

# Eu:GGG 纳米荧光粉体制备及其光学特性

刘文鹏<sup>1,2</sup>, 张庆礼<sup>1\*</sup>, 邵淑芳<sup>1,2</sup>, 孙敦陆<sup>1</sup>, 张霞<sup>1,2</sup>, 谷长江<sup>1</sup>, 殷绍唐<sup>1</sup>

(1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 采用液相共沉淀方法并在不同烧结温度下制得了 Eu:GGG 荧光粉体。用 X 射线衍射分析了样品的结构, 计算了其晶格常数, 为 1.2371 nm。室温下, 测量了 Eu:GGG 的光致发射光谱、激发光谱和荧光衰减曲线。激发光谱在波长 240 ~ 287 nm 的谱带内和 393 nm 处有强的激发, 分别来自于  $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$  间的电荷迁移态吸收和  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  的跃迁吸收, 同时在 274 nm 处也出现了  $\text{Gd}^{3+}$  的  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_j$  的特征吸收。393 nm 激发下, 591 nm 处的发射峰最强, 对应  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  的磁偶极跃迁, 可能由于部分  $\text{Eu}^{3+}$  处于反演中心对称格位所致。随着烧结温度升高, Eu:GGG 的发光强度增强, 这可能由于随着烧结温度升高, 样品晶粒尺寸变大, 单位体积内被激发的  $\text{Eu}^{3+}$  离子数增加引起, 而 591 nm 发光的荧光寿命变短, 可能是由  $\text{Eu}^{3+}$  离子的能量共振传递过程中发光被陷阱捕获所致。

**关键词:** Eu:GGG; 纳米; 荧光; 稀土**中图分类号:** TQ174.75 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4343(2007)04-0470-04

1994 年 Bharguna R N 等<sup>[1,2]</sup>首次报道了纳米 ZnS:Mn 的发光寿命缩短了 5 个量级, 而外量子效率仍高达 18%, 展示了纳米发光材料具有高发光几率和效率, 引起了人们对纳米半导体微晶发光材料的广泛研究<sup>[3,4]</sup>。与此同时, 稀土掺杂的纳米发光材料也开始受到广泛关注, 人们对其物化性能进行了大量的研究, 并探索了沉淀法、热分解法、溶胶-凝胶法、燃烧法、激光蒸发冷凝法、CVD 法、水热法等合成法<sup>[5-7]</sup>。 $\text{Eu}^{3+}$  是一种优良的激活离子, 掺有  $\text{Eu}^{3+}$  发光体广泛用于照明、显示和检测领域。掺有  $\text{Eu}^{3+}$  激活的纳米发光材料的合成和发光性质的研究已有很多报道。林君等<sup>[8,9]</sup>研究了掺  $\text{Eu}^{3+}$  的 YAG, GGG, 其在运用溶胶-凝胶法合成 Eu:GGG 时, 以  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  为初始原料。但实验中发现, 市售  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  很难直接溶解于酸。本文采用液相共沉淀方法, 以金属 Ga,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  为初始原料, 氨水为沉淀剂, 制备了 5% (原子分数) 的 Eu:GGG 4 种样品 (烧结温度分别为 800, 1000, 1250, 1500 °C)。X 射线衍射 (XRD) 测试分析了样品结构, 进行了光谱测试, 研究了样品的光谱强度、荧光寿命随烧结温度变化的关系。

## 1 实验

### 1.1 液相共沉淀方法制备 Eu:GGG 样品

将金属 Ga ( $\geq 99.99\%$ ) 溶于热的浓  $\text{HNO}_3$  中, 配成一定浓度的  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  溶液。溶液中的  $\text{Ga}^{3+}$  浓度采用 EDTA 和  $\text{CuSO}_4$  进行标定。以化学计量比精确称量高纯度的  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ( $\geq 99.99\%$ ) 和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ( $\geq 99.99\%$ ), 并将其溶解于  $\text{HNO}_3$  中。将所得到的硝酸盐溶液相混合, 然后将混合硝酸盐溶液及氨水溶液同时缓慢滴加, 滴加的同时进行搅拌, 获得 Eu:GGG 沉淀前驱体。实验中通过调节氨水滴定速度, 将混合液的 pH 值保持在 8.5 附近<sup>[10]</sup>。利用离心机对沉淀前驱体进行离心沉淀, 后将沉淀用蒸馏水清洗, 反复进行 6 次。将沉淀在 110 °C 烘干, 研磨后得到 Eu:GGG 前驱体粉末。分别取少量前驱体粉末于空气中在 800, 1000, 1250 °C 煅烧 3 h 得到样品 a, b, c, 在 1500 °C 煅烧 72 h 得到样品 d。

