

激光与光电子学进展

Bi_{3.79}Er_{0.03}Yb_{0.18}Ti_{2.97}W_{0.03}O₁₂:xSi 上转换荧光体的结构和性能

周金磊, 雷西虎, 邹本善, 沈应墙, 高锋*

广西大学资源环境与材料学院, 广西有色金属及特色材料加工重点实验室, 广西 南宁 530004

摘要 通过高温固相烧结法制备出一系列 Si 掺杂的 Bi_{3.79}Er_{0.03}Yb_{0.18}Ti_{2.97}W_{0.03}O₁₂:xSi 荧光体, 探索其结构和上转换荧光性能。实验与测试结果表明, 在不同气氛下制备的 Bi_{3.79}Er_{0.03}Yb_{0.18}Ti_{2.97}W_{0.03}O₁₂:xSi 荧光体均为单层类钙钛矿结构的 Bi₄Ti₃O₁₂ 相。Si 在荧光体中以 Si⁴⁺ 为主, 说明即使在氩气氛围中, 掺入的大部分 Si 也发生了氧化。Si 掺杂增加了材料的致密性和表面平整度, 同时减小了材料的光学带隙并增强了光吸收。在 980 nm 红外光激发下, 所有样品的上转换发射光谱均显示以 525 nm、545 nm 和 765 nm 为中心的三个发射带, 分别对应 Er³⁺ 4f 电子层内的电子跃迁。掺硅 6% 摩尔分数的样品的发光强度和荧光寿命约为未掺杂 Si 的样品 2 倍, 表明 Si 掺杂可以明显提升稀土掺杂钛酸铋基荧光体的光致发光性能。

关键词 材料; 上转换荧光; 光吸收; 光学带隙; 荧光寿命

中图分类号 TB34

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP223157

Structure and Properties of Nano-Silicon Doped Bi_{3.79}Er_{0.03}Yb_{0.18}Ti_{2.97}W_{0.03}O₁₂:xSi Upconversion Phosphor

Zhou Jinlei, Lei Xihu, Zou Benshan, Shen Yingqiang, Gao Feng*

Guangxi Key Laboratory of Nonferrous Metals and Characteristic Materials Processing, School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China

Abstract A series of Si-doped Bi_{3.79}Er_{0.03}Yb_{0.18}Ti_{2.97}W_{0.03}O₁₂:xSi phosphors were prepared by high temperature solid-state sintering, and their structures and upconversion fluorescence properties were explored. The experimental and test results show that the Bi_{3.79}Er_{0.03}Yb_{0.18}Ti_{2.97}W_{0.03}O₁₂:xSi phosphors prepared in different atmospheres are Bi₄Ti₃O₁₂ phase with single layered perovskite like structure. Si is mainly Si⁴⁺ in the phosphor, indicating that even in the argon atmosphere, most of the doped Si is oxidized. Si doping increases the density and surface smoothness of the material, reduces the optical band gap and enhances the light absorption. Under 980 nm infrared light excitation, the upconversion emission spectra of all samples show three emission bands centered at 525 nm, 545 nm, and 765 nm, respectively, corresponding to the electronic transitions in the Er³⁺ 4f electron layer. The luminescence intensity and fluorescence lifetime of the sample doped with 6% Si mole fraction are about twice as that of the sample without doping Si, indicating that Si doping can significantly improve the photoluminescence performance of rare earth doped bismuth titanate based phosphors

Key words materials; upconversion fluorescence; light absorption; optical band gap; fluorescence lifetime

1 引言

钛酸铋(Bi₄Ti₃O₁₂, BTO)是一种典型的 Aurivillius 型层状类钙钛矿结构的化合物, 由于其优异的铁电^[1]、压电^[2]、光学以及光电性能受到了广大学者们的关注^[3], 在电容器、传感器、随机存储器、光催化^[4]以及荧光显示等方面具有极大的潜在应用价值^[5-9]。钛酸铋

晶格拥有极强的可塑性, A 位 Bi³⁺ 离子和 B 位 Ti⁴⁺ 可以被许多种稀土离子或过渡金属离子取代, 从而调节材料的光电性能, 又因其物理化学性质稳定, 声子能量低, 而成为一种优良的荧光体基质材料^[10-12]。Gao 等^[13]报道了 Yb³⁺-Ho³⁺ 和 Er³⁺-Yb³⁺ 共掺杂的 BTO 上转换荧光体, Yb³⁺ 作为敏化剂掺入, 显著提高了发光中心 Er³⁺ 和 Ho³⁺ 的发光强度^[14]。B 位(Ti⁴⁺)掺杂 W⁶⁺ 后制

收稿日期: 2022-11-24; 修回日期: 2023-01-03; 录用日期: 2023-02-16; 网络首发日期: 2023-02-26

通信作者: *gaofeng@gxu.edu.cn

成的 $\text{Bi}_{3.79}\text{Er}_{0.03}\text{Yb}_{0.18}\text{Ti}_{2.97}\text{W}_{0.03}\text{O}_{12}$ (BEYTW) 薄膜, 在保持原有荧光性能的前提下, 明显提高了材料的铁电性^[15]。Bokolia 等^[16]也报道了 $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}\text{-W}^{6+}$ 共掺杂的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 上转换荧光粉, 使材料的能量转移效率达到了 18.6%, 比 $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ 共掺杂的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 提高了近 2 倍。

