第 48 卷第 9 期
2020 年 9 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 9
September，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190274

# $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒的结构及发光性能

刘建科[1,3]，谢 鑫[2,3]，曹文斌[1,3]，乔毅楠[2,3]，徐亚宁[2,3]，张瑞婷[2,3]

(1. 陕西科技大学文理学院，西安 710021；2. 陕西科技大学材料科学与工程学院，西安 710021；
3. 半导体材料与器件研究中心，西安 710021)

**摘 要**：采用化学沉淀法制备出了平均颗粒尺寸分别为 12、82 和 229 nm、Fe 含量相同的 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 颗粒，并对其晶胞参数、显微结构、禁带宽度及发光性能进行了研究。结果表明：不同尺寸 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 颗粒均为纯 $\alpha$-$Al_2O_3$ 相；随着样品颗粒尺寸增大，禁带宽度减小，晶胞参数先减小后增大；平均颗粒尺寸为 12 nm 的 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒晶格常数为 $a$=$b$=0.478 3 nm、$c$=1.304 7 nm，禁带宽度为 4.06 eV，305 nm 激发下展现出了良好的发光性能，且其颗粒完全分散、尺寸分布较窄(5~55 nm)，在超纯水中可形成稳定胶体。

**关键词**：铁掺杂；$\alpha$-氧化铝纳米颗粒；禁带宽度；发光性能
**中图分类号**：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)09–1482–06
**网络出版时间**：2020–07–13



## Structure and Luminescence Property of $Fe^{3+}$ Doped $\alpha$-$Al_2O_3$ Nanoparticles

*LIU Jianke*[1,3], *XIE Xin*[2,3], *CAO Wenbin*[1,3], *QIAO Yinan*[2,3], *XU Yaning*[2,3], *ZHANG Ruiting*[2,3]
(1. School of Arts and Sciences, Shaanxi University of Science and Technology, Xi′an 710021, China;
2. School of Materials Science & Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi′an 710021, China;
3. Research Center for Semiconductor Materials and Devices, Shaanxi University of Science and Technology, Xi′an 710021, China)

**Abstract:** $Fe^{3+}$ doped $\alpha$-$Al_2O_3$ particles with average sizes of 12 nm, 82 nm, and 229 nm and the same Fe content were prepared by a chemical precipitation method. The lattice parameters, microstructure, energy gap, and the luminescence performance were investigated. The results show that $Fe^{3+}$ doped $\alpha$-$Al_2O_3$ particles with different sizes are pure $\alpha$-$Al_2O_3$ phases. The energy gap decreases and the lattice parameters first decrease and then increase with increasing the particle size. The lattice parameters of the sample with an average particle size of 12 nm are $a$=$b$=0.478 3 nm, $c$=1.304 7 nm, the energy gap is 4.06 eV, and the sample exhibits a good luminescence performance under 305 nm excitation. Moreover, $Fe^{3+}$ doped $\alpha$-$Al_2O_3$ nanoparticles with an average particle size of 12 nm disperse well and have a narrow size distribution (5–55 nm), and can form a stable colloid suspension in ultrapure water.

**Keywords:** iron doping; alpha-alumina nanoparticles; energy gap; luminescence property

无机荧光粉被广泛应用于荧光灯、发光涂料、半导体照明等领域[1–4]。$\alpha$-$Al_2O_3$ 因具有高硬度、耐磨损、耐腐蚀、绝缘性好等特点，常被作为良好的发光基质材料，且通常掺入过渡金属或稀土元素来制备 $\alpha$-$Al_2O_3$ 基荧光颗粒[1, 5–8]。完全分散的纳米荧光颗粒易在溶剂中形成稳定胶体，因此在涂覆工艺中易获得厚度及浓度均匀且牢固的荧光涂层，且有利于更好地控制工艺精度及荧光材料的空间分辨率[9–10]。因此，完全分散的、过渡金属或稀土元素掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 基纳米荧光颗粒的制备、结构及发光性能研究具有重要意义。

在 $\alpha$-$Al_2O_3$ 基荧光颗粒的制备及发光性能研究方面，研究人员已经做了很多工作[1, 11–17]。Heiba 等采用溶胶凝胶法制备出了 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 荧光颗粒(由尺寸在 100 nm 以下的初级晶粒团聚而成的微米级颗粒)，并对其发光性能进行了研究[1]。Hu 等

