

# Li<sup>+</sup> 掺杂对 SrLu<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 荧光粉上转换 发光性能的影响

刘松彬<sup>1</sup>, 陈梦瑶<sup>1</sup>, 刘水富<sup>1</sup>, 牛 虎<sup>1</sup>, 叶信宇<sup>1,2</sup>, 侯得健<sup>1</sup>, 游维雄<sup>3</sup>

<sup>1</sup>江西理工大学冶金与化学工程学院, 江西 赣州 341000;

<sup>2</sup>国家离子型稀土资源高效开发利用工程技术研究中心, 江西 赣州 341000;

<sup>3</sup>江西理工大学材料科学与工程学院, 江西 赣州 341000

**摘要** 采用高温固相反应法制备了一系列 Li<sup>+</sup> 掺杂的 SrLu<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 荧光粉。Li<sup>+</sup> 掺杂并没有改变样品原有的斜方晶系结构, Li<sup>+</sup> 离子能够以替代掺杂和间隙掺杂的方式进入主晶格。适当的 Li<sup>+</sup> 掺杂可以改善样品的团聚现象, 颗粒粒径约为 3 μm。Li<sup>+</sup> 的引入还可减少高声子能量杂质基团(OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), 从而减少荧光猝灭中心, 增强发光。在 980 nm 激光照射下, 样品发出强烈的绿光和很弱的红光, 分别归因于 Ho<sup>3+</sup> 的 <sup>5</sup>F<sub>4</sub>, <sup>5</sup>S<sub>2</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub> 和 <sup>5</sup>F<sub>5</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub> 跃迁。与 SrLu<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 样品相比, Li<sup>+</sup> 的掺杂使得上转换发光强度明显增强, 其原因是 Li<sup>+</sup> 可以修饰 Ho<sup>3+</sup> 周围局域晶体场的对称性。与其他碱金属离子掺杂相比, Li<sup>+</sup> 半径最小、电负性最强, 导致发光强度增强最多。抽运依赖分析结果表明, 绿光与红光发射均为双光子过程。

**关键词** 材料; 上转换发光; 共掺杂; 晶体场对称性; SrLu<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

中图分类号 O482.31 文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201737.0616002

## Effect of Li<sup>+</sup> Doping on Upconversion Luminescence Property of SrLu<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> Phosphors

Liu Songbin<sup>1</sup>, Chen Mengyao<sup>1</sup>, Liu Shuifu<sup>1</sup>, Niu Hu<sup>1</sup>,  
Ye Xinyu<sup>1,2</sup>, Hou Dejian<sup>1</sup>, You Weixiong<sup>3</sup>

<sup>1</sup> School of Metallurgy and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology,  
Ganzhou, Jiangxi 341000, China;

<sup>2</sup> National Engineering Research Center for Ionic Rare Earth, Ganzhou, Jiangxi 341000, China;

<sup>3</sup> School of Material Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology,  
Ganzhou, Jiangxi 341000, China

**Abstract** A series of Li<sup>+</sup> doped SrLu<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> phosphors are prepared with high-temperature solid-state reaction method. The Li<sup>+</sup> doped samples maintain the primary orthorhombic structure. The Li<sup>+</sup> ions can be introduced into the host lattice through the approach of substitutional doping and interstitial doping. By adding appropriate Li<sup>+</sup> ions to the samples, the agglomeration of samples can be minimized and the average diameter of particles is about 3 μm. The impurities (OH<sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) with high phonon energy can be reduced, which reduces the quenching centers and increases upconversion emission intensity. The intense green emission and weak red emission are observed under the excitation of the 980 nm laser, which are attributed to the <sup>5</sup>F<sub>4</sub>, <sup>5</sup>S<sub>2</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub> and <sup>5</sup>F<sub>5</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub> transitions, respectively. With the introduction of Li<sup>+</sup> ions to the SrLu<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> sample, the upconversion emission is found to be significantly enhanced, which is attributed to the modification of local crystal

收稿日期: 2016-12-05; 收到修改稿日期: 2017-01-09

基金项目: 国家自然科学基金(51304086, 11464017)、江西省自然科学基金(20132BAB206020)、江西省高等学校科技落地计划项目(KJLD14045)、江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ14408)、江西理工大学清江青年英才支持计划

作者简介: 刘松彬(1992—), 男, 硕士研究生, 主要从事稀土发光材料方面的研究。E-mail: liurc724@163.com

导师简介: 叶信宇(1980—), 男, 博士, 教授, 主要从事稀土发光材料与相图热力学方面的研究。

E-mail: xinyue@yahoo.com(通信联系人)

field symmetry around  $\text{Ho}^{3+}$  ions by  $\text{Li}^+$  doping. Compared with other alkali-metal-ion dopings, the  $\text{Li}^+$  doped sample has the strongest luminescence intensity due to the smallest ionic radius and the strongest electronegativity of  $\text{Li}^+$  ions. The analysis result of pump-power dependence show that the green and red emissions are both involved in a two-phonon process.

**Key words** materials; upconversion luminescence; co-doped; crystal field symmetry;  $\text{SrLu}_2\text{O}_4$

**OCIS codes** 160.2540; 160.4760; 300.6280

## 1 引 言

红外变可见上转换发光具有可以将长波长、低能量的光转变成短波长、高能量光的能力而广受关注,尤其是稀土离子掺杂的上转换发光材料更是一个新的研究热点<sup>[1-2]</sup>。稀土上转换发光材料在生物成像、荧光标记、固态激光器、三维立体显示及防伪检测等领域具有广泛的应用前景<sup>[3-5]</sup>。稀土离子因其亚稳态中间能级具有较长的能级寿命而常被作为上转换发光中心,可产生双光子或多光子效应<sup>[6]</sup>。在应用于上转换发光的三价稀土离子中, $\text{Ho}^{3+}$ 具有丰富的中间能级、较长的激发态能级寿命和优异的绿光发射特性,是最为重要的上转换激活离子之一<sup>[7]</sup>。在敏化剂方面, $\text{Yb}^{3+}$ 与常用的红外激光器的激发波长 980 nm 匹配良好,具有较大的吸收截面, $\text{Yb}^{3+}$ 的 $^2\text{F}_{5/2}$ 的激发态略高于 $\text{Ho}^{3+}$ 的 $^5\text{I}_6$ 中间激发态能级,故与 $\text{Ho}^{3+}$ 可能发生有效的能量传递,从而作为敏化剂来提高上转换效率<sup>[8-9]</sup>。但是,目前单一掺杂 $\text{Yb}^{3+}$ 的敏化作用还十分有限,如何进一步增强上转换发光材料的发光效率仍是相关研究的一个热点。

在增强上转换发光效率上,可以应用的方法有:改变基质材料的晶体相<sup>[10-11]</sup>,引入杂质离子裁剪稀土离子周围的局域晶体场<sup>[12-13]</sup>,掺杂贵金属(Nb)降低基质的声子能量<sup>[14]</sup>,以及采用核壳结构<sup>[15]</sup>等。在众多常见的掺杂阳离子中,由于 $\text{Li}^+$ (0.076 nm)、 $\text{Zn}^{2+}$ (0.074 nm)、 $\text{Mg}^{2+}$ (0.072 nm)等离子半径较小,这些小半径的阳离子可以通过替代掺杂或间隙掺杂的方式共掺修饰稀土离子周围的局域晶体场,是一种增强上转换发光非常有效的方法<sup>[16-19]</sup>。对于上转换发光材料,基质的晶体对称性越低,其稀土离子 4f 能级间的禁戒跃迁就解除得越彻底,其辐射跃迁的可能性就会增加,从而导致上转换发光增强<sup>[20]</sup>。另外,基质的声子能量越低,非辐射跃迁的概率就越低,发光会增强。 $\text{Li}^+$ 因为具有较小的离子半径,很容易被引入到基质中进行替代或者进入晶格间隙位置,造成晶格畸变,导致局域晶体场对称性的降低,从而改变辐射跃迁概率,增强上转换发光<sup>[21-22]</sup>。Tang 等<sup>[23]</sup>在 $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ 基质中通过三掺 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Ho}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ 增强绿光和红光发射,增强的原因在于 $\text{Li}^+$ 的引入导致 $\text{Ho}^{3+}$ 周围局域晶体场的扭曲。Mishra 等<sup>[24]</sup>研究了在 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 纳米荧光粉中 $\text{Li}^+$ 的裁剪效应, $\text{Li}^+$ 的引入能够减小晶胞参数,增大粒径,从而改变晶体场环境,减少发光猝灭中心(如 $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_x$ 等)的增强发光。