单质 Si 拥有超高的光吸收度以及极低的光学带隙值, 是目前应用最广泛的半导体, 常应用于集成电路^[17]、光伏技术^[18], 也常用于调节材料的光学带隙, 李园园等^[19]通过掺入 Si 来减小 Li_2SnO_3 的光学带隙, 提升了材料整体的光吸收系数。Inokuma 等^[20]曾制备了不同热处理过程中 SiO_x 的光吸收特性以及发光特性, 研究发现, 纳米硅的光吸收阈值要高于块状硅, 退火温度达到 1000 °C 以后材料发光强度也明显提高。Cullis 等^[21]和其他研究人员^[22-23]发现了多孔硅本身从绿色到红色的可见发光, 但仅限于表面氧化的小尺寸晶体 Si^0 ^[24-25]。而 Chen 等^[26]采用固相烧结法制备了 Si^{4+} 掺杂的 $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ 荧光粉, 发现 Si 的掺入对材料的发光强度以及发光寿命均有明显的改善, 不必局限于 Si 本身的可见发光。然而, 目前关于 Si 对增强荧光体荧光性能的报道很少, 目前尚未发现关于 Si 掺杂对 BTO 基荧光体结构和光学性能影响的报道。

鉴于 BEYTW 荧光体优良的光学性能以及 Si 对荧光体荧光性能潜在的增强作用, 本文采用高温固相烧结法制备出单一物相结构的 $\text{BEYTW}:x\text{Si}$ 荧光体, 探索 Si 掺杂对钛酸铋基材料结构和光学性能的影响, 为半导体与氧化物荧光体复合材料的制备方法以及改善氧化物荧光体荧光性能提供工艺与理论参考。

2 实验

2.1 样品的制备

在采用固相烧结法制备 $\text{Bi}_{3.79}\text{Er}_{0.03}\text{Yb}_{0.18}\text{Ti}_{2.97}\text{W}_{0.03}\text{O}_{12}:x\text{Si}$ 荧光体过程中, 以 Bi_2O_3 (纯度 99%, 麦克林, 上海)、 Er_2O_3 (纯度 99.99%, 麦克林, 上海)、 Yb_2O_3 (纯度 99.99%, 麦克林, 上海)、 TiO_2 (纯度 99%, 麦克林, 上海)、 WO_3 (纯度 99.99%, 麦克林, 上海)、纳米 Si (20 nm, 纯度 99.9%, 宁波奉民新材料) 作为 Bi、Er、Yb、Ti、W、Si 的原料, 根据化学式中原子比例称量对应的药品, 由于 Bi 在烧结过程中易挥发, 称量时过量 10% 以补充挥发损失。制备过程如下: 首先, 将所有原料放入玛瑙球磨罐中球磨 4 h, 再放入干燥箱内于 60 °C 干燥 2 h, 将粉末加入 3% 质量分数的聚乙烯醇 (PVA) 后再进行研磨。研磨所得粉末经过单向压片后进行一次烧结, 在空气气氛下于 850 °C 烧结 2 h, 将烧结好的样品破碎后, 加入不同摩尔比例的纳米 Si 粉, 再球磨 4 h, 在 60 °C 干燥 12 h, 再加入 3% 质量分数的 PVA 溶液研磨均匀, 压片后 (10 MPa), 在 1000 °C、不同气氛下进行二次烧结, 冷却后研磨 20 min, 最终制备出 $\text{Bi}_{3.79}\text{Er}_{0.03}\text{Yb}_{0.18}\text{Ti}_{2.97}\text{W}_{0.03}\text{O}_{12}:x\text{Si}$ (BEYTW: $x\text{Si}$)

荧光粉末样品。在空气气氛下制备的样品包括 BEYTW、BEYTW:2Si-Air、BEYTW:3Si-Air、BEYTW:4Si-Air、BEYTW:6Si-Air, 在氩气气氛下制备的样品包括 BEYTW:4Si-Ar、BEYTW:6Si-Ar, 在 Ar 与 O_2 混合气氛下烧结的样品包括 BEYTW:4Si-7 O_2 、BEYTW:4Si-14 O_2 、BEYTW:4Si-21 O_2 。

2.2 样品的表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku/DMAX 2500V, Cu 靶) 测试样品的物相结构, 工作电压和电流分别为 40 kV 和 100 mA, 扫描速度为 8 (°)/min, 扫描范围为 20°~70°, 步宽为 0.02°。使用荧光光谱仪 (Fluorog-3, Horiba, 日本) 检测样品的发光强度及其荧光寿命, 以 980 nm 激光 (MDL-III-980-2W, CNI) 为泵浦源, 狭缝宽为 0.2 nm, 测试范围为 400~800 nm。采用扫描电镜 (SEM, Sigma 300, Zeiss, 德国) 测试样品的微观形貌。使用紫外-可见-近红外分光光度计对样品进行紫外可见光吸收的测量 (UV-3600Plus), 测试范围为 200~2600 nm。采用 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Scientific K-Alpha, 美国) 测量样品元素结合能和价态。在同种测试时, 所有样品的测试条件均相同且在室温条件下进行测量。

