

文章编号: 1000-7032(2018)08-1051-08

溶胶-凝胶法制备 YAG: Ce, Yb 纳米荧光粉及其发光性质研究

唐 靓^{1,2,3}, 叶慧琪^{1,2}, 肖 东^{1,2*}

(1. 中国科学院国家天文台 南京天文光学技术研究所, 江苏 南京 210042;
2. 中国科学院南京天文光学技术研究所 天文光学技术重点实验室, 江苏 南京 210042; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 使用溶胶-凝胶法在不同煅烧温度下制备了不同掺杂的 YAG: Ce, Yb 荧光粉。使用扫描电镜、X 射线衍射仪对其形貌、结构进行了表征; 采用光致发光、荧光寿命等技术, 对其发光性质进行了研究。结果表明: 粉体粒径随煅烧温度上升而增大, 在 1 000 °C 下, 得到平均尺寸 ~ 84 nm 的纳米荧光粉。溶胶-凝胶法产物与高温固态法产物相比, Yb³⁺ 离子发光的猝灭浓度由 10% 下降至 5%。这可能是由于溶胶-凝胶反应产物体系中掺杂离子分布更加均匀所致。

关键词: YAG: Ce, Yb; 溶胶-凝胶法; 纳米荧光粉; 猝灭浓度

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fjxb20183908.1051

YAG: Ce, Yb Nano-phosphor Synthesized by Sol-gel Method and Its Luminescence Properties

TANG Liang^{1,2,3}, YE Hui-qi^{1,2}, XIAO Dong^{1,2*}

(1. National Astronomical Observatories, Nanjing Institute of Astronomical Optics & Technology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210042, China;
2. Key Laboratory of Astronomical Optics and Technology, Nanjing Institute of Astronomical Optics and Technology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210042, China;
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

* Corresponding Author, E-mail: dxiao@niaot.ac.cn

Abstract: YAG: Ce, Yb nano-phosphor with different doping concentrations was synthesized under various sinter temperature *via* sol-gel method. The morphology and structure of the resulting products were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The luminescence properties of the phosphors were studied by photoluminescence spectra and lifetimes. The samples show a rise in particle size with increased calcination temperature. Under 1 000 °C, pure YAG phase with an average particle size of ~ 84 nm are obtained. The quenching concentration of Yb³⁺ in the aforementioned phosphors exhibits a decrease from 10% to 5%, probably due to more homogeneous distribution of doping ions in the system of sol-gel products.

Key words: YAG: Ce, Yb; sol-gel method; nano-phosphor; quenching concentration

收稿日期: 2017-11-15; 修订日期: 2018-03-04

基金项目: 江苏省基础研究计划(自然科学基金)重点研究专项(BK2011033); 天津市科技支撑计划(15ZCZDGX00250)资助项目
Supported by Basic Research Program(Natural Science Foundation) of Jiangsu Province(BK2011033); Key Technologies R & D Program of Tianjin(15ZCZDGX00250)

1 引 言

稀土掺杂的下转换材料,理论上能够实现单个光子至多个光子的转换,在提高太阳能电池转换效率极限等方面具有应用前景。铈(Ce)、镱(Yb)双掺钇铝石榴石(YAG)荧光粉作为光谱下转换材料,能够通过 Ce^{3+} 离子在紫外和可见光波段的宽光谱吸收和 Yb^{3+} 离子在近红外波段的发射实现高效下转换^[1-2]。并且其发射光谱恰好与常用单晶硅电池带隙($\sim 1.1\text{ eV}$)相匹配,在提高其转换效率方面具有积极潜力。白光LED制造中常用的YAG:Ce荧光粉,多使用固态反应法(Solid state reaction method)制得,其优点是有很高的发光效率。但由于存在颗粒大、分散性差等问题,对实际生产中的涂覆工艺提出了较高的要求。使用固态反应法制造的YAG:Ce,Yb荧光粉存在相似的特点。对于下转换太阳能电池,其下转换层需置于电池前表面之上,因此对下转换材料的透过、散射等特性有较高要求。若荧光粉颗粒过大,在将其掺入转换层时将难以实现均匀的分布而导致较大的散射损失。并且固态反应法存在固体原料较难混合均匀、所需反应温度高等缺点。

溶胶-凝胶法是一种多用于固体金属氧化物材料制备的湿化学方法。其典型过程先将单体配合为溶胶(sol)前驱体,然后加入络合剂形成网状凝胶(gel)体系;之后进行相应后处理,从而获得所需氧化物或其他化合物。溶胶-凝胶法相对于固态反应和气相沉淀等方法,煅烧过程所需温度能够被大大降低;反应在溶液中开始,可得到分子水平的化学均匀性;调节初始反应物成分比例即可精确控制最终合成产物组分;控制溶剂、反应与后处理等条件即可获得不同性质的产物。这使得溶胶-凝胶法可以被用于制备具有很高纯度的不同微观形貌材料,并且方便进一步采用提拉、旋涂等简单工艺制备薄膜^[3]。