$\text{SrLu}_2\text{O}_4$ 是一种复合氧化物基质,属于 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ 斜方晶系结构,与氟化物相比,具有较好的化学耐受性与热稳定性<sup>[25]</sup>。到目前为止,仅有少量关于 $\text{SrLu}_2\text{O}_4$ 的下转换发光研究<sup>[26-28]</sup>,其上转换发光鲜有报道。经过前期的探索,已经优化了 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的最佳摩尔分数比为 0.01/0.5,最佳煅烧温度是 1400 °C, $\text{SrLu}_2\text{O}_4:0.01\text{Ho}^{3+}, 0.5\text{Yb}^{3+}$ 在 980 nm 的激光下激发出较纯的绿光<sup>[29]</sup>。本文采用简易的高温固相烧结法,在 $\text{SrLu}_2\text{O}_4:0.01\text{Ho}^{3+}, 0.5\text{Yb}^{3+}$ 样品中共掺入不同摩尔分数( $x$ )的 $\text{Li}^+$ ,制备化学组成为 $\text{SrLu}_2\text{O}_4:0.01\text{Ho}^{3+}, 0.5\text{Yb}^{3+}, x\text{Li}^+$ ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12$ )的系列样品;通过研究 $\text{Li}^+$ 掺杂对样品的结构、形貌、煅烧温度与上转换发光性能的影响,确定了 $\text{Li}^+$ 增强上转换发光的具体作用机理;同时也与其他碱金属离子( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ )共掺杂对上转换发光过程的影响进行了对比。基于抽运依赖和能级图,详细讨论了上转换发光的能量转移机理。

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

采用高温固相法制备了一系列 $\text{SrLu}_2\text{O}_4:0.01\text{Ho}^{3+}, 0.5\text{Yb}^{3+}, x\text{Li}^+$ ( $x=0\sim 0.12$ )和 $\text{SrLu}_2\text{O}_4:0.01\text{Ho}^{3+}, 0.5\text{Yb}^{3+}, 0.04\text{M}^+$ ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ )样品。按一定的质量分数分别称取 $\text{SrCO}_3$ (分析纯)、 $\text{Lu}_2\text{O}_3$ (99.99%)、 $\text{Ho}_2\text{O}_3$ (99.99%)、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ (99.99%)和 $\text{M}_2\text{CO}_3$ ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ )(分析纯),然后将其

在玛瑙研钵中与少量无水乙醇进行混合研磨 30 min, 研磨均匀后压片放入氧化铝坩埚中以特定的温度 (1100~1400 °C) 在马弗炉中烧结 6 h, 烧结结束后随炉冷却到室温, 所得粉末用去离子水和无水乙醇分别洗涤 3 次, 最后放入真空干燥箱中以 120 °C 干燥 3 h 获得最终样品。

## 2.2 样品表征

物相表征采用荷兰 PANalytical 公司的 Empyrean 型 X 射线粉末衍射仪测定, 所用阴极金属为 Cu 靶, X 射线波长约为 0.154 nm, 阳极电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描范围为 10°~80°, 扫描步长为 0.01313°。样品形貌观察采用捷克 TESCAN 公司的 MIRA3 LMH 型场发射扫描电镜, 电镜配备有能谱仪。傅里叶红外光谱采用德国布鲁克公司的 ALPHA 红外光谱仪测定, 其分辨率为 2 cm<sup>-1</sup>, 测试范围为 400~4000 cm<sup>-1</sup>, 采用 KBr 压片的制样方式。上转换发射光谱采用法国 HORIBA JobinYvon 公司的 FluoroLog-3 型光谱仪, 外接功率可调的 980 nm 红外激光器作为激发抽运光源, 狭缝为 1.0 nm, 发射波长范围为 500~700 nm。以上所有表征测试都在室温下进行。

## 3 结果与讨论

图 1(a) 为 SrLu<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:0.01Ho<sup>3+</sup>, 0.5Yb<sup>3+</sup>, *x*Li<sup>+</sup> (*x*=0~0.12) 系列样品在 1400 °C 下烧结的 X 射线衍射 (XRD) 谱图。从图中可以看出, 少量 Ho<sup>3+</sup>、Yb<sup>3+</sup> 和 Li<sup>+</sup> 的引入并没有改变 SrLu<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品的斜方晶系结构, 样品均具有相同的衍射峰且结晶性良好, 与 SrLu<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 标准卡片 (JCPDS No. 00-032-1242) 相匹配, 晶胞参数  $a=0.99792$  nm,  $b=0.11753$  nm,  $c=0.33427$  nm,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , 晶胞体积  $V=392.05\times 10^{-3}$  nm<sup>3</sup>[29]。由于 Ho<sup>3+</sup> (0.0901 nm)、Yb<sup>3+</sup> (0.0868 nm) 的价态及离子半径与 Lu<sup>3+</sup> (0.0861 nm) 的相近, Ho<sup>3+</sup>、Yb<sup>3+</sup> 将以替代主基质中的 Lu 格位的方式进入 SrLu<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 主晶格<sup>[30]</sup>。而 Li<sup>+</sup> (0.076 nm) 在价态上虽与 Sr<sup>2+</sup> (0.118 nm) 稍为接近, 但离子半径却相差较大, 故 Li<sup>+</sup> 更易替代与其离子半径相接近的 Lu<sup>3+</sup> (0.0861 nm) 而进入晶格。同时, Li<sup>+</sup> 的离子半径很小, 它也可以占据晶格中 Ho<sup>3+</sup>、Yb<sup>3+</sup>、Lu<sup>3+</sup> 周围的间隙位置<sup>[31]</sup>。少量 Li<sup>+</sup> 的掺杂将以替代 Lu<sup>3+</sup> 格位的方式进入主晶格, 由于存在电荷不等价替换, 因此会产生缺陷结构 Li<sub>Lu</sub>" (" " 代表两个负电荷); 在缺陷结构产生的同时, 为了保证电荷平衡, 必然会产生氧空位 V<sub>O</sub>· (" · " 代表两个正电荷), 此时对应的缺陷方程式为:  $\text{Li}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Lu}_2\text{O}_3} 2\text{Li}_{\text{Lu}}" + 2\text{V}_{\text{O}}\cdot$ ; 继续增加 Li<sup>+</sup> 的摩尔分数, 替代达到了饱和, 过量的 Li<sup>+</sup> 将会进入晶格间隙位置产生缺陷结构 Li<sub>i</sub>·, 此时对应的缺陷方程式为:  $3\text{Li}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Lu}_2\text{O}_3} 2\text{Li}_{\text{Lu}}" + 4\text{Li}_i\cdot$ <sup>[32]</sup>。图 1(b) 为 SrLu<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:0.01Ho<sup>3+</sup>, 0.5Yb<sup>3+</sup>, *x*Li<sup>+</sup> 样品在 (320) 最强衍射峰的局部放大图, 从图中可知, 当 Li<sup>+</sup> 的摩尔分数由 *x*=0 增大至 *x*=0.04 时, 由于小离子半径的 Li<sup>+</sup> 替代大离子半径的 Lu<sup>3+</sup>, 根据布拉格方程  $2d \sin \theta = n\lambda$  (其中 *d* 为晶面间距,  $\theta$  为入射 X 射线与相应晶面的夹角,  $\lambda$  为 X 射线的波长, *n* 为衍射级数), 最强衍射峰的位置则向高角度偏移; 而继续增加 Li<sup>+</sup> 的摩尔分数, 其最强衍射峰的位置则重新偏移回低角度区, 这可能是由于 Li<sup>+</sup> 替代 Lu<sup>3+</sup> 已经达到了饱和, 过剩的 Li<sup>+</sup> 进入到了晶格间隙之中<sup>[33-34]</sup>。应用非线性最小二乘法计算了 SrLu<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:0.01Ho<sup>3+</sup>, 0.5Yb<sup>3+</sup>, *x*Li<sup>+</sup> 系列样品的晶胞体积, 如图 2 所示。从图中可以看出, 与 SrLu<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品相比, 引入离子半径更大的 Ho<sup>3+</sup>、Yb<sup>3+</sup>, 样品的晶胞体积由  $392.05\times 10^{-3}$  nm<sup>3</sup> 增加至  $392.56\times 10^{-3}$  nm<sup>3</sup>。而随着 Li<sup>+</sup> 的掺杂, 样品的晶胞体积逐渐减小, 其中 Li<sup>+</sup> 摩尔分数 *x*=0.04 的样品晶胞体积减小至  $392.2\times 10^{-3}$  nm<sup>3</sup>; 继续增大 Li<sup>+</sup> 的摩尔分数, 晶胞体积反而逐渐增大, *x*=0.12 的样品晶胞体积增大至  $392.74\times 10^{-3}$  nm<sup>3</sup>。