3 结果与分析

3.1 XRD 分析

XRD 测试结果如图 1 所示。通过固相烧结法制备出的所有样品均为单一的铋层状类钙钛矿结构的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 相, 未发现杂相存在, 表明 Si 的掺杂并没有改变 BTO 的晶体结构。据相关文献报道, Bi^{3+} 、 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 、 W^{6+} 、 Ti^{4+} 、 Si^{4+} 的离子半径分别是 0.103 nm、0.089 nm、0.0868 nm、0.06 nm、0.0605 nm、0.04 nm^[27]。其中, Er^{3+} 、 Yb^{3+} 离子在 BTO 晶格中替代 A 位的 Bi^{3+} , 而 W^{6+} 和 Si^{4+} 在 BTO 晶格中替代 B 位 Ti^{4+} , 由于这些离子半径相对于被替代的离子小, 原晶胞体积变小, 晶格参数减小, 所以在空气中制备的所有 BEYTW: $x\text{Si}$ 样品的衍射峰相对于 BTO 卡片中衍射峰均向大角度

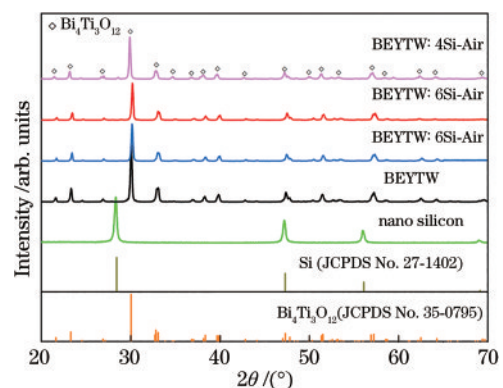


图 1 在空气和纯氩气氛中烧结制备的 $\text{BEYTW}:x\text{Si}$ 粉末的 XRD
Fig. 1 XRD of $\text{BEYTW}:x\text{Si}$ powder sintered in air and high-purity argon atmosphere

方向偏移。而在 Ar 气氛中烧结制备的 BEYTW:4Si-Ar 样品,由于晶格中含有大量的氧空位等缺陷,削弱了晶格中元素之间的结合能,晶格产生“松弛”现象,离子的活动空间增大,晶胞体积和晶格参数加大,从而导致衍射峰角度向小角度方向偏移。

3.2 SEM 分析

为了考察烧结后荧光体的微观形貌,采用 SEM 对样品表面进行观察,结果如图 2 所示。图 2(a)~(c)是在空气气氛中烧结制备的 BEYTW: x Si-Air($x=0, 4, 6$)样品的 SEM,反映出 Si 的掺杂量对样品表面微观结构的影响。而图 2(d)为在纯氩气氛中烧结制备

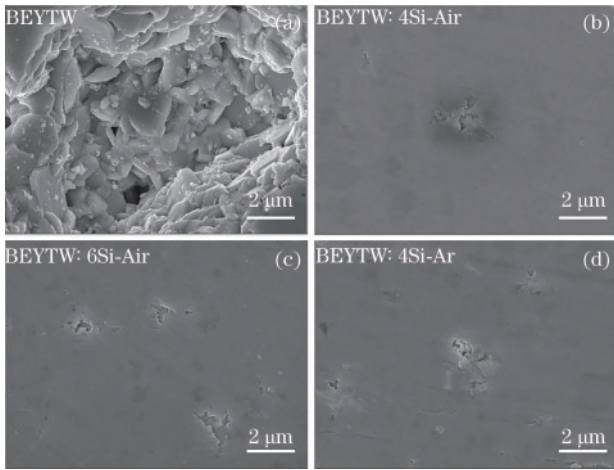


图 2 SEM 图像。(a)~(c)在空气气氛中烧结制备的 BEYTW: x Si-Air($x=0, 4, 6$)样品;(d)在纯氩气氛中烧结制备的 BEYTW:4Si-Ar 样品

Fig. 2 SEM images. (a)–(c) BEYTW: x Si-Air ($x=0, 4, 6$) samples sintered in air atmosphere; (d) BEYTW:4Si-Ar sample sintered in pure argon atmosphere

的 BEYTW:4Si-Ar 样品的 SEM,反映了不同气氛下烧结对制备样品表面的微观形貌的影响。

由图 2(a)可知,未掺杂 Si 的 BEYTW 样品主要由形状不规则的微米级片状晶粒组成,晶粒尺寸在 1~4 μm 之间。图 2(b)~(d)分别为 BEYTW:4Si-Air、BEYTW:6Si-Air、BEYTW:4Si-Ar 的 SEM 图,掺杂 Si 后的样品相较于未掺杂 Si 的 BEYTW 样品的致密性显著增强,样品表面较为平整。对比图 2(b)~(d)可以看到,不同烧结气氛(纯氩和空气)和不同掺杂量(摩尔分数 4% 和 6% Si)对材料表面的微观结构影响不大。

