

文章编号: 1000-7032(2012)04-0383-06

## 溶胶-凝胶法制备 $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ 单掺和共掺 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 荧光粉及其荧光性能

肖林久\*, 闫凤巧, 谢颖, 曾凡, 陈永杰, 李文泽

(沈阳化工大学 辽宁省稀土化学及应用重点实验室, 辽宁 沈阳 110142)

**摘要:** 利用溶胶-凝胶法制备了  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  单掺和共掺的  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  荧光粉。研究了  $\text{Gd}_{2-x-y}\text{O}_3:\text{Bi}_x^{3+}, \text{Yb}_y^{3+}$  的制备条件并表征了  $\text{Gd}_{2-x-y}\text{O}_3:\text{Bi}_x^{3+}, \text{Yb}_y^{3+}$  的荧光性能。由于  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  中  $\text{Bi}^{3+}$  对  $\text{Yb}^{3+}$  的能量传递,  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  在  $\text{Bi}^{3+}$  的特征激发峰 338 nm 激发时, 可以产生  $\text{Yb}^{3+}$  的 900 ~ 1 100 nm 近红外特征发射和  $\text{Bi}^{3+}$  的 400 ~ 700 nm 特征发射的两个波段光谱。所制备的  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  荧光材料可将太阳光谱中硅太阳能电池吸收较弱的 300 ~ 400 nm 光转换成有较强吸收的 500 ~ 700 nm 和 1 000 nm 附近的近红外光子, 提高硅太阳能电池的光伏效率。

**关键词:** 近红外荧光粉; 溶胶-凝胶法; 稀土掺杂; 能量传递

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20123304.0383

## Preparation and Fluorescent Properties of $\text{Bi}^{3+}$ Doped, $\text{Yb}^{3+}$ Doped and $\text{Bi}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ Codoped $\text{Gd}_2\text{O}_3$ Phosphors

XIAO Lin-jiu\*, YAN Feng-qiao, XIE Ying, ZENG Fan, CHEN Yong-jie, LI Wen-ze

(Key Laboratory of Rare-earth Chemistry and Applications of Liaoning Province,

Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

\* Corresponding Author, E-mail: x109@163.com

**Abstract:**  $\text{Bi}^{3+}$  doped,  $\text{Yb}^{3+}$  doped and  $\text{Bi}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  codoped  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  phosphors were prepared by sol-gel method. The preparation conditions of  $\text{Gd}_{2-x-y}\text{O}_3:\text{Bi}_x^{3+}, \text{Yb}_y^{3+}$  phosphors were investigated. The phases of the phosphors were characterized, and the fluorescent properties of  $\text{Gd}_{2-x-y}\text{O}_3:\text{Bi}_x^{3+}, \text{Yb}_y^{3+}$  were studied. Under the excitation of 338 nm, which is the characteristic excitation of  $\text{Bi}^{3+}$ , NIR emissions of  $\text{Yb}^{3+}$  characteristic emission from 900 to 1 100 nm and the characteristic emission of  $\text{Bi}^{3+}$  from 500 to 700 nm have been obtained. That suggests a very efficient energy transfer from  $\text{Bi}^{3+}$  ions to  $\text{Yb}^{3+}$  ions in  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ . The results indicate that the  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  material has potential application in the silicon based solar cells by converting 300 ~ 400 nm photon which is almost useless in the silicon solar cell into 400 ~ 700 nm and 1 000 nm photons which are absorbed strongly by the Si-solar cell. And the photovoltaic efficiency of the Si-solar cell will be improved.

**Key words:** near-infrared phosphors; sol-gel method; rare-earth doped; energy transfer

收稿日期: 2012-02-02; 修订日期: 2012-02-21

基金项目: 辽宁省博士科研启动基金项目(20101083); 沈阳市科技局应用基础研究专项(121718)资助

作者简介: 肖林久(1958-), 男, 辽宁庄河人, 主要从事稀土发光材料和催化等领域的研究。

E-mail: x109@163.com

## 1 引 言

在荷兰 P. Vergeer 等<sup>[1]</sup>首次用 489 nm 激发  $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  材料实现了近红外发射后,  $\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{YPO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{YF}_3:\text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  等材料体系中都观测到了近红外下转换发光现象<sup>[2-6]</sup>。将可见光转化为近红外的荧光发光材料在实际应用中有着重要的意义。在太阳能电池将太阳能转化为电能的过程中, 由于太阳光的光谱分布与太阳能电池的光谱响应之间失配, 吸收高能光子所产生的载电荷的热能化导致硅太阳能电池能量转换效率偏低, 从而造成大量的能量损失; 而通过用发光材料对太阳光的光谱进行调整, 使两者更好地匹配, 能够大幅度提高太阳能电池的效率。利用近红外下转换可以使太阳能电池能量转化效率的 Shockley-Queisser 极限从 30.9% 提高到 38.6%<sup>[7]</sup>。

