

doi:10.3788/gzxb20154408.0816002

掺杂浓度对 $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5 : \text{Er}^{3+} / \text{Yb}^{3+}$ 荧光粉上转换发光的影响

李树伟, 孙佳石, 石琳琳, 周天民, 李香萍, 张金苏, 陈宝玖

(大连海事大学 物理系, 辽宁 大连 116026)

摘 要:采用传统高温固相法合成了一个系列不同 Er^{3+} 浓度单掺的 $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ 荧光粉和两个系列分别改变 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 浓度的共掺杂 $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ 荧光粉. 采用 X 射线衍射对得到荧光粉的晶体结构进行了分析, 证实所有产物均为纯相 $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$, 掺杂浓度的变化未引起晶相改变. 采用 980 nm 激光作为激发源, 在同样条件下测量了不同稀土掺杂浓度样品的上转换发射光谱. 实验发现 Er^{3+} 单掺杂样品的绿色上转换发光强于红色上转换发光; 当 Yb^{3+} 浓度为 20%, 不同 Er^{3+} 浓度共掺杂样品的红色上转换发光强于绿色发射上转换发射; 而固定 Er^{3+} 浓度为 5%, 不同 Yb^{3+} 浓度样品的红色和绿色上转换发射强度均较强. 研究了不同稀土离子掺杂浓度样品的上转换发光强度与激光器工作电流(即不同激发功率密度)的关系, 通过分析发现所有样品的红色和绿色上转换发光均为双光子过程. 计算了不同稀土掺杂浓度样品的色坐标, 发现掺杂浓度对样品色坐标具有较大影响, 通过调整掺杂浓度可对色坐标进行调整.

关键词: 荧光粉; 上转换; $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$; 双光子; Er^{3+} ; Yb^{3+}

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2015)08-0816002-6

Influence of Doping Concentration on the Upconversion Luminescence in $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5 : \text{Er}^{3+} / \text{Yb}^{3+}$

LI Shu-wei, SUN Jia-shi, SHI Lin-lin, ZHOU Tian-min, LI Xiang-ping,
ZHANG Jin-su, CHEN Bao-jiu

(Department of Physics, Dalian Maritime University, Dalian, Liaoning, 116026, China)

Abstract: Er^{3+} single doped $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ phosphors with various Er^{3+} concentrations, $\text{Er}^{3+} / \text{Yb}^{3+}$ codoped $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ phosphors with various concentrations of Er^{3+} or Yb^{3+} were obtained via a traditional high temperature solid state method. Crystal structure of the obtained phosphors was characterized by means of X-Ray Diffraction, and it was confirmed that all products exhibited pure phase as $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$, and that the doping concentration did not evoke change in crystal structure. The upconversion emission spectra for all samples with different rare earth ion concentrations were measured upon 980 nm excitation under the same experimental conditions. It was observed that the green upconversion intensity was larger than that of the red one in the Er^{3+} single doped phosphors, the red upconversion intensity was larger than that of the green one in the samples with fixed Yb^{3+} concentration of 20% and various Er^{3+} concentrations, moreover, the both green and red upconversion intensities are higher for the samples with fixed Er^{3+} concentration of 5% and various Yb^{3+} concentrations. The dependence of upconversion intensity on the laser working current (the different excitation power densities) was analyzed, and the two-photon process was confirmed to be responsible for the green and red emissions. The color coordinates for all the samples were calculated, and it is seen that the doping concentration greatly influenced the color coordinates which

基金项目: 国家自然科学基金 (Nos. 11104023, 11104024, 11274057) 和中央高校基本科研业务费 (Nos. 3132014087, 3132014327, 3132013100)

第一作者: 李树伟(1990-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为稀土发光材料的合成及其光学性质. Email: Lishuwei12@126.com

导师(通讯作者): 孙佳石(1964-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为稀土发光材料的合成及其光学性质. Email: sunjs@dlmu.edu.cn

收稿日期: 2015-03-30; 录用日期: 2015-06-02

<http://www.photon.ac.cn>

can be tuned by the rare earth ion doping concentration.

