

Li⁺/Bi³⁺ 共掺杂 Lu₂O₃:Ho³⁺ 荧光粉的制备及其发光特性

赵海琴^{1,2**}, 王林香^{1,2*}, 唐娟^{1,2}, 叶颖^{1,2}, 李国娇^{1,2}

¹新疆师范大学物理与电子工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830054;

²新疆师范大学矿物发光及其微结构重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830054

摘要 利用高温固相法制备了一系列 Li⁺、Bi³⁺ 掺杂 Lu₂O₃:Ho³⁺ 荧光粉体。研究表明,不同摩尔分数 Li⁺、Bi³⁺ 与 Ho³⁺ 的掺入不改变 Lu₂O₃ 的立方相结构;与 Lu₂O₃:2%Ho³⁺ 样品相比,16%Li⁺ 掺杂、1.5%Bi³⁺ 掺杂以及 2%Li⁺ 与 1.5%Bi³⁺ 共掺样品的发光强度分别提高了 3.0,128.9,1.4 倍;而在 449 nm 波长激发下,三个样品的荧光寿命均有不同程度的缩短。

关键词 材料;高温固相法;Li⁺、Bi³⁺ 共掺杂 Lu₂O₃:Ho³⁺ 荧光粉;能量传递;发光特性;荧光寿命

中图分类号 O482.31

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.081602

Preparation and Luminescent Properties of Li⁺/Bi³⁺ Co-Doped Lu₂O₃:Ho³⁺ Phosphors

Zhao Haiqin^{1,2**}, Wang Linxiang^{1,2*}, Tuo Juan^{1,2}, Ye Ying^{1,2}, Li Guojiao^{1,2}

¹Institute of Physics and Electronic Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi, Xinjiang 830054, China;

²Key Laboratory of Novel Luminescent Materials and Nanostructures, Xinjiang Normal University, Urumqi, Xinjiang 830054, China

Abstract A series of Li⁺, Bi³⁺ co-doped Lu₂O₃:Ho³⁺ phosphors are prepared by the high temperature solid-state method. The research results show that the doping of Li⁺, Bi³⁺ and Ho³⁺ with different mole fractions does not change the cubic phase structure of Lu₂O₃. Compared with that of Lu₂O₃:2%Ho³⁺ sample, the luminescence intensities of the three kinds of samples doped with 16%Li⁺, 1.5%Bi³⁺, 2%Li⁺/1.5%Bi³⁺ increase by 3.0, 128.9, 1.4 times, respectively. However, the fluorescence lifetimes of these three kinds of samples under the excitation of a laser with a wavelength of 449 nm are shortened by different degrees.

Key words materials; high temperature solid-state method; Li⁺, Bi³⁺ co-doped Lu₂O₃:Ho³⁺ phosphor; energy transfer; luminescence properties; fluorescence lifetime

OCIS codes 160.4670; 160.5690; 300.6280

1 引言

稀土发光材料是材料科学和纳米材料研究中重要的一类材料,在许多领域有非常重要的应用。闪烁体材料因具有光输出率高、衰减速度快、无余辉等优良闪烁特性而得到广泛关注^[1]。闪烁体材料是一种在 X 射线或 α、β 射线等高能粒子的照射下发出

紫外或可见光的功能材料,在核医学成像、高能物理、安全检测、地质勘探、工业测控等领域有着广泛应用。核医学成像检测技术的发展和普及,极大推动了闪烁晶体产业的发展^[2],为了满足辐射检测成像精度的要求,良好的闪烁体应具有密度大、吸收效率高、衰减时间短等特点^[3]。在众多的氧化物中, Lu₂O₃ 容易实现稀土离子掺杂,且其物理化学性质

收稿日期: 2017-12-14; 修回日期: 2018-01-30; 录用日期: 2018-03-07

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金(2017D01A60)、新疆师范大学本科生科技创新项目(201610762098, 201710762151)

* E-mail: wanglinxiang23@126.com; ** E-mail: 1322312454@qq.com

稳定,声子能量较低^[4],是陶瓷闪烁和高功率激光器激光增益介质材料的理想选择之一^[5]。

稀土 Ho^{3+} 具有丰富的能级,激发态能级寿命较长,具有优异的绿光发射特性,还具有特殊的阶梯状能级结构,是最重要的上转换激活离子之一。 Ho^{3+} 掺杂的 YAG 、 NaYF_4 、 BaY_2F_8 等晶体中可观察到 Ho^{3+} 的 ${}^5\text{F}_4({}^5\text{S}_2) \rightarrow {}^5\text{I}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_6$ 及 ${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ 的跃迁发射^[6]。尹珍珍等^[7]选择温和的水热合成以及溶剂热法,通过 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 或者 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺,在 Lu_2O_3 和 KScF_4 基质中实现了可控合成和上转换发光调控;安丽琼等^[8]采用共沉淀工艺,合成了一种 Yb^{3+} 和 Ho^{3+} 共掺杂的 Lu_2O_3 纳米粉体,研究了粉体的上转换发光特性以及煅烧温度对粉体发光性能的影响;刘松彬等^[9]研究了 Li^+ 掺杂对 $\text{SrLu}_2\text{O}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 荧光粉上转换发光性能的影响,结果表明,适量的 Li^+ 掺杂可以改善样品的团聚现象,并使得发光强度明显增强;徐利等^[10]以较廉价的碱土氟化物(BaF_2)和稀土氧化物(Yb_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Ho_2O_3)为原料,制备了一系列 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Ho^{3+} 稀土离子双掺、三掺和四掺的氟氧化物玻璃,并研究了这些稀土离子在玻璃基质中的发光性质。但目前关于金属离子与 Ho^{3+} 共掺杂 Lu_2O_3 基质的发光材料研究相对较少,文献^[11-12]表明, Li^+ 由于较小的离子半径很容易被引入到基质中晶格间隙位