收稿日期：2020–04–15。　修订日期：2020–05–11。
基金项目：国家自然科学基金(51802183)资助。
第一作者：刘建科(1966—)，男，教授。
通信作者：曹文斌(1988—)，男，讲师。

**Received date:** 2020–04–15.　**Revised date:** 2020–05–11.
**First author:** LIU Jianke (1966–), male, Professor.
**E-mail:** liujk@sust.edu.cn
**Correspondent author:** CAO Wenbin (1988–), male, Lecture.
**E-mail:** caowenbin@sust.edu.cn

采用水热法制备出了 $Eu^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 荧光颗粒(由亚微米级蠕虫状烧结体团聚而成的微米球)，并研究了其发光性能[12]。Rani 等采用燃烧法得到了 $Cr^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 荧光颗粒(由纳米级晶粒构成的亚微米级团聚体)，并对其发光性能进行了分析[13]。Tian 等人采用溶胶凝胶法制备出了微米级片状 $Eu^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 荧光颗粒，同时分析了其发光性能[15]。总之，完全分散、平均颗粒尺寸小于 100 nm 的 $\alpha$-$Al_2O_3$ 基纳米荧光颗粒的发光性能研究还鲜见报道。

在前期工作中，采用化学沉淀法，通过引入大量 $Fe_2O_3$ 作为隔离相，制备出了完全分散的 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒，并对其形成机理进行了分析；但未对其结构进行详细表征，同时并未涉及发光性能研究[18]。因此，本工作主要研究了 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒的结构及发光性能，为发光性能更加优异、完全分散的 $Fe^{3+}$–稀土元素共掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 基纳米荧光颗粒的制备奠定基础。

# 1　实验

## 1.1　样品制备

按 $Fe^{3+}/Al^{3+}$摩尔比为 5:1，将 32.320 g $Fe(NO_3)\cdot 9H_2O$ 和 6.002 g $Al(NO_3)\cdot 9H_2O$ 溶于 800 mL 去离子水中，边磁力搅拌边向混合液中缓慢滴入 3 mol/L 的氨水，滴定至 pH 值为 7。将溶液过滤得到沉淀物，并用超纯水和无水乙醇清洗。将沉淀物放入 60 ℃烘箱干燥 24 h，研磨成粉末即得到前驱体。将前驱体在 850 ℃煅烧 2 h，得到 $\alpha$-$Fe_2O_3$ 和 $\alpha$-$Al_2O_3$ 的复合物。随后将复合物放入反应釜内，加入 4 mol/L 的盐酸在 140 ℃腐蚀 18 h，以除去 $\alpha$-$Fe_2O_3$。将剩余的沉淀物分别用 4 mol/L、2 mol/L 的盐酸和去离子水离心洗涤，最终得到 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒。将 850 ℃煅烧 2 h 得到的 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒分别在 1 000 ℃和 1 300 ℃煅烧 2 h，最终得到 Fe 含量相同、不同尺寸的 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒。

## 1.2　样品表征

采用美国 Thermo Fisher ICAP-6300 电感等离子耦合–原子发射光谱仪(ICP-AES)分析样品中不同元素含量。采用日本理学 D/max-2200PC 型 X 射线衍射(XRD)仪对样品进行物相分析(X 射线为 Cu $K_\alpha$ 射线，扫描方式为步进扫描)，并采用 GSAS 软件对所得 XRD 谱进行 Rietveld 结构精修。采用美国 Tecnai $G^2$ F20 透射电子显微镜(TEM)观察样品的微观形貌。采用美国安捷伦 Cary5000 紫外可见分光光度计测试样品的吸收光谱。采用英国爱丁堡 FS5 荧光光谱仪测试样品的发射光谱。

# 2　结果与讨论

## 2.1　物相分析

首先对前驱体分别在 850、1 000、1 300 ℃煅烧所得 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒进行 ICP-AES 表征，得到 Al/Fe 原子摩尔比均为 27:1，因此所得 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒中 Fe 含量均为 1.42% (原子摩尔比)。由于对 850 ℃煅烧所得 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 颗粒分别在 1 000 和 1 300 ℃进行二次煅烧，因此 3 个样品具有相同的 Fe 含量。这保证了在 Fe 含量相同的情况下去研究不同尺寸 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒的结构及发光性能。

