第12卷 第6期	中国光学	Vol. 12 No. 6
2019年12月	Chinese Optics	Dec. 2019

文章编号 2095-1531(2019)06-1279-09

Li⁺、Na⁺ 共掺(Y_x Gd_y Lu_{1-x-y})₂ O₃:0.5% Pr³⁺ 荧光粉的制备及发光特性研究

度 娟^{1,2,3},叶 颖^{1,2,3},赵海琴^{1,2,3},王林香^{1,2,3}*

(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 新疆矿物发光材料及其微结构实验室,新疆 乌鲁木齐 830054;

3. 新疆师范大学物理学重点学科,新疆乌鲁木齐 830054)

摘要:用高温固相法制备了 Li⁺, Na⁺ 共掺(Y_xGd_yLu_{1-x-y})₂O₃:0.5% Pr³⁺荧光粉末。用 XRD 对样品进行结构表征,用扫 描电镜观测了样品的形貌,测量了样品的激发光谱、发射光谱及发光衰减曲线。结果显示,Li⁺、Na⁺和 Pr³⁺的掺杂没有 引起(Y_xGd_yLu_{1-x-y})₂O₃立方晶相结构的改变。在单一基质中掺杂的 Li⁺、Na⁺可有效改善晶粒尺寸,在复合基质中掺杂 的 Li⁺、Na⁺,不仅可以有效改善晶粒尺寸,还使得样品有陶瓷化的趋势。在 272 nm 激发下,粉末样品在 632 nm 处均呈 现较强的 Pr³⁺红色发射。不同条件下,1 000 ℃煅烧 2 h 获得的(Y_{0.05}Gd_{0.05}Lu_{0.9})₂O₃:0.5% Pr³⁺,2.5% Li⁺,1% Na⁺荧光 粉末的发光最强,且荧光寿命较短。

关 键 词:荧光粉末;Li⁺,Na⁺共掺(Y_xGd_yLu_{1-x-y})₂O₃:0.5% Pr³⁺;发光强度;荧光寿命
 中图分类号:O482.31 PACC: 78.55. Hx PACS: 3250F; 7855 文献标识码:A doi:10.3788/CO.20191206.1279

Preparation and luminescence properties of Li⁺, Na⁺ co-doped ($Y_x Gd_y Lu_{1-x-y}$)₂ O₃ :0. 5% Pr³⁺ phosphors

TUO Juan^{1,2,3}, YE Ying^{1,2,3}, ZHAO Hai-qin^{1,2,3}, WANG Lin-xiang^{1,2,3*}

(1. Department of Physics, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China;

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

3. Key Discipline of Physics, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China) * Corresponding author, E-mail:wanglinxiang23@126.com

Abstract: Li⁺, Na⁺ co-doped $(Y_x Gd_y Lu_{1-x-y})_2 O_3: 0.5\% Pr^{3+}$ phosphors were synthesized with a high tem-

收稿日期:2018-11-29;修订日期:2019-01-30

基金项目:新疆维吾尔自治区自然科学基金(No. 2017D01A60)

Supported by Natural Science Foundation of Xinjiang(No. 2017D01A60)

perature solid-state reaction. The structures of the samples were characterized by XRD. The excitation spectra, emission spectra and fluorescence lifetime of the samples were measured and analyzed using a fluorescence spectrophotometer. The results show that they are still the cubic phase of the matrix for Li⁺, Na⁺, doped $(Y_xGd_yLu_{1-x-y})_2O_3$: Pr³⁺ samples. The doping of Li⁺ and Na⁺ in a single matrix can effectively improve the grain size while the doping of Li⁺ and Na⁺ in a composite matrix not only effectively improves the grain size, but also causes the sample to become ceramic. Under excitation at 272 nm, the powder samples present strong red emissions of Pr³⁺ at 632 nm. Under different conditions, $(Y_{0.05}Gd_{0.05}Lu_{0.9})_2O_3$: 0.5% Pr³⁺, 2.5% Li⁺, 1% Na⁺ fluorescent powder obtained by calcination at 1 000 °C for two hours has the strongest luminescence, while the lifetime of the sample is shorter.

