

Sol-Gel 法制备 SrHfO₃:Ce 闪烁材料及发光特性

张佳璐^{1,2}, 马伟民¹, 闻雷³, 尹凯⁴, 王华栋⁴, 安玉良²

(1. 沈阳化工学院, 辽宁 沈阳 110142)

(2. 沈阳理工大学, 辽宁 沈阳 110168)

(3. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

(4. 沈阳大学, 辽宁 沈阳 110044)

摘要:用溶胶-凝胶法(Sol-Gel)合成 SrHfO₃:Ce 纳米粉体, 研究煅烧温度及 pH 值对前驱体的作用以及掺杂不同含量 Ce³⁺ 对试样发光特性的影响。用 TG-DTA、XRD、SEM 等测试手段对试样进行了表征。结果表明: 溶胶 pH 值控制在 2.8 时, 经 900 °C 煅烧得到 SrHfO₃:Ce 粉体粒度均匀, 粒径约为 50 nm, 掺杂 Ce 摩尔含量 1.5% 时试样的发光相对峰值最高。385 nm 波长作用下激发光谱存在 200~340 nm 宽带谱, 分别在 218, 242, 308 nm 波长处出现 3 个激发峰。用 218 nm 激发的发射光谱在 380, 487 和 526 nm 处分别有 3 个峰值谱带; 242 nm 激发处有一个谱带峰值在 393 nm 波长处; 308 nm 激发的发射光谱有一谱带, 峰值在 403 nm 处, 后两者发射光谱的相对强度比前者弱, 原因是由于稀土 Ce³⁺ 离子能级之间的跃迁几率存在差异造成。

关键词: 闪烁体; Sol-Gel 法; SrHfO₃:Ce 纳米粉体; 发光特性

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)07-1304-06

闪烁体广泛应用于高能物理、医学(X-CT、PET 及相机)、工业(CT探伤)、空间物理、及地质勘探等领域^[1]。由于闪烁晶体生长需要特殊昂贵的设备和复杂的工艺, 生产周期长, 制备大尺寸成本和废品率高。特别对于多元、大浓度稀土离子掺杂状态的新型光功能材料, 传统的晶体生长技术难以实现均匀掺杂, 对提高光学性能受到一定限制^[2]。闪烁陶瓷具有吸收高能光子并且能发射可见光的特性是当今新材料研究领域广泛探索的重要前沿方向之一, 逐步有替代闪烁晶体的趋势^[3]。

文献[3]报道碱土钨酸盐[MHfO₃, M=(Ca, Sr, Ba)]属于立方钙钛矿结构, 密度大、衰减快、光输出较高。通常掺杂Ce作为发光中心, 利用Ce³⁺的5d-4f宇称允许跃迁, 产生高强快速荧光。SrHfO₃:Ce闪烁陶瓷其光产额约为20 000 photon/MeV, 衰减时间约为40 ns, 能成为理想的闪烁陶瓷材料。闪烁陶瓷性能不仅与基质材料和激活剂性能有关, 而且烧结用粉体材料性质, 特别是粒度、分散度、均匀性等有较大影响。在众多的粉体制备方法中, 溶胶-凝胶法(Sol-Gel)具有起始反应活性高、反应组分可以在分子或原子级水平上混合均匀、组成精确、制备温度低、可节省能源等明显优点

而成为制备纳米粉体的主要方法之一^[4]。文献[5~7]报道用溶胶-凝胶法制备氧化物纳米粉体并讨论了实验条件对粉体性能的影响。在制备粉体的过程中, 不同的实验条件或因素对粉体的性能有很大的影响。