下转换材料中的稀土离子发光中心  $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$  涉及其 f-f 跃迁。由于 f-f 跃迁所涉及的始态和终态的波函数的奇偶性是相同的, 按照跃迁规律这些跃迁是宇称禁阻的跃迁<sup>[8]</sup>, 因此 f-f 跃迁直接吸收和发射效率很低, 其近红外发光强度通常较弱。 $\text{Bi}^{3+}$  在紫外的吸收是  $6s^2-6s6p$  电偶极允许跃迁, 具有较高的吸收强度和较大的吸收线宽, 或可以克服稀土离子 4f 组态内跃迁吸收强度较低的问题。本文研究了溶胶-凝胶法制备  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  单掺和  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  共掺的  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  近红外下转换荧光粉的制备条件及荧光性能。

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

采用溶胶-凝胶法制备  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  荧光粉。称取适量柠檬酸(用量为金属阳离子的 2 倍)溶解后备用。按计量称取适量  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (4N)、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (4N)、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (4N), 用适量热的浓硝酸溶解, 溶解后加入到柠檬酸溶液使之充分溶解, 放入水浴中 80 °C 恒温搅拌成为溶胶直至凝胶。将凝胶放入鼓风干燥箱中, 于 120 °C 干燥 4 h 得到干凝胶。将干凝胶研磨后放入马弗炉中 600 °C 焙烧, 然后放入管式炉, 在一定温度下的空气气氛中焙烧晶化一定时间得到样品。

### 2.2 样品表征

结构表征用德国 Bruker-D8 X 射线衍射仪测定, 采用  $\text{Cu K}\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$ ), 电压为 40 kV, 电流 40 mA, 步长设置为 0.02°。  $\text{Gd}_{2-x}\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$  荧光粉的激发光谱和发射光谱用日本日立公司的 F4600 荧光光度计测量, 扫描电压为 700 V, 狭缝宽度为 2.5 nm, 扫描速度为 1 200 nm/min。  $\text{Gd}_{1.98-x}\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  荧光粉的荧光光谱用英国爱丁堡公司 FLS 920 稳态/瞬态荧光光谱仪 (FLS 920) 测量, 以 450 W 的 Xe 灯作为激发光源。

## 3 结果与讨论

### 3.1 物相分析

图 1 由下到上依次是  $\text{Gd}_{1.98}\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}_{0.02}$ 、 $\text{Gd}_{1.97}\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}_{0.02}, \text{Yb}^{3+}_{0.01}$ 、 $\text{Gd}_{1.90}\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}_{0.02}, \text{Yb}^{3+}_{0.08}$ 、 $\text{Gd}_{1.86}\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}_{0.02}, \text{Yb}^{3+}_{0.12}$  的 XRD 衍射图。图中所有样品的衍射峰的位置和强度均与  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  标准卡片 JCPDS NO. 12-0797 的数据相吻合,  $\text{Bi}^{3+}$  掺杂量为 0.02,  $\text{Yb}^{3+}$  的掺杂量从 0 增大到 0.12, 样品均未出现新的衍射峰, 说明得到的样品仍是  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  的晶体结构。

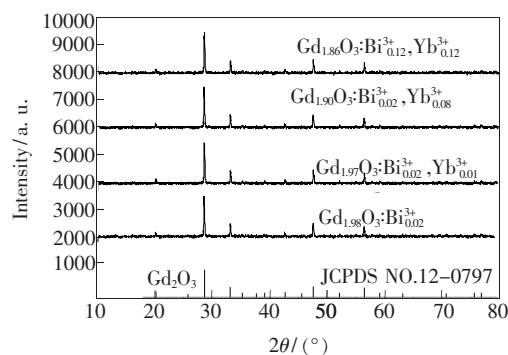


图 1  $\text{Gd}_{1.98-x}\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}_{0.02}, \text{Yb}^{3+}_x$  样品的 XRD 谱图  
Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Gd}_{1.98-x}\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}_{0.02}, \text{Yb}^{3+}_x$

