

doi:10.3788/gzxb20184706.0616003

# 金属离子 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 掺杂的 $\text{BaF}_2 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的制备及发光特性

叶颖<sup>1,2</sup>, 王林香<sup>1,2</sup>, 度娟<sup>1,2</sup>, 赵海琴<sup>1,2</sup>

(1 新疆师范大学 物电学院, 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, 乌鲁木齐 830054)

**摘 要:**采用高温固相法合成了金属离子  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$  掺杂的  $\text{BaF}_2 : \text{Eu}^{3+}$  荧光粉体.用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、光致发光光谱和荧光衰减曲线分别对其微结构、形貌、发光性能进行表征.实验结果表明,在 266 nm 激发下,与单掺 23%  $\text{Eu}^{3+}$  样品相比,掺杂摩尔浓度为 9% 的  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$  样品的 611 nm 处发光强度分别提高了 4.71 倍、1.51 倍及 1.35 倍.掺入  $\text{Li}^+$  或  $\text{Al}^{3+}$  后  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0$  能级的寿命变长,  $\text{Na}^+$  的掺入使  $\text{Eu}^{3+}$  的能级寿命变短.相比  $\text{BaF}_2 : 23\% \text{Eu}^{3+}$  样品, 9%  $\text{Li}^+$ 、6%  $\text{Na}^+$ 、23%  $\text{Eu}^{3+}$  共掺  $\text{BaF}_2$  样品及 9%  $\text{Li}^+$ 、12%  $\text{Al}^{3+}$ 、23%  $\text{Eu}^{3+}$  共掺  $\text{BaF}_2$  样品的发光分别提高 1.73 倍和 3.05 倍,相应的能级寿命均增加.

**关键词:**  $\text{BaF}_2 : \text{Eu}^{3+}$  荧光粉; 金属离子掺杂; 发光特性; 荧光寿命

中图分类号: O434

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2018)06-0616003-8

## Preparation and Luminescence Properties of Metal Ions $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ and $\text{Al}^{3+}$ Co-doped $\text{BaF}_2 : \text{Eu}^{3+}$ Phosphors

YE Ying<sup>1,2</sup>, WANG Lin-xiang<sup>1,2</sup>, TUO Juan<sup>1,2</sup>, ZHAO Hai-qin<sup>1,2</sup>

(1 College of Physics and Electronic Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China)

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

**Abstract:** The metal ions  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{Al}^{3+}$  co-doped  $\text{BaF}_2 : \text{Eu}^{3+}$  phosphors were synthesized by the high temperature solid state reaction. The microstructure, morphologies and luminescent properties were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, photoluminescence spectroscopy and fluorescence decay curves, respectively. The experimental results show that the emission intensity at 611 nm of  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  doped with 9% doping concentration is increased by 4.71 times, 1.51 times and 1.35 times respectively at 266 nm excitation, compared with the single doped 23%  $\text{Eu}^{3+}$  sample. After the incorporation of  $\text{Li}^+$  or  $\text{Al}^{3+}$ , the lifetime of  $^5\text{D}_0$  level of  $\text{Eu}^{3+}$  becomes longer, and the incorporation of  $\text{Na}^+$  shortens the energy level life of  $\text{Eu}^{3+}$ . Compared with  $\text{BaF}_2 : 23\% \text{Eu}^{3+}$  sample, the luminescence intensities of 9%  $\text{Li}^+$ , 6%  $\text{Na}^+$ , 23%  $\text{Eu}^{3+}$  co-doped  $\text{BaF}_2$  sample and 9%  $\text{Li}^+$ , 12%  $\text{Al}^{3+}$ , 23%  $\text{Eu}^{3+}$  co-doped  $\text{BaF}_2$  sample increased by 1.73 times and 3.05 times respectively, and the corresponding energy level life was increased.

**Key words:**  $\text{BaF}_2 : \text{Eu}^{3+}$  phosphor; Metal ions doping; Luminescent properties; Fluorescence lifetime

**OCIS Codes:** 220.4241; 240.6490; 250.5230; 160.2540

## 0 引言

由于  $\text{BaF}_2$  具有独特的光学特性,从紫外 150 nm 到红外 11  $\mu\text{m}$  范围透过率较好,常被用作紫外到红外的