置处,造成晶格畸变,使晶体场对称性降低,从而使其发光强度增强。 Bi^{3+} 在不同的基质中可以作为激活剂^[13-15],也可以作为敏化剂^[16-17], Li^+ 和 Bi^{3+} 作为敏化剂^[18-19]可有效改善发光中心 Ho^{3+} 的发光,而且合适浓度的 Bi^{3+} 能够将激发能有效传递给 Ho^{3+} ,从而提高荧光粉的发光强度。

本文选择制备工艺简单的高温固相法,制备了一系列金属离子 Li^+ 、 Bi^{3+} 掺杂 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}$ 发光粉体,研究并分析了不同浓度、不同煅烧温度下 Ho^{3+} 的掺杂以及不同浓度的 Li^+ 、 Bi^{3+} 掺杂对合成荧光粉末微观结构和发光性质的影响。

2 样品的制备及测试

按照表 1 中的化学配比,用上海梅特勒-托利多仪器有限公司 AL104 型电子天平称取 Lu_2O_3 (质量分数为 99.99%), Ho_2O_3 (质量分数为 99.99%), Li_2CO_3 (质量分数为 99%,分析纯), Bi_2O_3 (质量分数为 99%,分析纯)试剂,将混合物用玛瑙研钵研磨 30 min 后,装入石英坩埚,放入安徽贝意克设备技术有限公司的 KSL-1400G 型箱式电阻炉,在空气中以不同煅烧温度(800~1100 °C)加热不同时间(0.28 h 和 2 h),然后自然冷却至室温,获得 Ho^{3+} 、 Li^+ 、 Bi^{3+} 掺杂 Lu_2O_3 系列荧光材料,离子掺杂浓度均为摩尔分数($M\%$)。

表 1 不同摩尔分数的 Ho^{3+} 、 Li^+ 、 Bi^{3+} 掺杂 Lu_2O_3 样品

Table 1 Lu_2O_3 samples doped with Ho^{3+} , Li^+ and Bi^{3+} with different mole fractions

Sample No.	Mole fraction of $\text{Ho}^{3+}/\%$	Mole fraction of $\text{Li}^+/\%$	Mole fraction of $\text{Bi}^{3+}/\%$	Mole fraction of $\text{Lu}_2\text{O}_3/\%$	Temperature / °C	Time / h
1	0.5	0	0	99.5	800	2
2	1	0	0	99	800	2
3	2	0	0	98	800	2
4	5	0	0	95	800	2
5	2	0	0	98	900	2
6	2	0	0	98	1000	2
7	2	0	0	98	1100	2
8	2	0	0	98	1100	0.28
9	2	2	0	96	1100	2
10	2	5	0	93	1100	2
11	2	8	0	90	1100	2
12	2	12	0	86	1100	2
13	2	16	0	82	1100	2
14	2	20	0	78	1100	2
15	2	0	0.1	97.9	1100	2
16	2	0	0.5	97.5	1100	2
17	2	0	1	97	1100	2
18	2	0	1.5	96.5	1100	2
19	2	0	2	96	1100	2
20	2	1	1.5	95.5	1100	2
21	2	2	1.5	94.5	1100	2
22	2	5	1.5	91.5	1100	2

用日本岛津公司生产的 XRD-6100 型衍射仪对粉体进行物相分析,测试条件: Cu K α , 波长为 0.154056 nm, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 30 mA, 扫描范围 [20°, 80°], 扫描速度为 5 (°) · min⁻¹。用德国蔡司公司生产的 SUPRA 55VP 型场发射扫描电子显微镜(工作电压为 20 kV) 观察粉体形貌、直径及分散性等。用英国爱丁堡公司生产的 FLS920 型稳态/瞬态荧光光谱仪分析样品的激发光谱、发射光谱以及能级衰减曲线,并在观测光栅入口处放置相应的滤光片,以消除光源杂散光和倍频峰的影响,所用仪器在实验前均进行了校正,测量均在室温下进行。

3 实验结果与讨论

3.1 粉体的结构特征

图 1~ 4 所示分别为不同温度煅烧 Lu₂O₃ : 2% Ho³⁺ 样品、1100 °C 煅烧 2 h 获得的不同浓度 Li⁺ 掺杂 Lu₂O₃ : 2% Ho³⁺ 样品、不同浓度 Bi³⁺ 掺杂 Lu₂O₃ : 2% Ho³⁺ 样品以及 Li⁺/Bi³⁺ 共掺 Lu₂O₃ : 2% Ho³⁺ 样品的 X 射线衍射(XRD)图谱(此处浓度仅展示了每种离子掺杂的最佳浓度和最弱浓度)。结果表明,所有样品的衍射峰位置与 Lu₂O₃ 标准卡片 JCPDS 86-2475 基本一致,说明 Ho³⁺ 和金属离子 Li⁺、Bi³⁺ 的掺杂没有引起 Lu₂O₃ 基质立方晶相结构的改变。此外还发现,掺杂了 Li₂CO₃ 的样品在 22°附近均出现一个极弱的衍射峰,低掺杂时不明显,当掺杂浓度为 16% 时,22°处的峰比较明显,与由原料组成元素形成的所有化合物衍射峰对比均未发现该峰,可能是由 Li₂CO₃ 原料中的少量杂质引起的。