### 3.2 $\text{Gd}_{2-x}\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$ 荧光粉的制备及荧光性能

#### 3.2.1 晶化温度的影响

以  $\text{Gd}_{1.98}\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}_{0.02}$  所需配比称量原料, 采用溶胶-凝胶法制备的凝胶经 600 °C 焙烧得到的晶化前驱体, 分别在 900, 1 000, 1 100, 1 200 °C 晶化 2 h 得到样品。测试样品的荧光性能和 XRD, 考察不同晶化温度对样品荧光性能的影响, 得到荧光光谱如图 2 所示。

如图 2 (a) 所示, 在 508 nm 波长监测下,

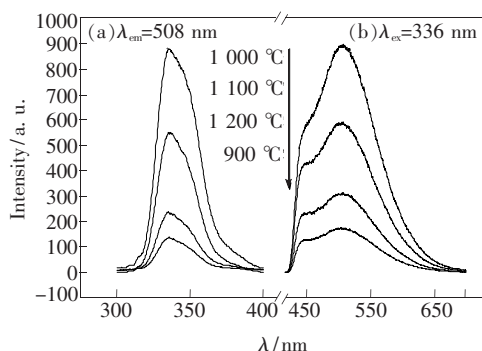


图2 不同晶化温度下  $\text{Gd}_{1.98}\text{O}_3:\text{Bi}_{0.02}^{3+}$  的激发光谱和发射光谱

Fig.2 The excitation and emission spectra of  $\text{Gd}_{1.98}\text{O}_3:\text{Bi}_{0.02}^{3+}$  prepared at different temperatures

$\text{Gd}_{1.98}\text{O}_3:\text{Bi}_{0.02}^{3+}$  的吸收光谱为 300 ~ 400 nm, 最大激发峰位于 336 nm。图 2(b) 则说明, 在 336 nm 波长激发下,  $\text{Gd}_{1.98}\text{O}_3:\text{Bi}_{0.02}^{3+}$  的发射光谱为 400 ~ 700 nm, 最大发射峰位于 508 nm。晶化温度从 900 °C 升高到 1 200 °C, 样品的激发峰和发射峰的位置和形状基本一致, 但不同晶化温度下样品的荧光光谱的峰强有较大差异, 晶化温度在 1 000 °C 时, 所得样品的激发峰和发射峰的强度达到最大。

图 3 由下到上依次是经 900, 1 000, 1 100, 1 200 °C 晶化 2 h 所得的  $\text{Gd}_{1.98}\text{O}_3:\text{Bi}_{0.02}^{3+}$  的 XRD 图。所得样品的 XRD 图谱都与  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  的特征衍射峰 (JCPDS No. 12-0797) 相吻合, 但晶化温度从 900 °C 升高到 1 000 °C, 衍射峰依次变强变锐<sup>[9-10]</sup>; 而晶化温度升高为 1 100 °C 的晶化产物的 XRD 图谱的峰强度减弱。结合图 2 比较可见, 晶化温度不同的晶化产物的荧光性能与结晶状况呈正相关性。因此, 产物的晶化温度控制在 1 000 °C 为宜。

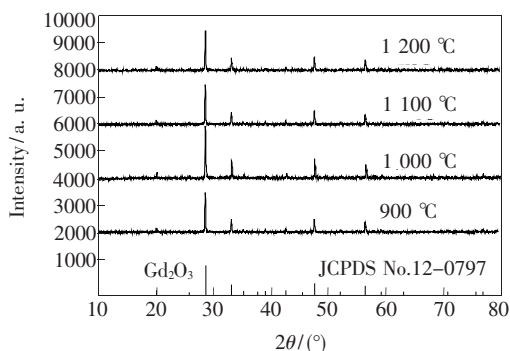


图3 不同晶化温度下  $\text{Gd}_{1.98}\text{O}_3:\text{Bi}_{0.02}^{3+}$  的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of  $\text{Gd}_{1.98}\text{O}_3:\text{Bi}_{0.02}^{3+}$  prepared at different temperatures