本研究用溶胶-凝胶法制备SrHfO₃:Ce纳米粉体, 研究pH值及煅烧温度对前驱体及粉体合成过程的影响, 并着重讨论不同pH值及Ce掺杂量的粉体材料发光特性。

1 实验

本实验用原料为高纯 Sr(NO₃)₂(99.9%)、HfOCl₂·8H₂O (99.99%)、Ce(NO₃)₃·6H₂O (99.9%), 乙二醇(EG)(C₂H₆O₂), 柠檬酸(CA)(C₆H₈O·H₂O)。按精确化学配比称取上述原料, [H₃Cit]: [Sr²⁺](mol)=1:1。先将 HfOCl₂·8H₂O 溶于过量氨水中, 充分反应得到白色乳胶状沉淀, 将沉淀过滤并用去离子水清洗多次, 除去杂质离子 Cl⁻ 等, 然后充分溶于过量 HNO₃, 便得到 HfO(NO₃)₂ 溶液。将 Sr(NO₃)₂ 和 Ce(NO₃)₃ 置于溶液中配置成混合溶液, 并与 HfO(NO₃)₂ 溶液混合。再将称量好的柠檬酸加入并搅拌, 待全部溶解后加入乙二醇, 用氨水调节 pH, 最后用去离子水调节总量即得到溶胶。将得到的溶胶在水浴锅内保温蒸发成湿凝胶后, 再经

收到初稿日期: 2008-09-31; 收到修改稿日期: 2009-03-16

基金项目: 辽宁省自然科学基金(20062001)和辽宁省科技攻关计划项目(2005222009)

作者简介: 张佳璐, 女, 1984 年生, 硕士研究生, 沈阳理工大学材料工程学院, 辽宁 沈阳 110168, 电话: 024-81358863; 通信作者: 马伟民, 电话: 024-81358863; E-mail: maweimin56@163.com

真空干燥箱内恒温干燥, 得到干凝胶。在300 °C灼烧0.5 h, 去除有机杂质, 至900 °C煅烧得到粉体SrHfO₃:Ce。

采用日本理学D/max-2500/PC型X射线衍射仪(XRD)分析不同煅烧温度下的物相组成; 用德国NET ZSCH STA 449C差热/热重分析仪(DTA/TG)分析加热过程中粉体的相变过程, 升温速率为15 °C/min, 气氛为空气; 用HITACHI S-3400N型扫描电子显微镜(SEM)观察试样形貌; 使用 Perkin Elmer LS-55型荧光光度计分析试样的发光特性, 选择光度计透光率为1%。

2 结果与讨论

2.1 干凝胶前驱体的 TG-DTA 分析

图1为SrHfO₃:Ce(pH=2.8)干凝胶前驱体的TG-DTA曲线。从DTA曲线可知, 在132.5 °C处出现了一个小吸热峰, 这是由于前驱体失去结晶水引起。162.9 °C的小吸热峰由于柠檬酸的融化造成。290.6 °C有一个极强的放热峰, 主要由于有机物的氧化分解以及同时形成SrHfO₃:Ce晶相所致, 582.8 °C处有一平缓的吸热峰, 而试样的质量趋于恒定, 可能归因于SrHfO₃:Ce晶相的转变以及晶体逐渐发育长大, 因此认为, 干凝胶在600 °C煅烧后初步得到SrHfO₃:Ce晶型。

