文章编号:1000-7032(2018)03-0301-06

钬镱双掺氧化镧镥粉体的合成及其光谱分析

李 剑¹,代雨航¹,朱忠丽^{1*},张 莹² (1. 长春理工大学 化学与环境工程学院,吉林 长春 130022; 2. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所,吉林 长春 130033)

摘要:采用柠檬酸燃烧法制备了 Ho,Yb: (LaLu)₂O₃ 纳米粉体,确定了其制备的适宜条件。制得的粉体分散 性较好,粒径均匀,平均粒径约为 55 nm。研究了掺杂不同摩尔分数 Ho³⁺和 Yb³⁺对粉体荧光光谱的影响,980 nm 泵浦源激发下得到的粉体的上转换光谱显示,粉体发出 484 nm 蓝光(⁵F₃→⁵I₈)、551 nm 绿光(⁵S₂/ ⁵F₄→⁵I₈)、660 nm 红光(⁵F₅→⁵I₈)。并讨论了掺杂离子 Ho³⁺-Yb³⁺的上转换发光机制。

关 键 词: 钬镱双掺氧化镧镥; 上转换光谱; 能级跃迁 中图分类号: 0482.31 **文献标识码:** A **DOI**: 10.3788/fgxb20183903.0301

Fabrication and Spectral Analysis of Ho³⁺, Yb³⁺ Co-doped (LaLu)₂O₃ Powders

LI Jian¹, DAI Yu-hang¹, ZHU Zhong-li^{1*}, ZHANG Ying²

Chemistry and Environmental Engineering College, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China;
 Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

* Corresponding Author, E-mail: zhuzhongli@126.com

Abstract: The powders of Ho, Yb: $(LaLu)_2O_3$ were prepared by citric acid combustion method. The preparation conditions of the powders were determined. The as-prepared particles are of near-spherical shape, and weak agglomeration, the average particle size was about 55 nm. The effects of different mole fraction Ho³⁺ and Yb³⁺ on the fluorescence spectra of the powders were studied. Under the excitation of 980 nm, the powders can emit blue-ray appeared at 484 nm, corresponding to the energy level transition of Ho³⁺ from ${}^{5}F_{3}$ to ${}^{5}I_{8}$, green light appeared at 551 nm, corresponding to the energy level transition of Ho³⁺ from ${}^{5}S_{2}/{}^{5}F_{4}$ to ${}^{5}I_{8}$, and red light at 660 nm, corresponding to the energy level transition of Ho³⁺ from ${}^{5}F_{5}$ to ${}^{5}I_{8}$. The upconversion luminescence mechanism of Ho³⁺ -Yb³⁺ in co-doped system was discussed.

Key words: holmium ytterbium co-doped lanthanum lutetium oxide; upcoversion spectrum; energy transfer

1 引

透明陶瓷因制备方法简单、成本低、能均匀

掺杂高浓度稀土离子的优点而广泛应用于激光器、红外窗口、医疗器材等领域。立方相晶体结构的Lu₂O₃可以避免光在晶界上的散射,掺稀土

收稿日期: 2017-08-15;修订日期: 2017-10-11

言

Supported by Science and Technology Development Project of Jilin Province(20170204028GX)

基金项目: 吉林省科技发展计划(20170204028GX)资助项目

离子的 Lu₂O₃ 陶瓷是一种很好的固体激光器基 质材料^[1]。由于 Lu₂O₃ 熔点很高,不易烧结成 陶瓷,我们选择向其中掺入 La³⁺。La₂O₃ 与 Lu₂O₃ 可以形成二元固溶体,可使陶瓷烧结温度 显著降低。Ho³⁺能级丰富,是一种很好的激活 离子,掺 Ho³⁺的激光材料可以发出对人眼安全 的2 μ m 激光,在光通信和医疗设备领域有很好 的应用前景^[2]。但是 Ho³⁺在 980 nm 处的吸收 截面很窄,能量利用率很低,而 Yb³⁺在 980 nm 处具有很大的吸收截面,Yb³⁺吸收 980 nm 泵浦 源发出的光子的能量,吸收的能量有效传递给 Ho³⁺,使得基质材料的发光相比于单掺 Ho³⁺ 时 增强很多。

