

## 掺 $\text{Tm}^{3+}$ 和 $\text{Tb}^{3+}$ 的 $\text{LiMgPO}_4$ 磷光体的发光光谱与能量转移

续卓 郭竞渊 熊正烨 唐强 高沐

## Luminescence spectra and energy transfer of $\text{Tm}^{3+}$ and $\text{Tb}^{3+}$ doped in $\text{LiMgPO}_4$ phosphors

Xu Zhuo Guo Jing-Yuan Xiong Zheng-Ye Tang Qiang Gao Mu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 167801 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210357

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210357>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

#### $\text{LiMgPO}_4:\text{Tm},\text{Tb}$ 的热释光和光释光陷阱参数

Thermoluminescence and optical stimulated luminescence trap parameters of  $\text{LiMgPO}_4:\text{Tm},\text{Tb}$

物理学报. 2017, 66(10): 107802 <https://doi.org/10.7498/aps.66.107802>

#### 共轭聚合物单分子构象和能量转移特性研究

The role of chain conformation in energy transfer properties of single conjugated polymer molecule

物理学报. 2017, 66(24): 248201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.248201>

#### $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:\text{Sm}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发光特性和能量传递

Luminescence properties and energy transfer of  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:\text{Sm}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  phosphor

物理学报. 2017, 66(23): 230701 <https://doi.org/10.7498/aps.66.230701>

#### 等离子共振能量转移与增强光催化研究进展

Plasmon resonance energy transfer and research progress in plasmon-enhanced photocatalysis

物理学报. 2019, 68(14): 147301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190276>

#### 聚二甲基硅氧烷微流道中光流控荧光共振能量转移激光

Optofluidic fluorescence resonance energy transfer lasing in a polydimethylsiloxane microfluidic channel

物理学报. 2019, 68(5): 054203 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181696>

#### 单分子荧光共振能量转移数据处理的优化算法

An optimization algorithm for single-molecule fluorescence resonance (smFRET) data processing

物理学报. 2017, 66(11): 118701 <https://doi.org/10.7498/aps.66.118701>

# 掺 $\text{Tm}^{3+}$ 和 $\text{Tb}^{3+}$ 的 $\text{LiMgPO}_4$ 磷光体的 发光光谱与能量转移<sup>\*</sup>

续卓<sup>1)</sup> 郭竞渊<sup>1)2)</sup> 熊正烨<sup>1)3)†</sup> 唐强<sup>2)</sup> 高沐<sup>1)</sup>

1) (广东海洋大学电子与信息工程学院, 湛江 524088)

2) (中山大学物理学院, 广州 510275)

3) (湛江科技学院智能制造学院, 湛江 524094)

(2021 年 2 月 24 日收到; 2021 年 3 月 27 日收到修改稿)

稀土掺杂的  $\text{LiMgPO}_4$  (LMP) 磷光体是一种很有前景的辐射剂量计材料, 热释光谱技术是研究材料中载流子陷阱和发光中心的有效手段. 为研究稀土掺杂 LMP 的发光机制, 用高温固相法研制了 LMP:Tm, LMP:Tb 和 LMP:Tm, Tb 磷光体, 用线性升温法测量了磷光体的热释光发光曲线和热释光谱, 并将之与荧光谱进行了对比分析. 实验结果表明: 在  $\text{LiMgPO}_4$  磷光体中,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  共掺可使磷光体在 300 °C 左右的热释光显著增强; LMP 磷光体的热释光谱中可观测到比一般荧光谱更丰富的  $\text{Tm}^{3+}$  离子和  $\text{Tb}^{3+}$  离子的跃迁;  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  虽然都可成为发光中心, 但  $\text{Tm}^{3+}$  起主要作用; 结合对热释光谱和荧光谱的深入分析, 可知磷光体中存在  $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$  的能量转移.

**关键词:**  $\text{LiMgPO}_4$ , 热释光, 荧光, 能量转移

**PACS:** 78.60.Kn, 87.53.Bn, 61.72.U-, 33.50.-j

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210357

## 1 引言

热释光现象与材料中载流子的陷阱密切相关, 从而使热释光技术成为研究材料中电子陷阱的重要工具<sup>[1,2]</sup>. 掺稀土元素的磷酸盐是很有前景的电离辐射剂量材料, 从 2010 年以来一直是辐射剂量学领域研究的热点<sup>[3-7]</sup>, 掺杂的 LMP 不仅具有较强的热释光, 也具有显著的光释光<sup>[8-11]</sup>, 既可用作热释光剂量计, 也可用作光释光剂量计.

Gieszczyk<sup>[12]</sup> 用提拉法生长了掺有 Tb, B, Eu, Er, Tm, Y 稀土元素的 LMP 晶体. 比较不同杂质在不同能量的质子、中子和  $\alpha$  粒子激发下, TL 的发光敏感性、剂量响应特性和相对发光效率, 发现

LMP 晶体的剂量响应在 kGy 范围内有较好的线性, 与所掺杂离子的种类和浓度无关. 不同掺杂离子对电离辐射的灵敏度有较大的影响, 其中 LMP:Tm 的灵敏度最高大约是  $\text{LiF:Mg, Ti}$  的 3 倍, 且可应用于重带电粒子和热中子剂量学研究. Keskin 等<sup>[13]</sup> 研究了掺有  $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  的 LMP 磷光体, 结果表明 LMP: $\text{Dy}^{3+}$  在 288 °C 以及 LMP: $\text{Tb}^{3+}$  在 198, 283 °C 有较强的 TL 信号. 唐桦明等<sup>[14]</sup> 研究了 LMP:Tm, Tb, B 磷光体的剂量响应, 发现其具有高灵敏度和宽剂量线性范围, 可用于工业检测、医药和农业以及材料和食品加工中的高剂量辐射 TL 剂量计, 并用动力学模型拟合 TL 发光曲线得到了磷光体中载流子陷阱的激活能. 郭竞渊等<sup>[15]</sup> 研究了 LMP:Tm, Tb 磷光体的发光特性, 发现其