基金项目:新疆维吾尔自治区自然科学基金(No.2017D01A60)和新疆维吾尔自治区研究生科研创新项目(No.XJRI2017102)资助

第一作者:叶颖(1991—),女,硕士研究生,主要研究方向为纳米发光材料制备和研究. Email:1196590969@qq.com

导师(通讯作者):王林香(1979—),副教授,博士,主要研究方向为纳米发光材料的制备和研究. Email:wanglinxiang23@126.com

收稿日期:2017-12-29;录用日期:2018-02-28

<http://www.photon.ac.cn>

光学透镜及窗口材料.此外,  $\text{BaF}_2$  晶体发光衰减时间极短, 约为 0.6 ns, 是一种性能较好的快闪烁材料, 可用于正电子发射型计算机断层显像 (Positron Emission Computed Tomography, PET) 的闪烁探测器<sup>[1]</sup>. 但是  $\text{BaF}_2$  的快分量的发光峰在 220 nm 附近, 在可见光区的光接收较为困难, 且其密度较低 ( $4.9 \text{ g/cm}^3$ ), 这些不足限制了它的应用. 为了探索及寻求新的闪烁体材料, 通过稀土离子掺杂对  $\text{BaF}_2$  材料进行改良, 研究稀土离子掺杂对  $\text{BaF}_2$  晶体材料微结构及发光机理的影响成为辐射探测领域的一个热点. 沈定中, 刘建成等<sup>[2]</sup> 在脱氧剂非真空环境下利用 Stockbarger 方法生长  $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Eu}$  晶体提高快慢分量比. 刘波等<sup>[3]</sup> 在  $\text{BaF}_2:\text{Gd}$ ,  $\text{Eu}$  中观察到了下转换的量子剪裁现象, 通过光谱结果的计算其量子剪裁效率达 194%, 是一种新型量子剪裁材料; ZHU Ling<sup>[4]</sup> 等研究在相同的测量条件下, 对比超声照射下形成  $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$  毛线球体和没有超声波照射的情况下获得橄榄球体的发射强度, 得出毛线球体的发射强度高于橄榄球体的发射强度; Gejihu De 等<sup>[5]</sup> 在采用水热法制备立方晶相  $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$  纳米棒, 确定了低温 (10 K) 下, 通过激光选择性激发  $\text{Eu}^{3+}$  只占据一个发光中心 ( $\text{C}_{4v}$ ); WELLS Jon-Paul R 等<sup>[6]</sup> 报道了  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{BaF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$  晶体中的  $\text{C}_{3v}$  和  $\text{C}_{4v}$  对称中心的塞曼红外吸收和偏振激光选择激发; DE G 等<sup>[7]</sup> 制备出  $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$  纳米棒与微米棒, 并对其光致发光性能进行比较, 提出微米棒  $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$  更有利于发光; LIU N 等<sup>[8]</sup> 以油酸 (Oleic Acid, OA) 作为封端剂, 用一步沉淀反应合成了铕 ( $\text{Eu}^{3+}$ ) 掺杂的  $\text{BaF}_2$  纳米立方体, 通过调节 OA 浓度使  $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$  纳米立方体的发光强度大大提高. 然而, 金属离子  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{Eu}^{3+}$  共掺杂  $\text{BaF}_2$  荧光粉体的制备及发光特性研究鲜有报道. 本文采用高温固相法制备了  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{Eu}^{3+}$  离子掺杂  $\text{BaF}_2$  发光粉体, 并对其微结构、发光性质、荧光寿命进行了研究和分析.

## 1 实验方法

实验所用药品为  $\text{BaF}_2$  (99.99%)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%)、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (99%)、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (96%) 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99%). 用 AL104 电子天平按照表 1 中样品的化学配比称量所需药品, 放入玛瑙研钵中, 充分混合研磨 20 min 后, 装入刚玉坩埚, 使用 PHOENIX 微波马弗炉在空气中  $800^\circ\text{C}$  煅烧 2 h. 煅烧结束后, 把刚玉坩埚取出放置在冷凝台上, 样品迅速冷却至室温, 得到所需样品.

表 1 不同浓度的  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$  掺杂  $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$  样品  
Table 1  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{Al}^{3+}$  co-doped  $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$  samples

Sample	$\text{Eu}^{3+}$	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{Al}^{3+}$
1	3%	0	0	0
2	5%	0	0	0
3	23%	0	0	0
4	23%	9%	0	0
5	23%	0%	9%	0
6	23%	0	0	9%
7	23%	9%	1%	0
8	23%	9%	3%	0
9	23%	9%	6%	0
10	23%	9%	9%	0
11	23%	9%	12%	0
12	23%	9%	0	1%
13	23%	9%	0	3%
14	23%	9%	0	6%
15	23%	9%	0	9%
16	23%	9%	0	12%
17	23%	9%	0	15%

采用 XRD-6100 衍射仪对粉体的物相结构进行测定, 测试主要条件:  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ , Cu K, 电压为 40 kV, 电流为 30 mA, 扫描速度为  $5^\circ/\text{min}$ . 用英国 Edingburgh FLS920 稳态/瞬态荧光光谱仪测量样品的激发光谱、发射光谱和能级寿命. 用 SUPRA 55VP 扫描电子显微镜观察表面形貌和尺寸, 测前使用 E-1045 离子溅射装置对样品进行喷金. 所有测定均在室温下进行, 仪器设备使用前都进行了校准.

## 2 实验结果

### 2.1 样品的物相分析

图1是采用高温固相法制备的1~6、9、16号样品的X射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)图.从图1可以看出合成粉体的衍射峰均与  $\text{BaF}_2$  标准卡片 JCPDF # 04-0452 峰位置一致,说明掺入  $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$  并没有改变基质  $\text{BaF}_2$  的晶体结构.  $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂浓度为 23% 时,3~6 及 9 号样品出现  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  非常微弱衍射峰( $\text{Eu}_2\text{O}_3$  标准卡片 JCPDF # 43-1008),用“\*”标出.文献[9]曾报道类似杂质峰.共掺杂金属离子  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$  后,图中  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  的衍射峰并未消失,也没有产生新的杂相峰,表明  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$  能够很好地掺入到  $\text{BaF}_2$  基质中,没有改变  $\text{BaF}_2 : \text{Eu}^{3+}$  晶格结构.  $\text{Ba}^{2+}$  半径 0.142 nm,  $\text{Eu}^{3+}$  半径为 0.094 7 nm,  $\text{Li}^+$  半径为 0.076 nm,  $\text{Na}^+$  半径为 0.102 nm,  $\text{Al}^{3+}$  半径为 0.053 5 nm,  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$  单掺及共掺,实验表明掺杂离子半径越大,掺杂浓度越大,析出越明显.

### 2.2 样品的 SEM 表征

合成粉体  $\text{BaF}_2 : 23\% \text{Eu}^{3+} \text{M}$  ( $\text{M} = 0, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Al}^{3+}, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Li}^+, \text{Al}^{3+}$ ) 的扫描电镜照片如图 2 所示.由扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)分析发现,  $\text{BaF}_2 : 23\% \text{Eu}^{3+}$  荧光粉的晶粒范围: 99~240 nm, 形貌不规则, 团聚现象比较严重.单掺杂  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$  得到的产物, 团聚得到改善, 其形貌

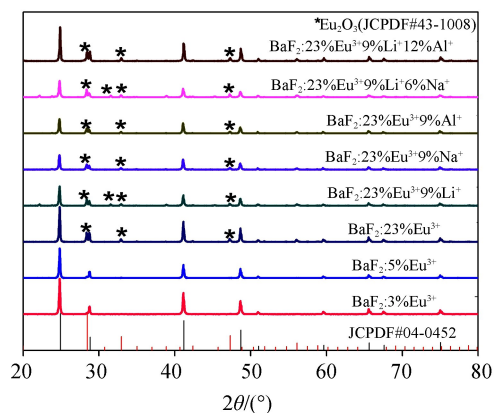


图1 掺杂不同浓度  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$  的  $\text{BaF}_2 : \text{Eu}^{3+}$  的 XRD 图