3.3 XPS 分析

由于硅在高温情况下容易被氧气氧化,为了进一步了解 Si 在 BEYTW: x Si 晶格中的存在形式和价态信息,选取 BEYTW:4Si-Air 和 BEYTW:4Si-Ar 两组样品进行 XPS 分析。图 3(a)是 BEYTW:4Si-Air 样品中 Si 元素高分辨率 XPS 图,其中 Si 主要以 Si—O 成键,主峰以 101.61 eV 和 102.66 eV 为中心,说明 Si 主要是以 4 价存在,另一部分以 0 价态存在的 Si—Si 键主峰在 97.52 eV 左右。根据对曲线进行积分面积计算,可以得出不同价态 Si 在样品中的大致比例,结果如图 3 中表格数据所示。可见,在空气气氛下制备的 BEYTW:4Si-Air 样品单质 Si 占比为 14.48%,表明大部分硅在烧结过程中发生氧化。图 3(b)为 BEYTW:4Si-Ar 样品中 Si 元素的高分辨率 XPS 图,可见,大部分 Si 仍然以 4 价存在,但由于在氩气保护气氛下进行烧结,Si 被氧化的比例较小,单质 Si 占比为 27.8%,比 BEYTW:4Si-Air 提高了 13.32%。于空气中烧结, Si 的氧化反应主要来源于空气中的 O_2 ,而在氩气保护气氛下烧结, Si 的氧化主要来源于反应物自身中所含的氧,由于这部分氧的氧势相对较弱,材料内部残留了更

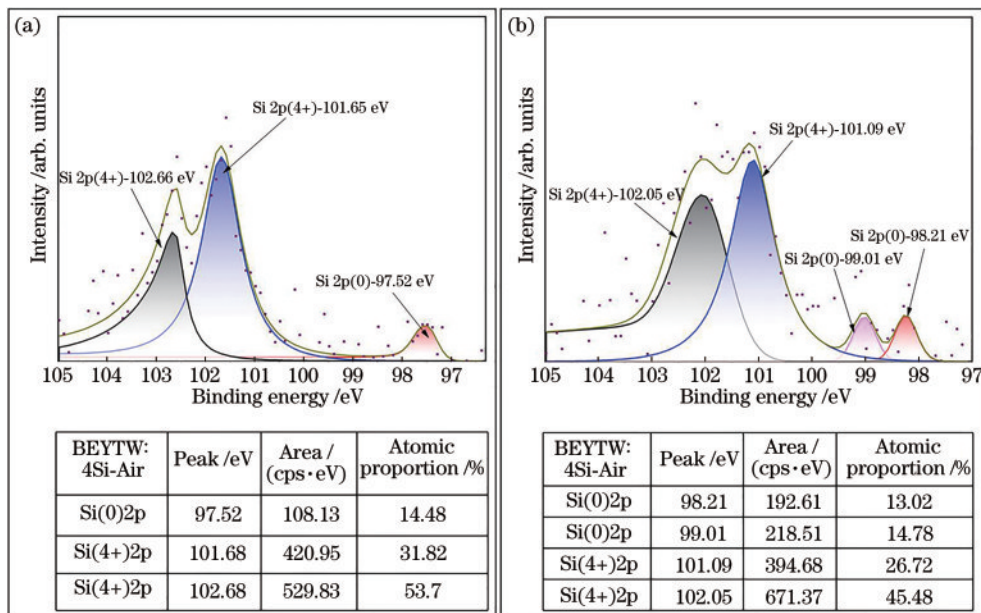


图 3 BEYTW:4Si 样品高分辨率 XPS 谱。(a)空气;(b)纯氩气氛

Fig. 3 High resolution power XPS spectra of BEYTW:4Si samples. (a) Air; (b) pure argon

多的 Si 原子,而 Si 在氧化过程中,对 Bi—O 及 Ti—O 键产生破坏,使部分化学键产生断裂而导致材料内部形成了更多的氧空位, Ti^{4+} 离子活动空间增大,晶胞体积和晶格参数随之增大,与 XRD 测试中 BEYTW:4Si-Ar 样品峰位向小角度偏移的结果一致,也是下文影响荧光强度和荧光寿命的重要原因。

3.4 紫外-可见吸收光谱

为探索 BEYTW: x Si 材料的光吸收性能和光学带隙,进行了紫外-可见吸收光谱测试,结果如图 4 所示。从图 4(a) 材料的吸光度随波长的变化曲线可知,掺 Si 的样品相较于不掺 Si 的 BEYTW 样品的吸光度均有较为明显的提升。对于同一组分的样品(BEYTW:4Si),采用不同气氛(不同含氧量)下烧结的样品的光吸收性能差别很大,在纯氩中烧结的样品对可见光的吸收能力相比于其他样品显著增强,一方面可能是因为氩气气氛下烧结而成的 BEYTW:4Si-Ar 样品保留了更多的单质 Si, Si 的禁带宽度远低于 BEYTW, 易在导带和价带之间形成中间能级,使材料的禁带宽度降低,从而促进了材料对光的吸收,使掺杂后的 BEYTW:4Si-Ar 样品具有更强的光吸收能力。另一方面可能是因为 BEYTW:4Si-Ar 样品中氧空位等缺陷较多,而这些缺陷往往成为捕获光子的陷阱,从而使