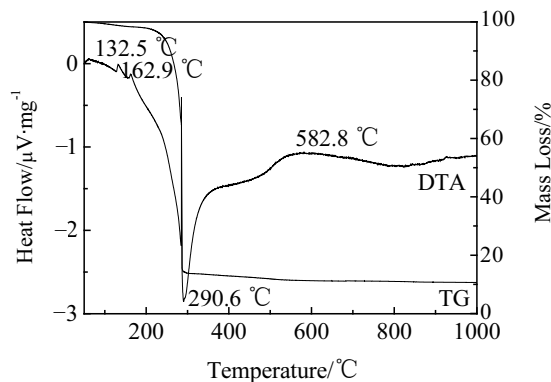


图1 干凝胶前驱体的TG-DTA曲线

Fig.1 TG-DTA curves of precursor gel

2.2 煅烧温度对粉体制备过程的影响

图2为SrHfO₃:Ce(pH=2.8)干凝胶的XRD图谱。从图2看出, 前驱体由有机成分、NH₄NO₃和未络合的Sr²⁺组成。图3为前驱体在不同温度下煅烧2 h后的XRD图谱。可以看出, 随着温度的升高, 晶型转变峰出现, 到900 °C时SrHfO₃:Ce的衍射峰在逐渐增强, 说明粉体的结晶程度越来越好。而在1000 °C时强度有所下降, 这是由于粉体粒径急剧增大的原因。使粒径成为影响峰强度的主要因素是根据晶粒大小与影响衍射强度的

关系公式:

$$I \propto \frac{\lambda^3}{V_c \sin 2\theta} \quad (1)$$

由式(1)可知, 随粒径 V_c 增大, 衍射强度 I 减小^[8]。从晶体结构分析, 在煅烧400 °C时合成了正交晶型的SrHfO₃:Ce, 晶格常数 $a=0.5769$ nm, $b=0.5780$ nm, $c=0.8140$ nm; 到900 °C时绝大部分转为四方晶型, 晶格常数 $a=b=0.4110$ nm, $c=0.4105$ nm, 接近立方相。

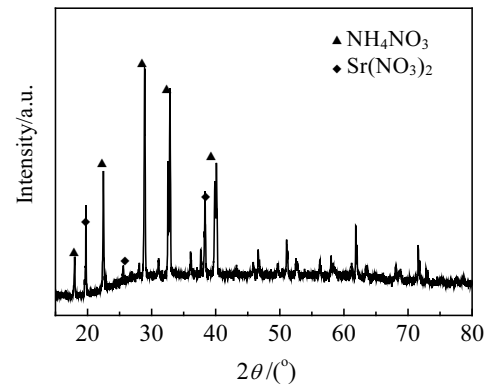


图2 干凝胶前驱体的XRD图谱

Fig.2 XRD pattern of precursor gel

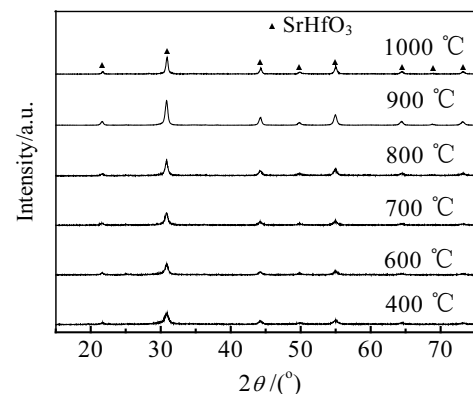


图3 不同煅烧温度下试样物相变化的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of SrHfO₃:Ce powder calcined at different temperatures

2.3 溶胶 pH 值对粉体制备过程的影响

图4为不同溶胶pH值处理所得的干凝胶经900 °C煅烧2 h后的XRD图谱。由图可知, 溶胶pH值为2.8试样的衍射峰的强度最高, pH 值为1.3和4.4时衍射峰强度较弱, 说明pH值对前驱体的结晶程度有较大的影响。因为pH值是络合反应的重要影响因素, pH值较小时, 体系酸性较强, 柠檬酸的多极电离受到抑制, 与金属离子络合的柠檬酸根离子的量不足, 络合反应不能进行完全; 而当pH值较大时, Sr²⁺可能以[Sr(OH)Cit]²⁻形

式沉淀，而 Hf^{4+} 可能以 $Hf(OH)_4$ 形式沉淀，破坏溶胶-凝胶分子级水平的均匀混合，进而影响晶体的发育和生长^[9]。制备纳米 $SrHfO_3:Ce$ 粉体的最佳条件为 pH 值 = 2.8。