Key words: Phosphor; Upconversion; $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$; Two-photon; Er^{3+} ; Yb^{3+}

OCIS Codes: 160.2540; 300.6280; 020.4180; 300.0300; 160.0160

0 引言

在光学领域,上转换也称为频率上转换或升频转换,即用长波长的光照射物质产生短波长发光的过程.上转换发光过程是上转换过程中的一种,其发光过程是非平衡辐射过程,与倍频过程不同.上转换发光现象最早在1959年人们研究多晶 ZnS 发光时被发现,1962年在硒化物中也被观察到,但直到1966年稀土离子的上转换发光现象才在无机玻璃材料中意外发现^[1].随着材料合成技术和激光光源技术的不断发展进步,以及上转换发光材料的潜在应用前景的驱动,使稀土掺杂材料的上转换发光逐渐受到人们的广泛研究^[2-3].研究内容包括上转换发光材料合成技术,发光机理,以及上转换发光材料的应用.目前,几乎所有的无机材料的合成技术均被人们尝试用于稀土上转换发光材料的合成,所制备的体系包括氧化物、卤化物、有氧酸盐类及硫化物等,其物质形态涵盖单晶、多晶(包括体材料和微纳米材料)、非晶(陶瓷和玻璃)材料等^[4].另外,在稀土离子 Tm^{3+} 、 Er^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Tb^{3+} 等单掺杂以及 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 等共掺杂体系的上转换发光均被观察到.实现上转换的激发波长包含了1500 nm、1640 nm、980 nm、800 nm、650 nm、532 nm等已有的商品化激光器的输出波长,上转换发射波长包括从紫外到红外范围.目前,尽管上转换发光效率的测量存在困难和标准不统一等问题,但从已报道的结果来看,稀土离子掺杂材料的上转换发光效率仍然可取得接近3%左右,而且这一值仅是单纯的稀土掺杂的粉体材料,如果采用一些物理机制,其效率仍可呈数量级地增加^[5-7].

稀土上转换发光材料在很多领域,如红外探测、生物荧光标记、三维显示、激光防伪等,具有潜在的应用前景.因此,自其被发现以来一直受到人们的广泛研究,稀土掺杂材料的合成方法不断更新,对上转换发光机理的认识不断深入,上转换效率不断提高^[4-6].尽管稀土掺杂的上转换发光的研究取得了许多令人瞩目的研究进展,但仍有许多科学和技术问题亟待解决,例如,稀土掺杂纳米上转换材料有效合成与尺寸、形貌控制技术优化,稀土纳米上转换材料发光效率提高,稀土上转换纳米材料的水溶性及生物兼容性问题等^[8-9].目前被广泛看好,且研究较多的是 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂的 β 相 NaYF_4 体系,并已被人们尝试应用于生物医学成像、疾病诊断及传感器等^[10-11].与稀土掺杂的氧化物上转换发光材料相比,稀土掺杂的氟化物材料合成程序

复杂,可控性弱,稳定性差,但其声子能量低,上转换效率高.因此,研究开发新型高效率氧化物上转换体系是十分必要的^[8-12].Etchart及其同事利用高温固相反应合成出 $\text{Ln}_2\text{BaZnO}_5$ ($\text{Ln}=\text{Y},\text{Gd}$)的物质,分别以 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 和 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺,实现了5%和2.6%的上转换发光效率^[5-9].自此,稀土掺杂磷酸盐发光材料得到了广泛的关注.除了采用高温固相反应以外,还可以采用溶胶-凝胶法、燃烧法、微波法等来合成^[8].尽管稀土掺杂的磷酸盐上转换发光材料研究已有一些研究报道,但关于稀土离子掺杂浓度对上转换发光的影响还没有系统研究.

本文采用高温固相反应法合成了两个系列分别含有不同 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 掺杂浓度的 $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ 荧光粉.采用XRD技术对所获得样品的物相进行了鉴定.测量了不同浓度掺杂样品在980nm激发下的上转换发射光谱,研究了掺杂浓度对上转换发光的影响,探讨了不同浓度下的上转换发光机理及发光色度学性质.