得光吸收能力增强。利用下式^[28]计算出各样品的光学带隙值,如图 4(b) 所示。

$$(ah\nu)^2 = A(h\nu - E_g), \quad (1)$$

式中: α 为吸收系数; $h\nu$ 为光子能量; A 为常数; E_g 为材料的光学带隙。图 4(b) 曲线直线部分的延长线与横轴的截距对应材料的光学带隙 E_g 。一般晶体硅的禁带宽度为 1.12 eV, 测得 BEYTW 的禁带宽度为 3.19 eV。由图 4(b) 可知,在空气气氛下制备的 BEYTW: x Si 样品,较未掺杂 Si 时的光学带隙均有明显的降低。随着 Si 掺杂量的增加,材料的光学带隙逐渐减小,当掺杂量达到 4% 时材料的光学带隙降到 2.99 eV,随着掺杂量的进一步增加,材料的光学带隙值几乎不再变化(BEYTW:6Si-Air 样品的光学带隙仍为 2.99 eV)。对于相同组分的 BEYTW:4Si-Ar 和 BEYTW:4Si-Air,在纯氩气氛下制备的样品的禁带宽度为 2.91 eV,相较于空气气氛下制备的样品光学带隙减小了 0.08 eV。光学带隙值决定了材料价带电子跃迁到导带所需要的能量,禁带宽度越小,所需要的激发能量就越低,电子就越容易激发到导带。掺杂 Si 后样品电子激发到导带所需能量降低,这是样品整体光吸收性能提高的重要原因。

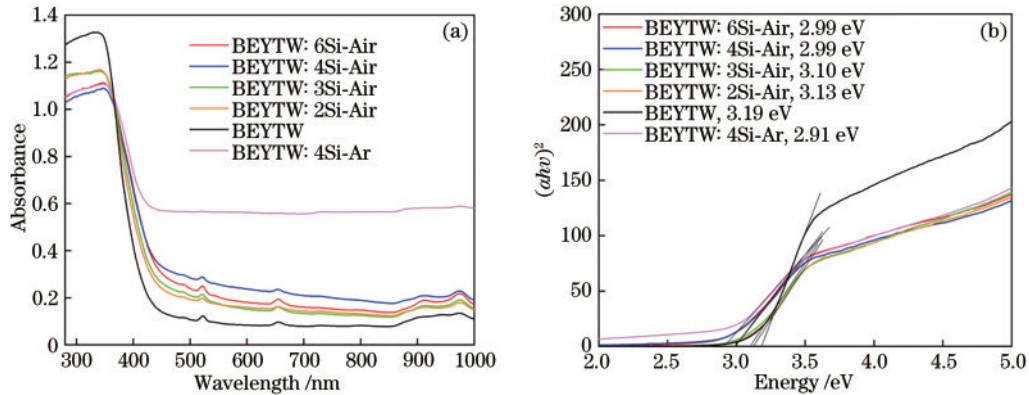


图 4 光谱测试结果。(a)样品的吸光度与波长之间的关系;(b) $(ah\nu)^2$ 与光子能量的关系图

Fig. 4 Spectral test results. (a) Relationship between absorbance of the sample and wavelength; (b) relationship between $(ah\nu)^2$ and photon energy

3.5 上转换荧光性能

为了探索 Si 掺杂对钛酸铋基荧光材料上转换发光性能的影响,对不同样品进行了荧光光谱和荧光寿命测试。在 980 nm 红外光激发下,样品的上转换荧光光谱如图 5(a) 所示,所有样品均显示出以 675 nm 为中心的红光发射带,以及以 525 nm 和 545 nm 为中心的绿光发射带,它们分别对应 $Er^{3+} 4f$ 电子层内 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 、 ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 和 ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 的跃迁^[29]。在空气气氛下制备的样品的绿光发射带强度要强于红光发射带强度,且随着 Si 掺杂量的增加,荧光强度不断增强。与未掺杂 Si 的 BEYTW 样品相比, BEYTW:6Si-Air 的荧光强度约提高近 2 倍。荧光增强的原因一方面是 Si 掺杂

提高了材料整体的光吸收能力,被激发到发射能级的 Er^{3+} 数增加,另一方面, Si 掺杂导致晶格缺陷和氧空位等降低, Er^{3+} 发生非辐射跃迁的几率减小,从而增加了荧光发射强度。而与空气中烧结的 BEYTW:4Si-Air 样品相比,在纯氩气氛中制备的 BEYTW:4Si-Ar 样品的荧光强度显著降低,红光发射带强度和绿光发射带强度的比值却明显增加。图 5(a) 插图采用普通相机拍摄的各样品的上转换荧光照片,所有空气气氛下制备的样品的荧光光斑均显示绿色光芒,而在氩气氛下制备的样品显示粉红色的光斑,其颜色为可见光谱各个频率发射带的混合光颜色。由于在纯氩气氛中与空气气氛中制备的 BEYTW:4Si 样品的微观形貌几

