

Er^{3+} 、 Y^{3+} 掺杂浓度对 $\text{Ba}_x\text{Na}_y\text{Y}_z\text{F}_{2x+y+3z+3m}:\text{Er}_m^{3+}$ 材料上转换发光性能的影响

巩小萌, 邹业国, 赵秋爽, 米晓云, 卢利平

长春理工大学材料科学与工程学院, 吉林 长春 130022

摘要 以低温燃烧合成法制备了 $\text{Ba}_x\text{Na}_y\text{Y}_z\text{F}_{2x+y+3z+3m}:\text{Er}_m^{3+}$ 上转换荧光粉, 通过 X 射线衍射仪和扫描式电子显微镜对荧光粉的物相及形貌进行分析, 采用正交实验法得出最佳配方。通过测试 Er^{3+} 和 Y^{3+} 掺杂浓度不同的样品的上转换发光性能, 研究了掺杂浓度对红绿光上转换的影响。结果表明: 增大 Y^{3+} 的掺杂浓度, 有利于绿光上转换过程; 增大 Er^{3+} 的掺杂浓度, 有利于红光上转换过程。

关键词 材料; 上转换发光; 发光强度比; Er^{3+} 发光

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.1003004

Influence of Doping Concentration of Er^{3+} and Y^{3+} on Up-Conversion Luminescence Property of $\text{Ba}_x\text{Na}_y\text{Y}_z\text{F}_{2x+y+3z+3m}:\text{Er}_m^{3+}$

Gong Xiaomeng, Zou Yeguo, Zhao Qiushuang, Mi Xiaoyun, Lu Liping

College of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology,
Changchun, Jilin 130022, China

Abstract Up-conversion phosphor $\text{Ba}_x\text{Na}_y\text{Y}_z\text{F}_{2x+y+3z+3m}:\text{Er}_m^{3+}$ is synthesized by low-temperature combustion synthesis method. The phase and morphology of the phosphor are analyzed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy, and the optimal formula is obtained by orthogonal experiment. The effects of doping concentration of Er^{3+} and Y^{3+} ions on green and red up-conversion is studied by measuring the up-conversion luminescence property of samples with different doping concentrations. The results show that increasing the doping concentration of Y^{3+} ion is beneficial to green up-conversion luminescence, increasing the doping concentration of Er^{3+} ion is beneficial to red up-conversion luminescence.

Key words materials; up-conversion luminescence; luminescence intensity ratio; Er^{3+} luminescence

OCIS codes 160.5690; 300.2140

1 引言

红外上转换材料能将人眼看不见的红外光转换为可见光, 这一特点使得上转换材料在激光器、红外探测、红外成像、生物检测等诸多领域都具有广阔的应用前景^[1-6]。20 世纪 40 年代中期, 研究人员首次发现了上转换现象, 随后发现了稀土离子的上转换现象。1973 年, 研究人员^[7-8]对稀土掺杂的上转换材料进行研究后发现, 以氟化物为基质的上转换材料的发光性能较高。Qiao 等^[9]通过热处理将 Er^{3+} 掺入 $50\text{SiO}_2-50\text{PbF}_2-3\text{ErF}_3$ 微晶玻璃体系中, 实现了 Er^{3+} 在透明氟氧化物微晶玻璃中的上转换及近红外发光。Yang

收稿日期: 2017-05-02; 收到修改稿日期: 2017-06-16

基金项目: 国家自然科学基金(61307118, 51602027)、吉林省教育厅项目(JJKH20170607KJ)

作者简介: 巩小萌(1992—), 女, 硕士研究生, 主要从事稀土掺杂氟化物方面的研究。

E-mail: gongxiaomeng1992@126.com

导师简介: 卢利平(1978—), 女, 博士, 教授, 主要从事稀土发光材料方面的研究。

E-mail: luliping771219@126.com(通信联系人)

等^[10]向 $Y_7O_6F_9$ 中掺杂 Ce^{3+} 及 Mn^{3+} 制得了 $Y_{7(1-p-2q/3)}Ce_{7p}Mn_{14q/3}O_6F_9$ 荧光粉,当 $p=0.05\sim 1.00$ 、 $q=0\sim 0.1$ 时获得了可协调多波长的发射光。Nampi 等^[11]采用湿化学法合成了 $NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ 纳米荧光粉,其在 980 nm 近红外短波光激发下的发光特性使其在生物传感器领域的应用成为可能。Jin 等^[12]将 $NaGdF_4:Yb/Er$ 纳米荧光粉掺杂混入 TiO_2 胶体中,并应用于混合型太阳能电池,电池的短路电流密度大幅提升。目前对氟化物的研究主要集中于 980 nm 近红外短波光激发的三元氟化物,而 1550 nm 近红外长波光激发的四元氟化物的相关研究还少有文献报道。