图5为不同pH值处理后所得干凝胶经900 °C煅烧2 h后的SEM照片。由图5c可以看出，pH=2.8时试样分散较均匀，颗粒为多边形貌，有软团聚现象，颗粒最小粒径约50 nm。图5a、b、d、e中分别有程度较重的团聚现象，图5a和图5b由于合成过程其溶胶体系pH值较小， $[H^+]$ 浓度大，柠檬酸的多极电离受到抑制，使体系范德华力作用增强，造成粉体块状团聚较为严重。对于图5d和图5e样团聚出现则是由于其pH值增大，溶胶体系接近了溶胶的等电点，胶体在等电点附近不稳定，极易形成团聚^[10]，合理控制最佳pH值能避免块状团聚、细化粉体、增强均匀性。

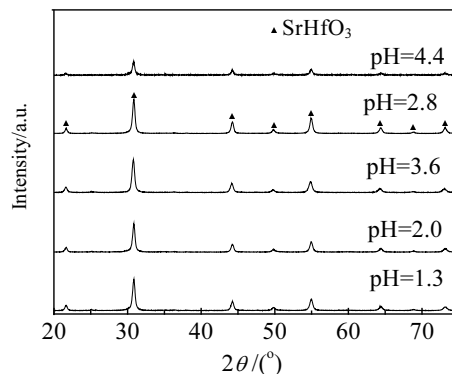


图 4 不同溶胶PH值处理干凝胶经900 °C煅烧2 h试样的XRD图谱

Fig.4 XRD patterns of specimens with different pH value calcined at 900 °C for 2 h

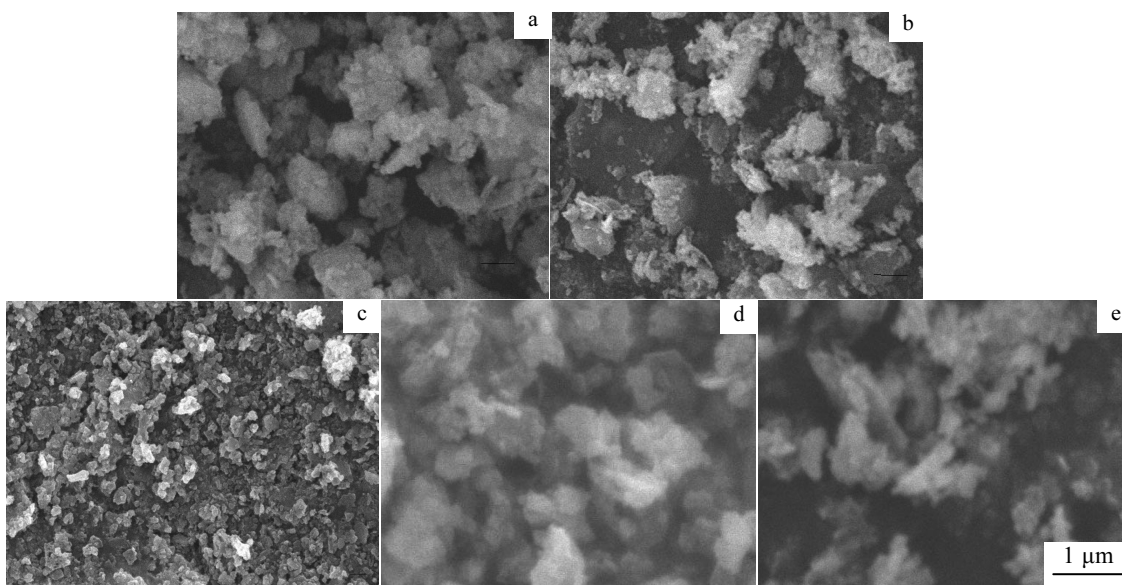


图 5 不同pH值处理试样的SEM照片

Fig.5 SEM images of specimens with different pH: (a) pH=1.3; (b) pH=2.0; (c) pH=2.8; (d) pH=3.6; and (e) pH=4.4