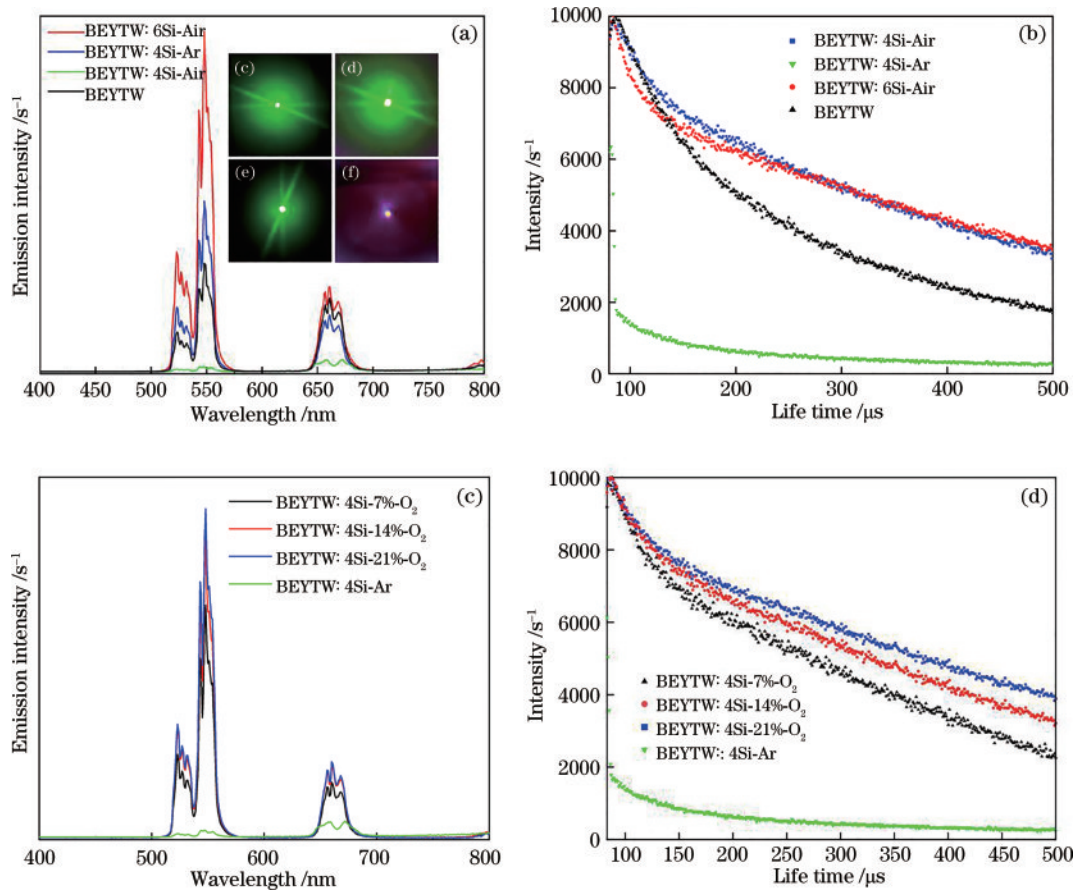


图 5 980 nm 红外光激发下,在空气或纯氩气气氛下制备样品的(a)上转换荧光光谱和(b)荧光寿命;在不同氧偏压的氩气气氛下制备样品的(c)上转换荧光光谱和(d)荧光寿命

Fig. 5 (a) Upconversion fluorescence spectra and (b) fluorescence lifetime of samples prepared in air or high-purity argon atmosphere excited by 980 nm infrared light; (c) upconversion fluorescence spectra and (d) fluorescence lifetime of samples prepared in argon atmosphere with different oxygen biases

乎完全相同,因此可以排除其荧光强度的显著差别以及来自微观形貌或晶粒大小的差别。在纯氩气氛中制备的样品,氧空位密度显著增加,导致材料发生非辐射跃迁的几率大大增加,处于激发态的发光离子以热量损失方式丧失能量而返回基态,从而导致材料整体的发光强度变弱。红光与绿光发射强度比值增加也充分说明了 Er³⁺从绿光发射能级 ²H_{11/2} 和 ⁴S_{3/2} 向红光发射能级 ⁴F_{9/2} 发生非辐射弛豫概率的增加。

图 5(b) 为在空气和纯氩气氛下制备的样品在 545 nm 绿光发射的荧光寿命曲线,根据相关文献公式^[30]计算出在空气气氛下制备的样品的荧光寿命 ($I_0 \sim I_0/e$) 分别为 79.8 μs (BEYTW)、125 μs (BEYTW: 4Si-Air)、144 μs (BEYTW: 6Si-Air), 可见随着 Si 掺杂量的增加, BEYTW: *x*Si 样品的荧光寿命也随之增加。而在纯氩气氛下制备的 BEYTW: 4Si-Ar 样品,其荧光寿命仅有 16.8 μs。Si 掺杂对荧光强度提高的作用主要来自于样品中减少的氧空位。在纯氩气氛下,由于氧空位显著增加,处于激发态的发光离子发生电子非辐射行为概率大大增加,从而明显降低了材料的荧光寿命,该结果与图 5(a) 对应的上转换荧光强度的变

化趋势一致。

为了进一步确认样品烧结气氛中氧含量对样品上转换发光强度以及荧光寿命的影响,实验考查了在不同氧偏压(0%、7%、14%、21%)的氩气气氛下制备的 BEYTW: 4Si 样品荧光强度与荧光寿命,这些样品名称分别记为 BEYTW: 4Si-Ar、BEYTW: 4Si-7-O₂、BEYTW: 4Si-14-O₂、BEYTW: 4Si-21-O₂, 测试结果如图 5(c) 和 (d) 所示。由图 5(c) 可知,随着制备样品时氧偏压的增加, BEYTW: 4Si 样品的荧光强度也不断增加,与氧偏压为 0 (即纯氩气氛) 的样品相比,氧偏压分别为 7%、14%、21% 条件下制备的样品的荧光强度显著增加,而当氧偏压超过 7% 以后,氧偏压对荧光强度的增强作用不明显,显然 7% 的氧偏压已经能够基本满足 BEYTW: 4Si 荧光体合成过程中对氧的需求。与空气气氛下制备的 BEYTW: 4Si-Ar 相比, BEYTW: 4Si-21-O₂ 样品的荧光发射强度略有提高,这说明除了氧偏压以外,烧结气氛中其他混合气体的种类对样品的荧光强度也有影响,但影响程度较小。在不同氧偏压气氛下制备的样品在 545 nm 绿光发射的荧光寿命曲线如图 5(d) 所示,随着氧偏压的增加, BEYTW: 4Si