由于 Li<sup>+</sup> 和 Lu<sup>3+</sup> 的离子半径分别为 0.076 nm 和 0.0861 nm, 掺入更小离子半径的 Li<sup>+</sup> 替代 Lu<sup>3+</sup> 必然会导致晶格收缩, 而当 Li<sup>+</sup> 占据晶格间隙位置时就会引起主晶格的扩张<sup>[33]</sup>。因此从 (320) 衍射峰的偏移和晶胞体积的变化可以推断出, 当 Li<sup>+</sup> 的摩尔分数范围为 0.02~0.04 时, Li<sup>+</sup> 将替代基质中的 Lu<sup>3+</sup> 而进入晶格。而当摩尔分数超过 0.04 时, 替代就达到了饱和, 过剩的 Li<sup>+</sup> 将进入晶格中的间隙位置。通常来说, 稀土离子的 *f*-*f* 跃迁属于宇称禁戒跃迁, 受周围的晶体场对称性影响较大<sup>[3]</sup>。根据 Judd-Ofelt 理论, 稀土离子周围的局域晶体场对称性越低, 其谱线强度就越大, 4*f* 禁戒跃迁就解除得越彻底, 辐射跃迁的可能性将大大增加<sup>[35]</sup>。因此, 不管 Li<sup>+</sup> 是替代 Lu<sup>3+</sup> 的位置还是进入晶格间隙位置, 都会修饰主晶格中 Ho<sup>3+</sup> 周围的晶体场环境, 降低晶格对称性, 从而增强上转换发光<sup>[34,36]</sup>。

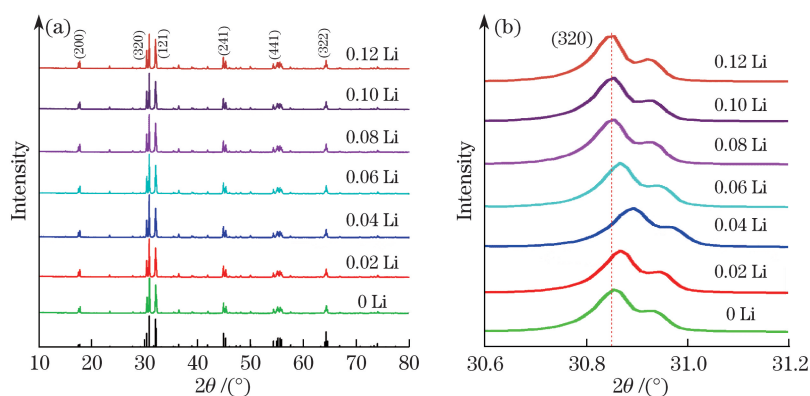


图 1 (a)  $\text{SrLu}_2\text{O}_4:0.01\text{Ho}^{3+}, 0.5\text{Yb}^{3+}, x\text{Li}^+$  ( $x=0\sim 0.12$ )样品的 XRD 图;(b) 放大的(320)衍射峰的 XRD 图

Fig. 1 (a) XRD patterns of  $\text{SrLu}_2\text{O}_4:0.01\text{Ho}^{3+}, 0.5\text{Yb}^{3+}, x\text{Li}^+$  ( $x=0\sim 0.12$ ) samples;  
(b) magnified XRD patterns of (320) peak

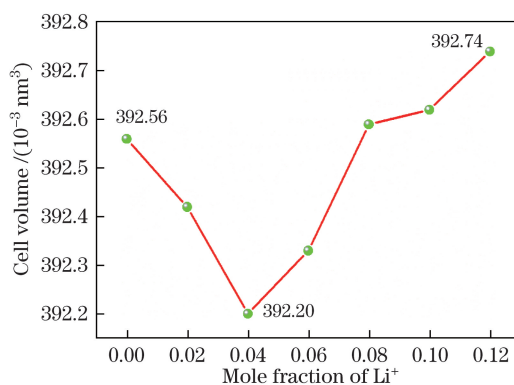


图 2  $\text{SrLu}_2\text{O}_4:0.01\text{Ho}^{3+}, 0.5\text{Yb}^{3+}, x\text{Li}^+$  ( $x=0\sim 0.12$ )样品的晶胞体积

Fig. 2 Cell volume of  $\text{SrLu}_2\text{O}_4:0.01\text{Ho}^{3+}, 0.5\text{Yb}^{3+}, x\text{Li}^+$  ( $x=0\sim 0.12$ ) samples

图 3 为  $\text{SrLu}_2\text{O}_4:0.01\text{Ho}^{3+}, 0.5\text{Yb}^{3+}, x\text{Li}^+$  ( $x=0, 0.04, 0.12$ )系列样品在  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结的扫描电镜(SEM)和能谱分析(EDS)图。从图可知,未掺杂  $\text{Li}^+$ 的样品存在明显的颗粒团聚,如图 3(a)所示;而当  $\text{Li}^+$ 的摩尔分数  $x=0.04$ 时,样品的团聚现象得到了明显的改善,平均粒径为  $3\text{ }\mu\text{m}$ 左右,样品整体的分散性较好,如图 3(b)所示;继续增加  $\text{Li}^+$ 的摩尔分数, $x=0.12$ 时的样品又出现了轻微的团聚现象,如图 3(c)所示。这其中可能有以下两个主要原因:一是原料  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 的助熔作用。 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 熔点较低(约  $723\text{ }^\circ\text{C}$ ),在煅烧过程中会形成一个微熔区,从而有利于反应原料之间的充分接触,促进烧结反应的进行,促使晶形发育完整<sup>[37]</sup>。二是  $\text{Li}^+$ 以替代掺杂和间隙掺杂的方式进入基质主晶格,影响样品结晶性,从而影响形貌直至影响发光<sup>[38]</sup>。当  $x=0.04$ 时, $\text{Li}^+$ 的摩尔分数不大,此时助熔作用占主导地位,样品的团聚现象得到了明显的改善。当  $x=0.12$ 时,以替代掺杂和间隙掺杂的方式引起晶格畸变占到主导地位,从而造成样品的结晶性降低。上述推论也可以从 XRD 图(图 1)和光谱的变化中得到证明,样品的 XRD 衍射峰强度先逐渐增大后减小,发光强度亦是如此,表明样品结晶性呈现先增加后降低的趋势。 $\text{SrLu}_2\text{O}_4:0.01\text{Ho}^{3+}, 0.5\text{Yb}^{3+}, 0.04\text{Li}^+$ 样品的 EDS 图[图 3(d)]显示,除了  $\text{Li}^+$ 元素原子质量很小,能谱仪未能检测,以及电镜测试制样中使用碳导电胶和 Pt 片而引入的 C 和 Pt 元素以外,Sr, Lu, Ho, Yb, O 的元素含量均接近理论化学配比,进一步表明  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ 成功进入了  $\text{SrLu}_2\text{O}_4$ 主晶格中。