2.4 溶胶 pH 值对粉体光学性能的影响

图 6 为不同溶胶 pH 值下 $SrHfO_3:Ce$ 的发射光谱。由图 6 可知， $SrHfO_3:Ce$ 试样的发光强度受到不同 pH 值影响较大，pH=2.8 时的发射光谱相对强度最高，这与前述分析是一致的，选择最佳的 pH 值有利于 $SrHfO_3$ 晶格中 Ce^{3+} 离子的均匀分布并改善发光性能。

2.5 掺杂不同 Ce 含量对试样光学性能的影响

掺杂不同 Ce^{3+} 含量 (mol%, 下同) $SrHfO_3:Ce$ (pH=2.8, 煅烧温度为900 °C)的激发光谱和发射光谱曲线如图7~图9所示。由图可知，曲线形状相似，但峰的相对强度有较大差别，其中Ce含量1.5%时试样的激发和发射光谱强度最大，其余不同Ce含量试样激发和

发射光谱的相对强度都呈现降低趋势。这是因为在一定浓度范围内，粉体的发光强度正比于发光中心 Ce^{3+} 的含量，从而发光强度会随着Ce含量增加而提高。当Ce含量超过一定值时， Ce^{3+} 之间的能量传递速率会增加，使得所吸收的能量更容易到达缺陷或者其它杂质处。材料中存在的缺陷和非故意掺杂的杂质会对激发起到猝灭作用，因而发生浓度猝灭现象，导致发光效率降低。

由图7所示 Ce^{3+} 在试样中紫外波段有一个从200到340 nm的较宽的激发谱带，且分别在218, 242和308 nm处出现峰值。对应于电子由 Ce^{3+} 离子的4f 能级向5d 能级的跃迁吸收，其中由于 Ce^{3+} 离子进入 $SrHfO_3$

晶格, 其5d激发态缺少外层电子的屏蔽, 受晶场的影响, 发生能级分裂, 形成若干个分离的能级^[11]。

致了这些发光峰部分或完全重叠^[12-15], 图9所示峰值谱线范围较宽且峰不明显与之对应说明了该问题。

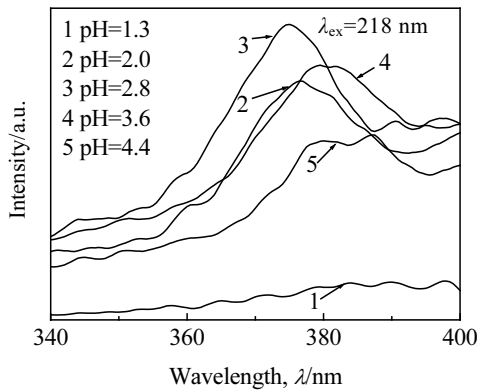


图 6 不同溶胶pH值下试样的发射光谱

Fig.6 Emission spectrums of SrHfO₃:Ce powder with different sol pH

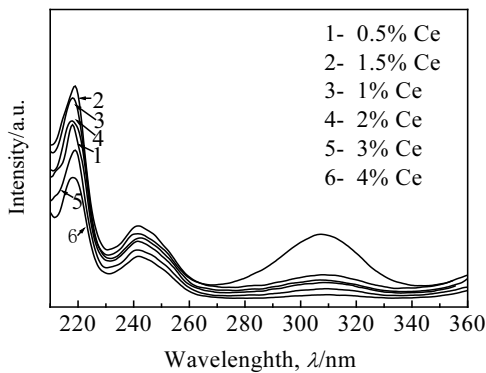


图 7 385 nm波长下不同Ce³⁺含量试样的激发光谱

Fig.7 Emission spectrums of SrHfO₃:Ce powder with different Ce³⁺ contents at 385 nm

图8为218 nm波长激发下试样的发射光谱。在300~600 nm 波段, 该试样具有较宽的发光谱带。218 nm波长激发的发射光谱主要由两个发光谱带组成, 峰值分别出现在380, 487和526 nm波长处, 对应于电子由5d分裂能级向²F_{5/2}和²F_{7/2}能级的回填发射。