Key words: fluorescent powder; Li⁺ and Na⁺ co doped $(Y_x Gd_y Lu_{1-x-y})_2 O_3: 0.5\% Pr^3$; luminous intensity; fluorescence lifetime

1引言

现如今,稀土元素在显示、照明、医疗、通讯等 众多领域都有广泛应用^[15]。为了提高探测器的 探测效率和检测成像的质量,制备出具有高密度、 高光输出、衰减快的无机闪烁体材料是该领域的 一个研究热点。在医疗和工业用 CT 上得到成功 应用的代表性透明陶瓷 $Y_{1,34}$ Gd_{0.6} Eu_{0.06} O₃^[6] 是在 Y₂O₃中固溶 Gd₂O₃,来增加透明陶瓷的 X 射线阻 止本领。相对于 Y₂O₃和 Gd₂O₃来说, Lu₂O₃的密 度高达9.42 g/cm³,具有极高的物理化学稳定性, 而且还具有光吸收系数高、热膨胀系数低、热导率 高、有效声子能量低以及呈现立方晶相结构及光 学各向同性的特点,并且Lu,O,价带和导带的带 间隙很宽(6.5 eV),可容纳许多激活剂离子的发 射能级^[7-8],是一种制备多晶透明闪烁陶瓷的良好 基质材料,但Lu2O3价格较昂贵,限制了它的应 用。国内外一些研究者使用 Gd³⁺ 取代 Lu₂O₃中的 Lu³⁺,以此为基础开展了光学材料的相关研究。 Hélène Rétot 等人^[9]用 Gd³⁺部分代替 Lu₂O₃中的 Lu³⁺,所获得的透明陶瓷(Lu₀,Gd₀),O₃:Eu³⁺ (密度约为 8.4 g/cm³)仍然可以高效吸收 X 射 线,且缩短了衰减时间。Seeley Z M^[10]等人采用 热等静压-真空烧结法制备的(Gd Lu)₂O₃:Eu³⁺陶 瓷透明度较 Lu, O,: Eu³⁺ 陶瓷有所提高。张琳^[11] 等人合成了(Gd_{0.45}Lu_{0.5}Eu_{0.05})₂O₃透明陶瓷,由于 存在 Gd³⁺向 Eu³⁺的有效能量传递,其发光强度

是(Lu_{0.95} Eu_{0.05})₂O₃透明陶瓷的 1.7 倍。代雨 航^[12]等人通过在 Lu₂O₃中添加 Gd₂O₃来降低陶瓷 的烧结温度和气孔对光的散射,使得陶瓷透过率 提高至 76.9%, 且降低了生产成本。据相关文献 报道,通过掺杂碱金属及过渡金属离子可以实现 对发光材料的光学改性,如刘成^[13]和 Ezra L 等 人^[14]利用溶胶凝胶法制备的 Y_2 SiO₅: Pr³⁺, Li⁺上 转换荧光材料中的 Li⁺ 使 Y₂SiO₅: Pr³⁺ 由低温 X1 型转变为高温 X2 型,同时 Y₂SiO₅: Pr^{3+} 材料转晶 型温度降低, Ezra L 等人还发现 Li⁺掺杂可令晶 体尺寸变大,减少激活剂离子聚集。N. Dhananjaya 等人^[15]通过低温溶解燃烧法在短时间内合 成了Gd₂O₃:Eu³⁺。研究发现掺杂的Li⁺促使 Gd₂O₃:Eu³⁺荧光粉从单斜晶相转变为立方晶相, 目 Gd_2O_3 : Eu³⁺ 荧光粉发射强度增加了 4 倍。Du Qingqing 等人^[16]通过溶胶凝胶法和燃烧法制备 的新型蓝白色 Y₂Zr₂O₇: Dy³⁺, Li⁺ 荧光材料中的 Li⁺促进了基质到激活中心的能量转移,使其有更 高的量子产率,且样品的发光强度和结晶度显著 提高。基于以上对发光材料的基质组份及金属离 子掺杂对其发光性能改进的相关研究,为降低 Lu₂O₃基质材料成本,改善合成材料的发光性能, 利用高温固相法^[17],本工作选择与Lu³⁺半径 (0.086 1 nm)相近,且化学性质相似的 Y³⁺ (0.0900 nm), Gd³⁺ (0.0938 nm) 合成了以 (Y_{*}Gd_{*}Lu_{1-x-v})₂O₃为基质、Pr³⁺做激活剂的Li⁺、 Na⁺共掺(Y_xGd_yLu_{1-x-y})₂O₃:0.5% Pr³⁺荧光粉。 同时分析不同基质组份,Li⁺、Na⁺掺杂和煅烧温 第6期

2 样品的制备及测试

按照表1的化学配比及掺杂浓度,并用

AL104 电子天平称取 Y₂O₃(99.99%), Gd₂O₃(99.99%), Lu₂O₃(99.99%), Pr₂O₃(99.99%), Na₂CO₃(96%), Li₂CO₃(分析纯)试剂, 混合后研 磨 30 min, 放入微波马弗炉在空气中不同温度下 煅烧2h获得样品。