波长为 1550 nm 的近红外光具有对人眼安全、大气吸收小、烟雾穿透能力强等优点,在激光通信领域具有广阔的应用前景,因此,1550 nm 近红外光探测材料的研究成为上转换发光材料领域的热点^[13]。 $Ba_xNa_yY_zF_{2x+y+3z+3m}:Er_m^{3+}$ 材料是一种对 1550 nm 近红外光响应优异的红外上转换材料,本文着重研究了 Er^{3+} 和 Y^{3+} 掺杂浓度对上转换材料样品发光性能的影响,以期获得 Er^{3+} 和 Y^{3+} 掺杂对红绿光强度的影响规律。

2 实验方法

采用低温燃烧法制备 $Ba_xNa_yY_zF_{2x+y+3z+3m}:Er_m^{3+}$ 。以 Er^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ba^{2+} 的掺杂浓度(物质的量分数)和燃料甘氨酸的质量作为独立变量,选用四因素五水平的 $L_{25}(5^4)$ 标准正交实验。按一定比例称取 Er_2O_3 和 Y_2O_3 ,采用磁力搅拌将其溶于 $8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的稀硝酸中,加热后获得浓缩液;按一定的化学计量比称取 BaF_2 、 Na_2SiF_6 、 NH_4HF_2 及燃料甘氨酸,将它们与浓缩液混合均匀后制备燃烧料坯,然后将燃烧料坯置于已预热至 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 的马弗炉中,燃烧约 10 min 后得到粉白色的蓬松产物。

采用日本岛津 RF-5301PC 型荧光分光光度计耦合 1550 nm 激光器对样品的发光性能进行测试,激光器的功率密度为 $180\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。采用日本理学组合式 2036E102 型多功能 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行物相和结构分析, $Cu\ K_{\alpha 1}(\lambda=0.15406\text{ nm})$ 辐射,管电压为 40 kV,管电流为 20 mA,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速度为 $30\text{ }^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,测试温度为室温。采用 JSM-6701F 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的形貌,加速电压为 5 kV,发射电流为 4700 mA。

3 结果与讨论

3.1 物相与形貌分析

图 1 为 $Ba_{0.25}Na_{0.58}Y_{0.06}F_{1.59}:Er_{0.11}^{3+}$ 的 XRD 衍射图谱以及四方晶相 $BaYF_5$ 晶体、六方晶相 $Na(Y_{1.5}Na_{0.5})F_6$ 晶体的标准 XRD 数据。从图 1 中可以看出:样品的结晶性较好,衍射峰与四方晶相 $BaYF_5$ 晶体的标准 XRD 数据(JCPDS No.46-0039)、六方晶相 $Na(Y_{1.5}Na_{0.5})F_6$ 晶体的标准 XRD 数据(JCPDS No.16-0334)吻合得较好;存在少量未反应完全的 $NaF(200)$ 和 $NaF(220)$ 、微量未反应完全的 $Y_2O_3(901)$,以及极其微量的 $C(0110)$ 。图 2 为 $Ba_{0.25}Na_{0.58}Y_{0.06}F_{1.59}:Er_{0.11}^{3+}$ 的 SEM 图像,由低温燃烧合成法制备得到的样品的粒径较小,约为 100 nm。

3.2 荧光特性

表 1 为 $L_{25}(5^4)$ 正交设计表及数据分析表,其中 D 为甘氨酸的最佳用量与理论用量的比值。图 3 为 $L_{25}(5^4)$ 正交实验样品耦合 1550 nm 激光器(激发波长 $\lambda_{ex}=1550\text{ nm}$)测试得到的上转换发射光谱,图中 Er^{3+} 有 3 个特

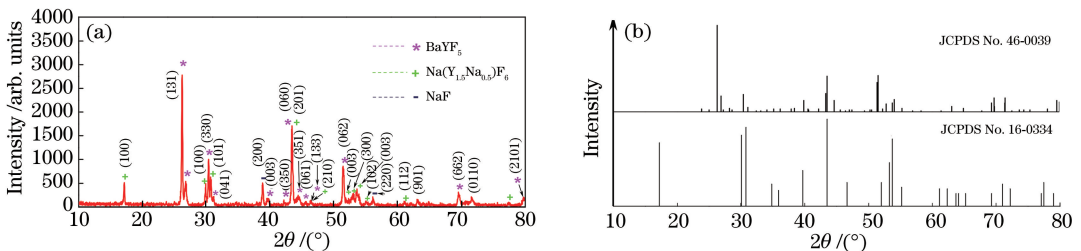


图 1 (a) $Ba_{0.25}Na_{0.58}Y_{0.06}F_{1.59}:Er_{0.11}^{3+}$ 的 XRD 谱及(b) $BaYF_5$ 、 $Na(Y_{1.5}Na_{0.5})F_6$ 的标准 XRD 数据