Fig.1 The XRD patterns of  $\text{BaF}_2 : \text{Eu}^{3+}$  co-doped with different concentration  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$

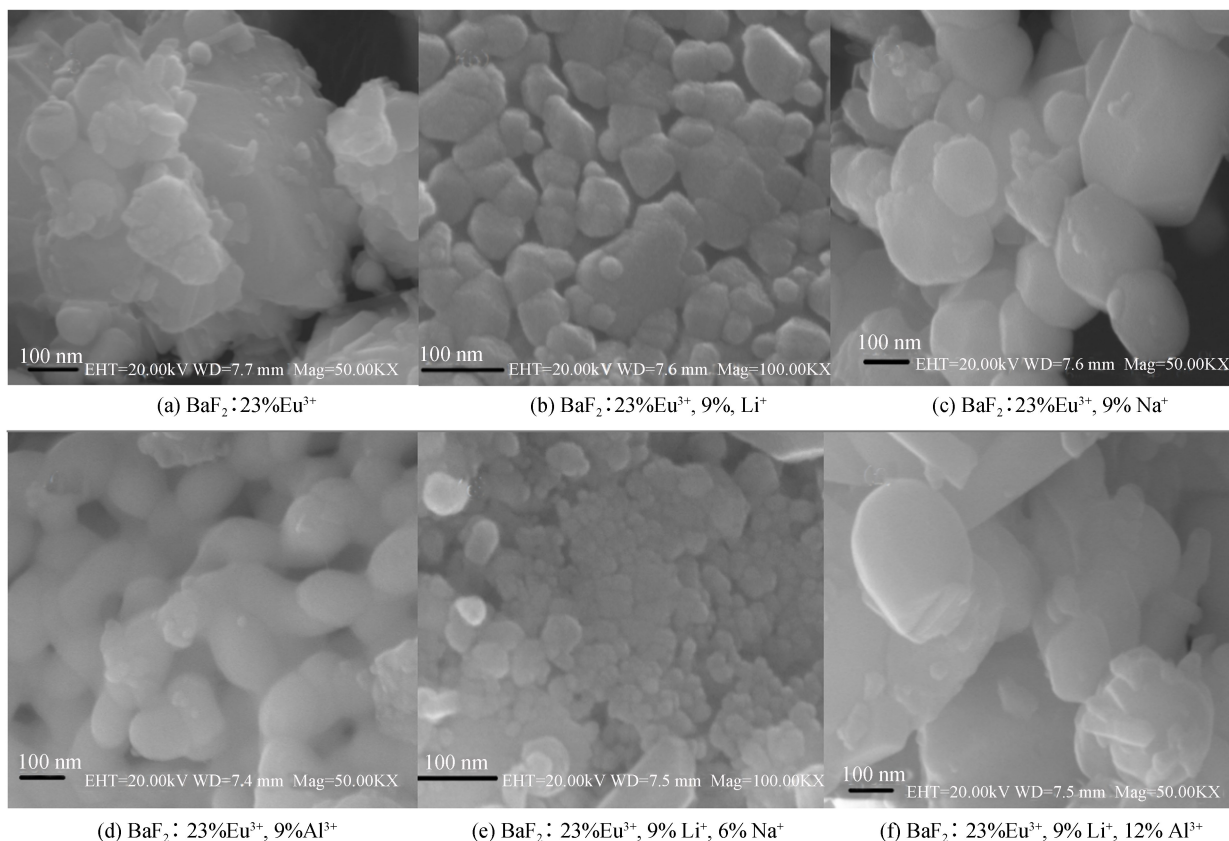


图2  $\text{BaF}_2 : 23\% \text{Eu}^{3+} \text{M}$  ( $\text{M} = 0, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Al}^{3+}, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Li}^+, \text{Al}^{3+}$ ) 的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of  $\text{BaF}_2 : 23\% \text{Eu}^{3+} \text{M}$  ( $\text{M} = 0, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Al}^{3+}, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Li}^+, \text{Al}^{3+}$ )

呈现较为规则的椭圆形且大小分布相对均匀,这说明掺入金属离子对合成样品的微结构有显著的改善.图 2(b)是  $\text{Li}^+$  掺杂  $\text{BaF}_2 : 23\% \text{Eu}^{3+}$  得到的产物,粉体颗粒度范围:  $30 \sim 95 \text{ nm}$ ,是比较均匀的球形,粒径最小.掺杂  $\text{Na}^+$  的粉体颗粒度范围:  $122 \sim 233 \text{ nm}$ ,  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  共掺的粉体颗粒度范围:  $40 \sim 100 \text{ nm}$ .图 2(e)、(f) 是  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  共掺及  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$  共掺  $\text{BaF}_2 : 23\% \text{Eu}^{3+}$  样品的 SEM 图,颗粒大小明显不一,与金属离子单掺相比形状不规则.本实验中,  $800^\circ\text{C}$  煅烧 2 h 条件下获得  $\text{BaF}_2 : 23\% \text{Eu}^{3+}, 9\% \text{Li}^+$  荧光粉分散性好,颗粒尺寸较小,均匀性好,发光强度高.结果表明粉体的颗粒形状、粒度和团聚程度对荧光粉的发光强度均有影响.