### 3.2.2 晶化时间的影响

利用溶胶-凝胶法制备  $\text{Gd}_{1.98}\text{O}_3:\text{Bi}_{0.02}^{3+}$  荧光粉, 经 600 °C 焙烧后, 晶化温度确定为 1 000 °C, 分别考察晶化时间为 1, 2, 3, 4 h 得到的样品的荧光性能和结构状况。图 4 是样品的荧光光谱。

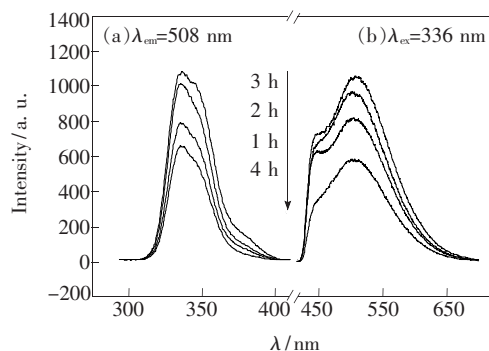


图4 不同晶化时间下  $\text{Gd}_{1.98}\text{O}_3:\text{Bi}_{0.02}^{3+}$  的激发光谱和发射光谱

Fig.4 The excitation and emission spectra of  $\text{Gd}_{1.98}\text{O}_3:\text{Bi}_{0.02}^{3+}$  prepared at different time

图 4 (a) 为以 508 nm 为监测波长测得的  $\text{Gd}_{1.98}\text{O}_3:\text{Bi}_{0.02}^{3+}$  的激发光谱, 图 4 (b) 是在 336 nm 波长激发下测得的  $\text{Gd}_{1.98}\text{O}_3:\text{Bi}_{0.02}^{3+}$  的发射光谱。样品的晶化时间为 1 ~ 4 h, 不同晶化时间的样品的激发峰和发射峰的位置和形状基本一致, 只是荧光光谱的峰强有所变化。当晶化时间为 3 h 时, 样品的激发峰和发射峰强度达到最大。

图 5 是在 1 000 °C 下经 1, 2, 3, 4 h 晶化所得的相应  $\text{Gd}_{1.98}\text{O}_3:\text{Bi}_{0.02}^{3+}$  样品的 XRD 谱, 各样品所得谱图的衍射峰都与  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  的特征衍射峰 (JCPDS No. 12-0797) 相吻合, 说明样品已结晶。晶化时间由 1 h 增加到 3 h, 衍射峰依次变强变锐; 而当晶化时间增加到 4 h 时, 衍射峰强度反而

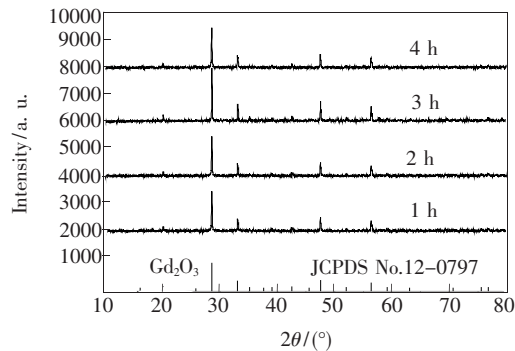


图5 不同晶化时间下  $\text{Gd}_{1.98}\text{O}_3:\text{Bi}_{0.02}^{3+}$  的 XRD 谱

Fig.5 XRD patterns of  $\text{Gd}_{1.98}\text{O}_3:\text{Bi}_{0.02}^{3+}$  prepared at different time

变弱。结合图 4 可知,晶化时间为 3 h 时,激发和发射光谱的强度最大,此时样品的衍射峰也最强,因此最佳晶化温度为 1 000 °C,晶化时间应控制在 3 h 为宜。

### 3.2.3 Bi<sup>3+</sup> 掺杂量的影响

利用溶胶-凝胶法制备不同 Bi<sup>3+</sup> 掺杂量的 Gd<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub>:Bi<sub>x</sub><sup>3+</sup> 前驱体凝胶,经 600 °C 焙烧后,在 1 000 °C 晶化温度下晶化 3 h 得到相应的 Gd<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub>:Bi<sub>x</sub><sup>3+</sup> 样品,测得样品的荧光光谱如图 6 所示。

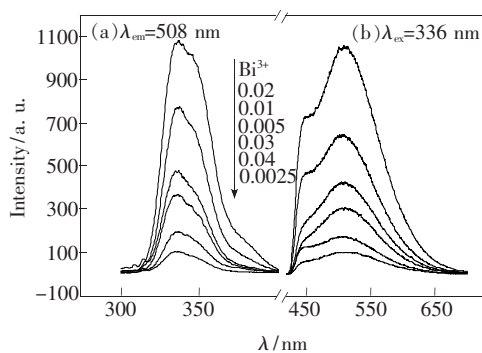


图 6 Gd<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub>:Bi<sub>x</sub><sup>3+</sup> 的激发光谱和发射光谱,  $x=0.0025, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ 。

Fig. 6 The excitation and emission spectra of Gd<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub>:Bi<sub>x</sub><sup>3+</sup>,  $x=0.0025, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ .

由图 6(a) 可以看出,在 508 nm 波长监测下, Gd<sub>1.98</sub>O<sub>3</sub>:Bi<sub>0.02</sub><sup>3+</sup> 的激发光谱为 300 ~ 400 nm 波长范围的宽带谱,最大激发峰位于 336 nm,归属于 Bi<sup>3+</sup> 的 <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>3</sup>P<sub>1</sub> 跃迁。图 6(b) 是在 336 nm 波长激发下的 Gd<sub>1.98</sub>O<sub>3</sub>:Bi<sub>0.02</sub><sup>3+</sup> 的发射光谱,波长范围为 400 ~ 700 nm,最大发射峰值位于 508 nm,归属于 Bi<sup>3+</sup> 的 <sup>3</sup>P<sub>1</sub>→<sup>1</sup>S<sub>0</sub> 跃迁。

Bi<sup>3+</sup> 的掺杂量从 0.002 5 增大到 0.06, Gd<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub>:Bi<sub>x</sub><sup>3+</sup> 荧光粉的激发和发射光谱的位置和形状基本一致,但相对强度随 Bi<sup>3+</sup> 含量的增加而先增大后减小。当  $x=0.02$  时,相对强度达到最大;随着  $x$  继续增大,相对强度变小,出现浓度猝灭。在 Gd<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub>:Bi<sub>x</sub><sup>3+</sup> 荧光粉中,Bi<sup>3+</sup> 为激活中心,当掺杂浓度较低时,随着 Bi<sup>3+</sup> 含量的增加,光谱的相对强度依次增大;当  $x=0.03$  时,离子间的取代反应很难发生,引起猝灭效应,与文献[11]在较高掺杂浓度下 Bi<sup>3+</sup> 发光会发生浓度猝灭情况吻合。

## 3.3 Gd<sub>1.98-x-y</sub>O<sub>3</sub>:Bi<sub>x</sub><sup>3+</sup>, Yb<sub>y</sub><sup>3+</sup> 的荧光性能

### 3.3.1 单掺 Yb<sup>3+</sup> 的 Gd<sub>2-y</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sub>y</sub><sup>3+</sup> 荧光光谱

以 Gd<sub>1.92</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sub>0.08</sub><sup>3+</sup> 所需配比原料,参照 Gd<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub>:

Bi<sub>x</sub><sup>3+</sup> 荧光粉的制备条件,采用溶胶-凝胶法制备 Gd<sub>1.92</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sub>0.08</sub><sup>3+</sup> 前驱体凝胶。经 600 °C 焙烧后,在 1 000 °C 晶化温度下晶化 3 h 得到相应的样品,测得样品的荧光光谱如图 7 和图 8 所示。

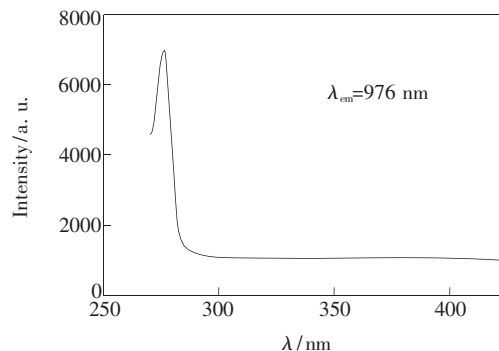


图 7 Gd<sub>1.92</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sub>0.08</sub><sup>3+</sup> 的激发光谱

Fig. 7 The excitation spectra of Gd<sub>1.92</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sub>0.08</sub><sup>3+</sup>