Fig. 1 (a) XRD pattern of $Ba_{0.25}Na_{0.58}Y_{0.06}F_{1.59}:Er_{0.11}^{3+}$ and (b) standard XRD data of $BaYF_5$ and $Na(Y_{1.5}Na_{0.5})F_6$

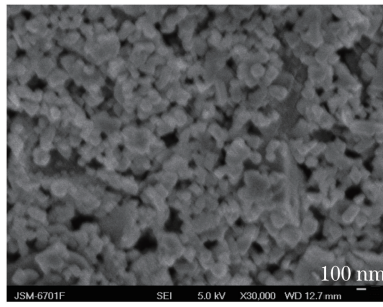


图 2 Ba_{0.25}Na_{0.58}Y_{0.06}F_{1.59}:Er_{0.11}³⁺ 的 SEM 图像

Fig. 2 SEM image of Ba_{0.25}Na_{0.58}Y_{0.06}F_{1.59}:Er_{0.11}³⁺

征发射峰, 波长约为 521 nm 的绿光对应²H_{11/2}→⁴I_{15/2} 能级跃迁, 波长约为 548 nm 的绿光对应⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} 能级跃迁, 波长约为 660 nm 的红光对应⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} 能级跃迁。从表 1 中的极差 R (R 即为 k_x 中最大值与最小值的差) 可以看出, Y³⁺ 对样品发光性能的影响最大, Er³⁺ 次之, 甘氨酸再次之, Ba²⁺ 对样品发光性能的影响最小。根据表 1 中样品的发光总强度及均值可知, 掺杂 Er³⁺ 的最佳物质的量分数为 11%, 有机燃料甘氨酸的最佳用量为理论用量的 1.3 倍, 但实验并未得出 Y³⁺ 和 Ba²⁺ 的最优值, 故进行了后续的一系列实验。

表 1 L₂₅(5⁴) 正交设计表及数据分析表

Table 1 L₂₅(5⁴) orthogonal table and data analysis table

Trial number	A (mole fraction of Er ³⁺ / %)	B (mole fraction of Y ³⁺ / %)	C (mole fraction of Ba ²⁺ / %)	D	Total intensity (red and green) /arb.units
1	5	8	13	0.7	1286.945
2	5	12	17	1.0	979.636
3	5	16	21	1.3	439.640
4	5	20	25	1.6	623.428
5	5	24	29	1.9	157.250
6	8	8	17	1.3	1116.505
7	8	12	21	1.6	805.148
8	8	16	25	1.9	1039.325
9	8	20	29	0.7	240.347
10	8	24	13	1.0	295.272
11	11	8	21	1.9	768.015
12	11	12	25	0.7	908.631
13	11	16	29	1.0	1130.101
14	11	20	13	1.3	1187.767
15	11	24	17	1.6	174.253
16	14	8	25	1.0	1035.593
17	14	12	29	1.3	924.393
18	14	16	13	1.6	247.133
19	14	20	17	1.9	123.797
20	14	24	21	0.7	201.596
21	17	8	29	1.6	812.700
22	17	12	13	1.9	56.898
23	17	16	17	0.7	453.350
24	17	20	21	1.0	165.845
25	17	24	25	1.3	215.744
$\bar{k}_1 = K_1/5$	697.380	1003.952	614.803	618.174	
$\bar{k}_2 = K_2/5$	699.319	734.941	569.508	721.289	
$\bar{k}_3 = K_3/5$	833.753	661.910	476.049	776.810	
$\bar{k}_4 = K_4/5$	506.502	468.237	764.544	532.532	
$\bar{k}_5 = K_5/5$	340.907	208.823	652.958	429.057	
R	492.093	795.129	288.495	347.753	

Optimum conditions from L₂₅(5⁴) are A₃B₁C₄D₃

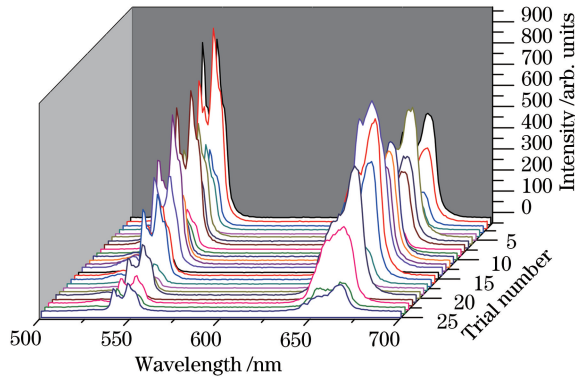


图 3 $L_{25}(5^4)$ 正交实验样品上转换发射光谱($\lambda_{ex} = 1550$ nm)