### 3 分析与讨论

#### 3.1 $\text{BaF}_2 : x\% \text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱与发射光谱

图 3 是  $800^\circ\text{C}$  煅烧 2 h 条件下获得  $\text{BaF}_2 : x\% \text{Eu}^{3+}$  荧光粉的激发光谱和发射光谱.在  $611 \text{ nm}$  波长光的监测下,位于  $240 \sim 320 \text{ nm}$  附近的宽谱带属于  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  的电荷迁移带 (Charge Transfer Band, CTB),  $320 \sim 400 \text{ nm}$  范围内的一系列弱的尖峰归属于  $\text{Eu}^{3+}$  的 f-f 跃迁.在  $266 \text{ nm}$  激发下样品的发射峰是由  $\text{Eu}^{3+}$  的激发态  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  ( $580 \text{ nm}$ ),  $^7\text{F}_1$  ( $587 \text{ nm}, 592 \text{ nm}, 599 \text{ nm}$ ),  $^7\text{F}_2$  ( $611 \text{ nm}, 629 \text{ nm}$ ),  $^7\text{F}_3$  ( $651 \text{ nm}$ ),  $^7\text{F}_4$  ( $693 \text{ nm}$ ) 基态之间的跃迁引起的.其中  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  跃迁为电偶极跃迁,该跃迁容易受环境影响,属于高灵敏度跃迁<sup>[10]</sup>.  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  跃迁属于磁偶极跃迁,对  $\text{Eu}^{3+}$  周围的环境不敏感.因而,可以把  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  与  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  的发光强度之比作为  $\text{Eu}^{3+}$  在配位多面体中占据格位对称性的标尺.比值越高,说明  $\text{Eu}^{3+}$  在晶体中占据格位的对称性越低<sup>[11]</sup>.根据电子跃迁的一般定则,当  $\text{Eu}^{3+}$  处于有反演中心的格位时,以  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  的磁偶极跃迁为主;当  $\text{Eu}^{3+}$  处于偏离反演中心的格位时,由于在  $4f^6$  态中混入了相反宇称的其他组态 ( $4f^{n-1}n'l'$  组态),使晶体中的宇称定则解除,出现了  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  电偶极跃迁;当  $\text{Eu}^{3+}$  处于非反演中心的格位时,则以  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  电偶极跃迁为主.图 3(b) 中  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  电偶极跃迁的强度大于  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  磁偶极跃迁的强度,表明  $\text{Eu}^{3+}$  处于非反演中心的格位.从图 3(b) 中能看到  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  跃迁发射出现 3 个尖峰 ( $587 \text{ nm}, 592 \text{ nm}, 599 \text{ nm}$ ) 归属于  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{C}_2$ ),  $^7\text{F}_1$  能级完全解除简并劈裂成 3 个能级.稀土离子的掺杂量决定了样品的发射强度,因此,  $\text{Eu}^{3+}$  浓度是影响主峰发射强度的主要因素.当改变  $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂浓度时  $\text{BaF}_2 : \text{Eu}^{3+}$  样品的发光呈现波动变化如图 3(b) 内插图所示,掺杂为 23% 时,发光强度最强,随着  $\text{Eu}^{3+}$  掺入量增加,  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  跃迁发光逐渐减弱,出现浓度猝灭现象.浓度猝灭指的就是当发光中心的浓度大于临界值时随掺杂浓度的增加发光强度减弱的现象,这种现象的产生可能是由于发光中心自身的能量传递或交叉弛豫等原因形成的.当掺杂浓度为 23% 时,  $\text{BaF}_2 : \text{Eu}^{3+}$  荧光粉的发光性能相对最高效,发光性能最优.

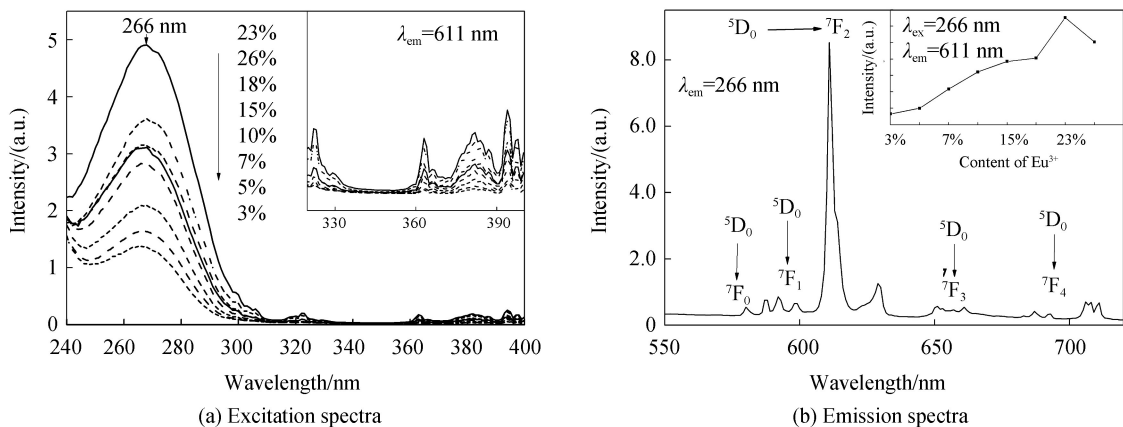


图 3  $800^\circ\text{C}$  条件下  $\text{BaF}_2 : x\% \text{Eu}^{3+}$  的激发光谱和发射光谱

Fig.3 Excitation and emission spectra of  $\text{BaF}_2 : x\% \text{Eu}^{3+}$  phosphor at  $800^\circ\text{C}$

图 4 分别给出了  $9\% \text{Li}^+$ 、 $9\% \text{Na}^+$ 、 $9\% \text{Al}^{3+}$  单掺  $\text{BaF}_2 : 23\% \text{Eu}^{3+}$  的激发光谱和发射光谱.实验发现,在  $\text{BaF}_2 : 23\% \text{Eu}^{3+}$  样品中分别掺杂  $9\%$  (摩尔浓度) 的  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$  后,激发峰和发射峰的峰形与位置都没有发生改变,但峰的强度发生不同程度变化.由于  $\text{Eu}^{3+}$  的发射源于未充满的  $4f$  壳层电子跃迁,而  $4f$  层电子受  $5s$ 、 $5p$  电子的屏蔽,受晶体场的作用很弱,所以  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$  的掺杂难以改变  $\text{Eu}^{3+}$  在晶体中的能级