### 1.2 结构分析和荧光光谱测量

使用荷兰 Philip 公司生产的 X'Pert MPD X 射线衍射仪 ( $\text{Cu}$  靶,  $\lambda_{\text{Ka}} = 0.154098 \text{ nm}$ ) 对样品进行 XRD 测试。使用 Fluorolog-3-Tan 光谱仪, 以 393 nm

收稿日期: 2006-11-06; 修订日期: 2007-04-20

基金项目: 国家自然科学基金 (60478025; 50472104) 资助项目

作者简介: 刘文鹏 (1981-), 男, 河北人, 博士研究生; 研究方向: 新型晶体材料

\* 通讯联系人 (E-mail: zql@aiofm.ac.cn)

光激发样品测量了光致发射光谱,以 591 nm 作为监测波长测量了样品的激发光谱和荧光衰减曲线。所有测量均在室温下进行的。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构分析

图 1 为样品的 X 射线衍射图,与标准的 GGG 粉末衍射卡对比[JCPDS card No:13-0493],样品 a, b, c, d 的衍射峰位置和相对强度一致,没有出现其它衍射杂峰,说明样品均转为 GGG 晶相。用 Powder X 软件对各图谱进行平滑,扣除实验背底,再把 Cu K $\alpha_2$  线的衍射峰分离出去,后手动寻峰,根据 GGG 的粉末衍射卡对样品 a, b, c, d 的 X 射线衍射峰进行指标化,然后采用最小二乘法,以  $f(\theta) = \sin\theta - \sin^{-1}\theta$  为外推函数计算晶格参数<sup>[11]</sup>,在误差范围内,它们相等,均为 1.2371 nm。用得到的各图谱的三强衍射峰,再利用德拜-谢乐公式:  $d = 0.89\lambda / B\cos\theta$ <sup>[12]</sup> ( $d$  为晶粒大小,  $\lambda$  为 X 射线波长,  $B$  为衍射峰半高宽,  $\theta$  为衍射角)分别计算了样品 a, b, c, d 的平均粒径,大小分别为 30, 48, 55 和 97 nm。可见,样品颗粒度随着烧结温度的升高增大很快,1500 °C 煅烧下得到的样品粒径大小(97 nm)已为 800 °C 煅烧下样品粒径大小(30 nm)的 3 倍多,与图谱中衍射峰逐渐细锐相一致。

### 2.2 激发光谱和发射光谱

图 2, 3 是在相同条件下得到的 Eu:GGG 4 种样品的光致激发光谱和发射光谱。由于仪器限制,只测量了 240 ~ 550 nm 范围内样品的 Eu<sup>3+</sup> 591 nm

发射的激发光谱,如图 2 所示。由图可见,在 240 ~ 287 nm 范围内有较强的激发,来源于 Eu<sup>3+</sup> - O<sup>2-</sup> 之间的电荷迁移带(CTB)的吸收,274 nm 处激发峰则来自 Gd<sup>3+</sup> 的  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$  特征吸收<sup>[9]</sup>。287 ~ 330 nm 谱线源自于 Gd<sup>3+</sup> 的  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_J$  特征吸收。被激发的 Gd<sup>3+</sup> 将能量通过无辐射跃迁传递给 Eu<sup>3+</sup>,图中源自于 Gd<sup>3+</sup> 的激发峰较强,表明被激发的 Gd<sup>3+</sup> 将能量有效的传递给 Eu<sup>3+</sup>。图 2 中的 526, 464, 417 和 361 nm 的激发峰分别源自于 Eu<sup>3+</sup> 的  $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ ,  $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ ,  $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$  和  $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$  跃迁吸收<sup>[13]</sup>。通常电偶极跃迁对振子强度具有主要贡献<sup>[14]</sup>,根据 J-O 理论<sup>[15]</sup>,能态间跃迁谱线强度正比于式  $\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} U(\lambda) \langle l^N \psi J \| U(\lambda) \| l^N \psi' J' \rangle$ ,其中  $\Omega_{\lambda}$  为实验拟合常数。其中 393 nm 激发峰的能级与  $^5L_6$  重心相近,且  $^5L_6$  具有较大的  $U(6)$  值<sup>[16]</sup>,故式  $\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} U(\lambda)$  的值相对较大,从图中还可看出,393 nm 谱线较强,因此可认为 393 nm 源自于 Eu<sup>3+</sup> 的  $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$  跃迁吸收。另外,由于“J 混合效应”,违反跃迁选择定则“ $\Delta S = 0, |\Delta L|, |\Delta J| \leq 6$ ”的跃迁也可能发生,只是它们的强度较弱,故 370 ~ 390 nm 间的谱线应源自于 Eu<sup>3+</sup> 的  $^7F_0 \rightarrow ^5L_7$ ,  $^5G_J$  跃迁吸收。