<sup>\*</sup> 广东省科技计划 (批准号: 2015A020216020)、国家自然科学基金 (批准号: 11375278) 和广东海洋大学 (批准号: CXXL2019260) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: xiongzhenye@139.com

主发光峰的发光波长为 455 nm, 峰温为 325 °C, 且其 TL 和光释光 (optically stimulated luminescence, OSL) 灵敏度与  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  磷光体非常接近. Gieszczyk 等 [16] 采用微下拉法生长了 Tb 和 Tm 双掺杂的 LMP 晶体, 观察到最显著的  $\text{Tb}^{3+}$  的  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$  跃迁 (550 nm) 和  $\text{Tm}^{3+}$  的跃迁  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$  (450 nm), 并发现双掺杂的 LMP 晶体样品中,  $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  的跃迁显示出温度依赖性.

稀土离子掺入 LMP 中通常会形成发光中心, 为研究稀土双掺杂形成的两种发光中心之间的关系, 用高温固相反应法合成了 LMP:Tm, LMP:Tb, LMP:Tm, Tb 磷光体, 利用热释光谱技术结合荧光测量技术, 研究了其发光中心和缺陷结构信息.

## 2 材料与方法

### 2.1 样品研制

采用高温固相反应法制备 LMP:Tm, Tb 磷光体. 先将适量的分析纯  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和稀土氧化物  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  放入玛瑙研钵中, 加入去离子水充分研磨成均匀的悬浮液; 再将所得的样品放置在电炉上加热, 使样品充分蒸干后放入刚玉坩埚中. 然后将装有样品的氧化铝坩埚置于管式炉中, 快速升温至 1000 °C 后恒温 2 h; 最后迅速冷却至室温, 得到块状的烧结样品. 将样品用玛瑙研钵压碎磨成粉末微晶后展开测试研究. 用 D-MAX 2200VPC 型 X-射线粉末衍射仪测量样品, 扫描范围是  $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$ , 扫描速度为  $5^\circ/\text{min}$ . X-射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 结果与 LMP 标准卡基本一致, 如图 1 所示.

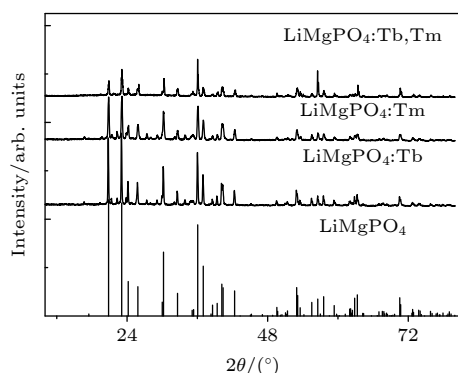


图 1 LMP 磷光体的 XRD 与标准卡片对比图

Fig. 1. XRD of LMP phosphors doped with rare earth.

LMP 属于正交晶系 [17], 其晶格常数为  $a = 1.0147 \text{ nm}$ ,  $b = 0.5909 \text{ nm}$  和  $c = 0.4692 \text{ nm}$ . 从图 1 中可以看出, 磷光体的 XRD 峰的数量和位置与未掺杂 LMP 标准卡的基本相同, XRD 峰的数量和位置都没有改变, 且四个较强峰的相对强度也基本吻合, 表明所制备的 LMP 具有较高的纯度, 稀土掺入对样品的晶体结构几乎没有影响.

### 2.2 测量方法

从室温以  $5^\circ/\text{s}$  线性升温至 450 °C, 用配备  $^{90}\text{Sr}$   $\beta$  放射源和 U-340 滤光片的热释光光释光 Risø TL/OSL-15-B/C 测量仪测量 TL 的发光曲线. 用英国爱丁堡公司生产的 FSP920 测量荧光衰减和稳态荧光谱, 荧光衰减时间扫描步长为 200 ns, 稳态光谱分辨率约为 0.05 nm. 用广州瑞迪科技有限公司生产的 TOLS-3DS 测量了样品的热释光谱, 样品辐照 60 Gy 后, 从室温以  $2^\circ/\text{s}$  线性升温至 400 °C, 同时记录样品的温度和样品的发射光谱.

## 3 测量结果与讨论

### 3.1 LMP 磷光体的热释光发光曲线和载流子陷阱参数

磷光体 LMP:Tb0.5at% 样品辐照 1 Gy 后, 测量所得的热释光发光曲线如图 2 所示. 单掺 Tb 的其他磷光体浓度发光曲线的形状相似, 只是相对强度有所不同. 从图 2 中可以看出, 磷光体的热释光峰比较复杂, 从 70 °C 至 450 °C 较宽的温区范围内都有较强的热释光. 发光曲线可以用 7 个动力学峰的叠加拟合, 每个热释光峰都可用 (1) 式表示 [18,19].

