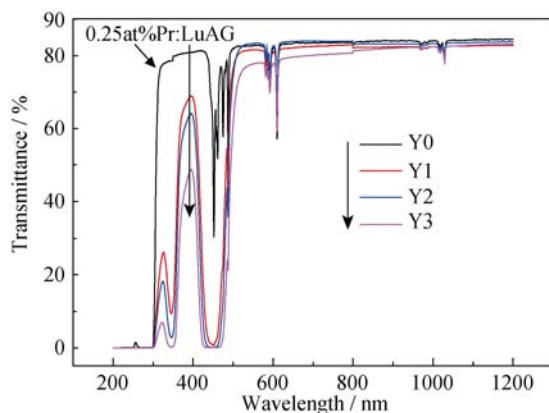


图 5 Y_0 - Y_3 透明陶瓷的光学透过率曲线

Fig. 5 In-line transmittance curves of Y_0 - Y_3 transparent ceramics

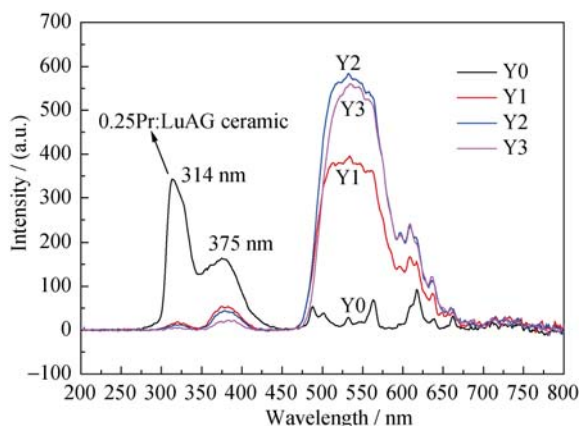


图 6 Y_0 - Y_3 透明陶瓷的 X 射线激发下的发射光谱

Fig. 6 X-ray excited emission spectra of Y_0 - Y_3 transparent ceramics