Fig. 3 Up-conversion emission spectra of $L_{25}(5^4)$ orthogonal experiment samples ($\lambda_{ex} = 1550$ nm)

为得到 Y^{3+} 和 Ba^{2+} 的最佳掺杂量,进行了优化实验。图 4(a)为 Y^{3+} 掺杂浓度不同的样品的上转换发射光谱,图 4(b)为 Ba^{2+} 掺杂浓度不同的样品的上转换发射光谱。由图 4 可知:当 Y^{3+} 的物质的量分数为 6% 时,样品的发光强度最大;当 Ba^{2+} 的物质的量分数为 25% 时,样品的发光强度最大。至此,得到了四因素的最佳水平,以下按此最佳水平确立的工艺参数制备验证样品。图 5 为验证样品与表 1 中 1 号样品的发射光谱。由图 5 可知,验证样品的发光总强度明显大于 1 号样品,从而验证了正交实验的合理性,得到的最佳配方为 $x(Er^{3+}):x(Y^{3+}):x(Ba^{2+}):x(Na^+) = 11:6:25:58$,甘氨酸的用量约为理论用量的 1.3 倍(目标产物化学式为 $Ba_x Na_y Y_z F_{2x+y+3z+3m} \cdot Er_m^{3+}$,且式中阳离子总和为 1,故可求得 Na^+ 的物质的量分数)。

此外,观察图 3 可以发现,25 组样品的红绿光发射比明显不同,将在后续实验中研究 Er^{3+} 与 Y^{3+} 配比对红绿光发射强度的影响规律。

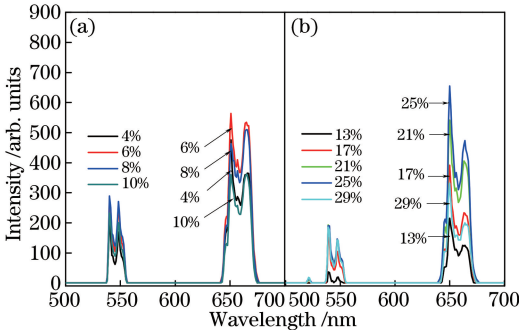


图 4 (a) Y^{3+} 和 (b) Ba^{2+} 掺杂浓度不同的样品的上转换发射光谱($\lambda_{ex} = 1550$ nm)

Fig. 4 Up-conversion emission spectra of samples doped different concentrations (a) Y^{3+} and (b) Ba^{2+} ($\lambda_{ex} = 1550$ nm)

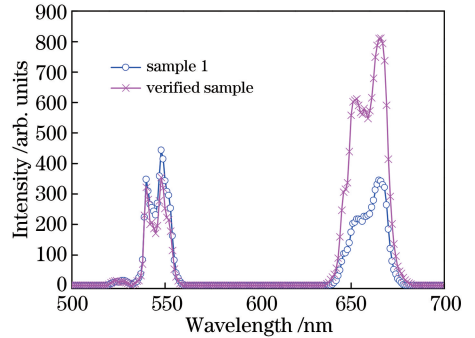


图 5 验证样品和 1 号样品的上转换发射光谱($\lambda_{ex} = 1550$ nm)

Fig. 5 Up-conversion emission spectra of verification sample and sample 1 ($\lambda_{ex} = 1550$ nm)

3.3 红绿光比例

根据报道^[14],当 Er^{3+} 、 Y^{3+} 同为掺杂离子时,其配比的改变会对红绿光发射强度产生影响,即当 Er^{3+} 的掺杂浓度低于 Y^{3+} 的掺杂浓度时,绿光上转换发光强度增强,Stokes 发光和红光强度减弱; Er^{3+} 掺杂浓度增大后, Y^{3+} 的掺杂会大大降低 Er^{3+} 的浓度猝灭效应,各能级上的粒子数均增加,从而使 Stokes 发光和上转换发光强度均增强。当 Y^{3+} 存在于基质中而仅掺杂 Er^{3+} 时^[15-16],在 980 nm 近红外光激发下的上转换发射光谱中, $Y_2O_3:S:0.05Er^{3+}/0.05Yb^{3+}$ 的红绿光发射强度相当,而 $Y_2O_3:S:0.01Er^{3+}/0.09Yb^{3+}$ 的绿光发射强度约为红光发射强度的 2 倍,即 Y_2O_3 中 Er^{3+} 的掺杂浓度减小后,绿光发射强度相对于红光发射强度显著增大。因此做出如下猜想:存在于 $Ba_x Na_y Y_z F_{2x+y+3z+3m} \cdot Er_m^{3+}$ 基质中的 Y^{3+} 会对 Er^{3+} 的发光性能产生影响。之后又对此猜想进行实验验证。参考实验所得的最佳配方,掺杂 Er^{3+} 的物质的量分数选取 5% 及 11% 两个水平。在 5% 水平下,制备 Y^{3+} 物质的量分数分别为 2%、6%、16% 的样品,并分别记为 5% Er^{3+} 2% Y^{3+} 、5% Er^{3+} 6% Y^{3+} 和 5% Er^{3+} 16% Y^{3+} 样品;在 11% 水平下,制备 Y^{3+} 的物质的量分数分别为 6%、12%、20%