Pan等^[4]对包括溶胶-凝胶法在内的几种制备YAG:Ce荧光粉的固态和湿化学方法进行了比较研究,结果表明溶胶-凝胶法可以显著降低获得纯净YAG晶相所需的煅烧温度。Selim等^[5]使用溶胶-凝胶法在低温下进行了纳米YAG:Ce荧光粉制备,通过对退火温度进行控制,发现YAG晶相能在 $800\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 以上取得,温度越高,所得颗粒团聚越多,尺寸越大。He等^[6]通过溶胶-凝胶

方法成功制备了双掺的YAG:Ce,Ga荧光粉,所得产物与YAG:Ce荧光粉相比具有较强的发光和一定的蓝移。本文以金属硝酸盐为原料,采用溶胶-凝胶法制备了不同掺杂浓度的纳米量级YAG:Ce,Yb荧光粉,并研究了后处理煅烧温度对产物形貌及发光性质的影响。

2 实 验

2.1 样品制备

制备过程中所用试剂包括六水合硝酸钇($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、九水合硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、六水合硝酸铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、五水合硝酸镱($\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、柠檬酸、乙二醇、去离子水等,均为分析纯,购自南京化学试剂股份有限公司。

以去离子水为溶剂,金属硝酸盐作为阳离子来源,柠檬酸和乙二醇作为螯合剂。首先将 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 以 $3(1-x-y):3x:3y:5$ 的量比溶解于去离子水中($x=0.01;y=0,0.01,0.05,0.10,0.20$)。之后依阳离子:柠檬酸:乙二醇=2:2:1的质量比加入柠檬酸和乙二醇。在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 油浴下持续搅拌3h,将所得凝胶在油浴 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 保持48h,至干燥,所得前驱体呈乳白色,疏松多孔。将所得前驱体研磨,入马弗炉于空气氛围中保持不同温度($850,900,950,1000,1200\text{ }^\circ\text{C}$)煅烧4.5h,得到5组样品。

另有一组高温固态反应法制得的YAG:Ce,Yb荧光粉样品,其Ce掺杂摩尔分数为1%,Yb掺杂摩尔分数分别为0、1%、5%、10%、20%。由长春应用化学研究所提供,作为对照研究之用。

2.2 样品测试

使用XTRA型X射线衍射仪(瑞士ARL公司)对所得样品进行X射线衍射图谱分析;使用LEO1530VP型场发射扫描电镜(LEO Electron Microscopy Ltd.)对样品进行形貌、粒径分析。使用MSL-FN-457-50mW型457nm激光器(长春新产业光电技术有限公司)和PG2000-Pro型光纤光谱仪(上海复享光学股份有限公司)研究样品的光致发光性质。使用NL100型337nm脉冲激光器(Stanford Research Systems)、DET10A型硅探测器(Thorlabs, Inc.)、R5108型光电倍增管(Hamamatsu)和DSO-X 6002A型示波器(Agilent

Technologies) 对样品的荧光寿命进行研究。

3 结果与讨论

3.1 SEM 形貌与 XRD 物相分析

图 1 及图 2 分别为高温固态反应法及不同煅烧温度下溶胶-凝胶法制备的 YAG: 1% Ce, 5% Yb

荧光粉的 SEM 照片和相对应的粒径统计。高温固态反应法产物颗粒尺寸在微米量级, 其平均粒径 $\sim 2.19 \mu\text{m}$ 。溶胶-凝胶法产物尺寸远小于固态反应法, 均在纳米量级; 随着煅烧温度的上升 (850, 900, 950, 1 000, 1 200 $^{\circ}\text{C}$), 其平均粒径增大 ($\sim 46, 54, 67, 84, 202 \text{ nm}$)。