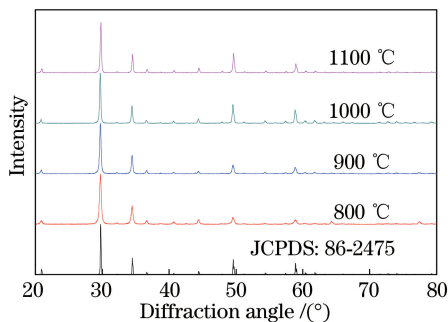


图 1 不同煅烧温度下获得的 Lu₂O₃ : 2% Ho³⁺ 粉末的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns of Lu₂O₃ : 2% Ho³⁺ powders obtained under different calcination temperatures

3.2 粉体的表面形貌分析

图 5 所示为在空气中以 1100 °C 煅烧 2 h 后 Lu₂O₃ : 2% Ho³⁺、16% Li⁺ 掺杂 Lu₂O₃ : 2% Ho³⁺、

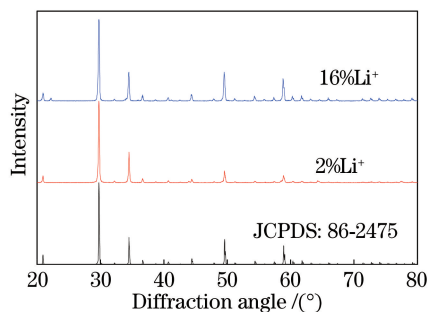


图 2 不同浓度 Li⁺ 掺杂 Lu₂O₃ : 2% Ho³⁺ 粉末的 XRD 图
Fig. 2 XRD patterns of Lu₂O₃ : 2% Ho³⁺ powders doped with Li⁺ with different concentrations

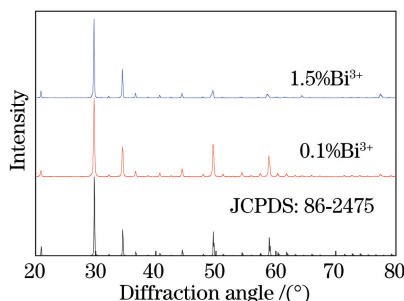


图 3 不同浓度 Bi³⁺ 掺杂 Lu₂O₃ : 2% Ho³⁺ 粉末的 XRD 图
Fig. 3 XRD patterns of Lu₂O₃ : 2% Ho³⁺ powders doped with Bi³⁺ with different concentrations

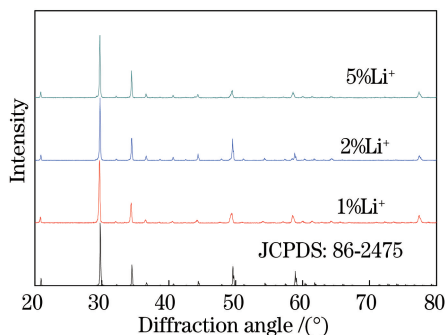


图 4 Li⁺/Bi³⁺ 共掺 Lu₂O₃ : 2% Ho³⁺ 粉末的 XRD 图
Fig. 4 XRD patterns of Lu₂O₃ : 2% Ho³⁺ powders co-doped with Li⁺/Bi³⁺

1.5% Bi³⁺ 掺杂 Lu₂O₃ : 2% Ho³⁺ 和 2% Li⁺/1.5% Bi³⁺ 共掺 Lu₂O₃ : 2% Ho³⁺ 荧光粉末的扫描电子显微镜(SEM)照片。从图 5 可以看出,掺杂离子和不掺杂离子样品的形貌无明显变化,都呈近球形。但是未掺杂金属离子样品的粒径不均匀,有一定的团聚现象,而掺杂了离子的样品的颗粒大小趋于均匀,且分散性较好,团聚现象得到改善。Lu₂O₃ : 2% Ho³⁺ 样品的粒子直径在 70 nm 左右,与不掺杂离子的样品相比, Li⁺ 掺杂、Bi³⁺ 掺杂、Li⁺/Bi³⁺ 共掺样品的粒子直径均有不同程度的增大, 16% Li⁺ 掺杂 Lu₂O₃ : 2% Ho³⁺ 样品的粒子直径为 140~170 nm, 1.5% Bi³⁺ 掺杂 Lu₂O₃ : 2% Ho³⁺ 样品的粒子直径为

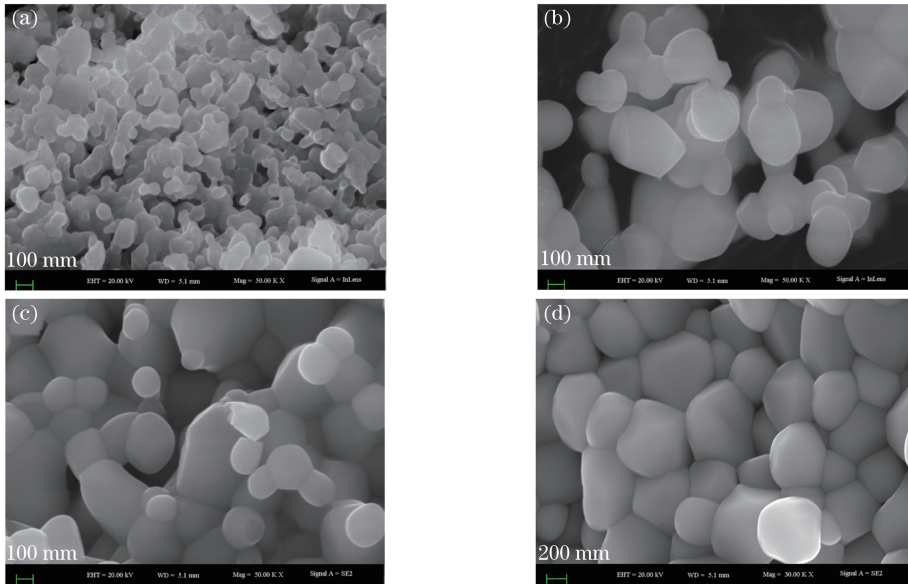


图5 样品的SEM照片。(a) $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Ho}^{3+}$; (b) $16\%\text{Li}^+$ 掺杂 $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Ho}^{3+}$;
(c) $1.5\%\text{Bi}^{3+}$ 掺杂 $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Ho}^{3+}$; (d) $2\%\text{Li}^+/1.5\%\text{Bi}^{3+}$ 共掺杂 $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Ho}^{3+}$