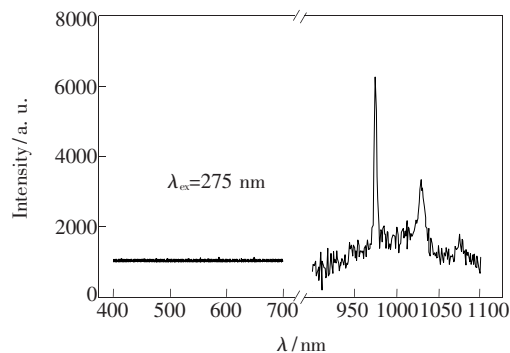


图 8 Gd<sub>1.92</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sub>0.08</sub><sup>3+</sup> 的发射光谱

Fig. 8 The emission spectra of Gd<sub>1.92</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sub>0.08</sub><sup>3+</sup>

如图 7 所示,在 Yb<sup>3+</sup> 特征发射峰 976 nm 波长监测下, Gd<sub>1.92</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sub>0.08</sub><sup>3+</sup> 的吸收光谱为 250 ~ 300 nm,最大激发峰位于 275 nm。图 8 是 275 nm 光激发的 Gd<sub>1.92</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sub>0.08</sub><sup>3+</sup> 的发射光谱,其发射光谱在 900 ~ 1 100 nm 的近红外区,可见光区没有发射,并有 976 nm 和 1 033 nm 两个较强发射峰,其峰型及特征发射波长与文献[12]报道的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> 中 Yb<sup>3+</sup> 的红外发射相近,是源自 Yb<sup>3+</sup> 的 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 跃迁产生的特征发射光谱。

### 3.3.2 Gd<sub>1.98-x-y</sub>O<sub>3</sub>:Bi<sub>x</sub><sup>3+</sup>, Yb<sub>y</sub><sup>3+</sup> 的荧光性能

采用溶胶-凝胶法,以 Gd<sub>1.90</sub>O<sub>3</sub>:Bi<sub>0.02</sub><sup>3+</sup>, Yb<sub>0.08</sub><sup>3+</sup> 所需配比称量原料,参照 Gd<sub>1.98</sub>O<sub>3</sub>:Bi<sub>0.02</sub><sup>3+</sup> 荧光粉的制备条件,制备 Gd<sub>1.90</sub>O<sub>3</sub>:Bi<sub>0.02</sub><sup>3+</sup>, Yb<sub>0.08</sub><sup>3+</sup> 前驱体凝胶,经 600 °C 焙烧后,在 1 000 °C 下晶化 3 h 得到相应的样品。

图 9 是分别以 Gd<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub>:Bi<sub>x</sub><sup>3+</sup> 的 508 nm 特征

发射峰监测下的  $\text{Gd}_{1.98}\text{O}_3:\text{Bi}_{0.02}^{3+}$  的激发光谱和以  $\text{Gd}_{2-y}\text{O}_3:\text{Yb}_y^{3+}$  的 976 nm 特征发射峰作监测波长的  $\text{Gd}_{1.90}\text{O}_3:\text{Bi}_{0.02}^{3+}$ ,  $\text{Yb}_{0.08}^{3+}$  的激发光谱。两个谱图除强度有差异外,峰型和最大吸收峰位置基本相同,波长为 336 nm 的最大的激发峰是  $\text{Bi}^{3+}$  的特征吸收峰,归属于  $\text{Bi}^{3+}$  的  $6s^2-6s\ 6p$  跃迁。与  $\text{Gd}_{1.92}\text{O}_3:\text{Yb}_{0.08}^{3+}$  的激发光谱相比较可以看出,  $\text{Gd}_{1.90}\text{O}_3:\text{Bi}_{0.02}^{3+}$ ,  $\text{Yb}_{0.08}^{3+}$  中的  $\text{Bi}^{3+}$  吸收能量后,在产生  $\text{Bi}^{3+}$  的特征发射的同时,有部分能量传递给  $\text{Yb}^{3+}$ ,进而产生了  $\text{Yb}^{3+}$  的特征发射。这一能量传递的结果可从图 10 给出的  $\text{Gd}_{1.98-y}\text{O}_3:\text{Bi}_{0.02}^{3+}$ ,  $\text{Yb}_y^{3+}$  被 336 nm 激发时的发射光谱情况得到进一步的证实。