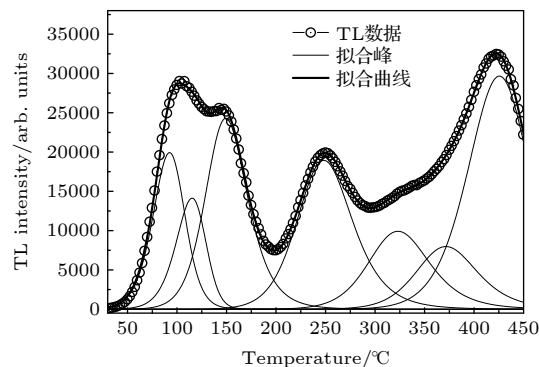


图 2 LMP:Tb0.5at% 磷光体的热释光发光曲线及其拟合

Fig. 2. TL glow curve and the fitting of LMP:Tb0.5at% phosphor.

$$I(T) = sn_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \cdot \left[1 + \frac{s(b-1)}{\beta}\right] \times \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{KT'}\right) dT' \Bigg]^{-\frac{b}{b-1}}, \quad (1)$$

式中,  $n_0$  是捕获电子在样品中的初始数目;  $E$  是俘获电子的活化能, 单位为 eV;  $s$  是频率因子, 单位为 Hz;  $k$  是 Boltzmann 常数, 即  $0.862 \times 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $\beta$  是样品的加热速率, 单位为  $\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ , 在本实验中为  $5 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $T$  是以 K 为单位的绝对温度;  $b$  是动力学级数. 从图 2 中可以看出, 动力学热释光峰与实验点吻合得很好. 表 1 中给出了方程 (1) 拟合的磷光体中的热释光陷阱参数.

磷光体 LMP:Tm0.5at% 和 LMP:Tb0.5at%, Tm0.5at% 样品辐照 1 Gy 后, 测量所得的热释光发光曲线如图 3 和图 4 所示. 和 LMP:Tb0.5at% 热释光曲线一样处理, 用 7 个峰拟合, 可得到表 2 和表 3. 由于 LMP:Tb0.5at%, Tm0.5at% 磷光体在 300 °C 左右的热释光峰高与其它峰有数量级差别, 为了使其拟合峰清楚可见, 图 4(b) 中采用了数对数纵坐标.

表 1 LMP:Tb0.5at% 磷光体的热释光陷阱参数  
Table 1. TL trap's parameters of LMP:Tb0.5at% phosphor.

峰序号	$E/\text{eV}$	$s/\text{Hz}$	$n_0$	$b$
峰1	0.87	$4.18 \times 10^{11}$	$1.68 \times 10^5$	1.5
峰2	0.99	$2.28 \times 10^{12}$	$1.11 \times 10^5$	1.3
峰3	1.02	$4.39 \times 10^{11}$	$2.76 \times 10^5$	2.0
峰4	1.17	$4.88 \times 10^{10}$	$2.84 \times 10^5$	2.0
峰5	1.39	$1.23 \times 10^{11}$	$1.64 \times 10^5$	2.0
峰6	1.64	$1.32 \times 10^{12}$	$1.32 \times 10^5$	2.0
峰7	1.70	$3.67 \times 10^{11}$	$4.84 \times 10^5$	1.6

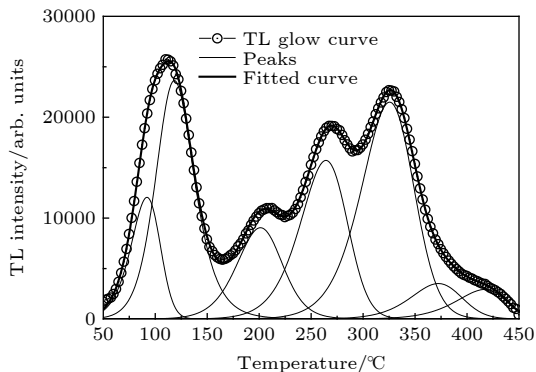


图 3 LMP:Tm0.5at% 磷光体的热释光发光曲线及其拟合  
Fig. 3. TL glow curve and the fitting of LMP:Tm0.5at% phosphor.

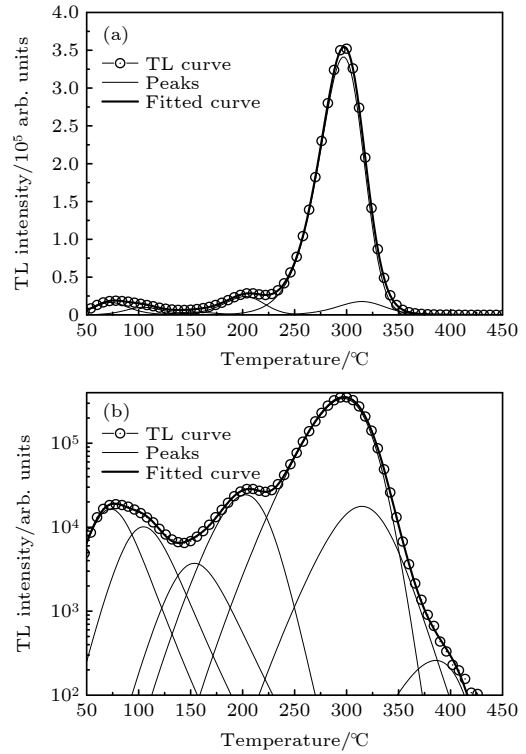


图 4 LMP:Tb0.5at%, Tm0.5at% 磷光体的热释光发光曲线及其拟合 (a) 线性纵坐标; (b) 对数纵坐标

Fig. 4. TL glow curve and the fitting of LMP:Tb0.5at%, Tm0.5at% phosphor: (a) The ordinate is in linear scale; (b) the ordinate is in logarithmic scale.

表 2 LMP:Tm0.5at% 磷光体的热释光陷阱参数  
Table 2. TL trap's parameters of LMP:Tm0.5at% phosphor.