图 4 为在  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结的  $\text{SrLu}_2\text{O}_4:0.01\text{Ho}^{3+}, 0.5\text{Yb}^{3+}, x\text{Li}^+$  ( $x=0, 0.04, 0.12$ )系列样品在同一测试条件下的傅里叶红外(FT-IR)光谱图。红外光谱测试采用的是 KBr 压片的制样方式,样品提前在  $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 4 h,尽量减少环境中的水汽和  $\text{CO}_2$ 对样品的干扰。每一次制样测试过程中,严格控制样品和 KBr 的质量比(1:100)与测试条件的一致。图中位于  $3415\text{ cm}^{-1}$ 与  $1622\text{ cm}^{-1}$ 左右的强峰分别来源于样品中羟基 O—H 键的伸缩与弯曲振动<sup>[24]</sup>。与未掺  $\text{Li}^+$ 的样品相比,掺杂  $\text{Li}^+$ 的样品在  $3415\text{ cm}^{-1}$ 与  $1622\text{ cm}^{-1}$ 位置的吸收强度均有所降低,其中摩尔分数  $x=0.04$ 的样品 O—H 键的振动吸收强度减弱最多。 $2362\text{ cm}^{-1}$ 位置

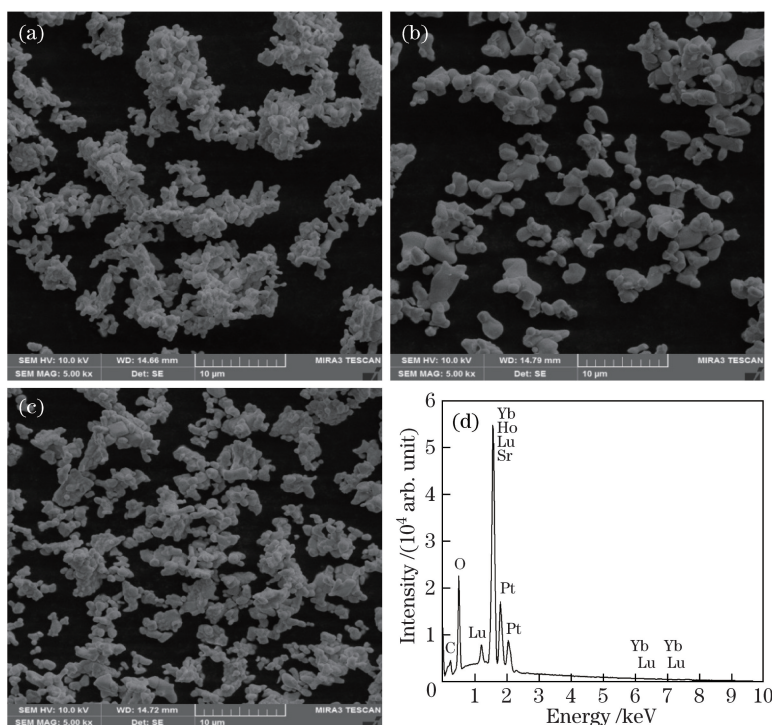


图 3  $\text{SrLu}_2\text{O}_4:0.01\text{Ho}^{3+}, 0.5\text{Yb}^{3+}, x\text{Li}^+$  样品在  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  下烧结的 SEM 图: (a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.04$ ; (c)  $x=0.12$ ;  
(d)  $\text{SrLu}_2\text{O}_4:0.01\text{Ho}^{3+}, 0.5\text{Yb}^{3+}, 0.04\text{Li}^+$  样品的 EDS 图

Fig. 3 SEM images of  $\text{SrLu}_2\text{O}_4:0.01\text{Ho}^{3+}, 0.5\text{Yb}^{3+}, x\text{Li}^+$  samples sintered at  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ : (a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.04$ ;  
(c)  $x=0.12$ ; (d) EDS image of  $\text{SrLu}_2\text{O}_4:0.01\text{Ho}^{3+}, 0.5\text{Yb}^{3+}, 0.04\text{Li}^+$  sample

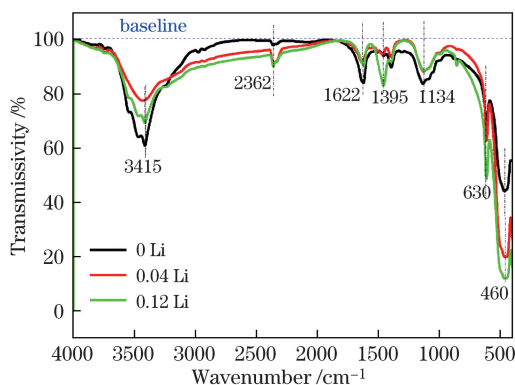


图 4 在  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  下烧结的  $\text{SrLu}_2\text{O}_4:0.01\text{Ho}^{3+}, 0.5\text{Yb}^{3+}, x\text{Li}^+$  ( $x=0, 0.04, 0.12$ ) 样品的 FT-IR 光谱

Fig. 4 FT-IR spectra of  $\text{SrLu}_2\text{O}_4:0.01\text{Ho}^{3+}, 0.5\text{Yb}^{3+}, x\text{Li}^+$  ( $x=0, 0.04, 0.12$ ) samples sintered at  $1400\text{ }^\circ\text{C}$

的微弱峰则可能是空气中  $\text{CO}_2$  的干扰造成的,而  $1395\text{ cm}^{-1}$  和  $1134\text{ cm}^{-1}$  位置的峰则分别来源于  $\text{CO}_3^{2-}$  中的 C—O 键的反对称伸缩振动和对称伸缩振动<sup>[39]</sup>。 $\text{OH}^-$  与  $\text{CO}_3^{2-}$  的声子能量分别为  $1500\text{ cm}^{-1}$  和  $3350\text{ cm}^{-1}$ ,均属于高声子能量基团<sup>[33]</sup>。一方面,这些高声子能量基团存在于晶体表面会加大发光猝灭的速率,因而降低上转换发光强度。另一方面,这些基团也可以被晶格表面所吸收形成晶格缺陷,而晶格缺陷可被认为是非辐射跃迁的中心,增加非辐射跃迁的可能性从而降低上转换发光强度<sup>[40]</sup>。共掺杂  $\text{Li}^+$  之后,这些基团的相对吸收强度均有所降低,说明  $\text{Li}^+$  的掺入可以减少这些高声子能量的杂质基团,从而减少猝灭中心增强发光。此外, $630\text{ cm}^{-1}$  左右的峰属于 Sr—O 键的伸缩振动,而位于  $460\text{ cm}^{-1}$  左右处峰的强度远强于其他位置处峰的,应属于 Lu—O 键的伸缩振动<sup>[41]</sup>。 $630\text{ cm}^{-1}$  处峰的吸收强度并不随  $\text{Li}^+$  摩尔分数的改变而改变,而  $460\text{ cm}^{-1}$  处峰的吸收与未掺杂  $\text{Li}^+$  的相比,该处的相对吸收强度增大了数倍左右,表明  $\text{Li}^+$  的掺入可以大大增加 Lu—O 键的相互作用。这也间接说明了  $\text{Li}^+$  的掺入可以改变 Lu—O 键的键长,从而改变局域晶体场环境,影响晶体对称性。

$\text{Yb}^{3+}$  敏化  $\text{Ho}^{3+}$  是一种提高近红外到可见光频率上转换发光效率的有效方法。实验样品在 980 nm 激光激发下呈现两个  $\text{Ho}^{3+}$  的发射带,绿光发射中心位于 542 nm,红光发射中心在 673 nm,分别归因于  $\text{Ho}^{3+}$  的  $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$  和  $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$  能级跃迁。图 5 为不同温度下烧结的  $\text{SrLu}_2\text{O}_4:0.01\text{Ho}^{3+}, 0.5\text{Yb}^{3+}, 0.04\text{Li}^+$  样品在 980 nm 激光激发下的上转换光谱,其中红光光谱部分放大了 7 倍。当烧结温度为 1100~1350 °C 时,上转换发光强度随着烧结温度的升高而增大,当温度超过 1350 °C 时,发光强度反而开始快速减小,原因是在 1400 °C 煅烧下样品已经有轻微的熔化。掺杂  $\text{Li}^+$  的最佳烧结温度 1350 °C 比不掺杂  $\text{Li}^+$  的最佳温度 1400 °C 低,表明原料  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  的引入在煅烧过程中充当了助熔剂的作用。