Sample	$(\mathbf{Y}_{x}\mathbf{Gd}_{y}\mathbf{Lu}_{1-x-y})_{2}\mathbf{O}_{3}$	Pr ^{3 +} /%	Li + /%	Na ⁺ /%	Temperature/°C
1	$(Y_{0.3}Lu_{0.7})_{2}O_{3}$	0.5	0	0	800
2	$(Y_{0.3}Gd_{0.05}Lu_{0.65})_2O_3$	0.5	0	0	800
3	$(Y_{0.3} Gd_{0.1} Lu_{0.6})_2 O_3$	0.5	0	0	800
4	$(Y_{0.3}Gd_{0.2}Lu_{0.5})_2O_3$	0.5	0	0	800
5	$(Y_{0.3}Gd_{0.3}Lu_{0.4})_2O_3$	0.5	0	0	800
6	$(Y_{0.05}Gd_{0.05}Lu_{0.9})_{2}O_{3}$	0.5	0	0	800
7	Lu_2O_3	0.5	0	0	800
8	Lu_2O_3	0.5	2.5	1	800
9	$(Y_{0.3}Gd_{0.3}Lu_{0.4})_2O_3$	0.5	2.5	1	800
10	$(Y_{0.05}Gd_{0.05}Lu_{0.9})_2O_3$	0.5	2.5	1	800
11	$(Y_{0.05}Gd_{0.05}Lu_{0.9})_2O_3$	0.5	2.5	1	600
12	$(Y_{0.05}Gd_{0.05}Lu_{0.9})_2O_3$	0.5	2.5	1	700
13	$(Y_{0.05}Gd_{0.05}Lu_{0.9})_2O_3$	0.5	2.5	1	900
14	$(Y_{0.05}Gd_{0.05}Lu_{0.9})_2O_3$	0.5	2.5	1	1 000
15	$(Y_{0,05}Gd_{0,05}Lu_{0,9})_{2}O_{3}$	0.5	2.5	1	1 150

表1 Li⁺、Na⁺ 共掺(Y_xGd_yLu_{1-x-y})₂O₃:0.5%Pr³⁺ (摩尔浓度)样品

使用日本津岛 XRD-6100 衍射仪对粉体进行 物相分析,用日立 E-1045 磁控溅射器对样品进行 喷金处理后,再用 SUPRA 55VP 扫描电镜对粉体 进行形貌分析,用爱丁堡 FLS920 全功能型稳态/ 瞬态荧光光谱仪测量样品的激发光谱、发射光谱 和荧光寿命。为消除激发光源的杂散光和倍频峰 的影响,在观测光栅入口处放置了相应的滤光片。 所用的仪器在使用前均进行了校正,测量均在室 温下进行。

3 实验结果与讨论

3.1 晶体结构

图 1(a)是 Li⁺、Na⁺共掺(Y_xGd_yLu_{1-x-y})₂O₃: 0.5% Pr³⁺荧光粉末样品 XRD 图。所有样品的衍 射峰分别与 Y₂O₃标准卡片 JCPDS 43-1036、Gd₂O₃ 标准卡片 JCPDS 43-1014 和 Lu₂O₃标准卡片 JCP-DS 43-1021 进行对比,单一基质样品仍为纯的 $Lu_{2}O_{3}$ 立方晶相,复合基质样品含有 $Y_{2}O_{3}$ 、Gd₂O₃、 Lu_2O_3 的衍射峰。由此可知, Li⁺, Na⁺和 Pr³⁺的掺 杂没有引起基质材料立方晶相结构的改变。对比 6 号与 10 号、7 号与 8 号样品发现,掺杂了 Li⁺、 Na⁺样品的衍射峰强度增加,衍射峰半高宽变窄, 说明掺杂 Li⁺、Na⁺可以提高相应样品的结晶度。 Lu₂O₃的晶胞参数为a = b = c = 1.039 nm, 通过计 算后,实验室制备的6、7、8、10、14 号样品的晶胞 参数分别为 0.990 37、1.036 68、1.102 96、 1.106 67和1.051 28 nm,结果如图1(b)所示。6 号和7号样品相比较发现,当基质组分中的 Lu³⁺ 被 Y³⁺、Gd³⁺取代后,合成粉体衍射峰强度有所降 低,这可能是由于离子半径较大的 Y³⁺、Gd³⁺取代 Lu^{3+} 造成了一定程度的晶格畸变, Lu^{3+} 被 Y^{3+} 、 Gd³⁺取代后基质晶胞参数减小,从而使得衍射峰 强度减小^[18]。煅烧温度从 800 ℃上升至1 000 ℃ 时,样品的衍射峰半宽逐渐变窄,强度增加,说明 晶粒不断长大,结晶性能更加完善。



图 1 Li⁺、Na⁺共掺(Y_xGd_yLu_{1-x-y})₂O₃:0.5% Pr³⁺的X射线衍射图(a)与晶胞参数(b)