结构,对其激发和发射光谱的峰形以及峰位影响较小.金属离子进入到晶格间隙中,<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>发光强度增强,且与<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>的发光强度比值增大,Eu<sup>3+</sup>在晶体中占据格位的对称性降低.与单掺Eu<sup>3+</sup>的样品比较,掺杂金属离子Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>样品的611 nm处发光强度分别提高了4.71倍、1.51倍和1.35倍.由SEM图分析发现,发光强度与样品结晶性有关,结晶性越好,发光强度就会越强.Al<sup>3+</sup>掺杂BaF<sub>2</sub>:23%Eu<sup>3+</sup>荧光粉表面结构有所改善,发光强度增加<sup>[12]</sup>.Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>比Al<sup>3+</sup>易于在BaF<sub>2</sub>晶体中形成固溶体,从而增加Eu<sup>3+</sup>在BaF<sub>2</sub>晶体中的溶解性,有利于Eu<sup>3+</sup>和Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>均匀地掺杂到BaF<sub>2</sub>晶体中,并起到电荷补偿作用<sup>[13-16]</sup>,大大增加了BaF<sub>2</sub>与Eu<sup>3+</sup>之间的能量传递,发光强度增强.因Li<sup>+</sup>半径( $r=0.076$  nm)比Na<sup>+</sup>半径( $r=0.102$  nm)小,更容易进入晶格,所以掺杂Li<sup>+</sup>样品的发光强度提高最显著<sup>[17]</sup>.

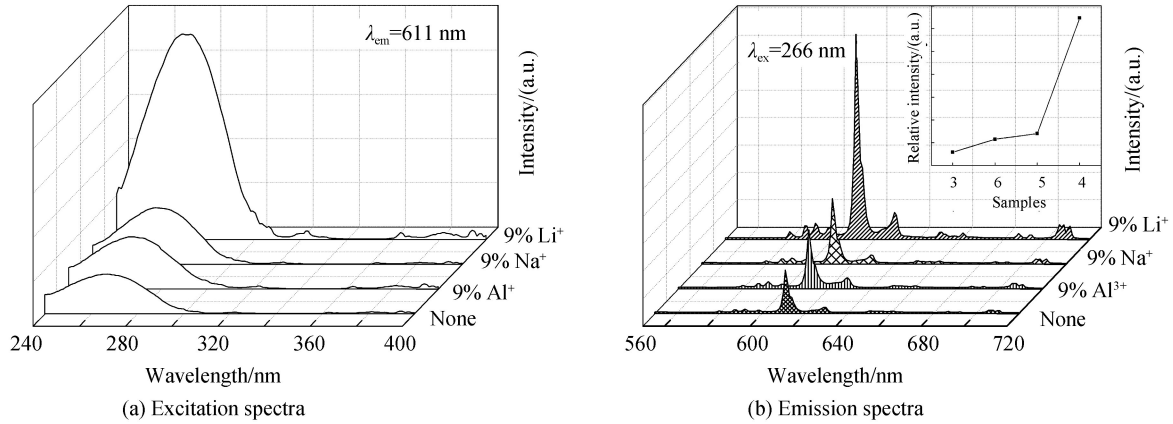


图4 Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>掺杂BaF<sub>2</sub>:23%Eu<sup>3+</sup>的激发光谱和发射光谱  
Fig.4 Excitation and emission spectra of BaF<sub>2</sub>:23%Eu<sup>3+</sup> doped with Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> and Al<sup>3+</sup>

为了进一步确定金属离子对BaF<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>样品发射光谱强度的影响,实验获得不同浓度Na<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>分别掺杂BaF<sub>2</sub>:23%Eu<sup>3+</sup>,9%Li<sup>+</sup>,结果如图5.可看出BaF<sub>2</sub>:23%Eu<sup>3+</sup>,9%Li<sup>+</sup>的发射光谱强度随Na<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>浓度变化的趋势一致,即随Na<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>浓度的增大,荧光粉发射光谱强度先增大后减小.对不同金属离子共掺,获得样品发光强度最强时的掺杂浓度不同,Na<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>离子最佳掺杂浓度分别为6%、12%.

对未掺金属离子,Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>单掺BaF<sub>2</sub>:23%Eu<sup>3+</sup>以及Na<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>分别与Li<sup>+</sup>共掺BaF<sub>2</sub>:23%Eu<sup>3+</sup>(分别对应3-6、9、16号)样品的发射峰 $\lambda=611$  nm处的发光强度进行比较,结果如图6.9%Li<sup>+</sup>、6%Na<sup>+</sup>、23%Eu<sup>3+</sup>共掺或9%Li<sup>+</sup>、12%Al<sup>3+</sup>、23%Eu<sup>3+</sup>共掺的样品比单掺Eu<sup>3+</sup>样品的发光提高1.73倍和3.05倍,但二者的发光强度低于Li<sup>+</sup>单掺BaF<sub>2</sub>:23%Eu<sup>3+</sup>样品.究其原因可能是过多金属离子的加入,使荧光粉表面产生更多的缺陷结构,导致Eu<sup>3+</sup>发光强度减弱.

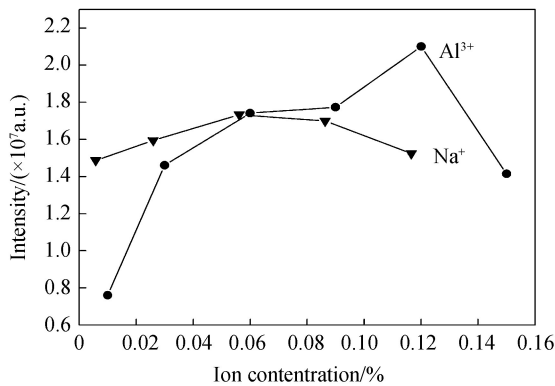


图5 BaF<sub>2</sub>:23%Eu<sup>3+</sup>,9%Li<sup>+</sup>,x%M(M=Na<sup>+</sup>,Al<sup>3+</sup>)在611 nm处相对发光强度

Fig.5 Relative luminescence intensity of Na<sup>+</sup> or Al<sup>3+</sup> doped with BaF<sub>2</sub>:23%Eu<sup>3+</sup>,9%Li<sup>+</sup> at 611 nm