1 实验

1.1 样品的合成

样品合成采用原材料为分析纯的 BaCO_3 、 ZnO 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 和 Er_2O_3 ,按照合成3.0g目标产物($\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$)计算各反应物的化学计量值,用电子天平精确称量出所需各反应物的质量.把称量好的各物质放在玛瑙研钵中,充分研磨约20min,使其混合均匀.研磨好的混合物放在坩埚中,在1200℃的马弗炉中烧结4h后,自然冷却到室温,得到最终产物 $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ 荧光粉.对获得样品进行再次研磨约5min,收集样品以待进行下一步测试与表征. Er^{3+} 单掺杂样品设计浓度为1%、5%、10%、15%、20%及30%,一组共掺杂样品的设计浓度为固定 Yb^{3+} 掺杂浓度为20%,而 Er^{3+} 的掺杂浓度为1%、3%、5%、7%、10%及15%,另一组共掺杂样品的设计浓度为固定 Er^{3+} 掺杂浓度为5%,而 Yb^{3+} 的掺杂浓度分别为0%、0.5%、1%、3%、5%、10%、15%、20%及25%.本中所提到的浓度为掺杂中心(Yb^{3+} 和 Er^{3+})取代 $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ 中 Gd^{3+} 的摩尔百分比.

1.2 样品的表征

利用日本岛津Shimadzu-XRD-6000 X射线粉末衍射仪对样品的结构进行分析,X射线源为Cu靶 $\text{K}\alpha_1$ 辐射,波长为0.15406nm.样品的上转换光谱测量使用日立F-4600进行,光谱的测量范围为300~900nm,光谱强度采用日立公司提供的亚标准光源进行了强度修正.上转换发光的激发源为北京凯普林公司的

980 nm的光纤激光器,激光器的输出功率从 0~2 W 连续可调,当电流为 2.3A 时,功率为 2W,此时,激发密度为 $1.33 \times 10^2 \text{ W/cm}^2$,且输出功率与激光器工作电流成线性关系.

2 结果与讨论

2.1 样品的晶体结构表征

为了鉴定所获得的产物的晶体结构,测量了所有的样品的 XRD 图样,并且发现所有样品的衍射图样非常接近.图 1 给出了部分样品(单掺 BaGd₂ZnO₅:1% Er³⁺,10% Er³⁺,30% Er³⁺ 的样品和双掺 BaGd₂ZnO₅:20% Yb³⁺,1% Er³⁺,5% Er³⁺,15% Er³⁺) 的 XRD 衍射图样.图 1 最下面的图样是利用 BaGd₂ZnO₅ 粉末衍射标准卡片 JCPDS No. 49-0518 中的数据画出的.通过比较可以看到样品的衍射峰与标准卡片中衍射峰的位置符合得相当好,而且样品的衍射图样中没有观察到其它的杂质的衍射峰,说明我们得到的为纯相的 BaGd₂ZnO₅ 样品.另外,这一结果可以说明引入单掺杂的稀土离子浓度变化和双掺杂的稀土离子浓度变化都不会引起样品晶体结构的改变,这主要是因为 Gd³⁺ 与 Er³⁺ 和 Yb³⁺ 的价态相同其离子半径接近^[11-12].

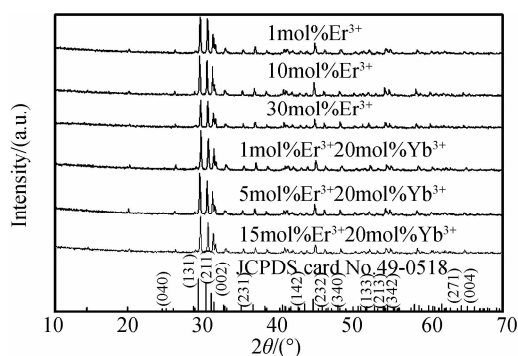


图 1 单掺 BaGd₂ZnO₅ 样品和双掺 BaGd₂ZnO₅ 样品的 XRD 衍射图谱及利用 BaGd₂ZnO₅ (JCPDS No. 49-0518) 标准卡片的数据画出的 XRD 衍射图样

Fig. 1 XRD patterns for the samples single-doped with Er³⁺, double-doped with Er³⁺ and Yb³⁺, together with the pattern plotted by using the data reported in JCPDS card No. 49-0518