图 1 为煅烧温度分别是 850、1 000、1 300 ℃所得 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒的 XRD 谱，展示了 3 条典型的 $\alpha$-$Al_2O_3$ 的衍射谱(JCPDS No. 75—1862)[19]，没有任何杂峰出现，说明所得样品为纯 $\alpha$-$Al_2O_3$ 相。通过观察 2$\theta$角度在 34°~36°范围内放大的 XRD 谱可知，相比 850 ℃所得样品，1 000 和 1 300 ℃煅烧所得样品在 35.12°附近的衍射峰出现了明显右移，由 Bragg 衍射公式推断是晶面间距减小所致。

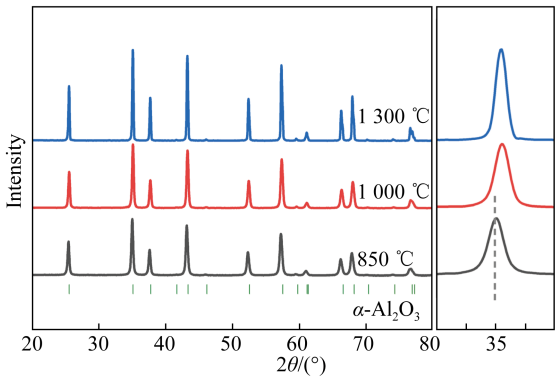



图 1　分别在 850、1 000、1 300 ℃煅烧 2 h 所得 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of the $Fe^{3+}$ doped $\alpha$-$Al_2O_3$ nanoparticles obtained by calcining at 850, 1 000 and 1 300 ℃ for 2 h

## 2.2　Rietveld 结构精修

为了确定所得 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒的晶胞参数，利用 Rietveld 结构精修分别对 850、1 000、1 300 ℃煅烧所得样品的 XRD 谱进行了拟合计算，表 1 为其 Rietveld 精修结果，同时也给出了 850 ℃煅烧 2 h 所得样品 XRD 谱的精修图谱(如图 2)。

由表 1 可知，所有样品精修时 $R$ 因子 $R_p$ 和 $R_{wp}$ 均小于 10%。一般情况下，当 $R$ 值小于 15%时，认

为拟合计算的谱线与实验测得的 XRD 谱一致，拟合计算得到的结果比较可信。因此拟合得到的晶胞参数具有较高的可信度。

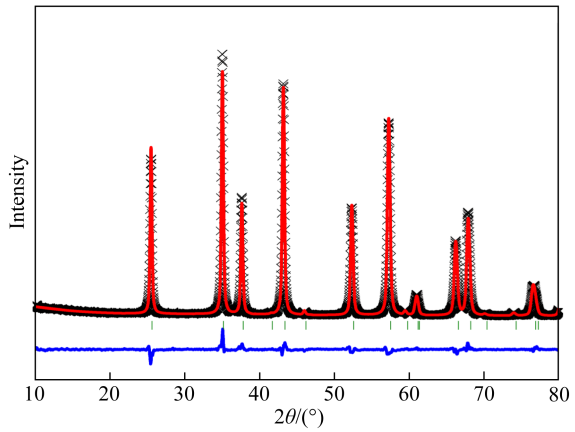



图 2 850 ℃煅烧 2 h 所得 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒的 Rietveld 精修图谱

Fig. 2 Rietveld refined pattern of the $Fe^{3+}$ doped $\alpha$-$Al_2O_3$ nanoparticles obtained by calcining at 850 ℃ for 2 h