2010年,Li 等^[3]制得的 Ho,Yb: Y₂O₃ 透明陶 瓷在980 nm 光激发下获得峰宽26 nm 的2 μ m 中 红外发光。2011年,Sanghera 等^[4]研究的 Yb: Lu₂O₃陶瓷获得了16W的输出功率,光转换斜率 效率达74%。2014年,Ivanov等^[5]制得的 Yb: (LaY)₂O₃陶瓷在800 nm 处的透过率达到 82.5%。2015年,Lin 等^[6]制得的20% Yb³⁺/ 1%Tm³⁺/1%Ho³⁺三掺 NaYF₄ 微晶在980 nm 光 激发下获得665 mW的输出功率。

目前,关于 Ho,Yb: (LaLu)₂O₃ 粉体的研究较 少,国内未见相关报道。本实验通过柠檬酸燃烧 法制备了 Ho,Yb: (LaLu)₂O₃ 粉体,并对其制备条 件及光谱特性进行了研究。

2 实 验

2.1 粉体制备

制备质量为2g的目标粉体。按照目标粉体 中各稀土离子的量比称取一定量纯度为99.999% 的Ho₂O₃、Yb₂O₃、La₂O₃、Lu₂O₃粉末,溶于15mL 浓度为6mol/L的HNO₃中,在恒温水浴锅中80 ℃加热,使其充分溶解。依次加入称量好的柠檬 酸(与目标粉体的量比为1.5:1)和聚乙二醇(稀 土金属硝酸盐质量总和的1/9),使其在溶液中充 分溶解,形成透明溶液。加去离子水至150mL, 待溶液冷却至室温后,向其中加入浓氨水,调节溶 液的pH值为8。将溶液放在恒温磁力搅拌器上 60℃搅拌至形成凝胶,280℃恒温干燥2h,得到 灰黑色粉末。将上述得到的粉末充分研磨后,在 马弗炉中800~1100℃恒温煅烧2h,得到Ho, Yb:(LaLu)₂O₃纳米粉体。

2.2 样品表征

采用 D/max-IIB 型 X 射线衍射仪分析 La³⁺ 掺杂量不同对 Ho,Yb: $(LaLu)_2O_3$ 粉体结构的影 响。用 XL30ESEM-FEG 型场发射扫描电镜观察 不同煅烧温度制得的 Ho,Yb: $(LaLu)_2O_3$ 粉体的 形貌。用 F-7000 型荧光光谱仪分析 Ho³⁺和 Yb³⁺ 掺杂量不同对 Ho,Yb: $(LaLu)_2O_3$ 粉体的激发和 发射光谱的影响。采用 TRIAX541 型荧光光 谱仪分析 Ho³⁺和 Yb³⁺掺杂量不同对 Ho,Yb: $(LaLu)_2O_3$ 粉体的上转换光谱的影响,激发光波 长为 980 nm。

3 结果与讨论

3.1 煅烧温度的的选取

图 1 和图 2 分别为不同温度煅烧得到的 Ho. Yb: (LaLu), O3 粉体的 XRD 谱图和 SEM 照片 (La³⁺、Ho³⁺、Yb³⁺的摩尔分数分别为10%、1%、 7%),图1显示不同煅烧温度得到的样品的衍射 峰位置与立方相 Lu₂O₃ 的标准卡片(JCPDS No. 12-0728) 基本一致, 说明得到的目标粉体为立方 晶系。随着煅烧温度的升高,粉体衍射峰的强度 先增强后减弱,在1000℃时达到最高,说明该煅 烧温度下制得的粉体结晶度相较其他3组样品更 高。图 2 中 800 ℃ 时制得的粉体颗粒多呈现片 状,大小不均匀;900 ℃时的颗粒大小均匀,但团 聚现象仍很严重;1000℃时的粉体颗粒形状较 为规则,团聚较少,平均粒径约为55 nm,其形貌 是4组样品中最好的;1100℃时的粉体团聚现象 相比1000℃时有所加剧。综合图1和图2,选定 1 000 ℃为 Ho, Yb: (LaLu), O, 粉体制备的条件。