图9为242 nm 波长激发下试样的发射光谱。用242 nm波长激发时, 在300~600 nm波段只存在一个宽带发射峰, 峰值位于393 nm处。308 nm波长激发时, 只有一个宽带发射峰, 峰值位于403 nm处, 由于其发光强度较弱未作发射光谱的讨论。Ce³⁺的4f 基态由两个能量差约为1700 cm⁻¹的能级组成(图10), 因此由Ce³⁺ 离子的5d各较低分裂能级向4f 基态的回填发射应该由至少两个发光峰组成, 但是由于Ce³⁺离子同SrHfO₃晶格之间具有强的电声子耦合并且激发光能量较低, 导

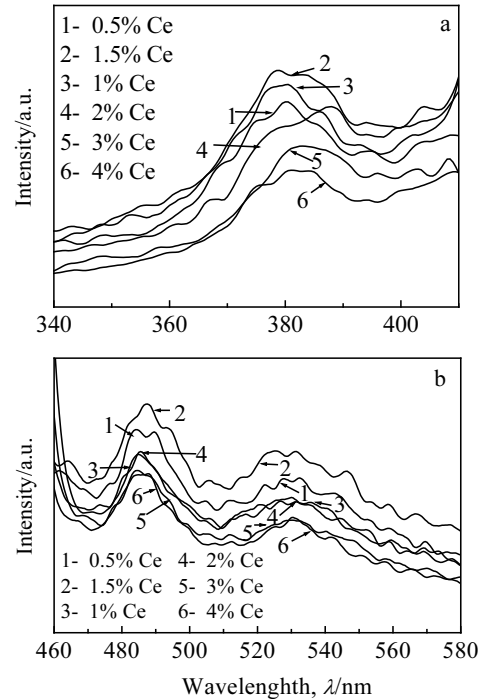


图 8 218 nm波长光激发下不同Ce³⁺含量试样的发射光谱

Fig.8 Excitation spectrums of SrHfO₃: Ce powder with different Ce³⁺ contents excited at 218 nm

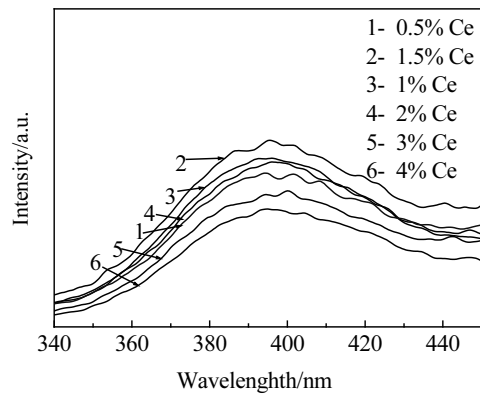


图 9 242 nm波长光激发下不同Ce³⁺含量试样的发射光谱

Fig.9 Excitation spectrums of SrHfO₃:Ce powder with different Ce³⁺ content excited at 242 nm

图10为SrHfO₃:Ce的实验能级结构图^[16], 即试样在实验中的能级分裂图谱。实线部分为能级差数值, 两种虚线都表示实际观察到的光谱能级, 虚线能级可从理论公式(2)和(3)中推出:

$$\Delta = \frac{1}{\lambda} \tag{2}$$

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (3)$$

式中： Δ 为能级差(cm^{-1})； λ 为波长(nm)； E 为能量(J)； h 为普朗克常数。

由 $^2F_{5/2}$ 向虚线1、2、3能级的跃迁吸收分别与图7激发光谱中218($45\ 872\ \text{cm}^{-1}$)，242($41\ 322\ \text{cm}^{-1}$)和308 nm ($32\ 468\ \text{cm}^{-1}$)峰值处相对应。而由虚线4能级向 $^2F_{7/2}$ 回填发射与图8发射光谱中380 nm ($26\ 316\ \text{cm}^{-1}$)峰值处相对应；虚线5能级向 $^2F_{5/2}$ 的回填发射与图8发射光谱中526 nm ($19\ 011\ \text{cm}^{-1}$)峰值处相对应；其能级差 $22\ 700\ \text{cm}^{-1}$ ($440\ \text{nm}$) 与 $24\ 400\ \text{cm}^{-1}$ ($410\ \text{nm}$)的回填发射与图8发射光谱中487 nm ($20\ 534\ \text{cm}^{-1}$)峰值处相对应。发射光谱中电子回填放出的能量远大于释放出光子的能量，这是由于在晶格中存在较多缺陷，使部分能量以热辐射形式散失。

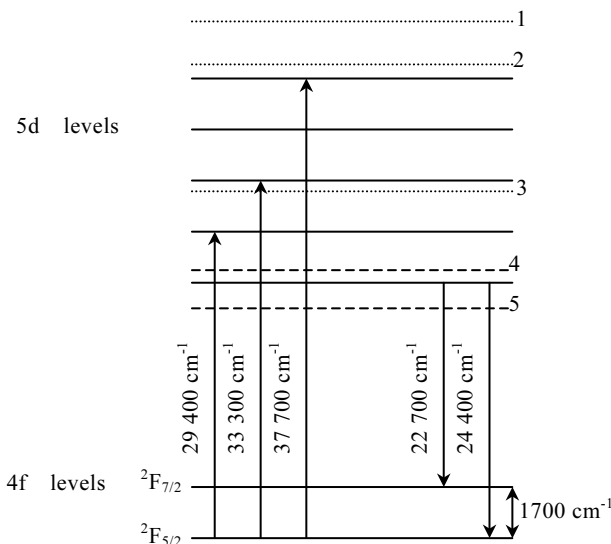


图10 SrHfO₃:Ce的实验能级结构图(两种虚线分别表示实际观察到的光谱能级)

Fig.10 Tentative scheme of the energy levels in SrHfO₃:Ce (The two dotted lines denote actually observed energy levels)

3 结 论

1) 用溶胶-凝胶法制备SrHfO₃:Ce闪烁粉体材料，pH值对胶体作用影响很大，在pH=2.8，煅烧温度为900 °C时合成出结晶度高、粒度均匀、粒径约50 nm的SrHfO₃:Ce纳米粉体。

2) 前驱体晶化过程分为3个阶段：由200~400 °C时非晶态转化为晶态，在400 °C开始合成正交相的SrHfO₃:Ce，最终到900 °C时合成立方相的SrHfO₃:Ce纳米粉体。

3) 不同稀土 Ce 含量的掺杂使试样存在一个200~340 nm较宽谱带，当掺杂 Ce 含量 1.5%时，在385 nm 波长作用下激发光谱在 218, 242 和 308 nm 波长处分别出现 3 个激发峰值。218 nm 波长激发的发射光谱存在 3 个光谱带，峰值分别对应应在 380, 487 和 526 nm 波长处；242 nm 波长激发的发射光谱有一个光谱带，峰值在 393 nm 波长处；308 nm 波长激发的发射光谱峰值在 403 nm 波长处，但后两者较前者相对强度较弱。

参考文献 References

[1] Mi Xiaoyun(米晓云), Lu Liping(卢利平), Liu Quansheng(刘全生) *et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报)[J], 2007, 26(4): 765

[2] Chen Qiwei(陈启伟), Shi Ying(施 鹰), Shi Jianlin(施剑林). *Journal of Materials Science and Engineering*(材料科学与工程学报)[J], 2005, 23(1): 128

[3] Ba Xuewei(巴学巍), Bai Zhaohui(柏朝晖), Zhang Xiyan(张希艳). *Materials Review*(材料导报)[J], 2005, 19(8): 25

[4] Liu Yahui(刘亚慧), Bai Chaohui(柏朝晖). *Preparation and Study on the Luminescence Property of Alkaline Hafnate Ceramic Powders*(碱土铬酸盐闪烁陶瓷粉体的制备与发光性能研究)[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2006