**表 1 Rietveld 精修参数**

**Table 1 Rietveld refinement parameters**

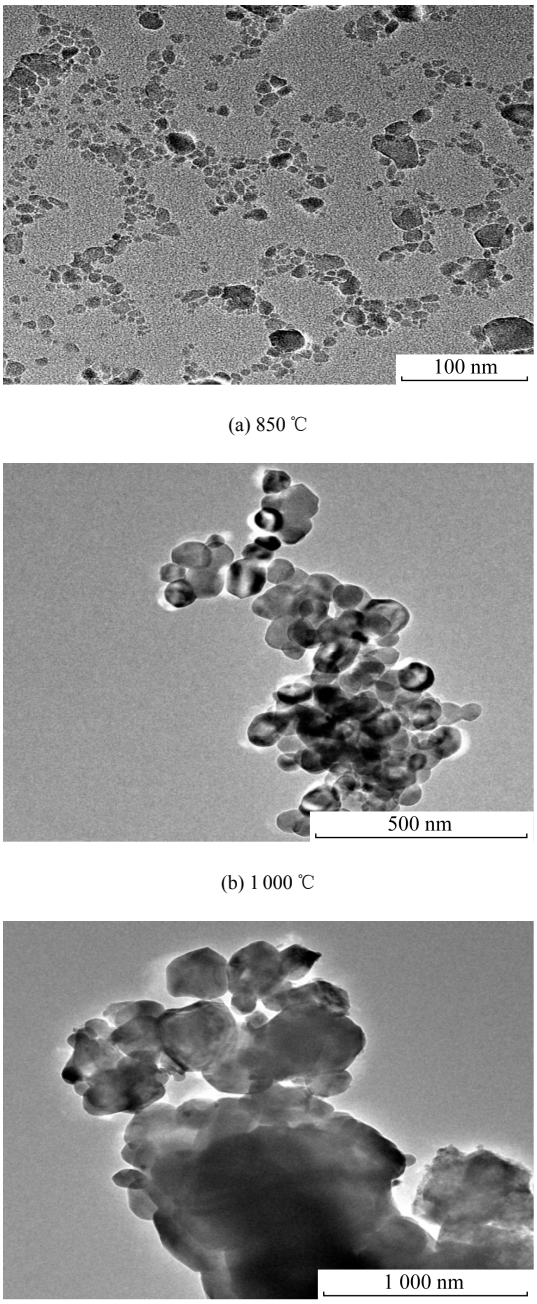
| $T$/℃ | $a$=$b$/nm | $c$/nm | $v$/nm$^3$ | $R_p$/% | $R_{wp}$/% |
|---|---|---|---|---|---|
| 850 | 0.478 3 | 1.304 7 | 0.258 4 | 4.63 | 5.42 |
| 1 000 | 0.477 6 | 1.303 2 | 0.257 4 | 5.52 | 6.78 |
| 1 300 | 0.478 1 | 1.304 3 | 0.258 1 | 6.43 | 8.60 |

纯 $\alpha$-$Al_2O_3$ 属于简单六方点阵，晶格常数为 $a$=$b$=0.475 4 nm，$c$=1.298 0 nm，晶胞体积为 0.254 8 nm$^3$[15]。从表 1 可得，$Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒的晶格常数均略大于纯 $\alpha$-$Al_2O_3$ 的晶格常数。由于 $Fe^{3+}$半径(0.064 5 nm)大于 $Al^{3+}$半径(0.053 5 nm)[1]，可能掺杂的 $Fe^{3+}$进入 $\alpha$-$Al_2O_3$ 颗粒内部替代了 $Al^{3+}$，使得晶格常数略微变大。同时，850 ℃煅烧所得样品的晶格常数最大，1 000 ℃煅烧所得样品的晶格常数明显减小，而经过 1 300 ℃煅烧所得样品的晶格常数又略有增大。这与根据 XRD 谱所得结论一致。

### 2.3 显微结构分析

图 3 为分别在 850、1 000、1 300 ℃煅烧所得 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒的 TEM 照片。由图 3 可知，850 ℃煅烧 2 h 所得 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒尺寸细小，颗粒完全分散。通过统计分析，得出其平均颗粒尺寸为 12 nm，最大颗粒尺寸不超过 55 nm，73% 的颗粒尺寸分布在 5-15 nm 之间。1 000 ℃煅烧 2 h 所得 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒近似等轴，但颗粒明显存在团聚，其平均颗粒尺寸为 82 nm。1 300 ℃煅烧 2 h 所得 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒尺寸较大、存在严重团聚，其平均颗粒尺寸为 229 nm。

结合 Rietveld 结构精修所得晶格常数和 TEM 所得颗粒尺寸可以看出，当 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒的平均颗粒尺寸从 12 nm 增大到 82 nm 时，其晶