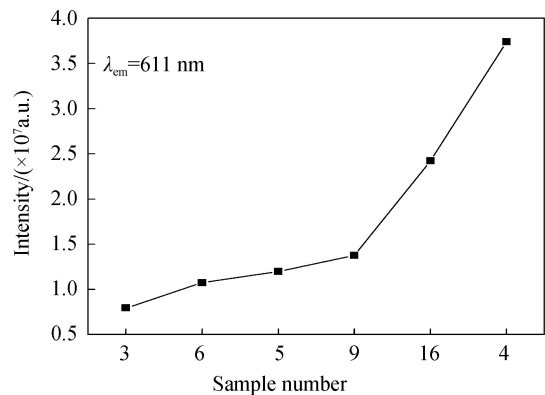


图6 金属离子Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>掺杂BaF<sub>2</sub>:23%Eu<sup>3+</sup>在611nm处发光强度

Fig.6 Comparison of luminescence intensity of BaF<sub>2</sub>:23%Eu<sup>3+</sup> doped with different metal ions Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup> at 611 nm

### 3.2 粉体的荧光寿命

图7为266 nm激发下BaF<sub>2</sub>:23%Eu<sup>3+</sup>以及Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>分别掺杂BaF<sub>2</sub>:23%Eu<sup>3+</sup>样品的Eu<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>能级衰减曲线,分别对应3、4、5、6号样品.对样品进行双指数衰减拟合<sup>[18]</sup>,即

$$I = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (1)$$

$$\tau = (A_1 t_1^2 + A_2 t_2^2) / (A_1 t_1 + A_2 t_2) \quad (2)$$

式中, $I$ 为发射光谱强度; $\tau_1$ 、 $\tau_2$ 、分别是荧光寿命中的快组分和慢组分的荧光寿命; $A_1$ 和 $A_2$ 分别是快组分和慢组分的拟合参数.经过对荧光衰减曲线的拟合可得 $\tau_1$ 、 $A_1$ 、 $\tau_2$ 、 $A_2$ 的数值,再根据式(2)计算出样品的荧光寿命.样品BaF<sub>2</sub>:23%Eu<sup>3+</sup>荧光寿命是13.36  $\mu$ s,单掺金属离子Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>的样品在266 nm激发下的荧光寿命分别为:50.16  $\mu$ s、10.32  $\mu$ s、16.39  $\mu$ s.Eu<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>能级的寿命 $\tau$ ,取决于电子的辐射跃迁速率 $W_R$ 和无辐射跃迁速率 $W_{NR}$ ,即<sup>[19]</sup>

$$\tau = \frac{1}{W_R + W_{NR}} \quad (3)$$

式中, $W_R$ 主要与晶场密切相关,受到Eu<sup>3+</sup>周围晶格和配位数的影响较大;而 $W_{NR}$ 受温度的影响较大.从式(3)中可看出寿命增大, $W_R$ 和 $W_{NR}$ 的总和减小.另一方面荧光强度可由式(4)决定

$$I \propto \frac{W_R}{W_R + W_{NR}} \quad (4)$$

同时考虑对<sup>5</sup>D<sub>0</sub>的寿命和<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>发光强度的影响,金属离子Li<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>掺入BaF<sub>2</sub>:23%Eu<sup>3+</sup>,其发光强度和寿命都增加, $W_{NR}$ 一定减小.从扫描电镜照片图2(b)、(d)可以看出,Li<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>离子掺杂后,较为明显地改善了粉体的微结构,粉体变得更加均匀,呈近球形,表面缺陷减少,结晶性能得到改善.据文献[20-24]报道,掺杂适量的金属离子Li<sup>+</sup>或Al<sup>3+</sup>可使粉体结晶性能提高,发光强度增加,寿命延长.Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>离子半径比较,Na<sup>+</sup>离子半径最大,在相同掺杂浓度下,Na<sup>+</sup>掺杂后引起晶格畸变最明显,引起的晶格非对称性提高,发光中心辐射跃迁几率增大,寿命减小这一结果与文献[25-26]报道一致,可以确定 $W_R$ 一定增加.9%Li<sup>+</sup>、6%Na<sup>+</sup>、23%Eu<sup>3+</sup>共掺样品及9%Li<sup>+</sup>、12%Al<sup>3+</sup>、23%Eu<sup>3+</sup>共掺样品的能级寿命分别为38.46  $\mu$ s、25.26  $\mu$ s,相比单掺Eu<sup>3+</sup>样品,能级寿命都增加.BaF<sub>2</sub>的快分量的发光峰在220 nm附近,在可见光区的光接收较为困难,这项不足限制了它的应用.通过掺杂金属离子调控BaF<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>的荧光衰减时间.对于闪烁晶体其重要指标是衰减时间越短越好,衰减时间越短,成像分辨率越高.本次实验,单掺Na<sup>+</sup>可以使BaF<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>发光强度增强,荧光寿命变短.

## 4 结论

采用高温固相法在800℃烧2 h的条件下,合成了金属离子Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>与Eu<sup>3+</sup>掺杂的BaF<sub>2</sub>荧光粉.XRD实验表明Eu<sup>3+</sup>及Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>的掺杂并未改变基质BaF<sub>2</sub>的晶相结构.当Eu<sup>3+</sup>掺杂浓度达到23%时,样品中析出了少量Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.BaF<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>浓度增加时,发光强度逐渐增强,当Eu<sup>3+</sup>掺杂浓度大于23%,出现浓度猝灭.与单掺Eu<sup>3+</sup>样品相比,共掺摩尔质量为9%的Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>样品的611 nm处发光强度分别提高了4.71倍、1.51倍及1.35倍.在266 nm激发下,掺杂Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>样品的荧光寿命分别是50.16  $\mu$ s、10.32  $\mu$ s、16.39  $\mu$ s,相比于单掺Eu<sup>3+</sup>样品掺杂Li<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>离子后Eu<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>能级的寿命变长,Na<sup>+</sup>离子的掺入使能级寿命变短.而9%Li<sup>+</sup>、6%Na<sup>+</sup>、23%Eu<sup>3+</sup>共掺样品,9%Li<sup>+</sup>、12%Al<sup>3+</sup>、23%Eu<sup>3+</sup>共掺样品分别比单掺Eu<sup>3+</sup>样品的发光强度提高1.73倍和3.05倍,相应能级寿命分别为38.46  $\mu$ s、25.26  $\mu$ s, Eu<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>能级寿命都延长.实验结果表明合适浓度的金属离子Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>掺入BaF<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>中,可以提高Eu<sup>3+</sup>的发光强度,调控荧光寿命.