峰序号	$E/\text{eV}$	$s/\text{Hz}$	$n_0$	$b$
峰1	0.89	$7.92 \times 10^{11}$	$8.83 \times 10^4$	1.2
峰2	1.01	$3.31 \times 10^{12}$	$2.34 \times 10^5$	2.0
峰3	1.08	$8.00 \times 10^{10}$	$1.04 \times 10^5$	1.5
峰4	1.20	$4.27 \times 10^{10}$	$1.85 \times 10^5$	1.2
峰5	1.38	$8.32 \times 10^{10}$	$2.83 \times 10^5$	1.3
峰6	1.63	$1.17 \times 10^{12}$	$4.50 \times 10^4$	1.3
峰7	1.69	$4.26 \times 10^{11}$	$3.67 \times 10^4$	1.0

对比图 2—4 和表 1—3 中的数据可知, 虽然三类磷光体热释光发光曲线形状各异, 但基本上都可以用 7 个热释光峰拟合; 不同激活杂质掺入, 会轻微改变发光峰的形状, 使某些热释光陷阱的活化能  $E$  和频率因子  $s$  等参数发生轻微变化, 如活化能  $E$  的变化不超过 0.06 eV, 频率因子  $s$  也基本保持为同一数量级. 不同的激活杂质会使某些发光峰加强, 同时抑制部分发光峰, 如 Tb, Tm 双掺杂使第 5 峰的发光强度增加了一个数量级, 显著高于其他发光峰, 同时使第 7 峰受到强烈抑制.

表 3 LMP:Tb0.5at%, Tm0.5at% 磷光体的热释光陷阱参数

Table 3. TL trap's parameters of LMP:Tb0.5at%, Tm0.5at% phosphor.

峰序号	$E/\text{eV}$	$s/\text{Hz}$	$n_0$	$b$
峰1	0.85	$9.30 \times 10^{11}$	$1.48 \times 10^5$	1.9
峰2	0.95	$1.89 \times 10^{12}$	$9.83 \times 10^4$	2.0
峰3	1.09	$2.74 \times 10^{12}$	$4.02 \times 10^4$	2.0
峰4	1.16	$4.99 \times 10^{11}$	$2.48 \times 10^5$	1.4
峰5	1.40	$6.26 \times 10^{11}$	$3.80 \times 10^6$	1.2
峰6	1.58	$8.31 \times 10^{12}$	$2.13 \times 10^5$	1.5
峰7	1.70	$2.18 \times 10^{12}$	$3.09 \times 10^3$	1.1

### 3.2 LMP 的荧光分析

文献 [16] 和实验都表明, 用 352 nm 的近紫外光可以激发出 LMP 磷光体的发光谱. 在室温下用强度恒定的 352 nm 的近紫外光激发 LMP:Tb0.5at%, Tm  $x$  at% 磷光体的荧光谱如图 5 所示. 发射光谱有 5 个峰, 分别位于 450, 480, 540, 580 和 620 nm 附近. 450 nm 的光发射对应于  $\text{Tm}^{3+}$  离子的  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$  的跃迁, 而 480, 540, 580 和 620 nm 附近的发光分别对应于  $\text{Tb}^{3+}$  离子的  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_{1,0}$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$  跃迁. 当  $\text{Tb}^{3+}$  的浓度保持恒定时, 随着  $\text{Tm}^{3+}$  浓度的增加, 在 450 nm 附近的  $\text{Tm}^{3+}$  的发光逐渐增强, 在 480, 550, 580, 620 nm 附近  $\text{Tb}^{3+}$  的发光逐渐降低, 直至几乎不可见. 这表明在该双掺杂系统中,  $\text{Tm}^{3+}$  离子为主要的发光中心, 虽然  $\text{Tm}^{3+}$  的浓度和  $\text{Tb}^{3+}$  浓度一样, 但  $\text{Tb}^{3+}$  在共掺杂体系中显然不再是主要的发光中心, 而是充当了敏化剂.

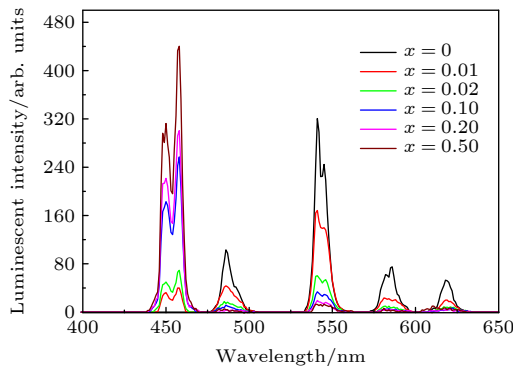
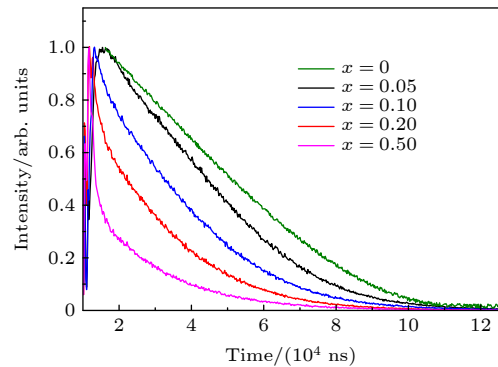


图 5 LMP:Tb0.5at%, Tmxat% 磷光体在 352 nm 的近紫外光激发时的发光谱

Fig. 5. Luminescence spectra of phosphors LMP:Tb0.5at%, Tm  $x$  at% excited by ultraviolet light ( $\lambda = 352$  nm).