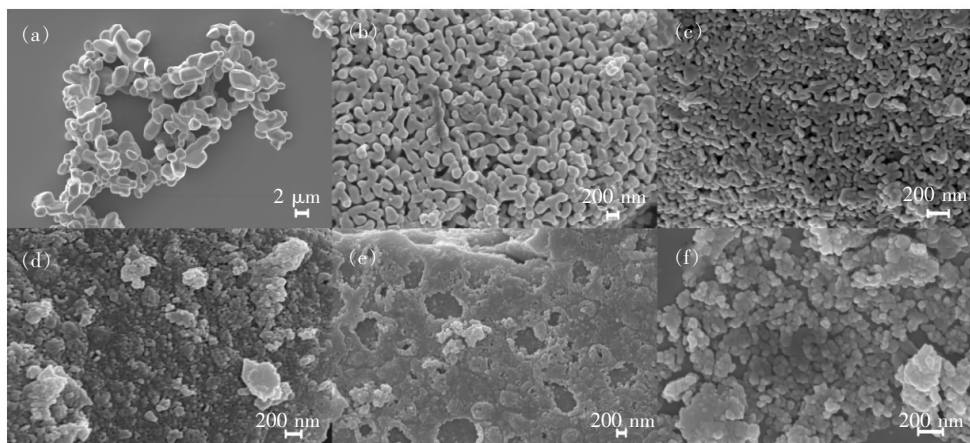


图 1 YAG: 1% Ce, 5% Yb 荧光粉 SEM 照片。(a) 高温固态反应法; (b) 溶胶-凝胶法, 1 200 $^{\circ}\text{C}$; (c) 溶胶-凝胶法, 1 000 $^{\circ}\text{C}$; (d) 溶胶-凝胶法, 950 $^{\circ}\text{C}$; (e) 溶胶-凝胶法, 900 $^{\circ}\text{C}$; (f) 溶胶-凝胶法, 850 $^{\circ}\text{C}$ 。

Fig. 1 SEM images of YAG: 1% Ce, 5% Yb phosphor. (a) High temperature solid state (SS) reaction method. (b) Sol-gel method, 1 200 $^{\circ}\text{C}$. (c) Sol-gel method, 1 000 $^{\circ}\text{C}$. (d) Sol-gel method, 950 $^{\circ}\text{C}$. (e) Sol-gel method, 900 $^{\circ}\text{C}$. (f) Sol-gel method, 850 $^{\circ}\text{C}$.

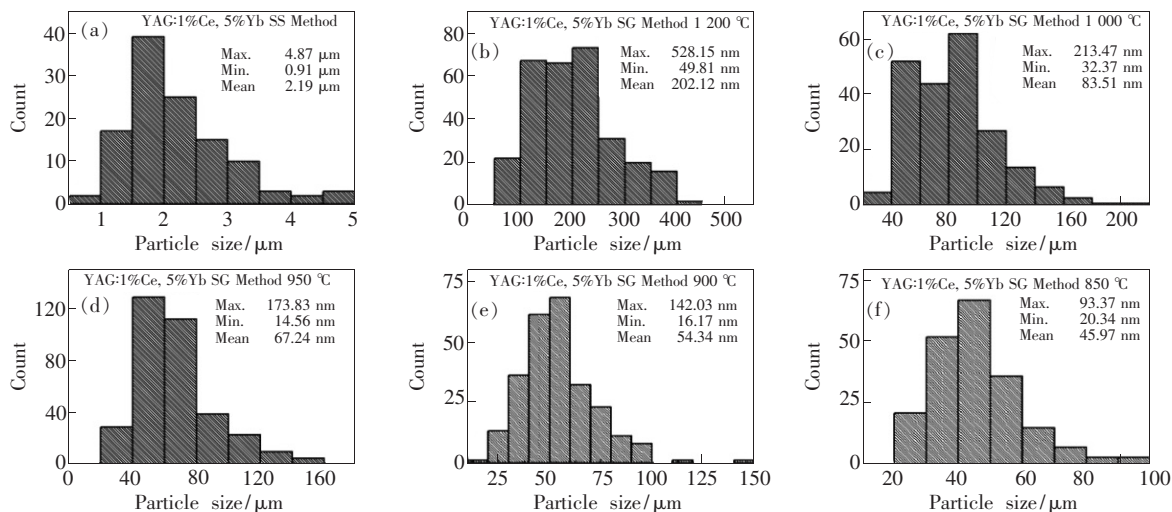


图 2 YAG: 1% Ce, 5% Yb 荧光粉粒径分布统计图。(a) 高温固态反应法; (b) 溶胶-凝胶法, 1 200 $^{\circ}\text{C}$; (c) 溶胶-凝胶法, 1 000 $^{\circ}\text{C}$; (d) 溶胶-凝胶法, 950 $^{\circ}\text{C}$; (e) 溶胶-凝胶法, 900 $^{\circ}\text{C}$; (f) 溶胶-凝胶法, 850 $^{\circ}\text{C}$ 。

Fig. 2 Histograms of YAG: 1% Ce, 5% Yb phosphor particle size distribution. (a) High temperature solid state (SS) reaction method. (b) Sol-gel method, 1 200 $^{\circ}\text{C}$. (c) Sol-gel method, 1 000 $^{\circ}\text{C}$. (d) Sol-gel method, 950 $^{\circ}\text{C}$. (e) Sol-gel method, 900 $^{\circ}\text{C}$. (f) Sol-gel method, 850 $^{\circ}\text{C}$.

图 3 为高温固态反应法及不同煅烧温度下溶胶-凝胶法制备的 YAG: 1% Ce, 10% Yb 荧光粉 X 射线衍射图谱。产物衍射特征峰均与 JCPDS No.