的样品,并分别记为 $11\%Er^{3+}6\%Y^{3+}$ 、 $11\%Er^{3+}12\%Y^{3+}$ 和 $11\%Er^{3+}20\%Y^{3+}$ 样品。

图 6 为 $5\%Er^{3+}2\%Y^{3+}$ 、 $5\%Er^{3+}6\%Y^{3+}$ 和 $5\%Er^{3+}16\%Y^{3+}$ 这 3 种样品在 1550 nm 近红外光激发下的上转换发射光谱,图 7 为这 3 种样品的红绿光强度及绿红光强度比 (I_G/I_R)。图 8 为 $11\%Er^{3+}6\%Y^{3+}$ 、 $11\%Er^{3+}12\%Y^{3+}$ 和 $11\%Er^{3+}20\%Y^{3+}$ 样品在 1550 nm 近红外光激发下的上转换发射光谱,图 9 为这 3 种样品的绿红光强度及 I_G/I_R 。

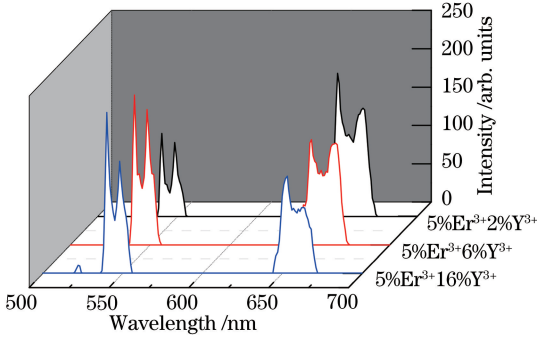


图 6 $5\%Er^{3+}2\%Y^{3+}$ 、 $5\%Er^{3+}6\%Y^{3+}$ 和 $5\%Er^{3+}16\%Y^{3+}$ 样品的上转换发射光谱

Fig. 6 Up-conversion emission spectra of samples $5\%Er^{3+}2\%Y^{3+}$, $5\%Er^{3+}6\%Y^{3+}$ and $5\%Er^{3+}16\%Y^{3+}$

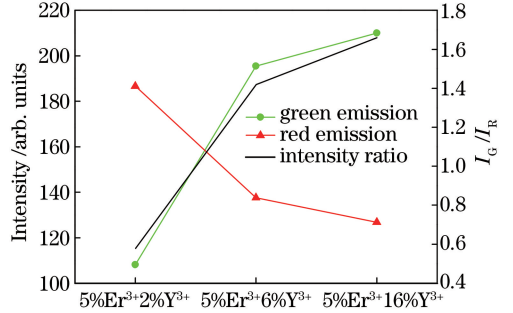


图 7 $5\%Er^{3+}2\%Y^{3+}$ 、 $5\%Er^{3+}6\%Y^{3+}$ 和 $5\%Er^{3+}16\%Y^{3+}$ 样品的红绿光强度及 I_G/I_R

Fig. 7 Red and green up-conversion emission intensities and intensity ratio of green to red I_G/I_R of samples $5\%Er^{3+}2\%Y^{3+}$, $5\%Er^{3+}6\%Y^{3+}$ and $5\%Er^{3+}16\%Y^{3+}$

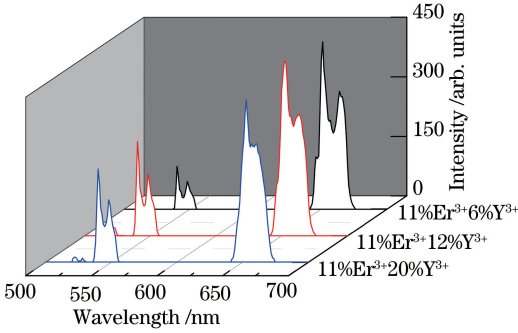


图 8 $11\%Er^{3+}6\%Y^{3+}$ 、 $11\%Er^{3+}12\%Y^{3+}$ 和 $11\%Er^{3+}20\%Y^{3+}$ 样品的上转换发射光谱