图 3 为不同烧结温度下获得的 Eu:GGG 样品在 393 nm 光激发下的发射光谱。样品发射谱的峰值一致,591, 609, 649, 707 nm 的谱线分别对应于 Eu<sup>3+</sup> 离子的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  和  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  跃迁,其附近的小峰是由相应能级的斯塔

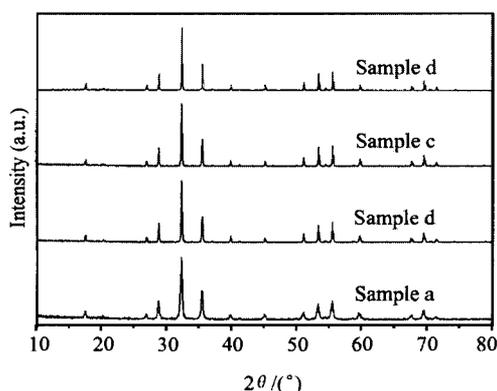


图 1 不同烧结温度下制备样品的 X 射线衍射图

Fig.1 X-ray diffraction of samples sintered at different temperatures

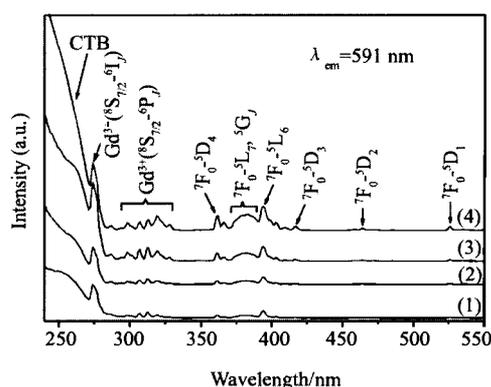


图 2 Eu:GGG 样品的激发光谱

Fig.2 Excitation spectra of Eu:GGG samples  
(1) Sample a; (2) Sample b; (3) Sample c; (4) Sample d