33-0040 YAG 标准图谱相符。其中高温固态反应法产物衍射峰尖锐, 证明其结晶度很高, 晶粒尺寸在所有样品中最大。溶胶-凝胶法产物衍射峰则

随着煅烧温度上升,衍射峰强度增大,半高宽变窄,晶粒尺寸变大,结晶度提高,期间无其他杂峰出现,说明无中间杂相。Pan 等^[4]的研究结果表明溶胶-凝胶法相对于高温固态反应法获得纯净 YAG 晶相所需的温度由 $> 1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 显著降低至 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 左右,并且不产生 YAP、YAM 等中间杂相,这与我们的结果一致。

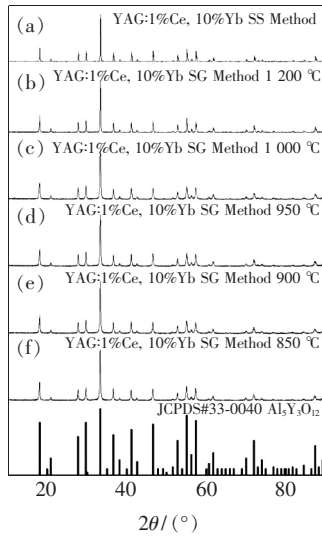


图 3 YAG: 1% Ce, 10% Yb 荧光粉 X 射线衍射图谱。(a) 高温固态反应;(b) 溶胶-凝胶法, $1\ 200\ ^\circ\text{C}$; (c) 溶胶-凝胶法, $1\ 000\ ^\circ\text{C}$; (d) 溶胶-凝胶法, $950\ ^\circ\text{C}$; (e) 溶胶-凝胶法, $900\ ^\circ\text{C}$; (f) 溶胶-凝胶法, $850\ ^\circ\text{C}$ 。

Fig. 3 XRD patterns of YAG: 1% Ce, 10% Yb phosphors. (a) High temperature solid state (SS) reaction method. (b) Sol-gel method, $1\ 200\ ^\circ\text{C}$. (c) Sol-gel method, $1\ 000\ ^\circ\text{C}$. (d) Sol-gel method, $950\ ^\circ\text{C}$. (e) Sol-gel method, $900\ ^\circ\text{C}$. (f) Sol-gel method, $850\ ^\circ\text{C}$.

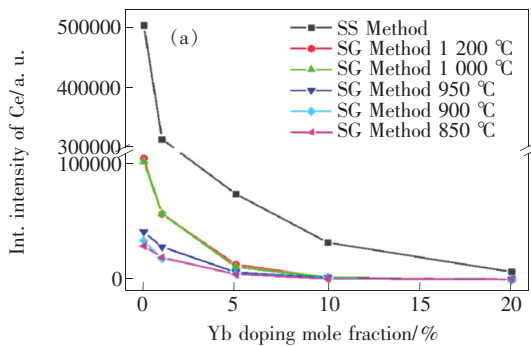


图 5 YAG: Ce, Yb 荧光粉的光致发光强度积分。(a) Ce 发光强度积分, Ce 掺杂摩尔分数 1%, 不同 Yb 掺杂摩尔分数;(b) Yb 发光强度积分, Ce 掺杂摩尔分数 1%, 不同 Yb 掺杂摩尔分数。

Fig. 5 Integrated (Int.) PL intensity of YAG: Ce, Yb phosphors. (a) Integrated intensity of Ce with 1% Ce doping mole fraction and different Yb doping mole fraction. (b) Integrated intensity of Yb with 1% Ce doping mole fraction and different Yb doping mole fraction.

3.2 光致发光光谱与 Yb^{3+} 发光的浓度猝灭

YAG: Ce, Yb 荧光粉发光性质与其掺杂浓度有关。图 4(a) 为高温固态反应法制备的 YAG: Ce,

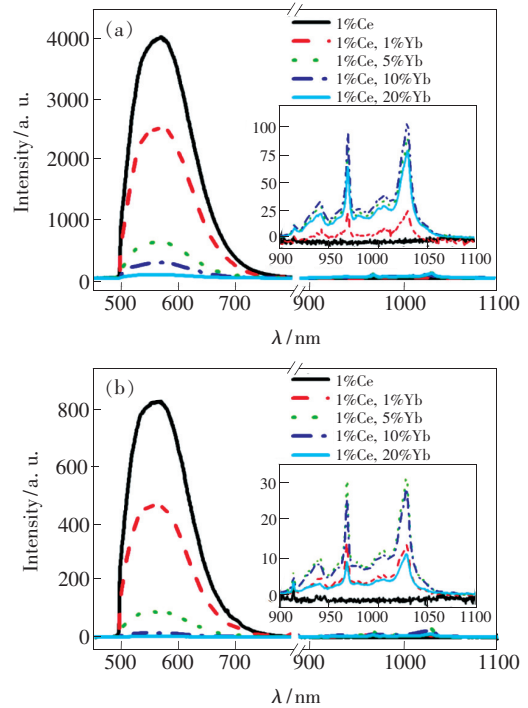
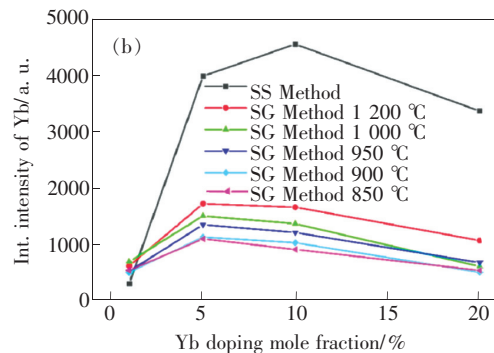