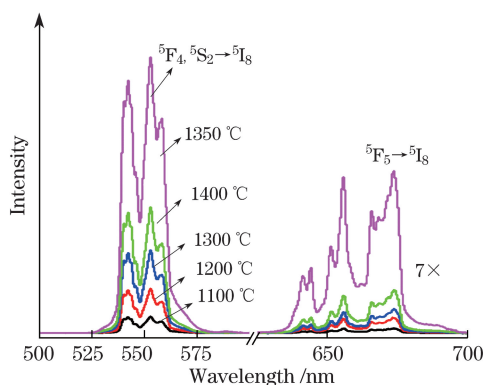


图 5  $\text{SrLu}_2\text{O}_4:0.01\text{Ho}^{3+}, 0.5\text{Yb}^{3+}, 0.04\text{Li}^+$  在不同温度下烧结的样品在 980 nm 激光激发下的上转换光谱

Fig. 5 Upconversion luminescence spectra of  $\text{SrLu}_2\text{O}_4:0.01\text{Ho}^{3+}, 0.5\text{Yb}^{3+}, 0.04\text{Li}^+$  sample at various sintering temperatures under 980 nm laser excitation

图 6 为烧结温度为 1400 °C 下  $\text{SrLu}_2\text{O}_4:0.01\text{Ho}^{3+}, 0.5\text{Yb}^{3+}, x\text{Li}^+$  ( $x=0\sim 0.12$ ) 系列样品在 980 nm 激光激发下的上转换光谱。从图中可以看出,  $\text{Li}^+$  摩尔分数的改变并不会引起上转换发光光谱谱形的改变,但是强度却变化很大。红光与绿光发射对  $\text{Li}^+$  摩尔分数均显现出相同的依赖性。在较低的  $\text{Li}^+$  摩尔分数下,绿光和红光的发光强度都随着  $\text{Li}^+$  浓度的升高而增大,最佳  $\text{Li}^+$  浓度为  $x=0.04$ , 更高浓度  $\text{Li}^+$  的掺杂又使得上转换发光强度减小。跟未掺  $\text{Li}^+$  的样品相比,掺杂  $\text{Li}^+$  浓度  $x=0.04$  的样品绿光、红光发射强度分别增大了 7.718 和 7.153 倍。在较小摩尔分数下,对于红、绿光发射的强度增强,主要归因于三个方面。一是  $\text{Li}^+$  的掺入修饰了发光中心  $\text{Ho}^{3+}$  周围的局域晶体场环境。正如前面的讨论,  $\text{Li}^+$  的半径很小,在基质主晶格中不仅能够替代  $\text{Lu}^{3+}$  的位置,而且还可以进入晶格中的间隙位置,半径的差异将造成晶格畸变,降低晶格对称性,而低的晶格对称性被证明是有利于上转换发光的<sup>[35-36]</sup>。二是氧空位充当了敏化剂。引入到主基质中的  $\text{Li}^+$  替代  $\text{Lu}^{3+}$ , 由于电荷不等价,在产生缺陷结构的同时,也必然会产生氧空位来保持电中性。而氧空位可以与稀土离子进行电荷转移,故对于稀土离子来说,氧空位常被充当一种增强上转换能量转移效率的敏化剂,导致上转换发光的增强<sup>[42]</sup>。三是  $\text{Li}^+$  的助熔作用减少了高声子能量杂质的生成和表面缺陷。从图 1 和图 3 可以看出,掺杂  $\text{Li}^+$  可以使样品有更好的结晶性,很好的改善样品颗粒的团聚现象,从而减少高声子能量杂质  $\text{OH}^-$  与  $\text{CO}_3^{2-}$  的生成和表面缺陷,从而增强上转换发光<sup>[43]</sup>。但也应该看到,继续增加  $\text{Li}^+$  的摩尔分数,绿光和红光发射强度均有所减小,这主要是因为过量  $\text{Li}^+$  的掺杂,  $\text{Li}^+$  更多进入间隙位置,导致  $\text{Ho}^{3+}$  周围被多个  $\text{Li}^+$  包围,  $\text{Ho}-\text{O}$  键扭曲使  $\text{Ho}^{3+}$  周围的晶体场又重新趋于对称,而对称的晶体场环境是不利于上转换发光的<sup>[24]</sup>。故当  $\text{Li}^+$  的摩尔分数超过 0.04 时,上转换发光减弱。

图 7 为烧结温度为 1400 °C 下不同碱金属离子掺杂的  $\text{SrLu}_2\text{O}_4:0.01\text{Ho}^{3+}, 0.5\text{Yb}^{3+}, 0.04\text{M}^+$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) 系列样品在 980 nm 激光激发下的上转换光谱。从图中可以发现,掺杂碱金属离子均可通过修饰稀土离子周围的局域晶体场环境的方式来增强上转换发光强度,掺杂半径越小的碱金属离子  $\text{M}^+$  ( $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$  的半径递增),样品的上转换发光强度就越强<sup>[23,44-45]</sup>。与未掺杂碱金属离子的样品相比,掺杂  $\text{Li}^+$  的红光与绿光发射强度的比值分别为 7.718 和 7.153,比掺杂  $\text{K}^+$  的对应强度的比值 4.251 与 4.235 增强了 1.75 倍。一方面,  $\text{Li}^+$  的半径较小,更容易进入到晶格中替代稀土离子,从而修饰  $\text{Ho}^{3+}$  周围的局域晶体场环境进而增强发光。另一方面,通常较小半径的碱金属离子电负性较强,碱金属离子与氧离子形成的  $\text{M}-\text{O}$  键具有更强的共价性。

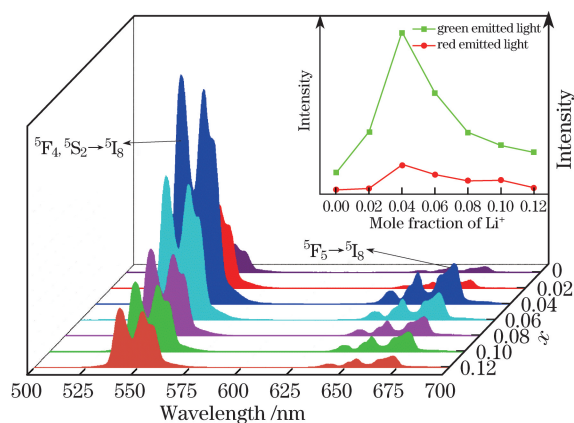


图 6 烧结温度为 1400 °C 下  $\text{SrLu}_2\text{O}_4:0.01\text{Ho}^{3+}, 0.5\text{Yb}^{3+}, x\text{Li}^+$  ( $x=0\sim 0.12$ ) 系列样品在 980 nm 激光激发下的上转换光谱  
Fig. 6 Upconversion luminescence spectra of  $\text{SrLu}_2\text{O}_4:0.01\text{Ho}^{3+}, 0.5\text{Yb}^{3+}, x\text{Li}^+$  ( $x=0\sim 0.12$ ) samples sintered at 1400 °C under 980 nm laser excitation

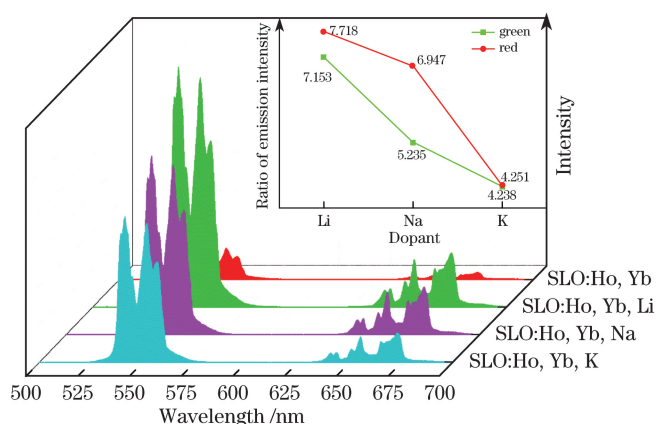


图 7 烧结温度为 1400 °C 下不同碱金属掺杂的  $\text{SrLu}_2\text{O}_4:0.01\text{Ho}^{3+}, 0.5\text{Yb}^{3+}, 0.04\text{M}^+$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) 系列样品在 980 nm 激光激发下的上转换光谱

Fig. 7 Upconversion luminescence spectra of  $\text{SrLu}_2\text{O}_4:0.01\text{Ho}^{3+}, 0.5\text{Yb}^{3+}, 0.04\text{M}^+$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) samples sintered at 1400 °C under 980 nm laser excitation