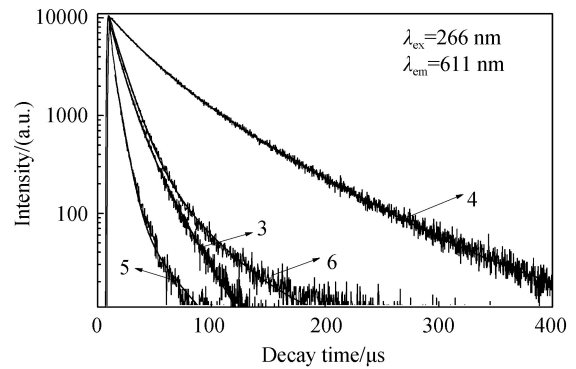


图7 金属离子Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>单掺BaF<sub>2</sub>:23%Eu<sup>3+</sup>样品的荧光寿命

Fig.7 Fluorescence lifetime of different metal ions Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup> doped BaF<sub>2</sub>:23%Eu<sup>3+</sup> samples

## 参考文献

- [1] 潘裕柏, 李江, 姜本学. 先进光功能透明陶瓷[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- [2] SHEN Ding-zhong, LIU Jian-cheng. Spectroscopic properties of  $\text{BaF}_2 : \text{Ce}, \text{La}, \text{Eu}$ , crystals[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 1994, (3): 281-287.  
沈定中, 刘建成.  $\text{BaF}_2 : \text{Ce}, \text{La}, \text{Eu}$  晶体的光谱性质[J]. 无机材料学报, 1994, (3): 281-287.
- [3] LIU Bo, CHEN Yong-hu, SHI Chao-shu, et al. Vacuum ultraviolet quantum tailoring of  $\text{BaF}_2 : \text{Gd}, \text{Eu}$ [J]. *Annual Report of Beijing Synchrotron Radiation Device*, 2002(1): 110-111.  
刘波, 陈永虎, 施朝淑, 等.  $\text{BaF}_2 : \text{Gd}, \text{Eu}$  的真空紫外量子剪裁[J]. 北京同步辐射装置年报, 2002(1): 110-111.
- [4] ZHU L, MENG J, CAO X Q, et al. Sonochemical synthesis and luminescence properties of single-crystalline  $\text{BaF}_2 : \text{Eu}^{3+}$  Nanospheres[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, **180**(11): 3101-3105.
- [5] DE G, QIN W P, ZHANG J S, et al. Synthesis and photoluminescence of single crystals europium ion-doped  $\text{BaF}_2$  cubic nanorods[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, **179**(3): 955-958.
- [6] WELLS J P R, REEVES R J. Polarized laser selective excitation and zeeman infrared absorption of  $\text{C}_{4v}$  and  $\text{C}_{3v}$ , symmetry centers in  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ , and  $\text{BaF}_2$  crystals[J]. *Physical Review B*, 2001, **64**(3): 314-319.
- [7] DE G, GUI B, WANG W. Remarkable differences in photoluminescence properties between  $\text{BaF}_2 : \text{Eu}^{3+}$  microrods and nanorods[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, **10**(3): 2248.
- [8] XU Zi-zong, GONG Zhu-fang, CHANG Jin, et al. Study on fluorescence characteristics of cerium doped barium fluoride scintillation crystals[J]. *High Energy Physics and Nuclear Physics*, 1993(2): 107-113.  
许咨宗, 宫竹芳, 常进, 等. 掺铈氟化钡闪烁晶体荧光特性的研究[J]. 高能物理与核物理, 1993(2): 107-113.
- [9] DENG Chao, LIN Li-tian, TANG Li, et al. Synthesis and luminescence of  $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Al}^{3+}$  phosphors[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, **36**(11): 1246-1251.  
邓超, 林利添, 汤利, 等.  $\text{Al}^{3+}$  掺杂  $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$  荧光粉的制备及发光性质[J]. 发光学报, 2015, **36**(11): 1246-1251.
- [10] CHEN L M, LIU Y N, LI Y D. Preparation and characterization of  $\text{ZrO}_2 : \text{Eu}^{3+}$  phosphors[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2004, **381**(1): 266-271.
- [11] THIM G P, BRITO H F, SILVA S A, et al. Preparation and optical properties of trivalent europium doped into cordierite using the sol-gel process[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, **171**(1): 375-381.
- [12] ZHANG Peng-yue, ZHONG Wei, JIANG Ji-feng, et al. Enhanced luminescence for  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  phosphor with the addition of  $\text{Al}^{3+}$  Ion[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, **37**(s2): 304-307.  
张朋越, 钟伟, 蒋继峰, 等.  $\text{Al}^{3+}$  离子掺杂增强  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  荧光体发光性能的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, **37**(s2): 304-307.
- [13] ZHOU Zi-fan, LI Na, CHEN Xi, et al. Preparation and photoluminescent properties of  $\text{Li}^+ : \text{Eu}^{3+} : \text{CaF}_2$  nanospheres [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2017, **44**(1): 28-29.  
周子凡, 李娜, 陈忻.  $\text{Li}^+ : \text{Eu}^{3+} : \text{CaF}_2$  纳米粉体的制备及荧光性能研究[J]. 广东化工学报, 2017, **44**(1): 28-29.
- [14] LU Ya-jun, WANG Hong-zhi, LI Yao-gang, et al. Photoluminescence properties of  $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Li}^+$  co-doped  $\text{CaSi}_2 \text{O}_2 \text{N}_2$  phosphors[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(10): 1095-1098.  
卢亚军, 王宏志, 李耀刚, 等.  $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Li}^+$  共掺杂  $\text{CaSi}_2 \text{O}_2 \text{N}_2$  荧光粉的发光性能[J]. 无机材料学报, 2012, **27**(10): 1095-1098.
- [15] YANG Ying, CHEN Yong-jie, XIAO Lin-jiu, 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.
- [16] WU Jin-xiu, LI Mei, CUI Song-song, et al. Controllable morphology and luminescence properties of  $\text{SrMoO}_4 : \text{Sm}^{3+}, \text{Na}^+$  red emitting phosphors[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, **33**(2): 219-226.  
吴锦绣, 李梅, 崔松松, 等.  $\text{SrMoO}_4 : \text{Sm}^{3+}, \text{Na}^+$  红色荧光粉的形貌调控和发光性能[J]. 无机化学学报, 2017, **33**(2): 219-226.
- [17] FU Qi-hui, LIU Jun-wu. Preparation and luminescence properties of  $\text{CaMoO}_4 : \text{Eu}^{3+}, \text{M}^+$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) powders [J]. *Powder Metallurgy Industry*, 2016, **26**(5): 11-15.  
符启慧, 刘君武.  $\text{CaMoO}_4 : \text{Eu}^{3+}, \text{M}^+$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) 粉体的制备与发光性能研究[J]. 粉末冶金工业, 2016, **26**(5): 11-15.
- [18] TU-sha-gu • A BU DU WU FU, DAI Peng-peng. Luminescence properties of  $\text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$  co-doped  $\text{Ca}_2 \text{Al}[\text{AlSiO}_7]$  Phosphors[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2017, **38**(2): 154-159.  
吐沙姑·阿不都吾甫, 戴鹏鹏.  $\text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$  共掺杂  $\text{Ca}_2 \text{Al}[\text{AlSiO}_7]$  荧光粉的发光性质研究[J]. 发光学报, 2017, **38**(2): 154-159.
- [19] DU Q Q, ZHOU G J, ZHOU J, et al. Combustion synthesis and photoluminescence properties of  $\text{CaZrO}_3 : \text{Eu}^{3+}$  with highly enhanced brightness by  $\text{Li}^+$  doping[J]. *Journal of Luminescence*, 2013, **137**(9): 83-87.
- [20] FENG Xin-yu, FAN Guo-dong, WEI Xiao-xiao, et al. Preparation and luminescence properties of  $\text{NaY}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2 :$