图 4 YAG: Ce, Yb 荧光粉的光致发光光谱。(a) 高温固态反应法, Ce 掺杂摩尔分数 1%, 不同 Yb 掺杂摩尔分数;(b) 溶胶-凝胶法, 煅烧温度 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$, Ce 掺杂摩尔分数 1%, 不同 Yb 掺杂摩尔分数。

Fig. 4 Photoluminescent (PL) spectra of YAG: Ce, Yb phosphors. (a) High temperature solid state reaction method with 1% Ce doping mole fraction and different Yb doping mole fraction. (b) Sol-gel method ($1\ 000\ ^\circ\text{C}$) with 1% Ce doping mole fraction and different Yb doping mole fraction.



Yb 荧光粉光致发光光谱;图 4(b) 为煅烧温度 1 000 °C 的溶胶-凝胶法制得的不同浓度 Yb 掺杂 YAG: Ce, Yb 荧光粉光致发光光谱;图 5(a) 和(b) 分别为 Ce、Yb 发光强度积分随 Yb 掺杂摩尔分数的变化。随着 Yb 掺杂摩尔分数的增加,可见光波段的 Ce 发光逐渐减弱,Yb 的近红外发光则由于浓度猝灭呈现先增强后减弱的趋势。高温固态反应产物在 10% 左右出现 Yb 发光猝灭;而溶胶-凝胶法产物则在 5% 左右就已出现 Yb 发光猝灭。这说明存在 Ce^{3+} 至 Yb^{3+} 的能量传递过程。

3.3 后处理温度对荧光粉光致发光强度、荧光寿命的影响

图 6(a) ~ (c) 显示了 Ce、Yb 发光强度积分减/增量变化趋势及二者比值关系。随着溶胶-凝胶法煅烧温度提高,Ce、Yb 发光强度积分减/增量比值变化趋势逐渐变缓并向高温固态反应法接近,这可能是由于产物晶粒尺寸增长,晶格无序化程度降低所致^[7]。

溶胶-凝胶法制备的 YAG: Ce, Yb 荧光粉发光与其后处理煅烧温度相关。图 7(a) 为溶胶-凝胶法以不同温度煅烧制备的 YAG: 1% Ce, 5% Yb 荧光粉光致发光光谱,随着煅烧温度的升高,整体发光强度增大,说明产物的晶体化程度随煅烧温度上升而提高。

在以金属氧化物为原料的高温固态反应中,反应首先在界面上进行,之后阳离子通过产物层内部扩散迁移,产生空位,使得反应继续进行,产物层厚度增加。减小反应物颗粒尺寸,提高比表面积,会使其反应截面增大,扩散能力提高,降低反应开始所需温度^[8]。要使掺杂离子的分布随机程度提高,则需要更高的反应温度^[9]。溶胶-凝胶反应中,阳离子在分子级别形成网络结构,使得互扩散距离大大缩短,前驱体的反应活性大大提高,能够在较低的温度下得到掺杂分布更均匀的产物^[7]。图 7(b) 展示了不同 Yb 浓度高温固态反应法及溶胶-凝胶法不同煅烧温度下 Yb 发光在全部发光中所占比例,可见相同浓度下,溶胶-凝胶法产物中 Yb 发光占比相对较高高温固态反应法更高,并随着煅烧温度的上升而变大,可以认为溶胶-凝胶法产物体系中 Ce^{3+} - Yb^{3+} 间能量传递效率更高,这可能是由于溶胶-凝胶反应产物体系中掺杂离子分布更加均匀所致^[10-11]。