根据 Judd-Ofelt 理论,较强的 M—O 共价键将会导致电子跃迁的可能性增加,从而发光强度增加得更多<sup>[20]</sup>。

通常,上转换发光强度( $I$ )与抽运功率( $P$ )呈正相关,即: $I \propto P^n$ 。其中在相对较低的抽运功率下, $n$  近似等于稀土离子从基态被抽运到激发态所需要的抽运光子数。将  $I$  和  $P$  分别取对数,其线性拟合的斜率即为所需的抽运光子数  $n$ 。图 8 为掺  $\text{Li}^+$  与未掺  $\text{Li}^+$  样品的绿光和红光的上转换发射强度与抽运功率的依赖关系图。对于未掺杂  $\text{Li}^+$  的样品,绿光发射( ${}^5\text{F}_4, {}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_6$ )和红光发射( ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ )对应的  $n$  分别为 1.93 与 1.69,说明其绿光与红光发射均属于双光子过程,如图 8(a)所示。对于掺杂  $\text{Li}^+$  的样品,绿光与红光发射的  $n$  值分别为 1.79 与 1.64,也归属于双光子过程,如图 8(b)所示。由此可见, $\text{Li}^+$  的掺杂并未改变绿光与红光的上转换发光机制,这与很多文献的报道相一致<sup>[46-47]</sup>。

基于抽运依赖,图 9 给出了在 980 nm 激光激发下  $\text{SrLu}_2\text{O}_4:\text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Li}^+$  中绿光和红光发射的上转换发光能级图。首先,位于  $\text{Yb}^{3+}$  基态  ${}^2\text{F}_{7/2}$  能级的电子通过吸收 980 nm 的光子跃迁到  ${}^2\text{F}_{5/2}$  能级,然后通过能量转移上转换(ETU)将它的能量转移到邻近的位于  $\text{Ho}^{3+}$  基态  ${}^5\text{I}_8$  能级的电子上,使其跃迁到  ${}^5\text{I}_6$  中间能级;另外,处于  $\text{Ho}^{3+}$  基态  ${}^5\text{I}_8$  能级的电子也可能再吸收 980 nm 光子,从  ${}^5\text{I}_8$  能级直接跃迁到  ${}^5\text{I}_6$  能级,产生激发态吸收(GSA)。 $\text{Yb}^{3+}$  在 980 nm 附近具有较大的吸收截面,导致  $\text{Yb}^{3+}$  可以充当敏化剂通过能量转移过程来增强上转换发光,故在以上两种布居  ${}^5\text{I}_6$  能级的上转换过程中,前者(ETU 过程)将占据主导地位。然后布居  ${}^5\text{I}_6$  能级的电子通过连续的能量转移过程继续跃迁到较高的  ${}^5\text{F}_4, {}^5\text{S}_2$  能级。由于发出的红外光子与  $\text{Ho}^{3+}$  从  ${}^5\text{I}_6$  到  ${}^5\text{S}_2$  的转变相匹配,因此位于  ${}^5\text{I}_6$  能级的电子通过激发态吸收(ESA)过程跃迁到  ${}^5\text{F}_4, {}^5\text{S}_2$  能级也

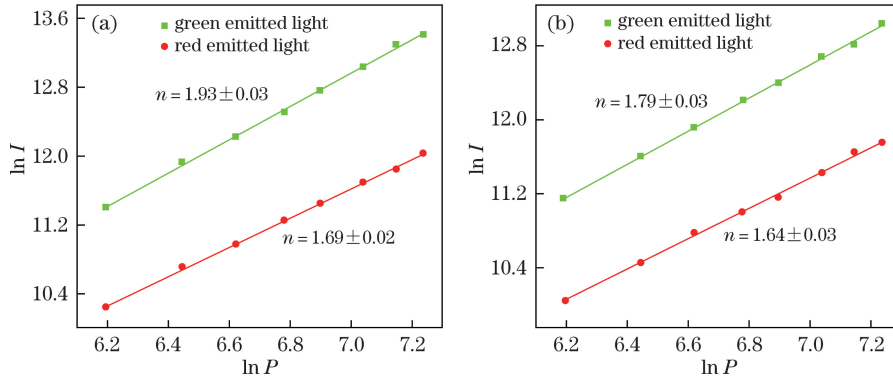


图 8 SrLu<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:0.01Ho<sup>3+</sup>, 0.5Yb, xLi<sup>+</sup> 样品的绿光和红光的上转换发射强度与抽运功率的依赖关系。(a) x=0; (b) x=0.04

Fig. 8 Dependence of green and red upconversion emission intensities of SrLu<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:0.01Ho<sup>3+</sup>, 0.5Yb, xLi<sup>+</sup> samples on pump power. (a) x=0; (b) x=0.04

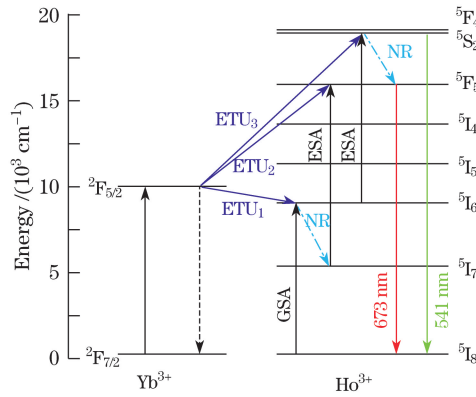
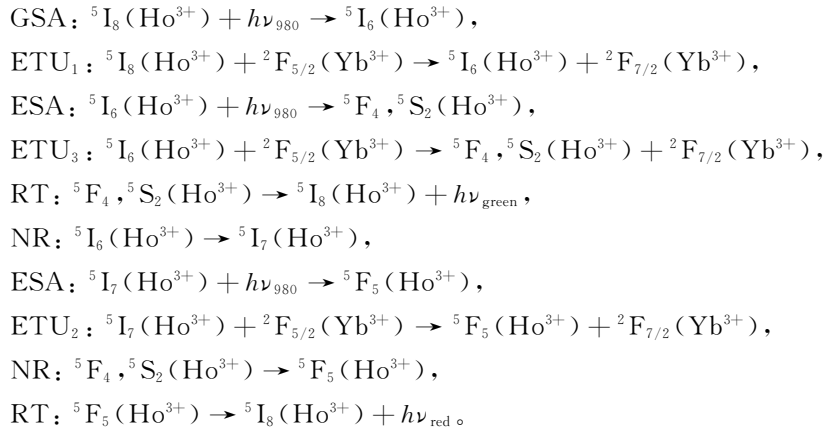


图 9 SrLu<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Ho<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup> 样品的能级图与可能的上转换发光机制

Fig. 9 Energy level diagram of SrLu<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Ho<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup> sample and possible upconversion luminescence mechanism

是有可能发生的<sup>[48]</sup>。当<sup>5</sup>F<sub>4</sub>, <sup>5</sup>S<sub>2</sub> 能级达到粒子数布居的时候,大部分位于 Ho<sup>3+</sup> 的<sup>5</sup>F<sub>4</sub>, <sup>5</sup>S<sub>2</sub> 能级的电子将直接通过辐射跃迁(RT)回到基态<sup>5</sup>I<sub>8</sub>,产生 542 nm 左右的绿光发射。对于 Ho<sup>3+</sup> 的<sup>5</sup>F<sub>5</sub>能级的布居方式,有如下两种可能:第一,部分位于<sup>5</sup>I<sub>6</sub> 能级的电子通过无辐射弛豫(NR)过程跃迁到<sup>5</sup>I<sub>7</sub>能级,然后通过 Yb<sup>3+</sup> 的能量转移过程或者自身的激发态吸收跃迁到<sup>5</sup>F<sub>5</sub> 能级;第二,<sup>5</sup>F<sub>5</sub> 能级的布居还可以直接通过<sup>5</sup>F<sub>4</sub>, <sup>5</sup>S<sub>2</sub> 能级的无辐射弛豫来实现。位于 673 nm 左右的红光发射则正是由布居在 Ho<sup>3+</sup> 的<sup>5</sup>F<sub>5</sub> 能级的电子直接跃迁返回基态产生的。<sup>5</sup>F<sub>4</sub>, <sup>5</sup>S<sub>2</sub> 和<sup>5</sup>F<sub>5</sub> 之间的禁带宽度为 3024 cm<sup>-1</sup>,而<sup>5</sup>I<sub>6</sub> 和<sup>5</sup>I<sub>7</sub> 之间的禁带宽度为 3422 cm<sup>-1</sup>。根据能隙定律,基质 SrLu<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的声子能量较低,导致了无辐射跃迁<sup>5</sup>F<sub>4</sub>, <sup>5</sup>S<sub>2</sub> → <sup>5</sup>F<sub>5</sub> 和<sup>5</sup>I<sub>6</sub> → <sup>5</sup>I<sub>7</sub> 的跃迁概率很小,有利于 Ho<sup>3+</sup> 在<sup>5</sup>F<sub>4</sub>, <sup>5</sup>S<sub>2</sub> 能级上的布居,故绿光强度远远大于红光强度<sup>[49]</sup>。以上的上转换过程可以用下面表达式进行直观的描述:





## 4 结 论

采用高温固相法制备了一系列  $\text{SrLu}_2\text{O}_4:0.01\text{Ho}^{3+}, 0.5\text{Yb}, x\text{Li}^+$  ( $x=0\sim 0.12$ ) 荧光粉样品, 粒子直径大约为  $3\ \mu\text{m}$ , 所有样品均为纯相。Li<sup>+</sup> 的最佳摩尔分数为 0.04, 与未掺杂 Li<sup>+</sup> 样品相比, 掺杂 Li<sup>+</sup> 之后绿光和红光发光强度分别增加了 7.718 倍和 7.153 倍。在较小 Li<sup>+</sup> 的摩尔分数下, Li<sup>+</sup> 以替代 Lu<sup>3+</sup> 格位的方式进入主晶格; 继续增加 Li<sup>+</sup> 摩尔分数, 替代达到饱和, 过剩的 Li<sup>+</sup> 将进入 Ho<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Lu<sup>3+</sup> 周围的晶格间隙位置。Li<sup>+</sup> 的替代掺杂和间隙掺杂均会修饰 Ho<sup>3+</sup> 周围的局域晶体场对称性, 并减少高声子能量杂质基团 (OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) 的生成, 减少荧光猝灭中心, 从而增强发光。在煅烧过程中, Li<sup>+</sup> 还可以充当助熔剂降低反应的煅烧温度, 减弱样品颗粒的团聚现象。与其他碱金属离子掺杂相比, Li<sup>+</sup> 半径最小最容易掺杂入基质晶格之中, 且 Li<sup>+</sup> 电负性最强, 形成的 Li—O 键共价性也最强, 从而使电子跃迁的可能性增加, 发光强度增强最多。

## 参 考 文 献

- [1] Anh T, Benalloul P, Barthou C, *et al.* Luminescence, energy transfer, and upconversion mechanisms of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanomaterials doped with Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, and Yb<sup>3+</sup> ions[J]. J Nanomater, 2007, 4(1): 1-10.
- [2] Xie X, Liu X. Photonics: Upconversion goes broadband[J]. Nat Mater, 2012, 11(10): 842-843.
- [3] Auzel F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids[J]. Chem Rev, 2004, 104(1): 139-173.
- [4] Wang F, Liu X. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals[J]. Chem Soc Rev, 2009, 38(4): 976-989.
- [5] Qian Guoquan, Tang Guowu, Qian Qi, *et al.* Study on mid-infrared spectral properties of Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped fluorogermanate glasses[J]. Acta Optica Sinica, 2016, 36(6): 0616002.  
钱国权, 唐国武, 钱 奇, 等. Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺杂氟锗酸盐玻璃中红外光谱性质研究[J]. 光学学报, 2016, 36(6): 0616002.
- [6] Hong Guangyan. Fundamental and application of rare earth luminescent materials[M]. Beijing: Science Press, 2011.  
洪广言. 稀土发光材料: 基础与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [7] Li F, Li L, Guo C, *et al.* Up-conversion luminescence properties of Yb<sup>3+</sup>-Ho<sup>3+</sup> co-doped CaLa<sub>2</sub>ZnO<sub>5</sub> [J]. Ceram Int, 2014, 40(5): 7363-7366.
- [8] Georgescu S, Stefan A, Voiculescu A M, *et al.* Peculiarities of the Ho<sup>3+</sup>→Yb<sup>3+</sup> energy transfer in CaSc<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Ho/Yb[J]. J Lumin, 2014, 154: 142-147.
- [9] Guo Y, Wang D, Zhao X, *et al.* Fabrication, microstructure and upconversion luminescence of Yb<sup>3+</sup>/Ln<sup>3+</sup> (Ln=Ho, Er, Tm) co-doped Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ceramics[J]. Mater Res Bull, 2016, 73: 84-89.
- [10] Niu W, Wu S, Zhang S, *et al.* Synthesis of colour tunable lanthanide-ion doped NaYF<sub>4</sub> upconversion nanoparticles by controlling temperature[J]. Chem Commun, 2010, 46(22): 3908-3910.
- [11] Berry M T, Stanley M P. Disputed mechanism for NIR-to-red upconversion luminescence in NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> [J]. J Phys Chem A, 2015, 119(38): 9805-9811.
- [12] Singh A K, Singh S K, Rai S B. Role of Li<sup>+</sup> ion in the luminescence enhancement of lanthanide ions: Favorable modifications in host matrices[J]. RSC Advances, 2014, 4(51): 27039-27061.
- [13] Li D, Qin W, Aidilibike T, *et al.* Enhanced upconversion emission and magnetization in Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> codoped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals by introducing Zn<sup>2+</sup> ions[J]. J Alloys Comp, 2016, 675: 31-36.
- [14] Oliveira A S, Araujo M T, Gouveia-Neto A S, *et al.* Upconversion fluorescence spectroscopy of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-doped heavy metal Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-GeO<sub>2</sub> glass[J]. J Appl Phy, 1998, 83(1): 604-606.
- [15] Guo H, Li Z, Qian H, *et al.* Seed-mediated synthesis of NaYF<sub>4</sub>:Yb, Er/NaGdF<sub>4</sub> nanocrystals with improved upconversion fluorescence and MR relaxivity[J]. Nanotechnology, 2010, 21(12): 125602.
- [16] Cao Baosheng, Feng Zhiqing, He Yangyang, *et al.* Effect of Li<sup>+</sup> codoping on the upconversion emissions of Er<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> [J]. Acta Optica Sinica, 2010, 30(7): 1861-1865.  
曹保胜, 冯志庆, 何洋洋, 等. Li<sup>+</sup> 共掺杂对掺 Er<sup>3+</sup>: TiO<sub>2</sub> 粉末上转换发光特性的影响[J]. 光学学报, 2010, 30(7): 1861-1865.
- [17] Lü Jiantao, Wang Kejia, Liu Jinsong, *et al.* Enhancement of upconversion luminescence in Li<sup>+</sup> codoping Er<sup>3+</sup>: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals[J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(11): 1116001.  
吕健滔, 王可嘉, 刘劲松, 等. Li<sup>+</sup> 与 Er<sup>3+</sup> 共掺 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米晶体上转换发光增强研究[J]. 光学学报, 2011, 31(11):