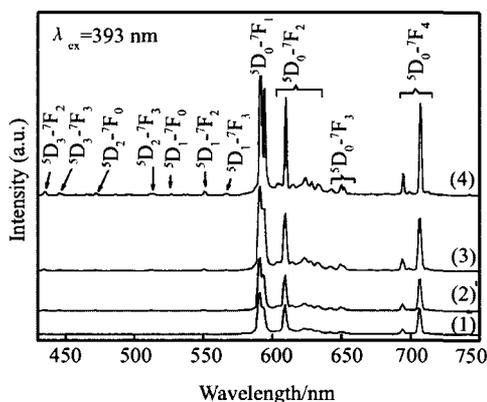


图 3 Eu:GGG 样品的发射光谱

Fig.3 Emission spectra of the Eu:GGG samples

(1) Sample a; (2) Sample b; (3) Sample c; (4) Sample d

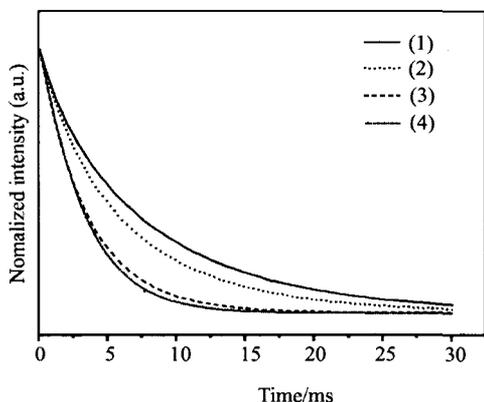


图 4 Eu:GGG 样品的荧光衰减曲线

Fig.4 Fluorescence decay curve of samples

(1) Sample a; (2) Sample b; (3) Sample c; (4) Sample d

表 1 样品的荧光寿命

Table 1 Fluorescence lifetime of samples

| Samples                  | a    | b    | c    | d    |
|--------------------------|------|------|------|------|
| Particle size/nm         | 30   | 48   | 55   | 97   |
| Fluorescence lifetime/ms | 7.11 | 5.91 | 3.53 | 3.25 |

克能级分裂造成的。其他峰对应的跃迁，如图中标示。可以看到，样品的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 磁偶极跃迁为主，这说明  $Eu^{3+}$  离子部分占据反演中心对称格位<sup>[17]</sup>。

在图 2, 3 中，可以看出随着烧结温度升高，样品发光强度逐渐增大。这可能由于实验过程中没有改变激发狭缝和发射狭缝大小，随着烧结温度升高，Eu:GGG 晶粒尺寸增大，单位体积内被激发的  $Eu^{3+}$  数目增加，被激发的总的  $Eu^{3+}$  离子数目增多引起。但它们峰形、峰的位置及峰的相对强弱没有变化，说明  $Eu^{3+}$  离子在各样品中处于具有相

同对称性的格位上。

### 2.3 荧光寿命

由图 3 知样品在 591 nm 处的荧光发射强度最大，因此在室温下，测量了样品在该处的荧光衰减曲线，如图 4。利用单指数函数  $y = A \exp(-t/\tau) + y_0$  (其中  $\tau$  为荧光寿命) 对衰减曲线进行了拟和，曲线较好地符合单指数衰减规律，并得到了荧光寿命大小，如表 1 所示。

可以看出，样品的荧光寿命随着烧结温度升高和样品粒径变大而变短，可能是由于随着温度增加，晶粒尺寸增大，导致  $Eu^{3+}$  间能量共振传递增强，在共振传递过程中，光子会被发光陷阱捕获，从而无辐射跃迁速率增大，导致荧光寿命变短。

## 3 结 论

以金属 Ga,  $Gd_2O_3$ ,  $Eu_2O_3$  为起始原料，氨水为沉淀剂，采用液相共沉淀方法在不同烧结温度下制备了 4 种 5% (原子分数) Eu:GGG 样品。XRD 测试获得了它们的晶格常数为 1.2371 nm，样品粒径随烧结温度升高而增加，800 °C 时为 30 nm，1500 °C 时增加到 97 nm。室温下样品的激发谱在波长小于 287 nm 的紫外区和 393 nm 处有强的激发，分别对应  $Eu^{3+}-O^{2-}$  间的电荷迁移态吸收和  $Eu^{3+}$  的  $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$  的跃迁吸收，在 274 nm 处叠加了较强的激发峰，为  $Gd^{3+}$  的  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$  的特征吸收。发射谱中出现了  $Eu^{3+}$  的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 1, 2, 3, 4$ ) 的跃迁发射峰，其中  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  的磁偶极跃迁发射峰最强，说明部分  $Eu^{3+}$  离子处于反演中心对称格位。随着烧结温度升高，Eu:GGG 的发光强度增强，这可能由于晶粒变大，单位体积内被激发的  $Eu^{3+}$  浓度增大引起，而荧光寿命变短，可能是由于在  $Eu^{3+}$  间能量共振传递过程中，光子被发光陷阱捕获，导致无辐射跃迁速率增大所引起。

### 参考文献:

[1] Bhargava R N, Gallagher D, Hong X, Nurmikko A. Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS [J]. Phys. Rev.Lett., 1994, 72: 416.  
 [2] Bhargava R N, Gallagher D, Welker T. Doped nanocrystals of semiconductors-a new class of luminescent materials [J]. J. Lu-