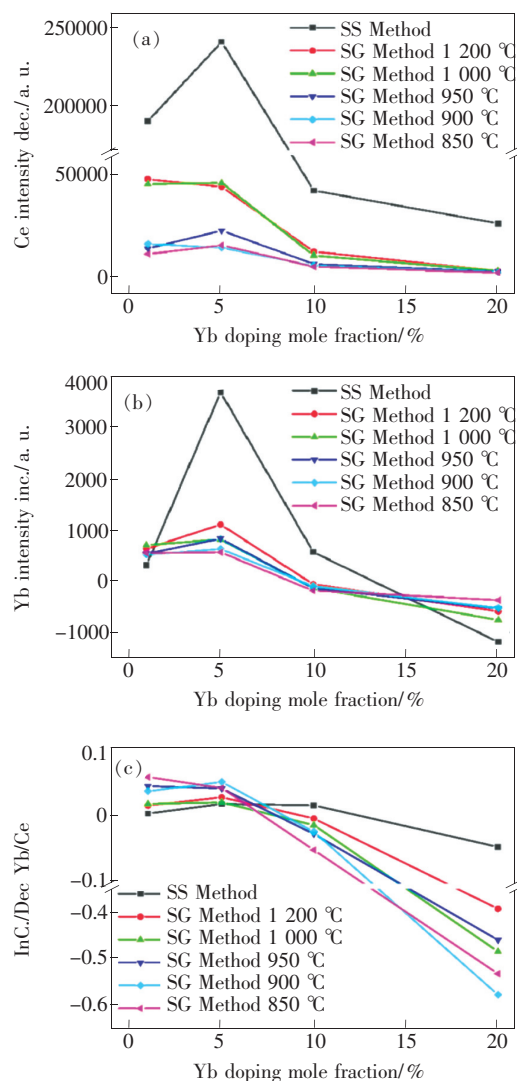


图 6 YAG: Ce, Yb 荧光粉光致发光强度积分变化趋势。(a) Ce 发光强度积分减少量, Ce 掺杂摩尔分数 1%, 不同 Yb 掺杂摩尔分数; (b) Yb 发光强度积分增加量, Ce 掺杂摩尔分数 1%, 不同 Yb 掺杂摩尔分数; (c) Ce、Yb 发光强度积分减/增量, Ce 掺杂摩尔分数 1%, 不同 Yb 掺杂摩尔分数。

Fig. 6 Integrated PL intensity increment/decrement of YAG: Ce, Yb phosphors. (a) Integrated intensity decrements (Dec.) of Ce with 1% Ce doping mole fraction and different Yb doping mole fraction. (b) Integrated intensity increments (Inc.) of Yb with 1% Ce doping mole fraction and different Yb doping mole fraction. (c) Intensity increment of Yb vs. intensity decrement of Ce with 1% Ce doping mole fraction and different Yb doping mole fraction.

高温固态反应法和溶胶-凝胶法(不同煅烧温度)产物的 Ce 平均荧光寿命(见图 8(a)), 均随 Yb 掺杂浓度增加而下降,说明发生了由 Ce

离子至 Yb 离子的非辐射能量转移。但固态反应法制备产物与溶胶-凝胶法制备产物的荧光寿命表现不尽相同。在低 Yb 掺杂时,固态反应法产物 Ce 荧光寿命随 Yb 浓度增加迅速下降,当摩尔分数达到 5% 后,Ce 荧光寿命随 Yb 浓度增加下降趋势变缓。溶胶-凝胶法产物的 Ce 荧光寿命下降趋势则在 Yb 浓度达到 10% 以上后变缓。整体来看,溶胶-凝胶法产物 Ce 荧光寿命基本随煅烧温度上升而增加。其中 1 000 °C 产物 Ce 荧光寿命最长,并且在低 Yb 浓度下,超过同样掺杂浓度下的固态反应产物。Ce 的寿命 τ_D 与其辐射(荧光发射)与非辐射(能量转移、猝灭等)退激过程有关,可表示为:

$$\tau_D = \frac{1}{k_{FD} + \sum k_{ET} + \sum k_{ID}}, \quad (1)$$

其中 k_{FD} 为其荧光发射速率衰减常数, $\sum k_{ET}$ 为 Ce

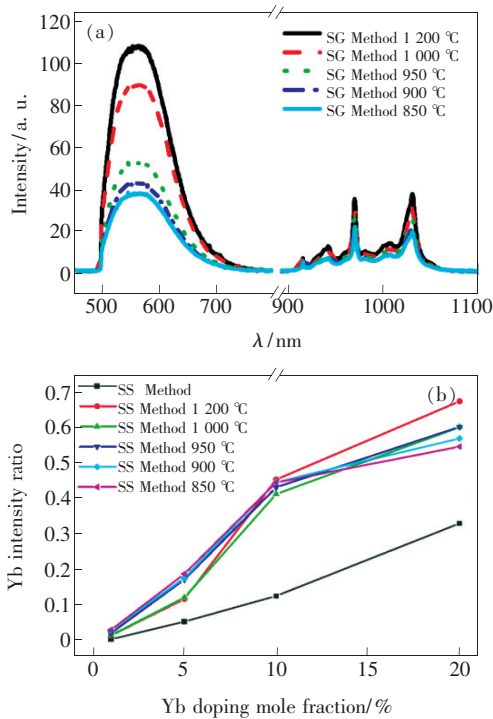


图 7 YAG:1% Ce,5% Yb 荧光粉光致发光光谱及其 Yb 发光占总发光强度比。(a)溶胶-凝胶法,不同煅烧温度;(b)高温固态反应法及溶胶-凝胶法不同煅烧温度下 Yb 发光占总发光强度比。

Fig. 7 Photoluminescence (PL) spectra and Yb intensity ratio of YAG:1% Ce, 5% Yb phosphors. (a) Sol-gel (SG) method with different sintering temperature. (b) Yb intensity ratios of high temperature solid state (SS) reaction method and sol-gel (SG) method with different sintering temperature.