通过记录掺杂不同  $\text{Tm}^{3+}$  浓度的 LMP:Tb0.5at%, Tm  $x$  at% 磷光体在 450 nm 处  $\text{Tb}^{3+}$  发射光 ( $\lambda_{\text{Ex}} = 360$  nm) 的衰减曲线 (图 6), 进一步澄清了从  $\text{Tb}^{3+}$  到  $\text{Tm}^{3+}$  的能量转移. 随着  $\text{Tm}^{3+}$  浓度的增加,  $\text{Tb}^{3+}$  发光的衰减速率明显加快. 这些曲线并不完全满足指数衰减, 但可将之用指数衰减去近似拟合, 从而得到平均衰减指数. 用  $\eta_{\text{ET}} = 1 - \tau_x / \tau_0$  表示能量转移效率 [20],  $\tau_x$  为掺杂浓度为  $x$  at% 的磷光体发光衰减常数,  $\tau_0$  为单掺  $\text{Tb}^{3+}$  的发光衰减常数. 计算所得数据见表 4.

图 6 LMP:Tb0.5at%, Tm  $x$  at% 磷光体荧光 ( $\lambda_{\text{Em}} = 450$  nm) 衰减曲线Fig. 6. Luminescence Decay Curves ( $\lambda_{\text{Em}} = 450$  nm) of phosphors LMP:Tb0.5at%, Tm  $x$  at%.表 4 LMP:Tb0.5at%, Tm0.5at% 磷光体中  $\text{Tb}^{3+}$  向  $\text{Tm}^{3+}$  的能量转移效率Table 4. The efficiency of energy transfer from  $\text{Tb}^{3+}$  to  $\text{Tm}^{3+}$  in LMP:Tb0.5at%, Tm0.5at% phosphor.

$x$	$\tau/\mu\text{s}$	$\sigma_{\text{ET}}/\mu\text{s}$	$\eta_{\text{ET}}$	$\sigma_{\eta_{\text{ET}}}$
0	66.5	1.1	—	—
0.05	33.3	0.3	49.9%	1.0%
0.10	26.6	0.2	60.0%	1.1%
0.20	20.3	0.2	69.5%	1.4%
1.00	13.4	0.3	79.8%	2.3%

### 3.3 LMP 的热释光谱分析

磷光体辐照 60 Gy 的典型的热释光谱如图 7 所示. 图 7 中的横坐标为波长, 纵坐标为温度, 发光强度用等高线标识. 从图 7 中可以看出, 热释光谱图中发光峰温和图 2—4 中的基本一致. TL 发光谱比 352 nm 的近紫外光激发的发光谱更丰富, 从图 7(a) 中除了可以看到 480, 540, 580 和 620 nm 附近  $\text{Tb}^{3+}$  离子的  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_{1,0}$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$  跃迁发光外, 还可以看到 380, 420, 440



和 460 nm 附近的发光, 这些发光对应于  $\text{Tb}^{3+}$  离子的  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$ ,  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ,  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$  和  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_3$ ; 480 nm 附近的热释光比较丰富, 可能也有  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_{1,0}$  跃迁的发光. 从图 7(b) 中除了可以看到 450 nm 的  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$  跃迁的发光外, 还可以看到 475 和 500 nm 左右的发光, 分别对应  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ,  $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_3$  和  $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_2$  的发光.

图 7(c) 与图 7(b) 相似, 但还可以看到  $\text{Tb}^{3+}$  离子  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  跃迁发出较弱的 550 nm 附近的发光.

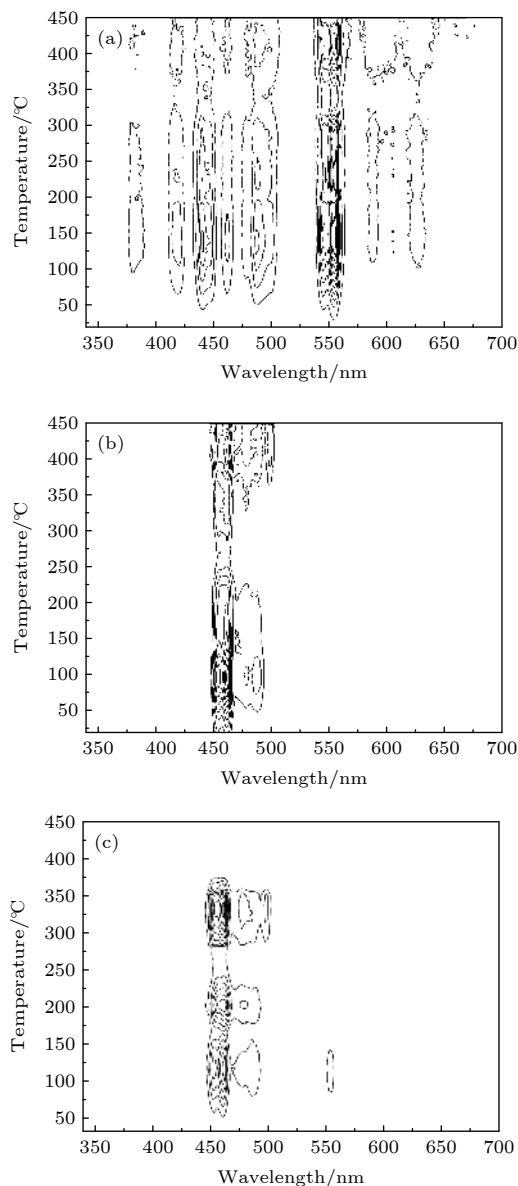


图 7 (a) LMP:Tb0.5at% 磷光体的热释光谱 (b) LMP:Tm0.5at% 磷光体的热释光谱 (c) LMP:Tb0.5at%, Tm0.5at% 磷光体的热释光谱

Fig. 7. (a). TL contour spectra of phosphors LMP:Tb0.5at%. (b). TL contour spectra of phosphors LMP:Tm0.5at%. (c). TL contour spectra of phosphors LMP:Tb0.5at%, Tm0.5at%.