(a) 850 ℃

(b) 1 000 ℃

(c) 1 300 ℃

图 3 不同温度煅烧 2 h 得到的 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒 TEM 照片

Fig. 3 TEM photograph of the $Fe^{3+}$ doped $\alpha$-$Al_2O_3$ nanoparticles by calcining at different temperatures for 2 h

格常数减小。从热力学角度分析，由于表面张力的存在，弯曲的颗粒表面会产生附加压强，从而导致原子间距相比理想单晶体中原子间距增大；当颗粒尺寸小于 100 nm 时，这种效应较明显，即随着颗粒尺寸减小，晶格常数逐渐增大[20–21]。但是，当 $Fe^{3+}$ 掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒的平均颗粒尺寸从 82 nm 增大到 229 nm 时，其晶格常数略有增大，可能是由于过高的烧结温度导致 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒的结构发生了细微改变所致[22]。

为验证 850 ℃煅烧所得平均颗粒尺寸 12 nm 的 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒的分散性，将 0.100 g 颗粒尺寸 12 nm 的样品和 0.100 g 商用 $\alpha$-$Al_2O_3$ 分别分散于 2 mL 超纯水中静置 10 h，得到如图 4 所示照片。商用 $\alpha$-$Al_2O_3$ 颗粒几乎完全沉积在底部，而我们制备的平均颗粒尺寸 12 nm 的 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒在超纯水中分散性良好，完全无沉淀，形成稳定胶体。

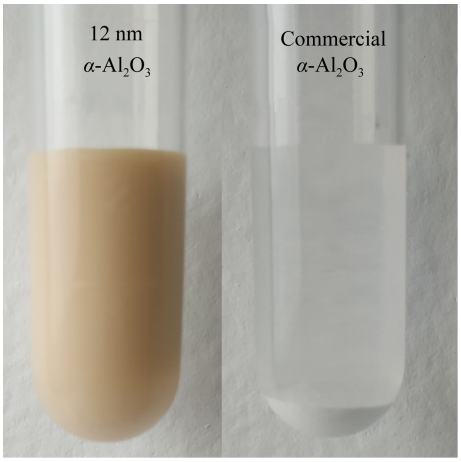



图 4　平均颗粒尺寸 12 nm $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒和商用 $\alpha$-$Al_2O_3$ 颗粒分散于超纯水中静置 10 h 对比图

Fig. 4　Comparison image of the $Fe^{3+}$ doped $\alpha$-$Al_2O_3$ nanoparticles with an average particle size of 12 nm and commercial $\alpha$-$Al_2O_3$ particles dispersed in the ultrapure water and then stood for 10 h

### 2.4　吸收光谱分析

为估算分别在 850、1 000、1 300 ℃煅烧所得不同尺寸 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒的禁带宽度，对其进行了紫外可见吸收光谱测试。图 5 为不同尺寸样品的紫外可见吸收光谱，图 6 为不同尺寸样品的光子能量 $h\nu$ 和$(Ah\nu)^2$的关系曲线。光学禁带宽度根据以下关系式进行估算[1]：

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \tag{1}$$

$$\alpha = \frac{Abs}{t} \tag{2}$$

其中：$\alpha$ 为线性吸收系数；$h\nu$ 为光子能量；$A$ 为常数；$E_g$ 为禁带宽度；$Abs$ 为吸收率；$t$ 为装载圆盘厚度。对于直接带隙半导体和间接带隙半导体 $n$ 分别取 0.5 和 2[1]。

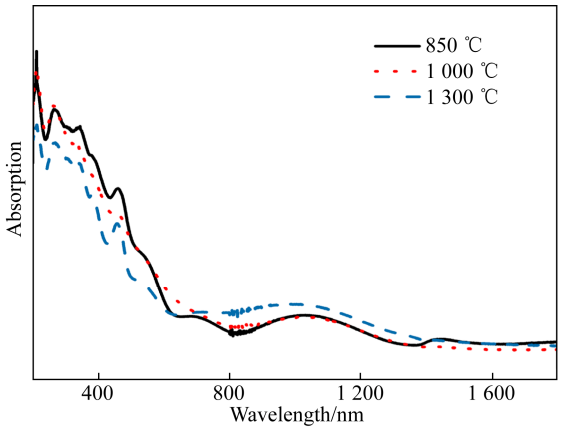



图 5　分别在 850、1 000、1 300 ℃煅烧 2 h 所得 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒的吸收光谱