Fig. 5 SEM images of samples. (a) $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Ho}^{3+}$; (b) $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Ho}^{3+}$ doped with $16\%\text{Li}^+$;
(c) $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Ho}^{3+}$ doped with $1.5\%\text{Bi}^{3+}$; (d) $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Ho}^{3+}$ co-doped with $2\%\text{Li}^+/1.5\%\text{Bi}^{3+}$

170~260 nm, $2\%\text{Li}^+/1.5\%\text{Bi}^{3+}$ 共掺杂 $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Ho}^{3+}$ 样品的粒子直径为 610~690 nm。

3.3 粉体的光致发光性质

图6所示是以551 nm作为发射峰监测得到的 $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Ho}^{3+}$ 荧光粉末样品的激发光谱与449 nm激发下的发射光谱。激发光谱中200~250 nm对应 Lu_2O_3 基质的吸收,361 nm附近的激发峰来自 Ho^{3+} 的 $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_2$ 的能级跃迁,449 nm处的主激发峰对应于 Ho^{3+} 的 $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_1$ 的能级跃迁,456 nm附近的激发峰源于 Ho^{3+} 的 $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_6$ 的能级跃迁,466 nm处的激发峰对应 Ho^{3+} 的 $^5\text{I}_8 \rightarrow ^3\text{K}_8$ 的能级跃迁^[20]。551 nm处主发射峰对应于 Ho^{3+} 的 $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 的能级跃迁,发光较强;处于755 nm附近

近的发射峰相对较弱,它来自于 Ho^{3+} 的 $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_7$ 的能级跃迁^[20]。发射特征峰连续变化说明 Ho^{3+} 进入到 Lu_2O_3 晶格中。在烧结温度为800 °C下烧结2 h时,随着 Ho^{3+} 摩尔分数从0.5%提高到5%, $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Ho}^{3+}$ 样品在551 nm处的发光强度先增强后减弱,由此得到 Ho^{3+} 的最佳掺杂浓度为2%。当 Ho^{3+} 浓度逐渐增加时, Ho^{3+} 离子之间的距离逐渐变小,引起交叉弛豫,从而导致浓度猝灭^[21]。如图6(b)插图所示,在烧结温度为800~1100 °C下烧结2 h时, Ho^{3+} 单掺 Lu_2O_3 样品的发光强度随着温度的升高而增强;1100 °C下烧结2 h的样品的发光强度相比于1100 °C下烧结0.28 h的样品提高了2.4倍。

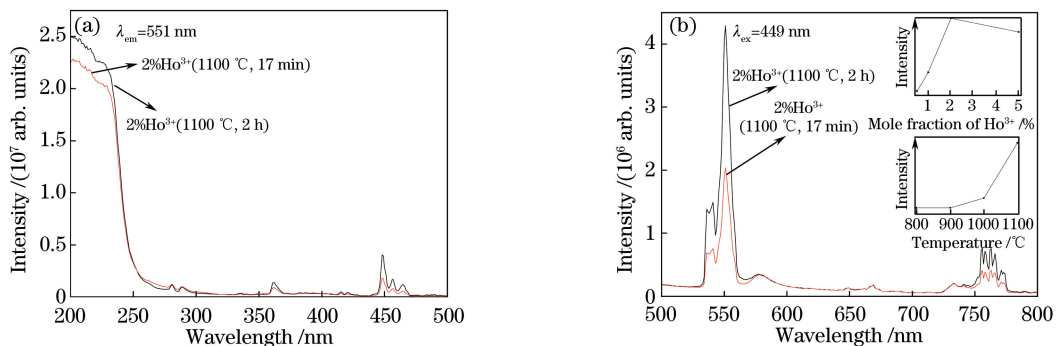


图6 $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Ho}^{3+}$ 粉末样品的光谱。(a) 激发光谱; (b) 发射光谱

Fig. 6 Spectra of $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Ho}^{3+}$ samples. (a) Excitation spectra; (b) emission spectra

图 7 所示为 1100 °C 下煅烧 2 h 获得的不同浓度 Li^+ 掺杂 $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Ho}^{3+}$ 荧光粉的激发光谱和发射光谱。用 Li^+ 作为助熔剂和电荷补偿剂已在不同的荧光基质中得到广泛的研究^[22-24]。 Li^+ 能够增强发光的原因可能是因为 Li^+ 体积很小, 很容易被

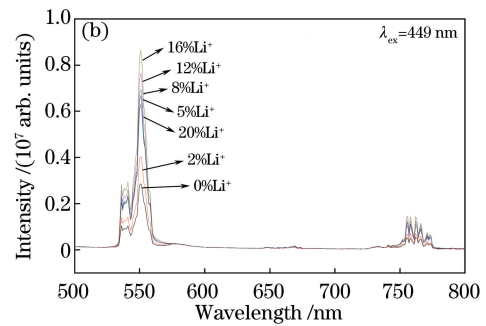
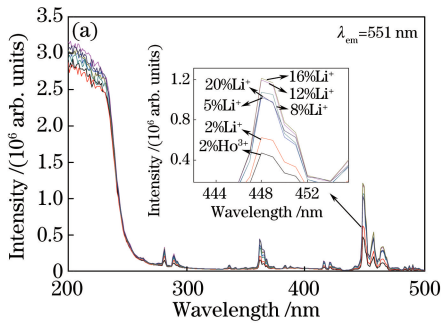