2.2 样品的上转换发射光谱分析

2.2.1 浓度对 Er³⁺ 单掺杂 BaGd₂ZnO₅ 荧光粉的上转换发光

为了研究 Er³⁺ 掺杂浓度对上转换发光的影响,在相同条件下测量了不同浓度样品的上转换发射光谱.图 2 为在 980 nm 激发下得到的不同 Er³⁺ 浓度样品的上转换光谱图,从图中可以看出样品主要产生一个红色和两个绿色的强发射,中心位于 662 nm、551 nm 和 527 nm,分别为 $^1F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 、 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 及 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁;另外,还有一个发射非常弱的中心位于 410 nm 的蓝色发射,为 $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁.从图中还可以看出,

所有样品的绿色发射强度均比红色强.图 2 中的插图为红色和绿色上转换积分发射强度随 Er³⁺ 掺杂浓度的变化关系,从该图可以看出,红色和绿色的发光强度先随着 Er³⁺ 浓度的增加而增加,发光强度最大时 Er³⁺ 的浓度为 5%,然后进一步增加 Er³⁺ 的浓度,发光强度在逐渐减弱.因此该样品发生了浓度猝灭现象^[13].

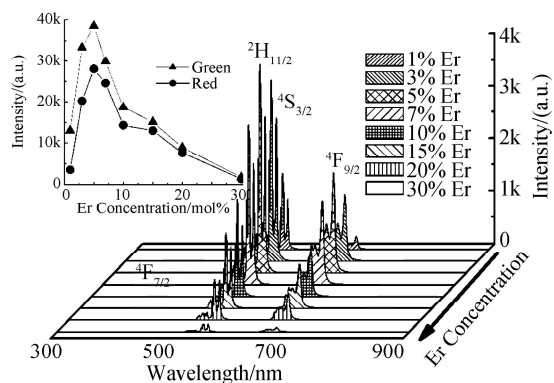


图 2 Er³⁺ 掺杂不同样品的上转换发射光谱

Fig. 2 Upconversion spectra for the samples with various Er³⁺ doping concentrations

2.2.2 固定 Yb³⁺ 的双掺 BaGd₂ZnO₅ 荧光粉上转换发光

类似地,测量了相同实验条件下 Yb³⁺ 掺杂浓度为 20%,Er³⁺ 的掺杂浓度变化样品的上转换发射光谱,图 3 为测量得到的结果.图 3 与图 2 类似,共掺杂样品在 980 nm 激发下同样观察到 Er³⁺ 的蓝色、绿色和红色上转换发光.但与图 2 不同的是红色上转换发光强度远大于绿色上转换发光强度.图 3 中插图为计算得到的红色和绿色积分上转换发光强度对 Er³⁺ 掺杂浓度的依赖关系.可见,当 Yb³⁺ 掺杂浓度为 20% 时,红色

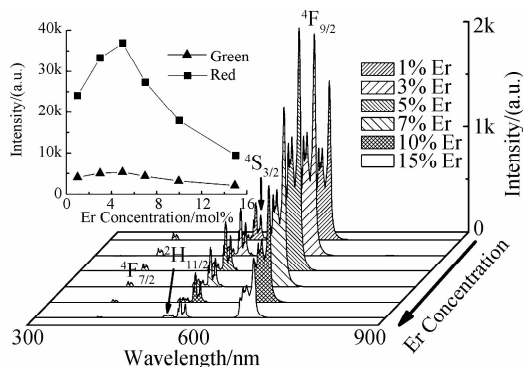


图 3 20% Yb³⁺ 共掺杂不同 Er³⁺ 浓度样品的上转换发射光谱

Fig. 3 Upconversion emission spectra for the samples with fixed 20% Yb³⁺ and various Er³⁺ concentrations

及绿色上转换发光强度先随着 Er³⁺ 掺杂浓度的增加而增强,当 Er³⁺ 掺杂浓度为 5% 时,红色及绿色上转换发光均达到最强,此时红色的强度是绿色的 7 倍.