- $x\text{Eu}^{3+}$  [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2017, **38**(1): 13-20.
- 冯昕钰, 樊国栋, 魏晓晓, 等.  $\text{NaY}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2:x\text{Eu}^{3+}$  的制备及发光性能[J]. 发光学报, 2017, **38**(1): 13-20.
- [21] KUANG Qing-liang, LI Yong-jin, QIU Jian-bei, *et al.* Synthesis and luminescence properties of  $\text{BiOCl}:\text{Dy}^{3+}$  phosphors for NUV excited white light-emitting diodes.[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015(4): 889-893.
- 邝庆亮, 李永进, 邱建备, 等. 近紫外激发  $\text{BiOCl}:\text{Dy}^{3+}$  白光 LED 荧光粉的制备及发光性能研究[J]. 光谱学与光谱分析 2015(4): 889-893.
- [22] DENG Chao, LIN Li-tian, TANG Li, *et al.* Synthesis and luminescence of  $\text{ScVO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Al}^{3+}$  phosphors[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, **36**(11): 1246-1251.
- 邓超, 林利添, 汤利, 等.  $\text{Al}^{3+}$  掺杂  $\text{ScVO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$  荧光粉的制备及发光性质[J]. 发光学报, 2015, **36**(11): 1246-1251.
- [23] MAO Yan-li, PAN Xin-hua, LIN Bing-chen. Effects of  $\text{K}^+$  and  $\text{Al}^{3+}$  doping on luminescence properties of  $\text{Er}^{3+}$  doped sol-gel glasses[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, **27**(7): 1283-1286.
- 毛艳丽, 潘新华, 林丙臣,  $\text{K}^+$  和  $\text{Al}^{3+}$  掺杂对掺  $\text{Er}^{3+}$  溶胶凝胶玻璃发光特性的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, **27**(7): 1283-1286.
- [24] HAN C L, LUO L, HE J Q, *et al.* Synthesis and luminescence properties of  $\text{ZnMoO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{M}^+$  ( $\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+$ , and  $\text{K}^+$ ) phosphors[J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2017, **28**(5): 4409-4413.
- [25] MA Dan-yang, DING Ming-ye, DAI Jian-bin, *et al.* Enhancement of upconversion luminescence of lanthanide-doped nanocrystals through non-lanthanide ions doping core-shell nanoarchitecture[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2016, **37**(3): 286-293.
- 马丹阳, 丁明烨, 戴建斌, 等. 非稀土掺杂协同核壳包裹对氟化物纳米晶上转换发光性能的增强[J]. 发光学报, 2016, **37**(3): 286-293.
- [26] ZHOU Hai-fang, WANG Xie-chun, ZHEN Qiao, *et al.* Upconversion luminescence of the  $\text{KLaF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  nanocrystals doped with Na[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2016, **45**(4): 886-891.
- 周海芳, 王谢春, 郑巧, 等.  $\text{Na}^+$  掺杂  $\text{KLaF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  纳米晶上转换发光性能的研究[J]. 人工晶体学报, 2016, **45**(4): 886-891.

**Foundation item:** Xinjiang Uygur Autonomous Region Natural Science Foundation (No. 2017D01A60) and Xinjiang Uygur Autonomous Region Graduate Research and Innovation Project (No. XJGRI2017102)

引用格式: YE Ying, WANG Lin-xiang, TUO Juan, *et al.* Preparation and Luminescence Properties of Metal Ions  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{Al}^{3+}$  Co-doped  $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$  Phosphors[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(6): 0616003

叶颖, 王林香, 屠娟, 等. 金属离子  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$  掺杂的  $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的制备及发光特性[J]. 光子学报, 2018, **47**(6): 0616003