Fig. 5　Absorption spectras of the $Fe^{3+}$ doped $\alpha$-$Al_2O_3$ nanoparticles obtained by calcining at 850, 1 000, and 1 300 ℃ for 2 h

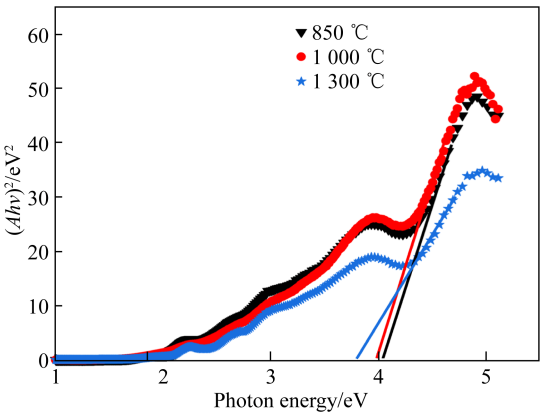



图 6　分别在 850、1 000、1 300 ℃煅烧 2 h 所得 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒$(Ah\nu)^2$随 $h\nu$ 变化关系曲线

Fig. 6　$(Ah\nu)^2$ vs. photo energy($h\nu$) spectras of the $Fe^{3+}$ doped $\alpha$-$Al_2O_3$ nanoparticles obtained by calcining at 850, 1 000, and 1 300 ℃ for 2 h

通过图 6 可估算出不同尺寸 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒的禁带宽度。850 ℃煅烧所得平均颗粒尺寸 12 nm 样品的禁带宽度为 4.06 eV，1 000 ℃煅烧所得平均颗粒尺寸 82 nm 样品的禁带宽度为 3.97 eV，1 300 ℃煅烧所得平均颗粒尺寸 229 nm 样品的禁带宽度为 3.82 eV。随着煅烧温度的升高，样品颗粒尺寸不断增大，但禁带宽度随颗粒尺寸的增大而降低。有研究人员使用不同的方法制备出的纯 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒禁带宽度值为 5.13 eV[1]，我们制备

的 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒禁带宽度明显变小，说明引入 $Fe^{3+}$掺杂会显著改变其结构，使禁带宽度变小。

### 2.5 PL 光谱分析

图 7 为分别在 850、1 000、1 300 ℃煅烧所得不同尺寸 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒在可见光范围的发射光谱，采用激发波长为 305 nm。

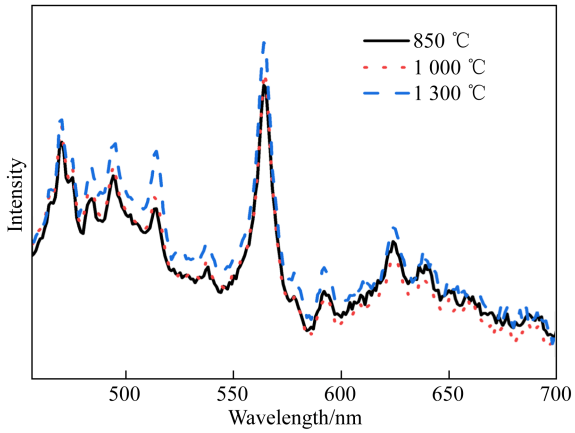



图 7 分别在 850、1 000、1 300 ℃煅烧 2 h 所得 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒用 305 nm 波长激发得到的发射光谱

Fig. 7 PL spectras of the $Fe^{3+}$ doped $\alpha$-$Al_2O_3$ nanoparticles obtained by calcining at 850, 1 000, and 1 300 ℃ for 2 h

由图 7 可以看出，3 个样品的发射峰位置和发光强度均基本相同，有 2 个主要的发射带，分别是以 495 nm 为中心的蓝光发光带和以 565 nm 为中心的绿光发光带。495 nm 附近的蓝光发光带是由于 $Fe^{3+}$从 $3d^5 \rightarrow 3d^3\ 4s^2$ 跃迁或 Al 原子间隙引起的[1]。对于 565 nm 的绿光发光带目前尚无明确的说法，猜测可能是 $\alpha$-$Al_2O_3$ 特有的发射带，由于样品的禁带宽度较纯 $\alpha$-$Al_2O_3$ 降低，其发光带向低能级转变[1]。