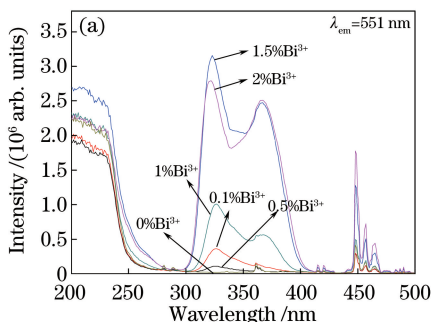
图 7 Li^+ 掺杂 $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Ho}^{3+}$ 粉末样品的光谱。(a) 激发光谱; (b) 发射光谱

Fig. 7 Spectra of $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Ho}^{3+}$ samples doped with Li^+ . (a) Excitation spectra; (b) emission spectra

由图 7 可知, 当荧光粉末掺杂 Li^+ 的浓度为 16% 时, Ho^{3+} 的特征发射峰强度最强。曾晓岛^[26] 在研究中发现, 将适量 Li^+ 掺进基质 Lu_2O_3 中会导致晶格中氧数量降低并提高氧空位浓度, 而氧空位浓度的增加可降低基质竞争吸收, 从而加快基质到 Ho^{3+} 的能量传递, 提高 Ho^{3+} 的发光强度和发光效率, 然而 Li^+ 掺杂量过多又可能会形成更多的缺陷结构, 导致非激活中心浓度提高从而加剧发光猝灭程度, 与本实验的结果一致。

图 8 所示为 1100 °C 下煅烧 2 h 获得的不同浓度 Bi^{3+} 掺杂 $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Ho}^{3+}$ 荧光粉的激发光谱和发射光谱图。以 Bi^{3+} 作为敏化剂, 分析讨论 Bi^{3+} 掺杂对 $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Ho}^{3+}$ 荧光粉发光性质的影响。与 $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Ho}^{3+}$ 样品的发光强度相比, 1.5% Bi^{3+} 掺杂样品的发光强度提高了 128.9 倍。

由图 8(a) 可看出, 未掺杂 Bi^{3+} 样品中只有位于 449 nm 处 Ho^{3+} 的激发主峰, 而掺杂了 Bi^{3+} 的样品在 300~400 nm 之间出现了较强的吸收带, 且在



326 nm 处的激发较强。 Ho^{3+} 激发峰的强度随 Bi^{3+} 掺杂浓度的增加而增加。据文献^[27] 报道, Bi^{3+} 在紫外区 250~400 nm 之间有很强的吸收。由图 8 可以看出, 随着 Bi^{3+} 浓度的增加, Bi^{3+} 在 326 nm 处的激发先增强后减弱, 而相应 Ho^{3+} 在 326 nm 及 449 nm 处的激发一直增强。这说明 Bi^{3+} 获得激发, 将激发能量传递给了 Ho^{3+} , 使得 Ho^{3+} 激发增强, Bi^{3+} 掺入对 Ho^{3+} 起到敏化发光作用, 这与文献^[28] 的报道结果一致。

如图 8(b) 发射光谱所示, 掺杂 Bi^{3+} 的样品出现了 Bi^{3+} 的宽发射带, 这是由于 Bi^{3+} 对 Ho^{3+} 发生部分能量传递, Bi^{3+} 本身受到激发而发光。在 326 nm 激发下, 随着 Bi^{3+} 浓度的升高, 500~550 nm 附近的宽带发光峰强度减弱, 551 nm 处的发光强度增强, 即 Bi^{3+} 的发光减弱, Ho^{3+} 的发光增强, 说明 Bi^{3+} 和 Ho^{3+} 之间确实存在能量传递^[16,29]。由图 8 可知, 掺杂了 Bi^{3+} 的 $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Ho}^{3+}$ 荧光粉样品的发光明显增强, 这说明 Bi^{3+} 有效地将一部分激发能传递给了

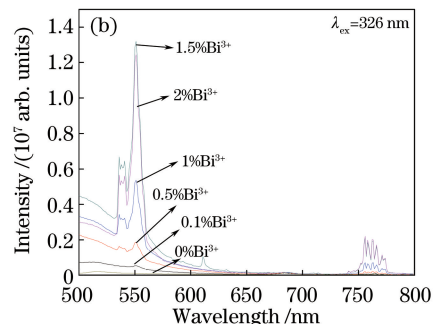
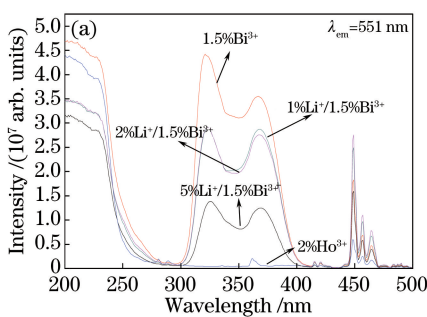


图 8 Bi^{3+} 掺杂 $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Ho}^{3+}$ 粉末样品的光谱。(a) 激发光谱; (b) 发射光谱

Fig. 8 Spectra of $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Ho}^{3+}$ samples doped with Bi^{3+} . (a) Excitation spectra; (b) emission spectra