2.2.3 固定 Er³⁺ 改变 Yb³⁺ 浓度的双掺 BaGd₂ZnO₅ 荧光粉上转换发光

图 4 为 980 nm 激发下相同实验条件下测量得到

的 Er^{3+} 掺杂浓度为 5%, 不同 Yb^{3+} 掺杂浓度样品的上转换发射光谱, 图 4 中的插图为红色和绿色上转换发光积分强度随浓度的变化关系. 图 4 中观察到了与前两组样品相同的发射, 即源于 ${}^4\text{F}_{7/2}$ 、 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 和 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 到基态的跃迁, 并且红色和绿色上转换发光强度均随着掺杂浓度的增加首先增加, 并且在达到其各自最大值后随着 Yb^{3+} 浓度的进一步增加而减小. 但与前两组样品不同, 本组样品中红色及绿色上转换发射均较强. 另外, 当 Yb^{3+} 浓度为 3% 时, 绿色上转换发光达到其最大值; 当 Yb^{3+} 浓度为 15% 时, 红色上转换发光达到其最大值.

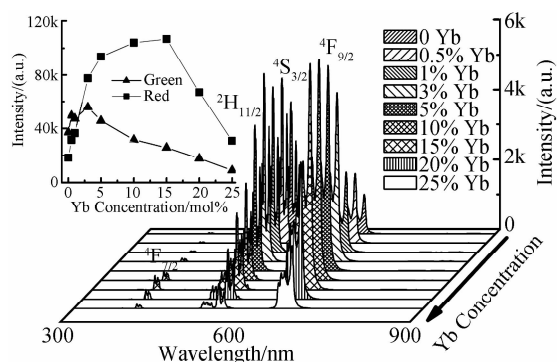


图 4 5% Er^{3+} 共掺杂不同 Yb^{3+} 浓度样品的上转换发射光谱

Fig. 4 Upconversion emission spectra for the samples with fixed 5% Er^{3+} and various Yb^{3+} concentrations

从前面三组样品的上转换发光的结果来看, 在我们所研究的掺杂浓度范围内, 所有样品中均可观察到蓝色、绿色和红色发射. 相比之下, 其中蓝色发射均非常弱, 而绿色和红色发射都很强. 另外, 还可以看出红色和绿色发射强度比可以通过改变 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 掺杂浓度进行调整, 也就是说可以通过改变 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂 $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ 体系的掺杂浓度实现不同色度的发射材料.

2.3 上转换发光强度制约关系与上转换发光机理

稀土离子掺杂材料的上转换发光是多光子过程, 即样品吸收两个以上长波长光子而产生一个短波长光子的发射过程. 在这一过程中上转换发光强度与激发强度间满足如下关系^[14]

$$I = aP^n \quad (1)$$

上式中 I 为上转换发光强度, a 为系数, P 为激发光强度(或激发功率密度), n 为产生一个上转换光子所需的激发光光子数目. 式(1)也被称为强度制约关系. 前面已经提到, 所有的光纤激光器的输出功率 P 与激光器工作电流 i 成线性关系, 即

$$P = P_0(i - i_0) \quad (2)$$

式中 P_0 为常数, i_0 为激光器阈值电流. 由式(1)和(2)可以得到

$$I = b(i - i_0)^n \quad (3)$$

式中 $b = aP_0^n$. 式(3)给出了上转换发光强度与激光器工作电流的关系, 但其前提是当保持激光器的输出束斑不变.

从式(3)可知, 如果得到上转换发光强度与激光器的工作电流实验数据, 就可以通过非线性拟合得到 n 值, 进而判断实现上转换发光过程是几光子过程. 为此, 我们测量了不同 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 掺杂浓度样品在 980 nm 激发下不同激光器工作电流时的上转换发射光谱, 在测量过程中除了改变激光器工作电流外, 其它实验条件均保持不变. 另外, 激光器工作电流在较低范围内调节, 这样可以避免由于激发密度过高而导致样品过热, 从而影响到强度制约关系的分析^[15-16]. 对所获得上转换光谱进行数值计算, 获得红色和绿色上转换发射的积分强度与激光器工作电流的实验曲线, 采用式(3)进行拟合, 并获得 n 值. 通过以上分析发现, 对所有样品的 n 值均在 2 附近, 这与双光子过程的理论值相同, 说明无论是 Er^{3+} 单掺杂还是 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂的样品在 980 nm 激发下实现红色和绿色上转换均为双光子过程. 作为代表, 图 5(a) 和 (b) 分别给出了 Er^{3+} 单掺杂浓度为 1% 样品和 15% $\text{Er}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$ 共掺杂样品在 980 nm 激光器工作在不同电流时的上转换发射光谱. 图 5 中两个插图(i)为分别利用图 5(a) 和 (b) 的上转换光谱数据绘制的, 但它们的发光强度都对 ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 强度归一化了, 可见归一化的发射光谱中 ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 发射强度基本相同, 这一结果说明, 在当前激发密度下, 由于激光器的辐照而导致的样品温度变化可以忽略不计^[17]. 图 5 中两个插图(ii)为积分上转换发射强度与激光器工作电流的关系, 其中点线为实验曲线, 实线为利用式(3)拟合得到的曲线, 拟合得到的 n 值标注在图中.