Fig. 1 X ray diffraction patterns of Li⁺, Na⁺ co-doped $(Y_x \text{Gd}_y \text{Lu}_{1-x-y})_2 \text{O}_3$: 0.5% Pr³⁺ (a) and unit cell parameters (b)





3.2 Li⁺、Na⁺ 共 掺 (Y_xGd_yLu_{1-x-y})₂O₃: 0.5%Pr³⁺粉末样品的形貌

图 2 的(a)、(b)、(c)、(d)分别是 800 °C下 煅烧 2 h的 Lu₂O₃:0.5% Pr³⁺(7号),2.5% Li⁺、 1% Na⁺ 共掺 Lu₂O₃:0.5% Pr³⁺(8号), (Y_{0.05}Gd_{0.05}Lu_{0.9})₂O₃:0.5% Pr³⁺(6号),2.5% Li⁺、1% Na⁺ 共掺(Y_{0.05}Gd_{0.05}Lu_{0.9})₂O₃:0.5% Pr³⁺ (10号)样品形貌,图 2(e)是 1000 °C下煅烧 2 h 的 2.5% Li⁺、1% Na⁺ 共掺(Y_{0.05}Gd_{0.05}Lu_{0.9})₂O₃: 0.5% Pr³⁺(14号)样品形貌。所有形貌均是用牙 签沾取少量样品抖在导电胶带上,进行喷金处理 后得到的 SEM 照片。据 SEM 照片可知(a)、(b) 两样品均为近球形颗粒状,但共掺杂的 Li⁺、Na⁺ 起到了助熔剂作用,使得图(b)中样品晶粒的结 晶性能提高,粒径增大,分散性较好,这与文献 [19]报道一致。对比图(c)与(d)形貌可知,图 (c)中晶粒仍为近球形颗粒状,但掺杂 Li⁺和 Na⁺ 后的图(d)中晶粒为不规则多边形,粒径明显增 大,且样品有陶瓷化的趋势,但依旧有少部分的近 球形颗粒状。将图(d)与(e)对比发现,两样品晶 粒均为不规则多边形,且随着温度升高,图(e)样 品粒径明显增大,同样具有陶瓷化趋势,致密性增 加。(a)、(b)、(c)、(d)、(e)样品颗粒度范围分 别约为15~30 nm、50~90 nm、20~40 nm、60~ 90 nm、160~190 nm。

3.3 Li⁺、Na⁺ 共掺(Y_xGd_yLu_{1-x-y})₂O₃:0.5% Pr³⁺荧光粉末的激发与发射光谱

图 3 是荧光粉 Li⁺、Na⁺ 共掺(Y_x Gd_y Lu_{1-x-y})₂O₃:0.5% Pr³⁺样品在632 nm发射波长下 监测的激发光谱,右上插图为系列 Li⁺、Na⁺共掺 (Y_xGd_yLu_{1-x-y})₂O₃:0.5% Pr³⁺样品在632 nm处 的激发强度。激发光谱中 210 nm 附近的激发带 对应的是(Y_xGd_yLu_{1-x-y})₂O₃基质吸收带^[20],272 nm 附近的激发带属于电子从 O²⁻ 的 2p 轨道向 Pr³⁺的4f 轨道电荷迁移带(CT)^[21],右下为450~ 500 nm 放大后的结果,出现的一系列激发峰 (454、472、478 和 494 nm),是由于 Pr³⁺的4f-4f (³H₄-³P₂, ³H₄-¹I₆, ³H₄-³P₁和³H₄-³P₀)跃迁形成 的,其强度很弱^[20-22]。



- 图 3 Li⁺、Na⁺共掺(Y_xGd_yLu_{1-x-y})₂O₃:0.5% Pr³⁺ 激发光谱
- Fig. 3 Excitation spectra of Li⁺, Na⁺ co-doped (Y_x Gd_xLu_{1-x-x}), O₃:0.5% Pr³⁺

在相同测量条件下,5号与9号、6号与10 号、7号与8号样品对比,在272 nm 附近,共掺 Li⁺、Na⁺样品激发峰强度明显增强,据文献报道, Li⁺、Na⁺掺杂会填补颗粒表面部分悬键缺陷,促 使发光中心离子吸收激发能^[23]。

图 4 是荧光粉末 Li⁺、Na⁺ 共掺 (Y_x Gd_y Lu_{1-x-y})₂O₃:0.5% Pr³⁺在 272 nm 激发波长下所 监测的发射光谱。

所有发射光谱形状类似,主发射峰均位于



- 图 4 Li⁺、Na⁺共掺(Y_xGd_yLu_{1-x-y})₂O₃:0.5% Pr³⁺ 发射光谱
- Fig. 4 Emitting spectra of Li * , Na * co-doped ($Y_{x}Gd_{y}$ $Lu_{1-x-y})_{2}O_{3}{:}0.5\%\ Pr^{3\,*}$