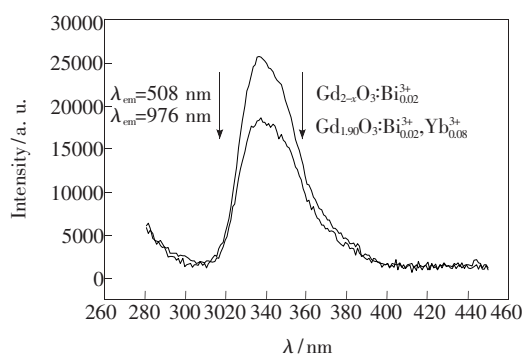


图9  $\text{Gd}_{1.98}\text{O}_3:\text{Bi}_{0.02}^{3+}$  和  $\text{Gd}_{1.90}\text{O}_3:\text{Bi}_{0.02}^{3+}$ ,  $\text{Yb}_{0.08}^{3+}$  的激发光谱  
Fig. 9 The excitation spectra of  $\text{Gd}_{1.98}\text{O}_3:\text{Bi}_{0.02}^{3+}$  and  $\text{Gd}_{1.90}\text{O}_3:\text{Bi}_{0.02}^{3+}$ ,  $\text{Yb}_{0.08}^{3+}$

对  $\text{Gd}_{1.98}\text{O}_3:\text{Bi}_{0.02}^{3+}$  进一步掺杂不同量的  $\text{Yb}^{3+}$  ( $y = 0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08, 0.12$ ), 得到  $\text{Gd}_{1.98-y}\text{O}_3:\text{Bi}_{0.02}^{3+}$ ,  $\text{Yb}_y^{3+}$  样品, 样品在  $\text{Bi}^{3+}$  的特征激发峰 336 nm 激发下的发射光谱如图 10 所示。样品被激发后产生了两组发射光谱, 一是波长为 508 nm 的可见波段的最大发射峰 ( $\text{Bi}^{3+}$  的特征发射), 二是近红外波段 976 nm 及 1 033 nm 的发射峰 ( $\text{Yb}^{3+}$  的特征发射)。  $\text{Yb}^{3+}$  的掺杂量不同, 两组发射光谱的相对强度就会发生变化。这说明  $\text{Gd}_{1.98-y}\text{O}_3:\text{Bi}_{0.02}^{3+}$ ,  $\text{Yb}_y^{3+}$  中的  $\text{Bi}^{3+}$  在吸收 336 nm 光的能量后, 对  $\text{Yb}^{3+}$  有能量传递发生。另外, 从图 10 可以看出, 随着  $\text{Gd}_{1.98-y}\text{O}_3:\text{Bi}_{0.02}^{3+}$ ,  $\text{Yb}_y^{3+}$  中  $\text{Yb}^{3+}$

掺杂浓度的增加, 400 ~ 700 nm 可见波段的  $\text{Bi}^{3+}$  的特征发射强度减小, 同时  $\text{Yb}^{3+}$  的 900 ~ 1 100 nm 近红外特征发射强度呈现先增加后减小的现象。这说明  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂浓度越大,  $\text{Bi}^{3+}$  传递出的能量越多,  $\text{Yb}^{3+}$  的特征发射越强。但在  $\text{Yb}^{3+}$  的掺杂量大于 0.08 之后,  $\text{Bi}^{3+}$  的特征发射强度减小, 而  $\text{Yb}^{3+}$  的特征发射强度也减小, 这应该是  $\text{Yb}^{3+}$  的浓度猝灭效应所致。

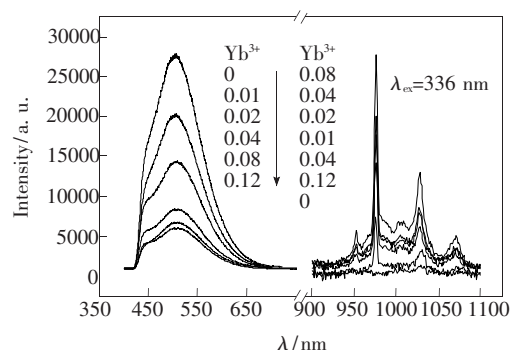


图 10  $\text{Gd}_{1.98-y}\text{O}_3:\text{Bi}_{0.02}^{3+}$ ,  $\text{Yb}_y^{3+}$  的发射光谱

Fig. 10 The emission spectra of  $\text{Gd}_{1.98-y}\text{O}_3:\text{Bi}_{0.02}^{3+}$ ,  $\text{Yb}_y^{3+}$