到 Yb 的所有能量转移过程的速率常数之和, $\sum k_{ID}$ 为所有其他非辐射过程的衰减速率常数之和。随着 Yb 掺杂摩尔分数的提高, $\sum k_{ET}$ 变大, τ_D 变小。

图 8(b)为不同 Yb 掺杂浓度、高温固态反应法和溶胶-凝胶法(不同煅烧温度)产物的 Yb 平均荧光寿命。固态反应法产物 Yb 荧光寿命随 Yb 浓度增加基本呈匀速下降。溶胶-凝胶法产物的 Yb 荧光寿命则在 Yb 摩尔分数为 10% 以下时,随 Yb 浓度增加基本呈匀速下降,并且其下降速率高于同样掺杂浓度下的固态反应产物;当 Yb 摩尔分数达到 10% 以上,Yb 荧光寿命下降趋势变缓。整体来看,溶胶-凝胶法产物 Yb 荧光寿命基本随煅烧温度上升而增加。其中在低 Yb 浓度下,1 000 °C 产物 Yb 荧光寿命最长;Yb 掺杂在 10% 及以上时,1 200 °C 产物 Yb 荧光寿命最长。在 1% Yb 掺杂摩尔分数下,所有溶胶-凝胶法产物 Yb 荧光寿命均超过同样掺杂浓度下的固态反应

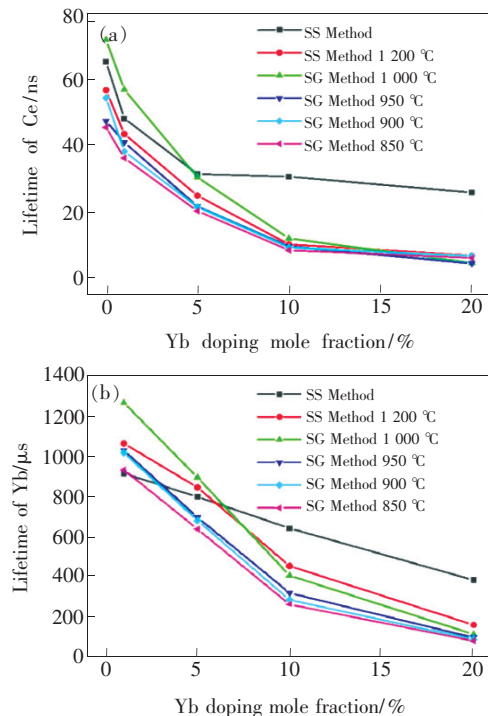


图 8 不同 Yb 掺杂浓度、高温固态反应法和溶胶-凝胶法(不同煅烧温度)合成的 YAG: Ce, Yb 荧光粉的平均荧光寿命。(a)Ce 发光寿命;(b) Yb 发光寿命。

Fig. 8 Fluorescence lifetime of YAG: Ce, Yb phosphors with different Yb doping mole fraction using high temperature solid state (SS) reaction method and sol-gel (SG) method (different sintering temperatures). (a) Lifetime of Ce. (b) Lifetime of Yb.

产物; 在 5% Yb 掺杂摩尔分数下, 1 000 °C 及 1 200 °C 产物 Yb 荧光寿命仍超过同样掺杂浓度下的固态反应产物。Yb 的寿命 τ_A 可表示为:

$$\tau_A = \frac{1}{k_{FA} + \sum k_{iA}}, \quad (2)$$

其中 k_{FA} 为其荧光发射速率衰减常数, $\sum k_{iA}$ 为所有其他非辐射过程的衰减速率常数之和。随着 Yb 掺杂浓度的提高, τ_A 变小。可能是由于 Yb 离子掺杂导致的缺陷增加, 同时 Yb 离子间的交叉弛豫几率增加, 导致其猝灭几率增加所致。

结合 Yb 发光的强度及寿命表现, YAG: Ce, Yb 荧光粉中的 Yb 掺杂浓度对 Yb 发光存在两种相反的效应: 一是 Yb 掺杂浓度提高, Ce 到 Yb 的能量传递几率提高, 使得 Yb 发光增强; 二是 Yb 掺杂浓度提高, 导致其非辐射退激过程增加, 使得 Yb 发光减弱。因此, Yb 发光的猝灭浓度由 $\sum k_{ET}$ 与 $\sum k_{iA}$ 共同决定。比较固态反应法与溶胶-凝胶法产物, 溶胶-凝胶法产物 $\sum k_{ET}$ 随掺杂浓度的变化较快; 在低浓度下, 其 $\sum k_{iA}$ 变化同样较快, 但在较高浓度 (>10%) 时则与固态反应法相仿。可以认为, 相对于固态反应, 在低浓度下, 溶胶-凝胶法产物中 Yb 离子间距离较远, 因此 Yb 离子间的交叉弛豫几率较低, 使得其发光寿命较