Ho^{3+} , 提高了 Ho^{3+} 的发光。随着 Bi^{3+} 浓度的增加, Ho^{3+} 发光呈现出先增强后减弱的趋势, 当 Bi^{3+} 摩尔分数为 1.5% 时, Ho^{3+} 的发光强度达到最大值。这是因为 Bi^{3+} 浓度开始增加时, Bi^{3+} 离子数量增加, Bi^{3+} 对 Ho^{3+} 的敏化和能量传递几率均增大, 使得 Ho^{3+} 获得的激发能增加, 故 Ho^{3+} 的发光强度相应增强, 但 Bi^{3+} 浓度达到一定值后, 间距较小的 Bi^{3+} 离子之间的交叉弛豫几率增加, Bi^{3+} 吸收的能量通过非辐射跃迁的形式释放, 从而出现浓度猝灭, 不利于 $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ 的能量传递^[28,30-31], 进而导致 Ho^{3+} 发光减弱。由此可见, 适量的 Bi^{3+} 掺杂可以有效地提高荧光粉的发光强度, 但过高的 Bi^{3+} 含量对发光性能不利。

以 Li^+ 作为助熔剂, 1.5% Bi^{3+} 作为敏化剂的



$\text{Lu}_2\text{O}_3:2\% \text{Ho}^{3+}$ 荧光粉的发射光谱和激发光谱如图 9 所示。和 $M\% \text{Li}^+ / 1.5\% \text{Bi}^{3+}$ 共掺 $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\% \text{Ho}^{3+}$ 样品进行比较得出, 随着 Li^+ 掺杂浓度的增加, 样品发光强度随之增强, Li^+ 的掺杂浓度为 2% 的样品相对发光强度较强, 而当 Li^+ 的含量进一步增加时, 出现发光猝灭。实验发现, $M\% \text{Li}^+ / 1.5\% \text{Bi}^{3+}$ 共掺 $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\% \text{Ho}^{3+}$ 样品的发光均比 1.5% Bi^{3+} 掺杂 $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\% \text{Ho}^{3+}$ 样品弱, 这是因为在 2% Ho^{3+} 、1.5% Bi^{3+} 掺杂的基础上, 过量 Li^+ 的掺杂会引起样品内部缺陷增加, 使得 Bi^{3+} 与 Ho^{3+} 离子之间的能量传递迅速降低, 从而导致样品发光强度降低^[28]。与 $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\% \text{Ho}^{3+}$ 样品的发光强度相比, 2% $\text{Li}^+ / 1.5\% \text{Bi}^{3+}$ 共掺样品的发光强度提高了 1.4 倍。

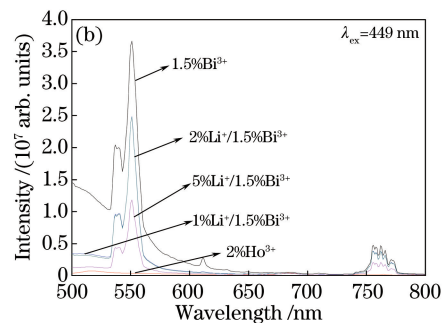


图 9 $M\% \text{Li}^+ / 1.5\% \text{Bi}^{3+}$ 共掺 $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\% \text{Ho}^{3+}$ 样品的光谱。(a) 激发光谱; (b) 发射光谱

Fig. 9 $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\% \text{Ho}^{3+}$ samples co-doped with $M\% \text{Li}^+ / 1.5\% \text{Bi}^{3+}$. (a) Excitation spectra; (b) emission spectra

3.4 荧光寿命

在 449 nm 激发下, 测量了 $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\% \text{Ho}^{3+}$ 、16% Li^+ 掺杂 $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\% \text{Ho}^{3+}$ 、1.5% Bi^{3+} 掺杂 $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\% \text{Ho}^{3+}$ 以及 2% $\text{Li}^+ / 1.5\% \text{Bi}^{3+}$ 共掺杂 $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\% \text{Ho}^{3+}$ 四个样品中 Ho^{3+} 的 $^5\text{S}_2$ 能级衰减曲线, 用双指数函数^[32] 进行拟合, 结果如图 10 所示。计算得到以上四个样品中 Ho^{3+} 的 $^5\text{S}_2$ 能级寿命分别为 70, 55, 69, 62 μs 。在 449 nm 激发下, 与 $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\% \text{Ho}^{3+}$ 样品的寿命相比, 16% Li^+ 掺杂、1.5% Bi^{3+} 掺杂以及 2% $\text{Li}^+ / 1.5\% \text{Bi}^{3+}$ 共掺的三个

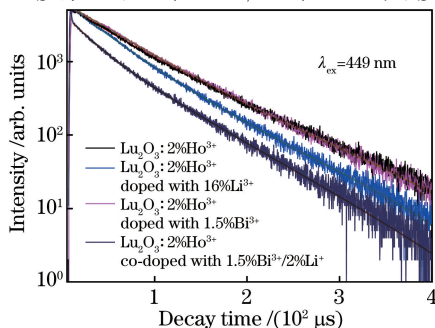


图 10 四种样品中 Ho^{3+} 的 $^5\text{S}_2$ 能级衰减曲线

Fig. 10 Energy level decay curves of four kinds of samples

样品的荧光寿命均有不同程度的减小, 这可能是因为掺杂离子的助熔和敏化效应使得辐射跃迁几率得以提高, 从而导致衰减时间缩短, 有关机理还有待于进一步研究。

4 结 论

使用高温固相法制备了一系列 Li^+ 、 Bi^{3+} 掺杂 $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\% \text{Ho}^{3+}$ 荧光粉, 研究结果表明: Ho^{3+} 能完全融入到 Lu_2O_3 晶体中, 并且 Li^+ 掺杂、 Bi^{3+} 掺杂以及 $\text{Li}^+ / \text{Bi}^{3+}$ 共掺不影响 Lu_2O_3 的立方相结构; Li^+ 掺杂, Bi^{3+} 掺杂, $\text{Li}^+ / \text{Bi}^{3+}$ 共掺 $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\% \text{Ho}^{3+}$ 样品的最佳掺杂浓度分别为 16%, 1.5%, 2%。与 $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\% \text{Ho}^{3+}$ 相比, 16% Li^+ 掺杂、1.5% Bi^{3+} 掺杂以及 2% $\text{Li}^+ / 1.5\% \text{Bi}^{3+}$ 共掺的三个样品的发光强度分别提高了 3.0, 128.9, 1.4 倍, 但它们的荧光寿命均有不同程度的减小。