Fig. 8 Up-conversion emission spectra of samples $11\%Er^{3+}6\%Y^{3+}$, $11\%Er^{3+}12\%Y^{3+}$ and $11\%Er^{3+}20\%Y^{3+}$

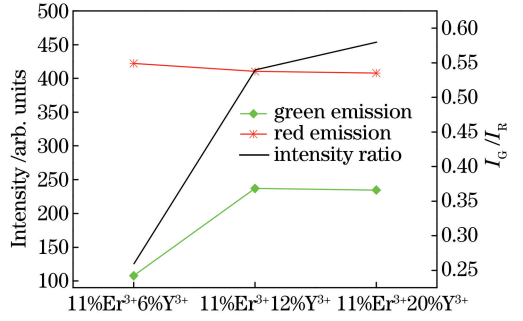


图 9 $11\%Er^{3+}6\%Y^{3+}$ 、 $11\%Er^{3+}12\%Y^{3+}$ 和 $11\%Er^{3+}20\%Y^{3+}$ 样品的红绿光强度及 I_G/I_R

Fig. 9 Red and green up-conversion emission intensities and I_G/I_R of samples $11\%Er^{3+}6\%Y^{3+}$, $11\%Er^{3+}12\%Y^{3+}$ and $11\%Er^{3+}20\%Y^{3+}$

随着基质中 Y^{3+} 含量增加,上转换发射光谱中的红光强度逐渐减弱,波长约为 548 nm 的绿光强度呈增强的趋势, I_G/I_R 逐渐增大,从而可以确定 Y^{3+} 含量越多,越有利于 548 nm 绿光发射峰的增强。

据报道^[17],掺杂 Er^{3+} 的氟化物基质对 1550 nm 近红外光激发的上转换发光为三光子吸收过程,并且不存在雪崩机制,所以实验中 Er^{3+} 的上转换发光主要为激发态吸收以及能量传递上转换这 2 个过程。 Er^{3+} 能级图及跃迁机制如图 10 所示。

目前,上转换过程主要归结为以下 3 种形式:激发态吸收(ESA)、能量传递(ETU)和光子雪崩(PA)上转换。其中能量传递包括连续能量传递(SET)、交叉弛豫(CR)以及合作上转换(CU)。在这一部分实验中,由于样品发光主要是波长约为 548 nm 的绿光及波长约为 660 nm 的红光,故主要针对这 2 个波长的上转换发光机制进行分析。对于中心波长约为 548 nm 的 ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁, Er^{3+} 跃迁至 ${}^4S_{3/2}$ 能级的方式为

$${}^4I_{15/2} + a \text{ photon} \rightarrow {}^4I_{13/2}, \quad (1)$$

$${}^4I_{13/2} + a \text{ photon} \rightarrow {}^4I_{9/2}, \quad (2)$$

$${}^4I_{13/2} + {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2} + {}^4I_{15/2}, \quad (3)$$

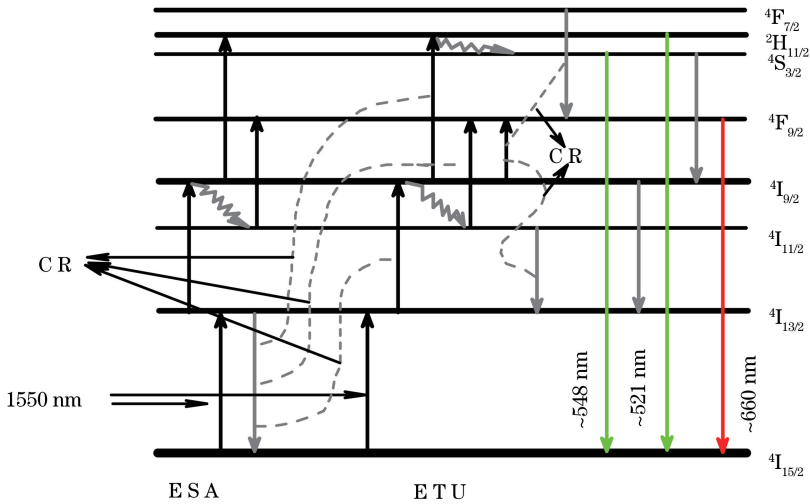


图 10 Er^{3+} 能级及 $\text{Ba}_x\text{Na}_y\text{Y}_z\text{F}_{2x+y+3z+3m}:\text{Er}_m^{3+}$ 上转换发光机制示意图