样品的荧光寿命逐渐增加, BEYTW: 4Si-7-O₂、BEYTW: 4Si-14-O₂、BEYTW: 4Si-21-O₂ 的荧光寿命分别为 114 μs、131 μs、149 μs, 相对于氧偏压为 0 条件下制备的样品, 荧光寿命显著提高。而与相同氧偏压的空气气氛下制备的样品相比, BEYTW: 4Si-21-O₂ 的荧光寿命与其基本相同。这一实验进一步地说明了采用固相烧结法制备 BEYTW: *x*Si 氧化物荧光体的烧结气氛特别是氧偏压对材料上转换荧光性能影响很大, 增加氧势气氛、减少晶格氧空位浓度有利于提高材料的荧光寿命和光致发光强度。

4 结 论

采用固相烧结法制得了纳米 Si 掺杂的 BEYTW: *x*Si 上转换荧光体, Si 在 BEYTW 中具有很高的固溶度, 掺杂 6% 摩尔分数的样品未改变材料原有的物相结构, 仍为单一的铋层状类钙钛矿结构的 Bi₄Ti₃O₁₂ 相, 但 Si 掺杂明显提高了荧光体的致密性, 减少了 BEYTW: *x*Si 晶格内部的氧空位缺陷。

Si 在固相烧结过程中发生了氧化, 主要以 Si⁴⁺ 形式存在, 在空气气氛下烧结制备的样品氧化更加明显。硅掺杂明显降低了材料的禁带宽度, 增加了材料的光吸收性能, 尤其是在氩气氛下烧结的样品, 因其中含有较多的空位缺陷以及残余的单质 Si, 易在禁带中形成中间亚能级, 使得材料整体的光吸收强度高于空气气氛下烧结的样品。

Si 掺杂提高了 BEYTW: *x*Si 荧光体的上转换发射强度和荧光寿命。在 980 nm 红外光的激发下, BEYTW: 6Si-Air 样品的上转换发射强度相比 BEYTW 样品提高了将近 2 倍, 同时其样品的荧光寿命达到 144 μs, 比 BEYTW 提高了 1.8 倍。而在氩气氛下烧结的样品相对于空气气氛中烧结的样品的上转换荧光寿命和荧光强度均有明显的降低。Si 掺杂对 BEYTW: *x*Si 荧光体荧光的增强作用与增强的氧偏压对荧光体荧光的增强作用的根源均来自晶格中减少的氧空位浓度。

参 考 文 献

- [1] Badge S K, Deshpande A V. Study of dielectric and ferroelectric properties of bismuth titanate (Bi₄Ti₃O₁₂) ceramic prepared by sol-gel synthesis and solid state reaction method with varying sintering temperature[J]. Solid State Ionics, 2019, 334: 21-28.
- [2] Xie X C, Wang T Z, Zhou Z Y, et al. Enhanced piezoelectric properties and temperature stability of Bi₄Ti₃O₁₂-based Aurivillius ceramics via W/Nb substitution [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39 (4): 957-962.
- [3] Liu Y, Wang S F, Chen Z J, et al. Applications of ferroelectrics in photovoltaic devices[J]. Science China Materials, 2016, 59(10): 851-866.
- [4] Li N X, Kong Y, Shen Q H, et al. Enhanced

photocatalytic performance of direct Z-scheme Bi₄Ti₃O₁₂/SrTiO₃ photocatalysts for CO₂ reduction to solar fuel[J]. Journal of Photonics for Energy, 2021, 11(2): 026501.