- 1116001.
- [18] Mahata M K, Koppe T, Mondal T, *et al.* Incorporation of  $Zn^{2+}$  ions into  $BaTiO_3:Er^{3+}/Yb^{3+}$  nanophosphor: An effective way to enhance upconversion, defect luminescence and temperature sensing[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17(32): 20741-20753.
- [19] Singh V, Rai V K, Lee I J, *et al.* Infrared, visible and upconversion emission of  $CaAl_2O_9$  powders doped with  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  and  $Mg^{2+}$  ions[J]. *Appl Phys B*, 2012, 106(1): 223-228.
- [20] Georgescu S, Stefan A, Toma O, *et al.* Judd-Ofelt analysis of  $Ho^{3+}$  doped in ceramic  $CaSc_2O_4$  [J]. *J Lumin*, 2015, 162: 174-179.
- [21] Guo L, Zheng X, Zhang S, *et al.* Upconversion- and cathodo-luminescence properties of  $Yb^{3+}/Ho^{3+}/Li^+$  tridoped  $Lu_6O_5F_8$  nanoparticles[J]. *Mater Res Bull*, 2017, 86: 1-4.
- [22] Li Dongyu, Huang Zhen, Quan Jun, *et al.* Improved upconversion luminescence and temperature sensing performance of  $ZrO_2:Er^{3+}/Yb^{3+}/Li^+$  nanocrystals[J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(12): 1206004.  
李栋宇, 黄 贞, 全 军, 等.  $ZrO_2:Er^{3+}/Yb^{3+}/Li^+$  纳米晶的上转换荧光特性与温度传感研究[J]. *中国激光*, 2015, 42(12): 1206004.
- [23] Tang M, Wang X, Peng D, *et al.* Strong green and red up-conversion emission in  $Ho^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  and  $Li^+$  co- or tri-doped  $SrAl_2O_4$  ceramics[J]. *J Alloys Comp*, 2012, 529: 49-51.
- [24] Mishra K, Singh S K, Singh A K, *et al.* Frequency upconversion in  $Er^{3+}$  doped  $Y_2O_3$  nanophosphor:  $Yb^{3+}$  sensitization and tailoring effect of  $Li^+$  ion[J]. *Mater Res Bull*, 2013, 48(10): 4307-4313.
- [25] Li H, Zhang S, Zhou S, *et al.* Chemical bond characteristics, thermal expansion property and compressibility of  $AR_2O_4$  ( $A=Ca, Sr, Ba; R=rare\ earths$ ) [J]. *Mater Chem Phys*, 2009, 114(1): 451-455.
- [26] Zhou L, Shi J, Gong M. Preparation of  $SrR_2O_4:Eu^{3+}$  ( $R=Y, Lu$ ) phosphor and its photoluminescence properties[J]. *Mater Lett*, 2005, 59(16): 2079-2084.
- [27] Zhou L, Shi J, Gong M. Synthesis and photoluminescence properties of  $SrLu_2O_4:Eu^{3+}$  superfine phosphor[J]. *Mater Res Bull*, 2005, 40(10): 1832-1838.
- [28] Kim K H, Kang E H, Kang B K, *et al.* Synthesis of  $SrLu_2O_4:Eu^{2+}$  red phosphors and their photoluminescence properties[J]. *J Lumin*, 2017, 183: 13-16.
- [29] Liu S B, Ye X Y, Liu S F, *et al.* Intense upconversion luminescence and energytransfer mechanism of  $Ho^{3+}/Yb^{3+}$  co-doped  $SrLu_2O_4$  phosphor[EB/OL]. [2016-10-15]. <https://doi.org/10.1111/jace.14888>.
- [30] Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Cryst*, 1976, 32: 751-767.
- [31] Bai Y, Wang Y, Peng G, *et al.* Enhance upconversion photoluminescence intensity by doping  $Li^+$  in  $Ho^{3+}$  and  $Yb^{3+}$  codoped  $Y_2O_3$  nanocrystals[J]. *J Alloys Comp*, 2009, 478(1-2): 676-678.
- [32] Aggarwal S, Ramesh R. Point defect chemistry of metal oxide heterostructures[J]. *Annu Rev Mater Sci*, 1998, 28: 463-499.
- [33] Chen Z, Chen T, Gong W, *et al.* Effect of  $Li^+$  ions doping on microstructure and upconversion emission of  $Y_2Ti_2O_7:Er^{3+}/Yb^{3+}$  nanophosphors synthesized via a sol-gel method[J]. *J Am Ceram Soc*, 2013, 96(6): 1857-1862.
- [34] Cheng Q, Sui J, Cai W. Enhanced upconversion emission in  $Yb^{3+}$  and  $Er^{3+}$  codoped  $NaGdF_4$  nanocrystals by introducing  $Li^+$  ions[J]. *Nanoscale*, 2012, 4: 779-784.
- [35] Huang Q, Yu J, Ma E, *et al.* Synthesis and characterization of highly efficient near-infrared upconversion  $Sc^{3+}/Er^{3+}/Yb^{3+}$  tridoped  $NaYF_4$  [J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114(10): 4719-4724.
- [36] Bai Y, Yang K, Wang Y, *et al.* Enhancement of the upconversion photoluminescence intensity in  $Li^+$  and  $Er^{3+}$  codoped  $Y_2O_3$  nanocrystals[J]. *Opt Commun*, 2008, 281(10): 2930-2932.
- [37] Ye Xinyu, Luo Yang, Liu Songbin, *et al.* Synthesis and luminescence properties of  $LiGd(W_yMo_{1-y})_2O_{8-x/2}F_x:Eu^{3+}$  red phosphors[J]. *Chin J Lumin*, 2016, 37(10): 1203-1212.  
叶信宇, 罗 洋, 刘松彬, 等.  $LiGd(W_yMo_{1-y})_2O_{8-x/2}F_x:Eu^{3+}$  红色荧光粉的制备和发光特性[J]. *发光学报*, 2016, 37(10): 1203-1212.
- [38] Singh B P, Parchur A K, Ningthoujam R S, *et al.* Enhanced up-conversion and temperature-sensing behaviour of  $Er^{3+}$  and  $Yb^{3+}$  co-doped  $Y_2Ti_2O_7$  by incorporation of  $Li^+$  ions[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16(41): 22665-22676.
- [39] Singh J, Baitha P K, Manam J. Influence of heat treatment on the structural and optical properties of  $SrGd_2O_4:Eu^{3+}$  phosphor[J]. *J Rare Earth*, 2015, 33(10): 1040-1050.
- [40] Zhang H, Fu X, Niu S, *et al.* Luminescence properties of  $Li^+$  doped nanosized  $SnO_2:Eu$  [J]. *J Lumin*, 2005, 115(1):

7-12.

- [41] Gao Y, Fan M, Fang Q, *et al.* Uniform  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  hollow microspheres: Template directed synthesis and bright white up-conversion luminescence properties[J]. *New J Chem*, 2004, 146(38): 146-154.
- [42] Lopez O A, Mckittrick J, Shea L E. Fluorescence properties of polycrystalline  $\text{Tm}^{3+}$ -activated  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Tm}^{3+}$ - $\text{Li}^+$  co-activated  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  in the visible and near IR ranges[J]. *J Lumin*, 1997, 71(1): 1-11.
- [43] Langlet M, Coutier C, Fick J, *et al.* Sol-gel thin film deposition and characterization of a new optically active compound:  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [J]. *Opt Mater*, 2001, 16(4): 463-473.
- [44] Dou Q Q, Zhang Y. Tuning of the structure and emission spectra of upconversion nanocrystals by alkali ion doping[J]. *Langmuir*, 2011, 27(21): 13236-13241.
- [45] Antić Željka, Lojpur V, Nikolić M G, *et al.* Strong emission via up-conversion of  $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  nanopowders co-doped with alkali metals ions[J]. *J Lumin*, 2014, 145: 466-472.
- [46] Sun Q, Chen X, Liu Z, *et al.* Enhancement of the upconversion luminescence intensity in  $\text{Er}^{3+}$  doped  $\text{BaTiO}_3$  nanocrystals by codoping with  $\text{Li}^+$  ions[J]. *J Alloys Comp*, 2011, 509(17): 5336-5340.
- [47] Chen G, Liu H C, Somesfalean G, *et al.* Enhancement of the upconversion radiation in  $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Er}^{3+}$  nanocrystals by codoping with  $\text{Li}^+$  ions[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92(11): 113114.
- [48] Han Pengde, Zhu Yiqing, Zhang Le, *et al.* Preparation and properties of upconversion luminescent materials of  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} \cdot \text{Yb}$ ,  $\text{Ho}$ [J]. *J Chin Ceramic Soc*, 2012, 40(7): 1030-1035.  
韩朋得, 朱怡青, 张 乐, 等.  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} \cdot \text{Yb}$ ,  $\text{Ho}$  上转换发光材料的制备及性能[J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40(7): 1030-1035.
- [49] Jia Yutao, Song Yinglin, Han Wanlei, *et al.* Up-conversion luminescence of  $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ho}^{3+} / \text{Yb}^{3+}$  nanocrystals with  $\text{Li}^+$  ions enhancement[J]. *Infrared Laser Eng*, 2012, 41(3): 320-324.  
贾玉涛, 宋瑛琳, 韩万磊, 等.  $\text{Li}^+$  增强  $\text{Ho}^{3+} / \text{Yb}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$  纳米晶的上转换发光研究[J]. *红外与激光工程*, 2012, 41(2): 320-324.