图 1 不同温度煅烧得到的 Ho, Yb: (LaLu)₂O₃ 粉体的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of Ho, Yb: (LaLu)₂O₃ powders calcined at different temperature



- 图 2 不同温度煅烧得到的 Ho, Yb: (LaLu)₂O₃ 粉体的 SEM 图
- Fig. 2 SEM photographs of Ho , Yb: $(LaLu)_2O_3$ powders calcined at different temperature

3.2 La³⁺摩尔分数的选取

图 3 为掺杂不同 La^{3+} 摩尔分数的 Ho, Yb: (LaLu)₂O₃ 粉体的 XRD 谱图(Ho³⁺、Yb³⁺的摩尔 分数分别为 1%、7%),图中 $x(La^{3+})$ 代表 La^{3+} 的 掺杂摩尔分数。由图 3 可以看出, La^{3+} 摩尔分数 为 5%和 10%时样品的衍射峰峰型尖锐无杂峰, 其位置均与 Lu_2O_3 标准卡片(JCPDS No. 12-0728) 基本一致。 La^{3+} 掺杂摩尔分数为 15%~25%时 样品的衍射峰出现劈裂,说明该条件制得的 Ho, Yb: (LaLu)₂O₃ 粉体出现晶格畸变。本研究选取 La^{3+} 摩尔分数 10%为 Ho, Yb: (LaLu)₂O₃ 粉体的 制备组成。



- 图 3 掺杂不同 La³⁺摩尔分数的 Ho,Yb: (LaLu)₂O₃ 粉体 的 XRD 谱图
- Fig. 3 XRD patterns of Ho, Yb: $(LaLu)_2O_3$ powders doped with different La³⁺ amounts

Ho, Yb: (LaLu)₂O₃ 粉体的激发和发射 光谱

图 4 是掺杂不同 Ho³⁺ 摩尔分数的 Ho, Yb: (LaLu)₂O₃ 粉体的激发和发射光谱,图中 $x(Ho^{3+})$ 代表 Ho³⁺的掺杂摩尔分数。图 4(a)显示在 360, 449,464 nm 处出现较强激发峰,分别归属于 Ho³⁺ 的⁵I₈ →³H₆, ⁵I₈ →⁵G₆/⁵F₁, ⁵I₈ →⁵F₂ 跃 迁^[7-10]。图 4(b)显示在 449 nm 波长激发下,粉体发出 538 nm、



- 图4 掺杂不同 Ho³⁺摩尔分数的 Ho,Yb:(LaLu)₂O₃ 粉体 的激发(a)和发射(b)光谱
- Fig. 4 Excitation (a) and emission (b) spectra of Ho, Yb: $(\ LaLu \)_2O_3 \ \ powders \ \ doped \ \ with \ \ different \ \ Ho^{3+}$ amounts

551 nm 的绿光,归属于 Ho³⁺ 的⁵S₂/⁵F₄→⁵I₈ 能级 跃迁^[11]。激发峰和发射峰的强度随 Ho³⁺掺杂量 增加而变化的趋势一致,都是先增强后减弱,在 Ho³⁺摩尔分数为1%时强度达到最高值。Ho³⁺掺 杂量增加反而导致发光强度减弱,这是由于随着 Ho³⁺浓度增大,Ho³⁺ - Ho³⁺ 间距变小,Ho³⁺间的 交叉弛豫过程使得发光强度降低,出现浓度猝灭 的现象。