对以上 Er^{3+} 单掺杂及 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂样品上转换发光强度制约关系的研究表明, 在 980 nm 激光下不同浓度样品的上转换发光过程均为双光子过程, 对于 Er^{3+} 单掺杂及与 Yb^{3+} 共掺杂材料的双光子上转换发光机理的研究已有很多报道^[18-28]. 但要强调的是, 实现红色和绿色上转换发射可能途径包括 Er^{3+} 的激发态吸收过程、 Er^{3+} 间的能量传递过程和 Yb^{3+} 到 Er^{3+} 等能量传递过程. 在 Er^{3+} 单掺杂的样品中, 如果掺杂浓度较低, 能量传递速率较小, 此时激发态吸收过程占主导地位; 当 Er^{3+} 掺杂浓度较高时, 以 Er^{3+} 间的能量传递为主. 在 Yb^{3+} 共掺杂的样品中, 当 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 的掺杂浓度都较低时, 上转换过程以激发态吸收为主; 当掺杂浓度较高时, Yb^{3+} 到 Er^{3+} 的能量传递上转换是主要的机制.

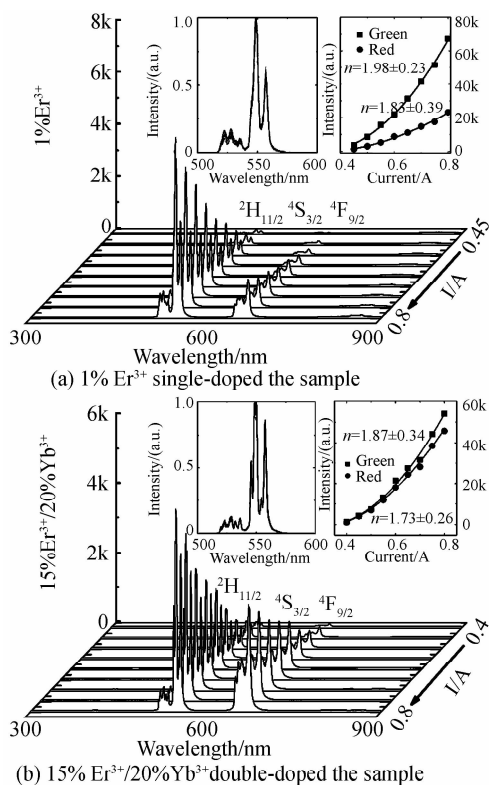


图5 上转换发射光谱与激光器工作电流的关系
Fig. 5 Dependence of upconversion spectra on laser working current

2.4 掺杂浓度对色度学性质的影响

从前面图 2、图 3 和图 4 结果已经看出,无论是 Er³⁺ 单掺杂的样品还是 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺杂的样品,其上转换发光强度均随着稀土离子的掺杂浓度发生变化,并且从插图可以看出红色和绿色发射比例也随着浓度发生变化.因此,可以断定样品的发射色坐标必然随着浓度变化,为了考察样品发射颜色随着稀土离子掺杂浓度的变化,我们利用所获得的上转换发射光谱和 CIE (Commission Internationale de L' Eclairage) 1931 标准数据计算了样品的色坐标.图 6 给出了本文所研究的三个系列样品的色坐标,其中星形点为 Er³⁺ 单掺杂样品的色坐标,空心方形点为 Er³⁺ 浓度为 5% 与不同 Yb³⁺ 浓度共掺杂样品的色坐标,空心三角形点表示的是 Yb³⁺ 浓度为 20% 与不同 Er³⁺ 浓度共掺杂样品的色坐标,图中箭头方向表示随着稀土离子掺杂浓度的增加色坐标的变化趋势.图中实心圆形点代表不同单色波长光的色坐标,相邻两个点对应的单色光的波长差为 10 nm.从图中可以看出,所有样品的色坐标均在 540 nm 与 650 nm 单色光对应的色坐标连线的附近,且在舌形图曲线的内侧,这是因为我们所研究的样品的上转换发射仅有两个主发射峰,分别为红色和绿色,并且发射峰是窄带峰;另外,随着稀土离子掺杂浓度的变化,色坐标发生了连续变化.这一结果说明,通过改变稀土离子的掺杂浓度,样品的色坐标可在绿色

与红色范围内连续可调.