632 nm,它与 620、647、659 nm 的发射峰均是源于 Pr³⁺的¹D₂-³H₄跃迁发射,720 nm 处的发射峰是 Pr³⁺的¹D₂-³H₅跃迁形成的^[20-22,24]。比较几种样品 Pr³⁺的特征发射峰知,8 号样品发光最强,它的发 光强度是 10 号样品的 1.32 倍,是 9 号样品的 3.42 倍,是 6 号样品的 11.69 倍,是 7 号样品的 13.38 倍,是 2 号样品的 15.92 倍,是 1 号样品的 18.02 倍,是 5 号样品的 23.52 倍。8 号样品发光 强度优异于 10 号样品的原因可能是 Y³⁺、Gd³⁺的 离子半径比 Lu³⁺大,引起的较大晶格畸变不利于 增强发光;且 8 号样品的分散性较 10 号样品更 好,颗粒形状更均一,有利于发光增强。

由于 Li⁺、Na⁺离子的掺入使得 10 号样品的 发光强度是 6 号样品的 8.86 倍,9 号样品的发光 强度是 5 号样品的 6.88 倍,8 号样品的发光强度 是 7 号样品的 13.38 倍。据文献报道,这可能是 由于掺杂的 Li⁺、Na⁺离子改善了 Pr³⁺离子附近 晶格的局部对称性,令 Pr³⁺的 4f-4f 电子跃迁几率 增加^[25-27]。掺杂适量的 Li⁺、Na⁺会提高氧空位 浓度,氧空位浓度的增加可以降低基质竞争吸收, 从而加快基质到激活剂的能量传递,提高激活剂 的发光强度和发光效率^[23]。此外,掺入 Li⁺、Na⁺ 可以即可作为助熔剂,降低反应物熔点,又可以使 晶体场对称性降低,提高粉体结晶性能,使得发光 增强^[28]。在 1 – 5 号样品中,固定 Y³⁺的掺杂量 为 29.85% 时,当 Gd³⁺ 掺杂量 从 0 增 加 到 4.975%时,样品发光强度提高,随着 Gd³⁺的掺杂 量从 4.975% 增加至 29.85%,其发光强度逐渐减 弱。这是由于掺杂适量的 Gd³⁺ 会使晶体场的非 对称性增加,提高粉体的发光强度,但当 Gd³⁺ 过 量时,Gd³⁺之间会产生交叉驰豫,不利于基质对 能量的吸收,发光强度逐渐减小^[29]。6 号与 2 号 样品相比,Y³⁺掺杂量从 4.975% 增加至 29.85%, 样品发光强度有所减弱。这可能是由于 Y³⁺掺杂 过量导致晶格畸变严重,从而使得发光强度逐渐 减小。掺入适量的 Y³⁺、Gd³⁺可使晶体场的非对 称性增加,故 6 号比 7 号样品发光强度强。

3.4 煅烧温度对合成样品发光强度的影响

不同煅烧温度下获得的 2.5% Li⁺、1% Na⁺共 掺(Y_{0.05}Gd_{0.05}Lu_{0.9})₂O₃:0.5% Pr³⁺荧光粉末的发 光强度如图 5 所示。当煅烧温度从 600 ℃上升至 1 150 ℃时,样品发光强度最强。实验表明 14 号 样品的发光强度是 10 号样品的 2.11 倍。这是由 于煅烧温度较低时,只有少量的 Pr³⁺能进入到 (Y_xGd_yLu_(1-x-y))₂O₃的晶格结构中,发光较弱,且 样品颗粒表面存在着大量缺陷和悬挂键,此时表 面效应十分显著。随着温度的升高,发光中心 Pr³⁺的浓度在增加,随着晶粒长大并结晶完整,表 面缺陷减少,发光增强,当温度升高到1000℃ 时,粉末发光最强,温度继续升高,发光减弱。这 是由于过高的温度会导致晶粒继续长大,使晶粒 之间的接触面积增加,容易形成较大的团聚体颗 粒,从而降低了发光强度。



O₃:0.5% Pr³⁺ phosphors



图 6 部分 Li⁺、Na⁺ 共掺(Y_{0.05} Gd_{0.05} Lu_{0.9})₂O₃:0.5% Pr³⁺ 荧光粉末中 Pr³⁺ 的¹D₂能级衰减曲线

Fig. 6 Decay curves of ${}^{1}D_{2}$ energy level of Pr^{3+} in partial Li⁺, Na⁺ co-doped $(Y_{0.05}Gd_{0.05}Lu_{0.9})_{2}O_{3}$: 0.5% Pr^{3+} fluorescent powder