- [5] Chen H B, Shen B, Xu J B, et al. The grain size-dependent electrical properties of Bi₄Ti₃O₁₂ piezoelectric ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 551: 92-97.
- [6] Kao M C, Chen H Z, Young S L, et al. Effects of tantalum doping on microstructure and ferroelectric properties of Bi₄Ti₃O₁₂ thin films prepared by a sol-gel method[J]. Journal of Crystal Growth, 2012, 338(1): 139-142.
- [7] Subohi O, Kumar G S, Malik M M, et al. Dielectric properties of bismuth titanate (Bi₄Ti₃O₁₂) synthesized using solution combustion route[J]. Physica B: Condensed Matter, 2012, 407(18): 3813-3817.
- [8] Sui H T, Yang D M, Jiang H, et al. Preparation and electrical properties of Sm-doped Bi₂Ti₂O₇ thin films prepared on Pt (111) substrates[J]. Ceramics International, 2013, 39(2): 1125-1128.
- [9] Wang J J, Feng L J, Chao X L, et al. Enhanced electrical properties of lead-free Bi_{4-x}Sb_xTi₃O₁₂ ceramics with high T_c[J]. Current Applied Physics, 2013, 13(8): 1713-1717.
- [10] Cui Z M, Yang H, Zhao X X. Enhanced photocatalytic performance of g-C₃N₄/Bi₄Ti₃O₁₂ heterojunction nanocomposites [J]. Materials Science and Engineering: B, 2018, 229: 160-172.
- [11] Huang Y Q, Bai G X, Zhao Y J, et al. Yb/Ho codoped layered perovskite bismuth titanate microcrystals with upconversion luminescence: fabrication, characterization, and application in optical fiber ratiometric thermometry [J]. Inorganic Chemistry, 2020, 59(19): 14229-14235.
- [12] Zhao Y W, Fan H Q, Fu K, et al. Intrinsic electric field assisted polymeric graphitic carbon nitride coupled with Bi₄Ti₃O₁₂/Bi₂Ti₂O₇ heterostructure nanofibers toward enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(38): 16913-16926.
- [13] Gao F, Liu H F, Ren F, et al. Tunable structure and intensive upconversion photoluminescence for Ho³⁺-Yb³⁺ codoped bismuth titanate composite synthesized by sol-gel-combustion (SGC) method[J]. Ceramics International, 2020, 46(3): 3015-3022.
- [14] Gao F, Zhang Q Y, Ding G J, et al. Strong upconversion photoluminescence and large ferroelectric polarization in Er³⁺-Yb³⁺-W⁶⁺ triply substituted bismuth titanate thin films prepared by chemical solution deposition[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(11): 3867-3870.
- [15] Gao F, Ding G J, Zhou H, et al. Bright up-conversion photoluminescence of Bi_{4-x}Er_xTi₃O₁₂ ferroelectric thin films[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 109(4): 043106.
- [16] Bokolia R, Mondal M, Rai V K, et al. Enhanced infrared-to-visible up-conversion emission and temperature sensitivity in (Er³⁺, Yb³⁺, and W⁶⁺) tri-doped Bi₄Ti₃O₁₂

- ferroelectric oxide[J]. *Journal of Applied Physics*, 2017, 121(8): 084101.
- [17] You Q, Chen D G, Xiao X, et al. 10 Gb/s free space optical interconnect with broadcasting capability enabled by a silicon integrated optical phased array[J]. *Chinese Optics Letters*, 2021, 19(12): 120602.
- [18] Liu Y Q, Li Y J, Wu Y L, et al. High-efficiency silicon heterojunction solar cells: materials, devices and applications[J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2020, 142: 100579.
- [19] 李园园, 曾寒露, 蒲红争, 等. 基于 Si 掺杂增强光吸收提升 Li_2SnO_3 光催化降解四环素的研究[J]. *材料研究学报*, 2022, 36(3): 206-212.
Li Y Y, Zeng H L, Pu H Z, et al. Photocatalytic degradation of tetracycline by Si doped Li_2SnO_3 [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2022, 36(3): 206-212.
- [20] Inokuma T, Wakayama Y, Muramoto T, et al. Optical properties of Si clusters and Si nanocrystallites in high-temperature annealed SiO_x films[J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 83(4): 2228-2234.
- [21] Cullis A G, Canham L T. Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon [J]. *Nature*, 1991, 353(6342): 335-338.
- [22] Bsiey A, Vial J C, Gaspard F, et al. Photoluminescence of high porosity and of electrochemically oxidized porous silicon layers[J]. *Surface Science*, 1991, 254(1/2/3): 195-200.
- [23] Gardelis S, Rimmer J S, Dawson P, et al. Evidence for quantum confinement in the photoluminescence of porous Si and SiGe[J]. *Applied Physics Letters*, 1991, 59(17): 2118-2120.
- [24] Gole J L, Dudel F P, Grantier D, et al. Origin of porous silicon photoluminescence: evidence for a surface bound oxyhydride-like emitter[J]. *Physical Review B*, 1997, 56(4): 2137-2153.
- [25] Prokes S M. Light emission in thermally oxidized porous silicon: evidence for oxide-related luminescence[J]. *Applied Physics Letters*, 1993, 62(25): 3244-3246.
- [26] Chen R, Chen D H. Enhanced luminescence properties of CaTiO_3 : Pr^{3+} phosphor with addition of SiO_2 by solid-state reaction[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 127: 256-260.
- [27] Ren F, Zhou J L, Wang D P, et al. The effects of Li^+ doping on structure and upconversion luminescent properties for $\text{Bi}_{3.46}\text{Ho}_{0.04}\text{Yb}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$: $x\text{Li}$ phosphors[J]. *Crystals*, 2021, 11(10): 1220.
- [28] Guo M, He H B, Yi K, et al. Optical characteristics of ultrathin amorphous Ge films[J]. *Chinese Optics Letters*, 2020, 18(10): 103101.
- [29] Wang Y Z, Luo H Y, Wang B, et al. Q-switched $\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ codoped ZrF_4 fiber laser: continuously tunable pulse generation from 3.06 to 3.62 μm [J]. *Chinese Optics Letters*, 2023, 21(4): 041402.
- [30] Zhong X, Wang X W, Sun L, et al. Enhancement of rapid lifetime determination for time-resolved fluorescence imaging in forensic examination[J]. *Chinese Optics Letters*, 2021, 19(4): 041101.