## 4 结 论

利用溶胶-凝胶法制备了  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  结构的  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  荧光材料。在  $\text{Bi}^{3+}$  的 336 nm 特征激发光的激发下,  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  可以产生峰值波长位于 976 nm 及 1 033 nm 的  $\text{Yb}^{3+}$  特征发射光谱, 这一过程是由  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  中  $\text{Bi}^{3+}$  对  $\text{Yb}^{3+}$  的能量传递实现的。通过控制  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  的相对掺杂比例, 可以根据需要调节荧光粉的 400 ~ 700 nm 和 900 ~ 1 100 nm 两组发射光的相对强度。这一结果可以将阳光中硅太阳能电池吸收较弱的 300 ~ 400 nm 光子转换成有较强吸收的 400 ~ 700 nm 可见光和 1 000 nm 附近的近红外光子, 以达到提高硅太阳能电池的光伏效率的目的。

致谢:感谢南开大学化学系顾文副教授提供发光性能测试等方面的帮助。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Vergeer P, Vlugt T J H, Kox M H F, *et al.* Quantum cutting by cooperative energy transfer in  $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Tb}^{3+}$  [J]. *Phys. Rev. B*, 2005, 71(1):014119-1-11.
- [ 2 ] Ye Song, Zhu Bin, Chen Jingxin, *et al.* Infrared quantum cutting in  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  co-doped transparent glass ceramics

- containing  $\text{CaF}_2$  nanocrystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(14):141112-1-3.
- [ 3 ] Huang Xiaoyong, Zhang Qinyuan. Efficient near-infrared down conversion in  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  thin-films [J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, 105(5):053521-1-4.
- [ 4 ] Xie Lechun, Wang Yuhua, Zhang Huijuan. Near-infrared quantum cutting in  $\text{YPO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  via cooperative energy transfer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94(6):061905-1-3.
- [ 5 ] Deng K, Wei X, Wang X, et al. Near-infrared quantum cutting via resonant energy transfer from  $\text{Pr}^{3+}$  to  $\text{Yb}^{3+}$  in  $\text{LaF}_3$  [J]. *Appl. Phys. B*, 2011, 102(2):555-558.
- [ 6 ] Meijer J M, Aarts L, van der Ende B M, et al. Downconversion for solar cells in  $\text{YF}_3:\text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  [J]. *Phys. Rev. B*, 2010, 81(3):035107-1-9.
- [ 7 ] Zhang Qinyuan, Huang Xiaoyong. Recent progress in quantum cutting phosphors [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2010, 55(5):353-427.
- [ 8 ] Wan Wenjiao, Xiao Quanlan, Yang Chuangtao, et al. Synthesis and near-infrared luminescence of  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$  phosphor powders [J]. *J. Chin. Ceramic Society* (硅酸盐学报), 2010, 38(10):1862-1866 (in Chinese).
- [ 9 ] Sun Haiying, Zhang Xiyan, Wang Nengli, et al. Synthesis and characterization of  $\text{YAG}:\text{Ce}$  phosphor by citric acid-gel method [J]. *J. Chin. Ceramic Society* (硅酸盐学报), 2009, 28(6):1259-1262 (in Chinese).
- [ 10 ] Liu Guangsheng, Ding Linghong, Zhang Weifeng. Enhanced photoluminescence of  $\text{Na}^+$  doped  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$  nanocrystals [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(5):706-711 (in Chinese).
- [ 11 ] Xiao Quanlan, Liu Guanxi, Zou Shaoyu, et al. Synthesis and luminescent properties of  $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$  red-emitting phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(4):332-336 (in Chinese).
- [ 12 ] Yuan Junlin, Zeng Xiaoyan, Zhao Jingtai, et al. Energy transfer mechanisms in  $\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  codoped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  downconversion phosphor [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2008, 41(10):105406-1-6.



## 《发光学报》网上在线投稿通知

由于学报发展的需要,《发光学报》网站已经建成开通,欢迎广大作者浏览我们的网页并提出宝贵意见,共同建好这个为广大作者和读者进行交流以及展示作者相关科研成果的平台。《发光学报》网页上建有网上在线投稿平台,我们只接收网上在线投稿,欢迎大家使用。如有问题,请与我们联系:

E-mail: fgxbt@126.com, Tel: (0431)86176862,84613407

《发光学报》网址: <http://www.fgxb.org>

《发光学报》编辑部