参 考 文 献

- [1] Zhao M. Study on luminescence and microstructure of Eu^{3+} doped Lu_2O_3 nanopowder[D]. Yantai:

- Yantai University, 2014.
- 赵曼. Eu^{3+} 掺杂 Lu_2O_3 纳米粉体发光与微结构研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2014.
- [2] Hong G Y. Research progress of rare earth luminescent materials[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2015, 44(10): 2641-2651.
洪广言. 稀土发光材料的研究进展[J]. *人工晶体学报*, 2015, 44(10): 2641-2651.
- [3] Wang L X. Effect of synthetic conditions on luminescent properties of $(\text{Eu}_{0.045}\text{Li}_{3-x}\text{Lu}_y)_2\text{O}_3$ nanocrystals by precipitation[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(3): 0316001.
王林香. 合成条件对 $(\text{Eu}_{0.045}\text{Li}_{3-x}\text{Lu}_y)_2\text{O}_3$ 纳米晶发光性能的影响[J]. *光学学报*, 2016, 36(3): 0316001.
- [4] Li L. Preparation and luminescent properties of rare earth doped Lu_2O_3 nanomaterials[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2012.
李丽. 稀土掺杂 Lu_2O_3 纳米材料的制备与发光性质[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2012.
- [5] Wang P H, Wang N L, Zhang X Y. Carbonate co-precipitation synthesis of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ nano-powders and its characterization[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 28(11): 2335-2340.
王鹏贺, 王能利, 张希艳. 碳酸盐共沉淀法合成 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 纳米粉体及性能表征[J]. *无机化学学报*, 2012, 28(11): 2335-2340.
- [6] Sun J Y, Du H Y, Hu W X. Solid luminescent materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 566-571.
孙家跃, 杜海燕, 胡文祥. 固体发光材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 566-571.
- [7] Yin Z Z. Controllable synthesis and luminescent properties of Yb^{3+} , $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ co-doped Lu_2O_3 , KScF_4 up-conversion nano-materials[D]. Changsha: Hunan Normal University, 2015.
尹珍珍. Yb^{3+} 、 $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺杂的 Lu_2O_3 、 KScF_4 上转换纳米晶的可控合成及发光性质研究[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2015.
- [8] An L Q, Zhang J, Liu M. Spectroscopic study of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$, Ho^{3+} nanopowders[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, 23(2): 383-386.
安丽琼, 章健, 刘敏. $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$, Ho^{3+} 纳米粉体的发光性能研究[J]. *无机材料学报*, 2008, 23(2): 383-386.
- [9] Liu S B, Chen M Y, Liu S F, *et al.* Effect of Li^+ doping on upconversion luminescence property of $\text{SrLu}_2\text{O}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ phosphors[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(6): 0616002.
刘松彬, 陈梦瑶, 刘水富, 等. Li^+ 掺杂对 $\text{SrLu}_2\text{O}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 荧光粉上转换发光性能的影响[J]. *光学学报*, 2017, 37(6): 0616002.
- [10] Xu L. Specter of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ codoped oxyfluoride glass[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2009.
徐利. $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺氟氧化物玻璃光谱特性研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2009.
- [11] Yeh S M, Su C S. Mixing LiF in $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ to enhance ultraviolet radiation induced thermoluminescent sensitivity after sintering process[J]. *Materials Science and Engineering*, 1996, 38(3): 245-249.
- [12] Sun L D, Qian C, Liao C S, *et al.* Luminescent properties of Li^+ doped nanosized $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [J]. *Solid State Communications*, 2001, 119(6): 393-396.
- [13] Takeshita S, Watanabe T, Isobe T, *et al.* Improvement of the photostability for $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}$, Eu^{3+} nanoparticles synthesized by the citrate route[J]. *Optical Materials*, 2011, 33(3): 323-326.
- [14] Park W J, Jung M K, Im S J, *et al.* Photoluminescence characteristics of energy transfer between Bi^{3+} and Eu^{3+} in $\text{LnVO}_4:\text{Eu}$, Bi ($\text{Ln}=\text{Y}$, La , Gd) [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 313/314: 373-377.
- [15] Park W J, Yoon S G, Yoon D H. Photoluminescence properties of Y_2O_3 co-doped with Eu and Bi compounds as red-emit-ting phosphor for white LED[J]. *Journal of Electroceramics*, 2006, 17(1): 41-44.
- [16] Yang C N, Li J, Qiu J B, *et al.* Synthesis and photo luminescence properties of Eu^{3+} and Bi^{3+} co-doped BaZrO_3 phosphors[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(1): 19-22.
杨朝宁, 李俊, 邱建备, 等. Eu^{3+} 和 Bi^{3+} 共掺杂锆酸钡荧光粉的制备及发光性质研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(1): 19-22.
- [17] Zhang Q X, Long D D, Zhang F, *et al.* Influence of Bi^{3+} doping on properties of $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(7): 1758-1762.
张清侠, 龙丹丹, 张帆, 等. Bi^{3+} 掺杂对 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉发光性质的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(7): 1758-1762.
- [18] Wang T, Fan H Y, Zhao G Y, *et al.* Luminescence properties of Yb^{3+} -doped bismuthate glass[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(9): 0903001.