研究显示，纳米材料的发光强度会随着颗粒尺寸的减小而降低[23–25]，但我们得到的平均颗粒尺寸分别为 12、82 和 229 nm 的 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒的发光强度基本相同，展现出了较好的发光性能。而由图 4 可知，平均颗粒尺寸 12 nm 的 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒可在超纯水中形成稳定胶体，展现出良好的分散性，使其在纳米荧光涂层领域具有重要的应用前景。

## 3 结论

1) 不同尺寸 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 颗粒均为纯 $\alpha$-$Al_2O_3$ 相。

2) 在 $\alpha$-$Al_2O_3$ 中引入 $Fe^{3+}$，样品禁带宽度会明显减小。在 $Fe^{3+}$掺杂含量不变的情况下，随着样品颗粒尺寸增大，禁带宽度减小，晶胞参数先减小后增大。

3) 采用 305 nm 的激发波长，不同尺寸样品均出现了以 495 和 565 nm 为中心的发光带，发光强度和发射峰位置基本相同。

4) 平均颗粒尺寸为 12 nm 的 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米颗粒晶格常数为 $a$=$b$=0.478 3 nm、$c$=1.304 7 nm，禁带宽度为 4.06 eV，且其颗粒完全分散、尺寸分布较窄(5~55 nm)，在超纯水中可形成稳定胶体。这使其在纳米荧光涂层领域具有重要的应用前景，同时为完全分散、发光性能优异的 $Fe^{3+}$掺杂 $\alpha$-$Al_2O_3$ 基纳米颗粒的制备奠定了基础。

**参考文献**:

[1] HEIBA Z K, MOHAMED M B, WAHBA A M, et al. Structural, optical, and electronic characterization of Fe-doped alumina nanoparticles[J]. J Electron Mater, 2017, 1: 1–10.

[2] WU Q, WANG X, ZHAO Z, et al. Synthesis and luminescence characteristics of nitride $Ca_{1.4}Al_{2.8}Si_{9.2}N_{16}$:$Ce^{3+}$, $Li^+$ for light-emitting devices and field emission displays[J]. J Mater Chem C, 2014, 2: 7731–7738.

[3] 刘小星, 赵丹. 橙红色荧光粉 $K_2Bi_{1-x}Zr(PO4)_3$:$xSm^{3+}$的电子结构与荧光性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(1): 28–34.
LIU Xiaoxing, ZHAO Dan. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(1): 28–34.

[4] YAO Q, HU P, SUN P, et al. YAG:$Ce^{3+}$ Transparent ceramic phosphors brighten the next-generation laser-driven lighting[J]. Adv Mater, 2020, 1907888: 1–7.

[5] LIU X, QIAN X L, HU Z W, et al. $Al_2O_3$-Ce:GdYAG composite ceramic phosphors for high-power white light-emitting-diode applications[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39: 2149–2154.

[6] LIU D G, ZHU Z F. Photoluminescence properties of the Eu-doped alpha-$Al_2O_3$ microspheres[J]. J Alloy Compd, 2014, 583: 291–294.

[7] DRDLIKOVA K, KLEMENT R, HADRABA H, et al. Luminescent $Eu^{3+}$-doped transparent alumina ceramics with high hardness[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37: 4271–7277.

[8] 王兴军. 稀土掺杂氧化铝结构对光致发光特性的影响研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2004.
WANG Xingjun. Effect of rare earth doped Alumina structure on photoluminescence properties (in Chinese dissertation). Dalian: Dalian University of Technology, 2004.

[9] LEE S H, DU P, BHARAT L K, et al. Ultraviolet radiation excited strong red-emitting $LaAlO_3$:$Eu^{3+}$, nanophosphors: synthesis and luminescent properties[J]. J Ceram Int, 2017, 43: 4599–4605.