3.5 荧光寿命

在 272 nm 激发下的 Li⁺、Na⁺ 共掺(Y_xGd_y Lu_{1-x-x})₂O₃:0.5%Pr³⁺荧光粉末中,Pr³⁺的¹D₂能 级衰减曲线经双指数函数拟合后如图6所示。利 用双指数函数拟合及计算后,1-15号样品荧光 寿命分别为 128.30, 126.42, 124.45, 130.49, 131. 69, 126. 24, 129. 37, 109. 34, 101. 32, 107. 02, 110.21,111.36,99.73,100.83,99.85 µs。比较 1-7号与10-15号样品荧光寿命可知,基质组份 与温度对样品中 Pr³⁺的¹D,能级荧光寿命影响不 大,但将5号与9号样品对比、6号与10号样品 对比、7号与8号样品对比发现,掺杂Li⁺、Na⁺能 够有效缩短样品中 Pr³⁺的¹D₂能级荧光寿命。这 是由于 Li⁺、Na⁺的掺入可以填补样品颗粒表面的 氧悬键缺陷,阻塞 Pr³⁺的无辐射驰豫通道,减少 Pr³⁺的无辐射跃迁几率,所以其样品寿命减 小^[30]。同时掺杂适量的 Li⁺、Na⁺能够提高基质 晶格的氧空位浓度,促进能量转移的同时使晶体 场对称性降低,提高 Pr³⁺的¹D₂能级辐射跃迁几 率,并且Li⁺、Na⁺共掺起到了助熔剂和敏化剂的 作用,提高了 Pr³⁺的¹D₂能级辐射跃迁几率,最终 导致 Pr³⁺的¹D,能级衰减时间缩短^[31]。

4 结 论

使用高温固相法制备了 Li⁺、Na⁺ 共掺 (Y_xGd_yLu_{1-x-y})₂O₃:0.5% Pr³⁺ 荧光粉末样品。 XRD 结果显示, 掺入 Li⁺, Na⁺ 与 Pr³⁺ 的(Y_xGd_x Lu1-x-x)203基质晶格结构未发生改变,仍为立方 相。当基质组分中含有少量的 Y³⁺,Gd³⁺,且共掺 杂Li⁺,Na⁺后的样品SEM形貌显示样品有陶瓷 化的趋势,掺杂Li⁺,Na⁺能使样品分散性得到较 好改善。光谱测试结果表明,当基质组分中含有 适量的 Y³⁺,Gd³⁺时,引起的基质晶格畸变在一定 程度上有利于提高其相应的发光强度,但对荧光 寿命影响不大。基质组分中含有适量 Y³⁺,Gd³⁺ 同时共掺适量 Li⁺, Na⁺ 可进一步提高样品的发光 强度,且荧光寿命相应有所缩短。空气中, 1 000 ℃煅烧 2 h 获得的 2.5% Li⁺,1% Na⁺ 共掺 (Y_{0.05}Gd_{0.05}Lu_{0.9})₂O₃:0.5% Pr³⁺样品的发光最 强,荧光寿命较短。

参考文献:

[1] 牛建丽, 于永丽, 曹艳杰, 等. 基于内滤效应的 YVO₄: Eu 荧光纳米探针测定色氨酸[J]. 分析化学, 2017, 45(6):883-888.

NIU J L, YU Y L, CAO Y J, et al. Determination of tryptophan based on inner filter effect of fluorescent Yttrium Vanadate: Europium nanoprobes[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2017, 45(6):883-888. (in Chinese)

- [2] 李焕荣, 王夭任. 基于稀土配合物和离子液体的新型稀土发光材料研究进展[J]. 发光学报, 2018, 39(4):425-439.
 LI H R, WANG T R. Research progress on the novel rare earth luminescent materials based on rare earth complexes and ionic liquids[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2018, 39(4):425-439. (in Chinese)
- [3] 韦甜甜,梁汝萍,邱建丁.基于稀土离子介导石墨烯量子点荧光开关的凝血酶生物传感器[J]. 分析化学,2017,45 (12):1915-1920.

WEI T T, LIANG R P, QIU J D. Thrombin biosensor based on rare earth ion mediated fluorescence switch of graphene quantum dots[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 45(12):1915-1920. (in Chinese)

[4] 华修德,尤红杰,杨家川,等.基于上转换荧光标记的氯噻啉免疫层析方法研究[J].分析化学,2018,46(3):413-421.

HUA X D, YOU H J, YANG J CH, et al. . Immunochromatographic assay for detection of imidaclothiz based on upconversion fluorescence labeling[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2018, 46(3):413-421. (in Chinese)

- [5] 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.
 HONG G Y. Research progress of rare earth luminescent materials[J]. *Journal of Synthetic Crystals*,2015,44(10):2641-2651. (in Chinese)
- [6] GRESKOVICH C, DUCLOS S. Ceramic scintillators[J]. Annual Review of Materials Research, 1997, 27:69-88.
- [7] DE JESÙS MORALES-RAMÍREZ Á, GARCÍA-MURILLO A, DE JESÙS CARRILLO-ROMO F, et al. . Influence of annealing temperature on structural and optical properties of Lu₂ O₃: Eu³⁺, Tb³⁺, transparent films [J]. Materials Research Bulletin, 2015, 70:173-178.