值得注意的是, 从图 7(b) 和图 7(c) 中都可以看到, 稀土离子的有些跃迁具有一定的温度选择性,  $\text{Tm}^{3+}$  的  $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_2$  的跃迁主要在 260 °C 以上才发生, 在 260 °C 以下基本观测不到; 在 Tm 和 Tb 双掺杂的 LMP 磷光体中,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  跃迁产生的 550 nm 附近的发光只在较低温时 (< 200 °C) 才能观测到.

为了更方便地比较热释光和荧光的差别, 将不同温度段的热释光叠加后得到图 8. 从图 8(a) 中可以看出, 三段温区的热释光谱基本相同, 但高温段波

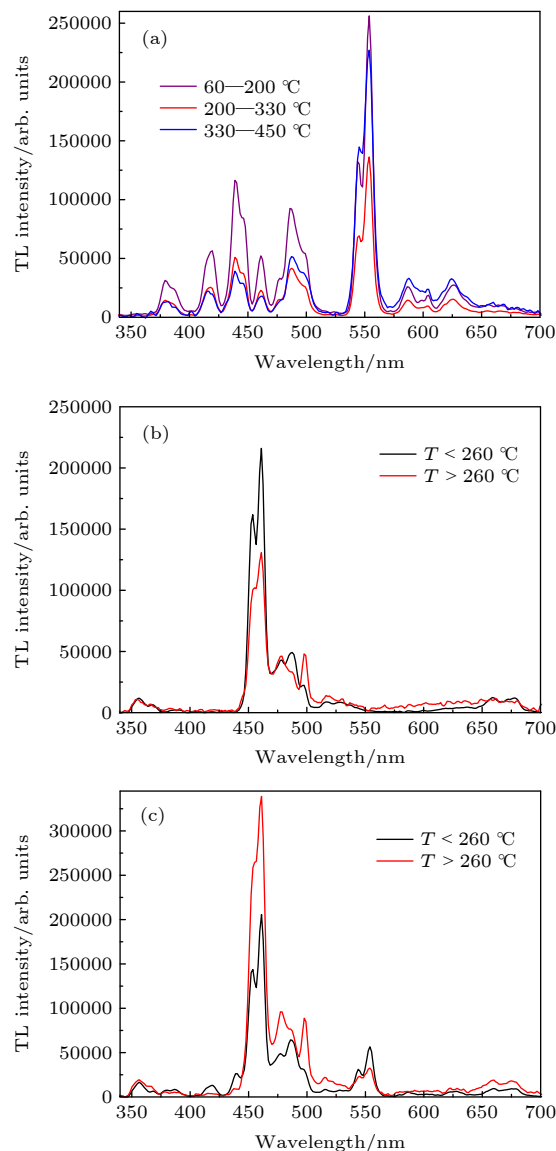


图 8 (a) LMP:Tb0.5at% 磷光体不同温区的热释光谱 (b) LMP:Tm0.5at% 磷光体不同温区的热释光谱 (c) LMP:Tm0.5at%, Tb0.5at% 磷光体不同温区的热释光谱

Fig. 8. (a). TL spectra of phosphors LMP:Tb0.5at% in different temperature ranges. (b). TL spectra of phosphors LMP:Tm0.5at% in different temperature ranges. (c). TL spectra of phosphors LMP:Tm0.5at%, Tb0.5at% in different temperature ranges.

长大于 520 nm 的发光显著增强, 480 nm 附近的发光略有加强; 而波长小于 450 nm 的发光与温度几乎没有关系. 也就是说  $\text{Tb}^{3+}$  离子  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_{1,0}$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$  的跃迁在高温段更易发生. 从图 8(b) 中除了可以看到 450, 475, 500 nm 左右的  $\text{Tm}^{3+}$  离子的  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ,  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ,  $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_3$  和  $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_2$  跃迁的发光外, 还可以看到和  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$  跃迁对应的 360 nm 附近的发光以及和  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  跃迁对应的 660 nm 附近的发光.  $\text{Tm}^{3+}$  的  $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_2$  跃迁对应 500 nm 附近的发光在温度较高时得到显著增强.

从图 8(c) 中除了可以看到  $\text{Tm}^{3+}$  离子的 450 nm ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ), 475 nm ( $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ,  $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_3$ ), 500 nm ( $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_2$ ), 360 nm ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ), 660 nm ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ) 的发光外, 在低温区还可以看到  $\text{Tb}^{3+}$  离子  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ,  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$  跃迁产生的 420 和 440 nm 附近的发光, 但在高温区却几乎不可见,  $\text{Tb}^{3+}$  离子最强的发光为 550 nm 的发光, 在高温区也被显著削弱.

### 3.4 掺杂 LMP 磷光体的能量转移模型

图 9 中给出了  $\text{Tm}^{3+}$  离子和  $\text{Tb}^{3+}$  离子的能级跃迁图, 为了较准确显示能级的宽度, 每条能级都用了能级的上下限两条线展示. 为避免图 9 中能级跃迁示意线过于密集导致看不清楚, 图 9 中详细画出了  $\text{Tb}$  离子  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$  的跃迁, 但只画了一条  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_j$  的跃迁.