Fig. 10 Schematic of energy level of Er^{3+} and up-conversion emission mechanism of $\text{Ba}_x\text{Na}_y\text{Y}_z\text{F}_{2x+y+3z+3m}:\text{Er}_m^{3+}$

$${}^4\text{I}_{9/2} + \text{a photon} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2} \quad (4)$$

(3)、(4)式是 ${}^4\text{I}_{9/2}$ 能级到达 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 能级的 2 条途径, ${}^2\text{H}_{11/2}$ 能级上的一部分电子返回基态发出波长约为 521 nm 的绿光,另一部分电子则通过多声子弛豫过程弛豫至 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 能级。

对于中心波长约为 660 nm 的 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁, Er^{3+} 跃迁至 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 能级的方式为

$${}^4\text{I}_{15/2} + \text{a photon} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}, \quad (5)$$

$${}^4\text{I}_{13/2} + \text{a photon} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}, \quad (6)$$

$${}^4\text{I}_{13/2} + {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2} + {}^4\text{I}_{15/2}, \quad (7)$$

$${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}, \quad (8)$$

$${}^4\text{I}_{11/2} + \text{a photon} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}, \quad (9)$$

$${}^4\text{I}_{9/2} + {}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2} + {}^4\text{I}_{13/2}, \quad (10)$$

$${}^4\text{I}_{11/2} + {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2} + {}^4\text{I}_{15/2}. \quad (11)$$

(5)、(6)式是 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 能级到达 ${}^4\text{I}_{9/2}$ 能级的 2 条途径,(9)~(11)式为 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 能级到达 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 能级的 3 条途径。

当 Er^{3+} 的掺杂浓度较低(Er^{3+} 物质的量分数为 5%)时,如图 6、7 所示,上转换过程主要为 Er^{3+} 的激发态吸收。 Y^{3+} 与 Er^{3+} 的电荷数相同,离子半径也相近,所以基质中会有少量的 Y^{3+} 通过替换 Er^{3+} 而掺杂到 Er^{3+} 之间,所以当 Y^{3+} 含量不断增加时,绿光发射峰强度相对于红光发射峰强度逐渐增强,由最初的弱于红光到与之相当,最后强于红光。由 I_G/I_R 曲线可看出,随着 Y^{3+} 掺杂浓度增大,绿光的上转换过程增强,并超过了红光, Y^{3+} 掺杂浓度增大使声子能量降低,使 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 的布居数增加, ${}^4\text{I}_{11/2}$ 的布居数减少,而红光发射以交叉弛豫上转换过程为主,故当 Er^{3+} 物质的量分数为 5% 时以激发态吸收为主的绿光上转换占优势。

当 Er^{3+} 的掺杂浓度较高(Er^{3+} 物质的量分数为 11%)时,如图 8、9 所示,上转换过程是激发态吸收和能量传递共同作用的结果,能量传递为 Er^{3+} 之间电偶极矩相互作用的结果。在图 8 中,红光的发射峰明显强于绿光的发射峰, Er^{3+} 浓度增加有利于 Er^{3+} 之间的能量传递上转换过程,使交叉弛豫的速率增大,这将直接减小绿光上转换发生的几率;而红光可能的上转换过程多于绿光,并且掺杂 Er^{3+} 的物质的量分数为 11% 时有利于交叉弛豫的发生,这就使得上转换过程中红光的发射效率远高于绿光的,最终在宏观上呈现出红光的发射峰强度较绿光的大。由 I_G/I_R 曲线可以发现, Er^{3+} 的相对浓度越大,红光的增强效果越明显。

以上 2 个实验结果存在一个共同点:随着 Y^{3+} 含量增加,绿光强度增强,红光强度减弱, I_G/I_R 增大。

4 结 论

通过低温燃烧合成法制备了 $\text{Ba}_x\text{Na}_y\text{Y}_z\text{F}_{2x+y+3z+3m}:\text{Er}_m^{3+}$ 上转换荧光粉。 Er^{3+} 的掺杂并未改变基质的

结构, 荧光粉的粒径约为 100 nm。通过正交实验及优化实验可知, 当配方中 $x(\text{Er}^{3+}):x(\text{Y}^{3+}):x(\text{Ba}^{2+}):x(\text{Na}^+) = 11:6:25:58$, 甘氨酸的用量为理论用量的 1.3 倍时, 所得样品的发光性能最佳。增大 Er^{3+} 的掺杂浓度有利于红光的交叉弛豫上转换过程, 增大红光的发射峰强度; 增大 Y^{3+} 的掺杂浓度有利于增强绿光上转换过程, 进而增大绿光发射峰的强度。