图 5 为掺杂不同 Yb³⁺ 摩尔分数的 Ho, Yb: (LaLu)₂O₃ 粉体的激发和发射光谱,图中x(Yb³⁺)代 表 Yb³⁺的掺杂摩尔分数。图 5(a)显示在 360,449, 464 nm 处出现较强激发峰,峰的位置与图 4(a)一 致。图 5(b)显示激发波长 449 nm 时发出 538 nm、 551 nm 的绿光,发射峰强度随 Yb³⁺掺杂量增加而变 化的趋势与图 5(a)中激发峰强度变化趋势一致,均 随 Yb³⁺掺杂量的增加而逐渐减弱。

对比图 4 和图 5 可以看出, Ho³⁺和 Yb³⁺掺杂 量的不同并没有改变激发峰和发射峰的形状与 位置。



图 5 掺杂不同 Yb³⁺摩尔分数的 Ho, Yb: (LaLu)₂O₃ 粉体 的激发(a)和发射(b)光谱

- Fig. 5 Excitation (a) and emission (b) spectra of Ho, Yb: $(LaLu)_2O_3$ doped with different Yb³⁺ amounts
- 3.4 Ho, Yb: (LaLu)₂O₃ 粉体的上转换光谱
 图 6 为掺杂不同 Ho³⁺ 摩尔分数的 Ho, Yb:

(LaLu)₂O₃ 粉体在 980 nm 激发源激发下得到的 上转换光谱(Yb³⁺摩尔分数为7%)。图6显示, 在 484 nm(⁵F₃→⁵I₈)、551 nm(⁵S₂/⁵F₄→⁵I₈)、660 nm(⁵F₅→⁵I₈)处出现较强发射峰。绿光强度随 Ho³⁺掺杂量的升高,先增大后减小,在Ho³⁺摩尔 分数为1%时达到最高。说明Ho³⁺摩尔分数大于 1%时,绿光发射随着Ho³⁺掺杂量增加出现浓度 猝灭现象。同时随着Ho³⁺掺杂量增加出现浓度 猝灭现象。同时随着Ho³⁺掺杂量的增加,蓝光与 绿光的强度比逐渐增大,说明在 980 nm 光激发 下,Ho³⁺在⁵F₃与⁵S₂/⁵F₄能级上的相对布居逐渐 增大。660 nm 红光发射峰在Ho³⁺摩尔分数为 0.5%和1%时出现Stark分裂。综合Ho³⁺掺杂摩 尔分数为1%时更适宜制备光学性能较好的 粉体^[12]。



图 6 掺杂不同 Ho³⁺摩尔分数的 Ho, Yb: (LaLu)₂O₃ 粉体 的上转换光谱

Fig. 6 Upcoversion spectra of Ho, Yb: $(LaLu)_2O_3$ doped with different Ho³⁺ amounts

图 7 为掺杂不同 Yb³⁺ 摩尔分数的 Ho, Yb: (LaLu)₂O₃ 粉体在 980 nm 激发下得到的上转换 光谱(Ho³⁺的摩尔分数为1%)。图 7 中出现与图 6 形状、位置都相同的发射峰。图 7 中,当 Yb³⁺摩 尔分数从 1% 增加至 9% 时,蓝光发射峰的强度几 乎没有变化;而绿光发射峰的强度则先增强后减 弱,在 Yb³⁺ 摩尔分数为 7% 时,绿光强度达最高 值。660 nm 处红光强度相比于蓝光和绿光要弱 得多,说明此时 Ho³⁺ 在⁵F₅ 能级上的布居相 对⁵S₂/⁵F₄ 能级要少很多。综合确定 Yb³⁺摩尔分 数为 7% 时更适宜制备光学性能较好的粉体。