比较图 5 和图 8(a) 可知, 热释光发光谱比 352 nm 的近紫外光激发的荧光谱丰富, 可能是因为近紫外光将处于基态的  $\text{Tb}$  离子激发到  $^5\text{D}_4$  能态的较多, 或者被光激发到  $^5\text{D}_3$  能态的  $\text{Tb}$  离子能通过无辐射跃迁退回到  $^5\text{D}_4$  能态. 仔细分析图 8(a) 还可以看到, 在低温段 ( $T < 200^\circ\text{C}$ ) 热释光陷阱中激发的电子从导带跃迁释放的能量可将处于基态的  $\text{Tb}$  离子激发到  $^5\text{D}_3$  和  $^5\text{D}_4$ , 然后这些处于激发态的离子退激跃迁发光; 在高温段 ( $T > 330^\circ\text{C}$ ) 热释光陷阱中激发的电子从导带跃迁释放的能量同样可将处于基态的  $\text{Tb}$  离子激发到  $^5\text{D}_3$  和  $^5\text{D}_4$ , 但处于  $^5\text{D}_3$  能态的  $\text{Tb}$  离子可能通过无辐射跃迁转变为  $^5\text{D}_4$  能态, 这样使  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$  跃迁对应的热释光增强,  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_j$  跃迁对应的热释光减弱.

仔细观察图 8(b) 可以看到, 490 nm 附近左右两个峰分别对应  $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_3$  和  $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_2$  的跃迁. 在温

度较低 ( $T < 260^\circ\text{C}$ ) 时, 能差较大的跃迁  $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_3$  显著; 在温度较高 ( $T > 260^\circ\text{C}$ ) 时, 能差较小的跃迁  $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_2$  更为显著, 同时  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$  对应的 450 nm 附近的发光显著减弱. 这可能是因为温度较高时热运动的声子能量使  $\text{Tm}$  离子  $^3\text{F}_4$  能态和  $^3\text{F}_3$  能态产生无辐射转变, 从而使 TL 高温部分波长的相对光强与低温段有所不同导致的.

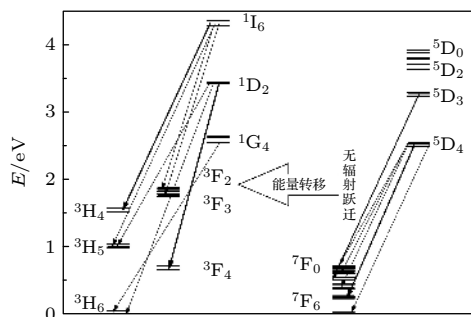


图 9  $\text{Tm}$  离子和  $\text{Tb}$  离子的能级跃迁示意图

Fig. 9. Diagrammatic sketch of energy transition of Tm and Tb ions.

从图 9 中可以看出,  $\text{Tb}$  离子的  $^5\text{D}_j \rightarrow ^7\text{F}_j$  的跃迁覆盖了  $\text{Tm}$  离子的大部分能级跃迁, 在晶体声子的作用下, 将能量传递给低能态的  $\text{Tm}$  离子, 再将其激发至高能态, 处于高能态  $\text{Tm}$  的离子辐射光子转变为低能态. 结合图 8(c) 可以看出, 这种通过无辐射跃迁能量传递在温度较高时更为显著.

## 4 结 论

本文采用高温固相法研制了 LMP:Tm, LMP:Tb 和 LMP:Tm, Tb 磷光体, 通过系统比较磷光体热释光曲线发现: LMP 磷光体热释光发光曲线形状随所掺激活杂质的成分不同会有所变化, 但基本上都可以用 7 个热释光峰拟合; Tb, Tm 双掺杂使 LMP 磷光体 TL 第 5 峰 ( $E \sim 1.39\text{ eV}$ ) 的发光强度增加了一个数量级, 同时使第 7 峰 ( $E \sim 1.70\text{ eV}$ ) 受到强烈抑制, 从而使 LMP:Tb, Tm 磷光体可成为实用的热释光剂量计材料.

通过系统比较磷光体的荧光谱和热释光谱可知, 热释光谱比一般常温紫外光激发的荧光谱丰富; 不同温度下, 稀土离子处于各能态的概率不同, 导致不同温度下不同波长的发光强度相对比值有所变化, 单掺杂和双掺杂的 LMP 中都观察到各波长发光强度的相对比值在温度变化时会发生变化.

在 LMP:Tm, Tb 共掺杂磷光体中, Tm<sup>3+</sup>和 Tb<sup>3+</sup>虽然都可成为发光中心, 但 Tm<sup>3+</sup>起主要作用; Tb<sup>3+</sup>起着敏化剂的作用, 可使磷光体的高温热释光显著增强, 磷光体中 Tb<sup>3+</sup>离子在声子作用下无辐射退激将能量传递给低能态 Tm<sup>3+</sup>离子, 使之激发至高能态而后退激发光. 磷光体中 Tb<sup>3+</sup>的发光衰减随 Tm<sup>3+</sup>浓度的增加而加快也证明了这一结果. 这种通过无辐射跃迁的能量传递在温度较高时更为显著.