参 考 文 献

- [1] 谢记涛, 罗鸿禹, 赖雪, 等. 4.2 W 高功率 2.8 μm 氟化物光纤脉冲放大器[J]. 中国激光, 2016, 43(7): 0715001.
- [2] Jiang Hongbo, Shen Lifeng, Zhao Zhigang, *et al.* Optimal conversion efficiency of continuous-wave optical parametric oscillator[J]. Chinese J Lasers, 2016, 43(10): 1001011.
姜洪波, 沈利洋, 赵志刚, 等. 连续波光参量振荡器最优转换效率的实验研究[J]. 中国激光, 2016, 43(10): 1001011.
- [3] Zhou Yaxun, Chen Fen, Yang Gaobo. Theoretical study of Er^{3+} -doped tellurite-based upconversion fiber laser[J]. Chinese J Lasers, 2009, 36(7): 1894-1899.
周亚训, 陈芬, 杨高波. 掺铒碲酸盐玻璃基上转换光纤激光器的理论研究[J]. 中国激光, 2009, 36(7): 1894-1899.
- [4] Ang L Y, Lim M E, Ong L C, *et al.* Applications of upconversion nanoparticles in imaging, detection and therapy[J]. Nanomedicine, 2011, 6(7): 1273-1288.
- [5] Tang R K, Wu W J, Li X J, *et al.* Two-dimensional infrared and mid-infrared imaging by single-photon frequency upconversion[J]. Journal of Modern Optics, 2015, 62(14):1126-1131.
- [6] Zhang F, Haushalter R C, Haushalter R W, *et al.* Rare earth upconverting nanobarcodes for multiplexed biological detection[J]. Small, 2011, 7(14): 1972-1976.
- [7] Auzel F E. Materials and devices using double-pumped-phosphors with energy transfer[J]. Proceedings of the IEEE, 1973, 61(6): 758-786.
- [8] Wright J C, Zalucha D J, Lauer H V, *et al.* Laser optical double resonance and efficient infrared quantum counter upconversion in $\text{LaCl}_3:\text{Pr}^{3+}$ and $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$ [J]. Journal of Applied Physics, 1973, 44(2): 781-786.
- [9] Qiao X S, Fan X P, Wang M Q, *et al.* Up-conversion luminescence and near infrared luminescence of Er^{3+} in transparent oxyfluoride glass-ceramics[J]. Optical Materials, 2004, 27(3):597-603.
- [10] Yang W, Kim S H, Park S. Multi-color tunable $\text{Ce}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$ cooperative $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$ vernier phosphors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 673: 1-7.
- [11] Nampi P P, Varma H, Biju P R, *et al.* Sodium yttrium fluoride based upconversion nano phosphors for biosensing[J]. Journal of Physics, 2015, 619:012043.
- [12] Jin X, Li H Y, Chen Z H, *et al.* Sodium gadolinium fluoride nanophosphor-based solar cells: toward subbandgap light harvesting and efficient charge transfer[J]. IEEE Journal of Photovoltaics, 2017, 7(1): 199-205.
- [13] Hu Yihua, Shu Rong. Airborne and spaceborne laser sounding technology and application [J]. Infrared and Laser Engineering, 2008, 37(S1): 8-13.
胡以华, 舒嵘. 机载与星载激光探测技术及其应用[J]. 红外与激光工程, 2008, 37(S1): 8-13.
- [14] Wang Hui. Preparation and photoluminescence of the $\text{Er}^{3+} + \text{Y}^{3+}$ doped Al_2O_3 derived from the non-aqueous sol-gel method[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2005.
王辉. 非水性 sol-gel 法 $\text{Er}^{3+} + \text{Y}^{3+}$ 共掺杂 Al_2O_3 的制备及其发光特性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2005.
- [15] Wu Xuanshun, Zeng Huidan, Jiang Qi, *et al.* Preparation and up-conversion photoluminescence of sub-fine $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ phosphors[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2013, 41(1): 66-70.
吴玄顺, 曾惠丹, 蒋奇, 等. 亚超细 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 荧光粉的制备及其上转换发光特性[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(1): 66-70.
- [16] Kumar G A, Pokhrel M, Martinez A, *et al.* Synthesis and spectroscopy of color tunable $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ phosphors with intense emission[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 513(3): 559-565.
- [17] Lu Liping, Zhang Xiyan, Gong Ke, *et al.* Synthesis of Er^{3+} -doped fluoride 1550 nm upconversion luminescence material by hydrothermal method and its luminescence properties[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2011, 32(3): 237-240.
卢利平, 张希艳, 宫克, 等. Er^{3+} 掺杂氟化物 1550 nm 上转换发光材料的水热合成及发光性能[J]. 发光学报, 2011, 32(3): 237-240.