[10] 谭向君, 王维, 刘玉硕, 等. 纳米-无机复合涂料的制备及其性能研究[J]. 山东化工, 2018, 47(9): 22–25.
TAN Xiangjun, WANG Wei, LIU Yushuo, et al. Shandong Chem Ind (in Chinese), 2018, 47(9): 22–25.

[11] XU D, LV D J, GUO F, et al. A facile procedure for the synthesis of urchin-like $Al_2O_3$:$Eu^{3+}$ hollow microsphere[J]. Mater Lett, 2019, 251: 37–40.

[12] HU Y, LIU Q, LIU G H, et al. $Al_2O_3$:$Eu^{3+}$ spherical red-emitting

phosphor: synthesis by hydrothermal technique and luminescence characteristics[J]. J Alloy Compd, 2017, 724: 969–974.

[13] KARAGEDOV G R, LYAKHOV N Z. Preparation and sintering of nanosized α-$Al_2O_3$ powder[J]. Nanostruct Mater, 1999, 11: 559–572.

[14] 詹晓丽, 俞建长, 黄清明. $Er^{3+}$掺杂氧化铝的微结构调制对发光性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(3): 458–463.
ZHAN Xiaoli, YU Jianchang, HUANG Qingming. J Chin Ceram Soc, 2012, 40(3): 458–463.

[15] TIAN X Y, LIAN S X, WEN J, et al. Mircowave/starch-assisted sol–gel synthesis and photoluminescence of $Eu^{3+}$-doped $\alpha$-$Al_2O_3$ Micro/nano-biscuits[J]. J Lumin, 2019, 207: 301–309.

[16] FENG G, JIANG W H, LIU J M, et al. synthesis and luminescence properties of $Al_2O_3$@YAG:Ce core–shell yellow phosphor for white LED application[J]. J Ceram Int, 2018, 44: 8435–8439.

[17] REDDY S S, CHAUHAN N, NAGABHUSHANA K R, et al. TL/OSL properties of beta irradiated $Al_2O_3$:$Tm^{3+}$ phosphor synthesized by microwave combustion method[J]. Mater Res Bull, 2018, 104: 236–243.

[18] CAO W, GUO R, PU S, et al. Disperse fine equiaxed $\alpha$-$Al_2O_3$ nanoparticles without vermicular microstructure[J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99: 1911–1916.

[19] COX D E, MOODENBAUGH A R, SLEIGHT A W, et al. Structural refinement of neutron and X-ray data by the tietveld method: application to $Al_2O_3$ and $BiVO_4$[C]//Proceedings of symposium on Accuracy in Powder Diffraction held at NBS, Gaithersburg, America, 1980, 567: 189–201.

[20] WEI Z Q, XIA T D, M J, et al. Investigation of the lattice expansion for Ni nanoparticles[J]. Mater Charact, 2007, 58: 1019–1024.

[21] TSUNEKAWA S, ITO S, KAWAZOE Y. Surface structures of cerium oxide nanocrystalline particles from the size dependence of the lattice parameters[J]. Appl Phys Lett, 2004, 85: 3845–3846.

[22] HAN Y S, LI J B, NING X S, et al. Effect of preparation temperature on the Lattice Parameter of Nickel Aluminate Spinel[J]. J Am Ceram Soc, 2004, 87: 1347–1349.

[23] 齐野, 张金苏, 陈宝玖, 等. $Y_2O_3$:$Eu^{3+}$纳米球的可控合成及尺寸效应所影响的发光性质[J]. 发光学报, 2017, 38(2): 139–146.
QI Ye, ZHANG Jinsu, CHEN Baojiu, et al. Chin J Lumin (in Chinese), 2017, 38(2): 139–146.

[24] KHODADADI A, FARAHMANDJOU M, YAGHOUBI M, et al. Structural and Optical Study of $Fe^{3+}$-Doped $Al_2O_3$ Nanocrystals Prepared by New Sol gel Precursors[J]. Int J Appl Cream Tec, 2019, 16: 718–726.

[25] 孟庆裕. 纳米颗粒表面效应和尺寸限制对稀土离子发光的影响[D]. 长春: 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 2008.
MENG Qingyu. Effect of nanoparticle surface effects and size limitation on rare earth ion luminescence (in Chinese dissertation). Changchun: Changchun Institute of Optics Fine Mechanics and Physics Chinese Academy of Sciences, 2008.