- 汪韬, 范慧艳, 赵国营, 等. Yb^{3+} 掺杂铋酸盐玻璃的发光特性[J]. 中国激光, 2017, 44(9): 0903001.
- [19] Wang Y, Chen Y J, Geng X J, *et al.* Preparation and luminescent properties of blue phosphors $\text{K}(\text{Na})\text{Ba}(\text{Ca})\text{PO}_4:\text{Eu}^{2+}$ [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2016, 53(1): 031601.
王莹, 陈永杰, 耿秀娟, 等. 蓝色荧光粉 $\text{K}(\text{Na})\text{Ba}(\text{Ca})\text{PO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的制备与其发光性能[J]. 激光与光电子进展, 2016, 53(3): 031601.
- [20] Yang J, Li C X, Quan Z W, *et al.* Self-assembled 3D flower like Lu_2O_3 and $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Tm}$) microarchitectures: Ethylene glycerin-mediated hydrothermal synthesis and luminescent properties[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(33): 12777-12785.
- [21] Liu G S. Study on the photoluminescence properties of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Sm}$ and $\text{Bi}^{3+}, \text{Na}^+$ doped $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Sm}$ nanocrystals[D]. Zhengzhou: Henan University, 2008.
刘广生. $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Sm}$ 及 $\text{Bi}^{3+}, \text{Na}^+$ 掺杂 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Sm}$ 纳米晶的光致发光性能研究[D]. 郑州: 河南大学, 2008.
- [22] Wan Y, He J Y, Ma Y Y, *et al.* Luminescence properties of blue emitting long afterglow phosphors $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Li}^+$ [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2016, 37(2): 181-186.
万英, 何久洋, 马媛媛, 等. 蓝色长余辉材料 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Li}^+$ 的发光性质[J]. 发光学报, 2016, 37(2): 181-186.
- [23] Wang F, Tian Y G, Zhang Q, *et al.* Preparation and luminescence properties of red phosphors $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+$ for white LED[J]. Journal of Optoelectronics • Laser, 2015, 26(8): 1520-1525.
王飞, 田一光, 张乔. 用于白光 LED 的红色荧光粉 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+$ 的制备和发光性能研究[J]. 光电子 • 激光, 2015, 26(8): 1520-1525.
- [24] Yang Y, Chen Y J, Xiao L J, *et al.* Synthesis and luminescence properties of $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+$ phosphor[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2014, 35(3): 317-321.
杨英, 陈永杰, 肖林久, 等. $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+$ 荧光粉的合成与发光性能[J]. 发光学报, 2014, 35(3): 317-321.
- [25] Jia Y T. Study on up-conversion photoluminescence of Ho^{3+} -doped oxides of rare earth ions[D]. Suzhou: Soochow University, 2010.
贾玉涛. 稀土离子 Ho^{3+} 掺杂氧化物上转换光致发光的研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2010.
- [26] Zeng X D. Synthesis and properties of metal ions co-doped rare earth orthophosphate phosphors[D]. Guizhou: Guizhou Normal University, 2015.
曾晓岛. 金属离子共掺杂稀土正磷酸盐发光材料的制备与性能[D]. 贵州: 贵州师范大学, 2015.
- [27] Yang J L, Wang Z. Preparation and characterization of red phosphors $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+, \text{Bi}^{3+}$ for white LED[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2010, 28(5): 536-542.
杨继兰, 王卓. 白光 LED 用红色荧光粉 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+, \text{Bi}^{3+}$ 的制备与表征[J]. 中国稀土学报, 2010, 28(5): 536-542.
- [28] Guan R F, Sun Q, Li Q Q, *et al.* Co-precipitation synthesis and characterization of $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Li}^+$ red phosphor[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2013, 34(8): 1000-1005.
关荣峰, 孙倩, 李勤勤, 等. $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Li}^+$ 红色荧光粉的共沉淀制备与表征[J]. 发光学报, 2013, 34(8): 1000-1005.
- [29] Geng X J, Yang X, Li Z Y, *et al.* Luminescence investigation of $\text{Eu}^{3+}-\text{Bi}^{3+}$ co-doped $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MoO}_4$ phosphor [J]. Journal of Optoelectronics • Laser, 2015, 26(5): 905-909.
耿秀娟, 杨旭, 李梓杨. $\text{Eu}^{3+}-\text{Bi}^{3+}$ 共掺杂 $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MoO}_4$ 荧光粉发光性能的研究[J]. 光电子 • 激光, 2015, 26(5): 905-909.
- [30] He X H, Guan M Y, Lian N, *et al.* Synthesis and luminescence characteristics of $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MO}_4):\text{Eu}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) red-emitting phosphor for white LEDs[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 492(1/2): 452-455.
- [31] Park W J, Jung M K, Im S J, *et al.* Photoluminescence characteristics of energy transfer between Bi^{3+} and Eu^{3+} in $\text{LnVO}_4:\text{Eu}, \text{Bi}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$) [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 313-314: 373-377.
- [32] Chen W J, Lin M R, Jiang H L, *et al.* Dynamic model analysis of double exponential fluorescence attenuation[J]. Acta Optica Sinica, 1986, 6(12): 1124-1129.
陈文驹, 林美荣, 姜宏丽, 等. 双指数荧光衰减动力学模型分析[J]. 光学学报, 1986, 6(12): 1124-1129.