图 8 是 Ho³⁺和 Yb³⁺的能级图。由图 8 可以 看出,绿光的上转换发光机制为:(1) Yb³⁺吸收 980 nm 激光器激发的光子,发生²F_{5/2}→²F_{7/2}能级跃 迁;(2) Ho³⁺的⁵I₈能级吸收来自 Yb³⁺的²F_{5/2}→²F_{7/2}



图 7 掺杂不同 Yb³⁺摩尔分数的 Ho, Yb: (LaLu)₂O₃ 粉体 的上转换光谱

Fig. 7 Upcoversion spectrum of Ho , Yb: ($LaLu\,)_2\,O_3$ doped with different Yb^{3\,+} amounts



图 8 Ho³⁺和 Yb³⁺的能级图

Fig. 8 Schematic diagram for energy level transitions of Ho³⁺ and Yb³⁺

能级跃迁的能量,跃迁至⁵ I_6 能级;(3) Ho^{3+} 的⁵ I_6 能级;(3) Ho^{3+} 的⁵ I_6 能级再吸收来自 Yb^{3+} 的² $F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ 能级跃迁的

能量,跃迁至 ${}^{5}S_{2}/{}^{5}F_{4}$ 能级,发生 ${}^{5}S_{2}/{}^{5}F_{4} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ 能级 跃迁,发出 551 nm 绿光。

660 nm 红光辐射的机理为: Ho^{3+} 的⁵S₂/⁵F₄ 能级无辐射跃迁至⁵F₅ 能级,发生⁵F₅→⁵I₈ 能级跃 迁,发出红光^[13]。484 nm 蓝光发射的过程: Ho^{3+} 的⁵I₆ 能级无辐射跃迁至⁵I₇ 能级;⁵I₇ 能级吸收 Yb³⁺ 的²F_{5/2}→²F_{7/2}能级跃迁的能量,跃迁至⁵F₅ 能 级;⁵F₅ 能级无辐射跃迁至⁵I₄,再吸收 Yb³⁺ 的²F_{5/2}→ ²F_{7/2}能级跃迁的能量,跃迁至⁵F₃ 能级,然后发 生⁵F₃→⁵I₈能级跃迁,发出蓝光^[14]。

4 结 论

采用柠檬酸燃烧法制备了 Ho,Yb: (LaLu)₂O₃ 粉体,并确定了粉体制备的适宜条件:煅烧温度为 1 000 ℃,La³⁺、Ho³⁺、Yb³⁺的摩尔分数分别为 10%、1%、7%。Ho,Yb: (LaLu)₂O₃ 粉体在 449 nm 光激发下得到的发射光谱显示,Ho³⁺和 Yb³⁺掺杂量的改变并没有引起发射峰形状和 位置的改变,随着 Ho³⁺和 Yb³⁺掺杂量的增加, 发射峰的强度先增强后减弱。980 nm 光激发 得到的上转换光谱显示,粉体发出 484 nm 蓝 光、551 nm 绿光、660 nm 红光。随着 Ho³⁺掺杂 量的增大,晶体场发生变化,980 nm 光激发条 件下,Ho³⁺在⁵F₃ 与⁵S₂/⁵F₄ 能级上的相对布居 逐渐增大,使得蓝光与绿光的强度比逐渐 增大。

参考文献:

- [1] SEELEY Z M, DAI Z R, KUNTZ J D, et al. Phase stabilization in transparent Lu₂O₃: Eu ceramics by lattice expansion
 [J]. Opt. Mater., 2012, 35:74-78.
- [2] HUANG D D, YANG Q H, WANG Y G, et al. Spectral and laser properties of Yb and Ho co-doped (YLa)₂O₃ transparent ceramic [J]. Chin. Phys. B, 2013, 22(3):037801-1-3.
- [3] LI W J, ZHOU S M, LIU N, et al. Synthesis and spectral properties of Yb³⁺/Ho³⁺ co-doped yttria 2 μm transparent ceramics [J]. Mater. Lett., 2010, 64:1344-1346.
- [4] SANGHERA J, FRANTZ J, WOOHONG K, et al. 10% Yb³⁺-Lu₂O₃ ceramic laser with 74% efficiency [J]. Opt. Lett., 2011, 36(4):576-578.
- [5] IVANOV M, KOPYLOV Y, KRAVCHENKO V, et al. Highly transparent ytterbium doped yttrium lanthanum oxide ceramics [J]. J. Rare Earth, 2014, 32(3):254-258.
- [6] LIN H, XU D K, TENG D D, et al. Tunable multicolor and white-light upconversion lumenescence in Yb³⁺/Tm³⁺/ Ho³⁺ tri-doped NaYF₄ microcrystals [J]. Res. Article, 2015, 30:723-728.
- [7]程宇琪,李成仁,牛淑云,等. Ho³⁺单掺杂及其与Yb³⁺、Er³⁺共掺杂硼硅酸盐玻璃上转换发光的光谱分析[J]. 发光学报,2011,32(5):433-439.

CHENG Y Q, LI C R, NIU S Y, *et al.*. Spectral analysis of Ho³⁺-doped and Ho³⁺, Yb³⁺, Er³⁺ co-doped upcoversion luminescence borosilicate glass [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2011, 32(5):433-439. (in Chinese)

- [8] DEY C, KARMAKAR B. Enhanced green and orange photoluminescence of nanostructured CdS in glass nanocomposites by energy transfer From Ho³⁺ and Eu³⁺ ions [J]. *Semicond. Sci. Technol*, 2017, 32(1):1-7.
- [9] 付作岭, 董晓睿, 盛天琦, 等. 纳米晶体中稀土离子的发光性质及其变化机理研究 [J]. 中国光学, 2015, 8(1): 139-144.

FU Z L, DONG X R, SHENG T Q, *et al.* Luminescene properties and various mechanisms of rare earth ions in the nanocrystals [J]. *Chin. Opt.*, 2015, 8(1):139-144. (in Chinese)

- [10] 冯治刚,夏海平,王成,等. Ho³⁺/Tm³⁺共掺 α-NaYF₄ 单晶体的光谱特性 [J]. 光子学报, 2016, 45(5):0516005.
 FENG Z G, XIA H P, WANG C, *et al.*. Spectral properties of Ho³⁺/Tm³⁺ co-doped α-NaYF₄ single crystals [J]. Acta Photon. Sinica, 2016, 45(5):0516005. (in Chinese)
- [11] VELÁZQUEZ J J, YANES A C, DEL CASTILLO J, et al. Optical properties of Ho³⁺-Yb³⁺ co-doped nanostructured SiO₂-LaF₃ glass-ceramics prepared by sol-gel method [J]. Phys. Stat. Sol., 2007, 204(6):1762-1768.
- [12] LIM C S. Microwave-modified sol-gel process for microcystalline KY(WO₄)₂: Ho³⁺/Yb³⁺ phosphors and their upconversion photoluminescence properties [J]. J. Korean Ceram. Soc. , 2015, 52(6):514-520.
- [13] ZHANG J Z, XIA H P, JIANG Y Z, et al. Growth and down conversion luminescence of Ho³⁺/Yb³⁺ codoped α-NaYF₄ single crystals by the Bridgman method using a KF flux [J]. Cryst. Res. Technol., 2015, 50(7):574-579.
- [14] LIU M, WANG S W, TANG D Y, et al. Preparation and upconversion luminescence of YAG(Y₃Al₅O₁₂): Yb³⁺, Ho³⁺ nanocrystals [J]. J. Rare Earth, 2009, 27(1):66-70.



李剑(1991 -),男,山西长治人,硕 士研究生,2015 年于晋中学院获得 学士学位,主要从事无机光电功能 材料的研究。 E-mail: 15714402161@163.com



朱忠丽(1972 -),女,吉林长春人,博 士,教授,2005 年于长春理工大学获 得博士学位,主要从事无机光电功能 材料的研究。

E-mail: zhuzhongli@126.com