[8] 王鹏賀,王能利,张希艳.碳酸盐共沉淀法合成Lu₂O₃:Er³⁺纳米粉体及性能表征[J]. 无机化学学报,2012,28(11):
 2335-2340.
 WANG P H, WANG N L, ZHANG X Y. Carbonate Co-precipitation synthesis of Lu₂O₃:Er³⁺ nano-powders and its property

characterization [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2012, 28(11):2335-2340. (in Chinese)

- [9] RÉTOT H, BLAHUTA S, BESSIÈRE A, et al. Improved scintillation time response in (Lu_{0.5}Gd_{0.5})₂O₃: Eu³⁺ compared with Lu₂O₃: Eu³⁺ transparent ceramics[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2011, 44(23): 235101.
- [10] SEELEY Z M, DAI Z R, KUNTZ J D, et al. Phase stabilization in transparent Lu₂O₃: Eu ceramics by lattice expansion
 [J]. Optical Materials, 2012, 35(1):74-78.
- [11] 张琳,马畅,李晓东.(Gd_{0.95-x}Lu_xEu_{0.05})₂O₃纳米粉体合成、透明陶瓷的制备及其荧光性能研究[J].人工晶体学报,2017,46(4):609-615,633.
 ZHANG L,MA CH,LI X D. Synthesis of (Gd_{0.95-x}Lu_xEu_{0.05})₂O₃ Nano-powders, and fabrication and fluorescent properties of transparent ceramics[J]. *Journal of Synthetic Crystals*,2017,46(4):609-615,633. (in Chinese)
- [12] 代雨航,李剑,朱忠丽. 铒镱双掺氧化镥钆透明陶瓷的制备及发光特性[J]. 硅酸盐学报,2017,45(7):941-947.
 DAI Y H,LI J,ZHU ZH L. Preparation of erbium and ytterbium co-doped lutetium gadolinium oxide ceramic and its optical properties[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society,2017,45(7):941-947. (in Chinese)
- [13] 刘成,杨毅,韩正玉,等.Li*掺杂对Y₂SiO₅:Pr³⁺上转换发光性能影响[J].中国稀土学报,2013,31(4):436-441.
 LIU CH,YANG Y,HAN ZH Y, et al. Upconversion luminescence properties of Y₂SiO₅:Pr³⁺ co-doped with Li*[J].
 Journal of the Chinese Rare Earth Society,2013,31(4):436-441. (in Chinese)
- [14] CATES E L, WILKINSON A P, KIM J H. Delineating mechanisms of upconversion enhancement by Li⁺ co-doping in Y₂SiO₅: Pr³⁺ [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(23):12772-12778.
- [15] DHANANJAYA N, NAGABHUSHANA H, NAGABHUSHANA B M, et al. Effect of Li⁺-ion on enhancement of photoluminescence in Gd₂O₃: Eu³⁺ nanophosphors prepared by combustion technique [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011,509(5):2368-2374.
- [16] DU Q Q, HOU G J, ZHOU J, et al. Enhanced luminescence of novel Y₂Zr₂O₇: Dy³⁺ phosphors by Li⁺ co-doping[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 552:152-156.
- [17] 洪广言.稀土发光材料-基础与应用[M].北京:科学出版社,2011.
 HONG G Y. Fundamental and Application of Rare Earth Luminescent Materials[M]. Beijing: Science Press, 2011. (in Chinese)
- [18] 蒲勇,朱达川,马明星,等.化学共沉淀法制备的(Y_{1-x-y},Gd_y)₂O₃:xEu³⁺红色荧光粉及其发光性能[J].发光学报, 2012,33(3):247-252.
 PU Y,ZHU D CH,MA M X, *et al.*. Co-precipitation synthesis and luminescence properties of (Y_{1-x-y},Gd_y)₂O₃:xEu³⁺

red phosphors [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2012, 33(3):247-252. (in Chinese)

[19] 李敏,王林香,度娟. 沉淀法制备Li⁺、Na⁺掺杂Gd₂O₃:Eu³⁺荧光粉及发光特性研究[J]. 光散射学报,2017,29(1):
 92-96.
 LI M, WANG L X, TUO J. Luminescence properties of Li⁺、Na⁺ doped Gd₂O₃:Eu³⁺ phosphor prepared by precipitation