[5] Ghobeiti Hasab M, Seyyed Ebrahimi S A, Badiei A. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2007(27): 3637

[6] Chih-Wei Kuo, Yueh-Hsun Lee, I-Ming Hung *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008(453): 470

[7] Shojaie-Bahaabad M, Taheri-Nassaj E. *Materials Letters*[J], 2008(62): 3364

[8] Zhou Yu(周 玉), Wu Gaohui(武高辉). *Material Analysis Technique*(材料分析测试技术)[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 1998: 44

[9] Jia Quanli(贾全利), Feng Ningbo(冯宁博), Zhang Haijun(张海军) *et al. China Powder Science and Technology*(中国粉体技术)[J], 2007(2): 4

[10] Gao Lian(高 濂), Sun Jing(孙 静), Liu Yangqiao(刘阳桥). *Distributing and Surface Modification of Nano-Powders*(纳米粉体的分散与表面改性)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003

[11] Qu Guangyuan(曲广媛), Dong Ning(董 宁), Guo Hai(郭海). *Chinese Journal of Luminescence*(发光学报)[J], 2005, 26(2): 199

[12] Ba Xuewei(巴学巍), Bai Zhaohui(柏朝晖), Zhang Xiyan(张希艳). *Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土)

- 学报[J], 2007, 25(1): 111
- [13] Li Y, Min Y *et al.* *J Rare Earths*[J], 2005, 23(5): 517
- [14] Zhang N, Wang D, Li L. *J Rare Earths*[J], 2006, 24(3): 294
- [15] Xu Jinzhang(徐进章), Zhang Zhihua(张志华), Wang Yuhua(王育华). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(6): 950
- [16] Re'tot H, Bessie`re A, Kahn-Harari A *et al.* *Optical Materials*[J], 2008(30): 1109

Preparation and Luminescence Characteristic of SrHfO₃:Ce Scintillator Prepared by Sol-Gel Process

Zhang Jiarong^{1,2}, Ma Weimin¹, Wen Lei³, Yin Kai⁴, Wang Huadong⁴, An Yuliang²

(1. Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

(2. Shenyang Polytechnic University, Shenyang 110168, China)

(3. Institute of Metal Research, CAS, Shenyang 110016, China)

(4. Shenyang University, Shenyang 110044, China)

Abstract: Ce doped SrHfO₃ nano-powders are synthesized by sol-gel process. The effects of pH value and calcining temperature for precursor and different Ce contents on the luminescence characteristic of specimen are studied. XRD, TG-DTA and SEM are employed to analyze the phase change and the characteristics of specimen. Results show that the powders have a uniform granularity with a dimension of about 50 nm, and good dispersability and polygonal morphology when calcined at 900 °C for 2 h and the sol pH value is controlled at 2.8. The maximum light band intensity appears if doping 1.5% Ce (molar fraction). There is a broad band spectrum from 200 nm to 340 nm in the excitation spectra for the 385 nm light, peaking at 218 nm, 242 nm and 308 nm. There are three emission bands in the emission spectra excited by the 218 nm light, peaking at 380 nm, 487 nm and 526 nm. Only one emission band appears in the emission spectra excited by the 242 nm light and the 308 nm light. respectively, peaking at 393 nm and 403 nm. But The relative intensity of the first emission lights is stronger than the others due to the different transition probabilities for the electron transitions between different energy levels in SrHfO₃:Ce.

Key words: scintillator; sol-gel process; SrHfO₃:Ce nano-powders; luminescence characteristic

Biography: Zhang Jiarong, Candidate for Master, School of Materials and Engineering, Shenyang Polytechnic University, Shenyang 110168, P. R. China, Tel: 0086-24-81358863; Corresponding Author: Ma Weimin, Tel: 0086-24-81358863, E-mail: maweimin56@163.com