- min., 1994, 60&61: 275.
- [3] Sooklal K, Cullum B S, Angel S M, Murphy C J. Photophysical properties of ZnS nanoclusters with spatially localized  $Mn^{2+}$  [J]. J. Phys. Chem., 1996, 100: 4551.
- [4] Jungnickel V, Henneberger F. Luminescence related processes in semiconductor nanocrystals-the strong confinement regime [J]. J. Lumin., 1996, 70: 238.
- [5] 周永慧, 林君, 张洪杰. 纳米发光材料研究的若干进展 [J]. 化学研究与应用, 2001, 13(2): 117.
- [6] 周建国, 李振泉, 赵凤英, 夏树屏, 高世扬. 纳米  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  发光材料研究综述 [J]. 化工进展, 2003, 22(6): 573.
- [7] 张茂峰, 孟建新, 刘应亮, 满石清.  $LaF_3:Eu^{3+}$  纳米粒子水热法制备及发光性质研究 [J]. 中国稀土学报, 2005, 23(5): 564.
- [8] Zhou Y, Lin J, Yu M, Wang S. Comparative study on the luminescent properties of  $Y_3Al_5O_{12}:RE^{3+}$  (RE:Eu, Dy) phosphors synthesized by three methods [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004: 375: 93.
- [9] Pang Maolin, Lin Jun. Growth and optical properties of nanocrystalline  $Gd_3Ga_5O_{12}:Ln$  ( $Ln = Eu^{3+}, Tb^{3+}, Er^{3+}$ ) powders and thin films via Pechini sol-gel process [J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 284: 262.
- [10] Zhao Guangjun, Li Tao, He Xiaoming, Xu Jun. Preparation of gadolinium gallium garnet polycrystalline material by Co-precipitation method [J]. Mater. Lett., 2002, 56: 1098.
- [11] 张庆礼, 邵淑芳, 苏静, 孙敦路, 谷长江, 黄明芳, 李为民, 王召兵, 张霞, 殷绍唐. 含钆石榴石 Nd:GSGG 晶体的原料制备、晶体生长及结构研究 [J]. 量子电子学报, 2005, 22(4): 559.
- [12] Zhang Lide, Mu Jimei. Nano Materials and Nano Structure [M]. Beijing: Science Press, 2001. 147.
- [13] 马多多, 刘行仁, 孔详贵. 立方  $Gd_2O_3:Eu$  纳米晶及光谱性质 [J]. 中国稀土学报, 1999, 17(2): 176.
- [14] Broer L J F, Gorter C J, Hoogschagen J. On the intensities and the multipole character in the spectra of the rare earth ions [J]. Physica, 1945, 11(4): 231.
- [15] 张庆礼, 何伟, 孙敦陆, 王爱华, 殷绍唐. Judd-Ofelt 光谱分析理论 [J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(3): 329.
- [16] 张思远, 毕宪章. 稀土光谱理论 [M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 1991. 167.
- [17] 张中太, 张俊英. 无机光致发光材料及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 91.

## Preparation and Luminescent Properties of Nanocrystalline Eu:GGG Phosphor

Liu Wenpeng<sup>1,2</sup>, Zhang Qingli<sup>1\*</sup>, Shao Shufang<sup>1,2</sup>, Sun Dunlu<sup>1</sup>, Zhang Xia<sup>1,2</sup>, Gu Changjiang<sup>1</sup>, Yin Shaotang<sup>1</sup> (1. Crystal Laboratory, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Eu:GGG phosphors were prepared by coprecipitation method and sintered at different temperatures. The structure was analysed by X-ray diffraction and the lattice constant was calculated, which was 1.2371 nm. Emission, excitation spectra and fluorescence decay curve were measured at room temperature. There was a strong excitation band from 240 to 287 nm and a peak at 393 nm, and they were from the charge transfer absorption of  $Eu^{3+}-O^{2-}$  and the  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  transition absorption of  $Eu^{3+}$ , respectively.

The peak of 274 nm in the excitation spectrum was

**Key words:** Eu:GGG; nanometer; luminescent; rare earths

from the  ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_J$  transition of  $Gd^{3+}$ . Under 393 nm excitation, the strongest emission at 591 nm was from the  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  magnetic dipole transition of  $Eu^{3+}$ , maybe due to the distribution of some  $Eu^{3+}$  in the inverse symmetry sites. With the increasing of the sintered temperature, the fluorescent intensity increased, which might be the result of larger grain size with more excited  $Eu^{3+}$  ions per unit volume. However, the fluorescence decay time at 591 nm decreased, which could be ascribed to trap capture to resonance transfer fluorescence of  $Eu^{3+}$  ions.