## 参考文献

- [1] Daniels F, Boyd C A, Saunders D F 1953 *Science* **117** 343
- [2] Xiong Z Y, Xu J Y, Zhao F L, Zhang Y, Liu J, Tang Q 2017 *J. Lumin.* **192** 85
- [3] Zhang S, Huang Y, Shi L, Seo H J 2010 *J. Phys. Condens. Matter* **22** 235402
- [4] Gai M Q, Chen C Y, Fan Y W, Wang J H 2013 *J. Rare Earths* **31** 551
- [5] Dhabekar B, Menon S N, Raja E A, Bakshi A K, Singh A K, Chougankar M P, Mayya Y S 2011 *Nucl. Instrum. Meth. Phys. A* **269** 1844
- [6] Singh A K, Menon S N, Dhabekar B, Kadam S, Chougankar M P, Mayya Y S 2012 *Nucl. Instrum. Meth. Phys. A* **274** 177
- [7] Bajaj N S, Palan C B, Koparkar K A, Kulkarni M S, Omanwar S K 2016 *J. Lumin.* **175** 915
- [8] Guo J Y, Tang Q, Tang H M, Zhang C X, Luo D L, Liu X W 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 107802 (in Chinese) [郭竞渊, 唐强, 唐桦明, 张纯祥, 罗达铃, 刘小伟 2017 物理学报 **66** 107802]
- [9] Baran A, Mahlik S, Grinberg M, Cai P, Kim S I, Seo H J 2014 *J. Phys. Condens. Matter* **26** 85401
- [10] Kumar M, Dhabekar B, Menon S N, Bakshi A K 2013 *Radiat. Prot. Dosim.* **155** 410
- [11] Kumar M, Dhabekar B, Menon S N, Chougankar M P, Mayya Y S 2011 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **269** 1849
- [12] Gieszczyk W, Bilski P, Osowski M K, Nowak T, Malinowski L 2018 *Radiat. Meas.* **113** 1419
- [13] Keskin I C, Türemis M, Kat M I, Gültekin S, Arslanlar Y T, Cetin A, Kibar R 2020 *J. Lumin.* **225** 117276
- [14] Tang H M, Lin L T, Zhang C X, Tang Q 2019 *Inorg. Chem.* **58** 9698
- [15] Guo J Y, Tang Q, Lan T T, Zhang C X, Luo D L 2015 *J. Chin. Rare Earths Soc.* **33** 404 (in Chinese) [郭竞渊, 唐强, 兰婷婷, 张纯祥, 罗达玲 2015 中国稀土学报 **33** 404]
- [16] Gieszczyk W, Marczevska B, Kosowski M, Mrozik A, Stoch P 2019 *Materials* **12** 2861
- [17] Hanic F, Handlovic M, Burdova K, Majling J 1982 *J. Cryst. Spectrosc.* **12** 99
- [18] Zhan M L, Chen Y Y, Xu Z, Xiong Z Y 2020 *Nucl. Tech.* **43** 050501 (in Chinese) [詹明亮, 陈瑶筠, 续卓, 熊正烨 2020 核技术 **43** 050501]
- [19] McKeever S W S 1988 *Thermoluminescence of Solids* (London: Cambridge University Press) p75
- [20] Liu X, Teng Y, Zhuang Y, Xie J, Qiao Y, Dong G, Chen D, Qiu J 2009 *Opt. Lett.* **22** 3565



# Luminescence spectra and energy transfer of $\text{Tm}^{3+}$ and $\text{Tb}^{3+}$ doped in $\text{LiMgPO}_4$ phosphors<sup>\*</sup>

Xu Zhuo<sup>1)</sup> Guo Jing-Yuan<sup>1)2)</sup> Xiong Zheng-Ye<sup>1)3)†</sup> Tang Qiang<sup>2)</sup> Gao Mu<sup>1)</sup>

1) (School of Electronics and Information Engineering, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

2) (School of Physics, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

3) (Institute of intelligent manufacturing, Zhanjiang University of Science and Technology, Zhanjiang 524094, China)

( Received 24 February 2021; revised manuscript received 27 March 2021 )

## Abstract

$\text{LiMgPO}_4$  (LMP) phosphor doped with rare earth is a promising radiation dosimeter material. Thermoluminescence (TL) spectroscopy is an effective method to study the carrier traps and luminescence centers in materials. To study the luminescent mechanism of rare-earth-doped LMP phosphors, LMP phosphors doped with Tm and Tb (LMP:Tm, LMP:Tb and LMP:Tm, Tb) are prepared by high temperature solid state reaction. The TL glow curve and TL spectrum of the phosphors are measured by the linear heating method, and compared with the photoluminescence (PL) spectrum.

The shape of the TL glow curve of LMP phosphor varies with the doping active impurities, but the TL glow curves can be fitted by seven TL peaks. Double-doping  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  in LMP phosphor can enhance the TL intensity of the fifth peak ( $E \sim 1.39$  eV) and weaken the seventh TL peak ( $E \sim 1.70$  eV).

By comparing the PL spectra with TL spectra of the phosphors, it can be seen that the TL spectra are more complex than the PL spectra excited by ultraviolet light ( $\lambda = 352$  nm). In the TL process, the electrons which are excited to the conduction band release the energy to recombination centers, and the released energy can more effectively excite the rare earth ions from the ground state to excited states, resulting in the more TL emitting peaks than in the the PL process.

Although  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  can be the luminescent centers in LMP phosphors when  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  are doped in LMP simultaneously,  $\text{Tb}^{3+}$  ions are likely to act as sensitizers in LMP:Tm and LMP:Tb phosphor, and  $\text{Tb}^{3+}$  ions transfer energy to the low-energy  $\text{Tm}^{3+}$  ions, which makes the luminescent centers,  $\text{Tm}^{3+}$  ions, excited to the high-energy state and then de-excited with emitting light. This result is also proved by the fact that the luminescence decay of  $\text{Tb}^{3+}$  in phosphors increases with  $\text{Tm}^{3+}$  concentration increasing. The energy transfer through non-radiative transition is more significant at higher temperature.

**Keywords:**  $\text{LiMgPO}_4$ , thermoluminescence, luminescence, energy transfer

**PACS:** 78.60.Kn, 87.53.Bn, 61.72.U-, 33.50.-j

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210357

<sup>\*</sup> Project supported by Science and Technology Planning Project of Guangdong Province, China (Grant No. 2015A020216020), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11375278) and Guangdong Ocean University, China(Grant No. CXXL2019260).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [xiongzhenye@139.com](mailto:xiongzhenye@139.com)