长。随着浓度的增加, 溶胶-凝胶法产物中 Ce 离子与 Yb 离子距离更加平均, 使得在相同浓度下, Ce 到 Yb 的能量传递几率高于固态反应法, 即 Yb 掺杂的有效浓度较高^[12-13]。同时, Yb 离子间也更易形成均匀网络状分布而使得交叉弛豫几率更高。而在较高掺杂浓度下, Yb 离子分布均匀性对其交叉弛豫等非辐射退激过程影响下降, 溶胶-凝胶法与固态反应法产物 Yb 寿命的变化趋势趋同。

4 结 论

采用溶胶-凝胶在不同后处理温度下合成了具有不同 Yb 掺杂浓度的铈、镱双掺 YAG 下转换纳米荧光粉, 并对其形貌、物相、发光光谱、寿命等进行了研究。结果表明, YAG: Ce, Yb 荧光粉中 Yb 的猝灭浓度由 Ce 到 Yb 的能量传递与其自身的非辐射退激两种过程决定。溶胶-凝胶法制备的 YAG: Ce, Yb 荧光粉相对于高温固态反应法制备产物, 粒径由 ~2 μm 减小至纳米量级; Yb 发光的猝灭浓度由 10% 下降至 5%, Yb 掺杂有效浓度较高; 且相同掺杂浓度下, Ce^{3+} 离子至 Yb^{3+} 离子的能量传递效率较高。这可能是由于溶胶-凝胶反应能够在分子量级进行、所得产物掺杂离子分布更加均匀所致。

参 考 文 献:

- [1] LIU X, TENG Y, ZHUANG Y, *et al.*. Broadband conversion of visible light to near-infrared emission by Ce^{3+} , Yb^{3+} -co-doped yttrium aluminum garnet [J]. *Opt. Lett.*, 2009, 34(22):3565-3567.
- [2] UEDA J, TANABE S. Visible to near infrared conversion in Ce^{3+} - Yb^{3+} co-doped YAG ceramics [J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, 106(4):043101.
- [3] GARSKAITE E, LINDGREN M, EINARSRUD M A, *et al.*. Luminescent properties of rare earth (Er, Yb) doped yttrium aluminium garnet thin films and bulk samples synthesised by an aqueous sol-gel technique [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2010, 30(7):1707-1715.
- [4] PAN Y, WU M, SU Q. Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG: Ce phosphor [J]. *Mater. Sc. Eng. B*, 2004, 106(3):251-256.
- [5] SELIM F A, KHAMEHCHI A, WINARSKI D, *et al.*. Synthesis and characterization of Ce: YAG nano-phosphors and ceramics [J]. *Opt. Mater. Express*, 2016, 6(12):3704-3715.
- [6] HE X, LIU X, YOU C, *et al.*. Clarifying the preferential occupation of Ga^{3+} ions in YAG: Ce, Ga nanocrystals with various Ga^{3+} -doping concentrations by nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(45):10691-10700.
- [7] XIA G, ZHOU S, ZHANG J, *et al.*. Structural and optical properties of YAG: Ce^{3+} phosphors by sol-gel combustion method [J]. *J. Cryst. Growth*, 2005, 279(3):357-362.
- [8] GONZÁLEZ-VELASCO J R, FERRET R, LÓPEZ-FONSECA R, *et al.*. Influence of particle size distribution of precursor

- oxides on the synthesis of cordierite by solid-state reaction [J]. *Powder Technol.*, 2005, 153(1):34-42.
- [9] HARAZONO T, ADACHI R, SHIMOMURAY, *et al.*. Firing temperature dependence of Eu diffusion in Eu-Y₂O₂S studied by 89 Y MAS NMR [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3(14):2943-2948.
- [10] MAURICE E, MONNOM G, DUSSARDIER B, *et al.*. Clustering effects on double energy transfer in heavily ytterbium-erbium-codoped silica fibers [J]. *JOSA B*, 1996, 13(4):693-701.
- [11] LALIOTIS A, YEATMAN E M, AHMAD M M, *et al.*. Molecular homogeneity in erbium-doped sol-gel waveguide amplifiers [J]. *IEEE J. Quant. Electron.*, 2004, 40(6):805-814.
- [12] LOCHHEAD M J, BRAY K L. Rare-earth clustering and aluminum codoping in sol-gel silica: investigation using europium (III) fluorescence spectroscopy [J]. *Chem. Mater.*, 1995, 7(3):572-577.
- [13] SUAREZ-GARCIA A, SERNA R, JIMÉNEZ DE CASTRO M, *et al.*. Nanostructuring the Er-Yb distribution to improve the photoluminescence response of thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(12):2151-2153.



唐靛(1988 -),女,江苏南京人,博士研究生,2014年于中国科学院大学获得硕士学位,主要从事材料光谱方面的研究。
E-mail: ltang@niaot.ac.cn



肖东(1967 -),男,陕西西安人,博士,教授,2000年于南开大学获得博士学位,主要从事光谱技术的研究。
E-mail: dxiao@niaot.ac.cn