LI M, WANG L X, 100 J. Luminescence properties of Li \sqrt{Na} doped Gd_2O_3 : Eu phosphor prepared by precipitation methods [J]. *The Journal of Light Scattering*, 2017, 29(1):92-96. (in Chinese)

- YANG J, LI CH X, QUAN Z W, et al. Self-assembled 3D flowerlike Lu₂O₃ and Lu₂O₃: Ln³⁺ (Ln = Eu, Tb, Dy, Pr, Sm, Er, Ho, Tm) microarchitectures: ethylene glycol-mediated hydrothermal synthesis and luminescent properties [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(33):12777-12785.
- [21] ALARCÓN-FLORES G, GARCÍA-HIPOLITO M, AGUILAR-FRUTIS M, et al. Synthesis and characterization of Y₂O₃: Pr³⁺ phosphor powders by simple solvent evaporation[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(1):743-748.
- [22] JIA D D, WANG X J, YEN W M. Ground-state measurement of Pr³⁺ in Y₂O₃ by photoconductivity [J]. Physics of the Solid State, 2008, 50(9):1674-1676.
- [23] LI W, LEE J. Microwave-assisted Sol-Gel synthesis and photoluminescence characterization of LaPO₄: Eu³⁺, Li⁺ Nanophosphors[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(31):11679-11684.
- [24] TAMRAKAR R K, UPADHYAY K. Optical properties of Gd₂O₃: Pr³⁺ phosphor synthesized by combustion method using glycerine as a fuel[J]. *Journal of Materials Science*: *Materials in Electronics*, 2017, 28(8):6112-6118.

- [25] 李丽.稀土掺杂 Lu₂O₃纳米材料的制备与发光性质[D]. 合肥:中国科学技术大学,2012.
 LI L. Preparation and luminescent properties of rare earth doped Lu₂O₃ nanomaterials[D]. Hefei:University of Science and Technology of China,2012. (in Chinese)
- [26] 吕健滔,王可嘉,刘劲松,等.Li⁺与Er³⁺共掺Y₂O₃纳米晶体上转换发光增强研究[J].光学学报,2011,31(11): 210-214.
 - LÜ J T, WANG K J, LIU J S, *et al.*. Enhancement of upconversion luminescence in Li⁺ co-doping Er^{3+} : Y₂O₃ nanocrystals[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(11): 210-214. (in Chinese)
- [27] 丁艳丽,张晓丹,梁雪娇,等. Na⁺掺杂对 LiYF₄: Er³⁺/Yb³⁺上转换发光性能的影响[J]. 发光学报,2014,35(5): 536-541.

- [28] YEH S M, SU CH SH. Mixing LiF in Gd₂O₃: Eu to enhance ultraviolet radiation induced thermoluminescent sensitivity after sintering process[J]. *Materials Science and Engineering*: B, 1996, 38(3):245-249.
- [29] 曾青云,李青,肖婷,等. 微波辅助均相沉淀法制备(Y_{1-x-y},La_y)₂O₃:xEu³⁺红色荧光粉[J]. 有色金属科学与工程, 2017,8(2):107-111.
 ZENG Q Y,LI Q,XIAO T, *et al.*. Preparation of (Y_{1-x-y},La_y)₂O₃:xEu³⁺ red phosphors by microwave-assisted homoge-

neous precipitation method[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2017, 8(2):107-111. (in Chinese) [30] 余雪,徐海刚,殷江,等.Li⁺离子掺杂 Gd₂O₃:Sm³⁺纳米晶的发光增强[J].发光学报, 2007, 28(5):754-759.

- YU X, XU H G, YIN J, et al. Enhanced photoluminescense of Gd_2O_3 : Sm^{3+} nanocrystals by Li⁺ doping [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2007, 28(5):754-759. (in Chinese)
- [31] 肖莉红, 顾牡, 刘小林, 等. Zn²⁺ 掺杂对 GdTaO₄: Eu³⁺ 荧光粉结构和发光性能的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(6):1054-1057.

XIAO L H, GU M, LIU X L, *et al.*. Effects of Zn^{2+} doping on the structural and luminescent properties of $GdTaO_4$: Eu^{3+} phosphors [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, 27(6):1054-1057. (in Chinese)

作者简介:



度 娟(1990一),女,四川广安人,硕 士,2018年于新疆师范大学获得硕士 学位,主要从事稀土发光材料方面的 研究。E-mail:1498970687@qq.com



王林香(1979一),女,甘肃秦安人,博 士,副教授,2010年于中国科学技术大 学获得博士学位,主要从事稀土发光 材料方面的研究。E-mail: wanglinxiang23@126.com

DING Y L,ZHANG X D,LIANG X J, et al. Influence of Na⁺ doping on upconversion luminescence of LiYF_4 : $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ microcrystals[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2014, 35(5):536-541. (in Chinese)