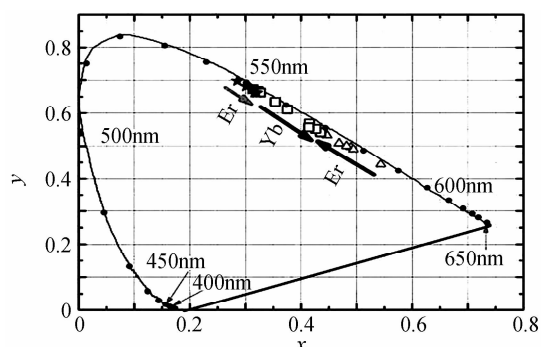


图6 BaGd₂ZnO₅ 荧光粉的色坐标随掺杂浓度的变化
Fig. 6 Dependence of color coordinates on rare earth doping concentration

3 结论

利用传统高温固相法成功制备了单掺 Er³⁺ 和共掺 Er³⁺/Yb³⁺ 的含有不同稀土离子浓度的 BaGd₂ZnO₅ 荧光粉. XRD 结果证明所有不同浓度的样品均为纯相,样品的相结构不受掺杂浓度影响.在 980 nm 泵浦激发下,测量了样品的上转换荧光发射谱.对上转换光谱的观察发现,单掺杂样品的绿色上转换发光强;当 Yb³⁺ 浓度为 20% 时,不同 Er³⁺ 浓度共掺杂样品的红色上转换发光均比绿色发射上转换强;而固定 Er³⁺ 浓度为 5%,不同 Yb³⁺ 浓度不同样品的红色和绿色上转换发射强度均较强.强度制约关系的分析发现所有样品在 980 nm 激发下的上转换发光均为双光子过程.计算了样品的色坐标,发现随着掺杂浓度的变化样品色坐标发生了较大变化,因此,可以根据需要通过改变稀土离子的掺杂浓度对 BaGd₂ZnO₅ 荧光粉的色坐标进行调控.

参考文献

- [1] FRANCOIS A. Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids[J]. *Chemical Reviews*, 2004, **104**(1):139-174.
- [2] WANG Yan, QIN Wei-Ping, DI Wei-Hua, *et al.* Infrared-to-visible and infrared-to-violet upconversion fluorescence of rare earth doped LaF₃ nanocrystals[J]. *Chinese Physics B*, 2008, **17**(9):3300-3306.
- [3] ZHENG Hua-dong, YU Ying-jie, CHENG Wei-ming. A review on three-dimensional display techniques[J]. *Optical Techniques*, 2008, **34**(3):426-434. 郑华东,于瀛洁,程维明. 三维立体显示技术研究的新进展[J]. *光学技术*, 2008, **34**(3):426-434.
- [4] HUA Jing-tian, CHEN Bao-jiu, SUN Jia-shi, *et al.* Introduction to up-conversion luminescence of rare earth doped materials[J]. *Chinese Journal of Optics and Applied Optic*, 2010, **3**(4):301-309. 花景田,陈宝玖,孙佳石,等. 稀土掺杂材料的上转换发光[J]. *中国光学与应用光学*, 2010, **3**(4):301-309.
- [5] LI Xiao-min, ZHANG Fan, ZHAO Dong-yuan. Highly efficient lanthanide upconverting nanomaterials: Progress and challenges[J]. *Nano Today*. 2013, **8**(6):643-676.

- [6] BOYER J, VAN V F. Absolute quantum yield measurements of colloidal $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ upconverting nanoparticles[J]. *Nanoscale*, 2010, **2**(8):1417-1419.
- [7] YIN Ze, ZHU Yong-sheng, XU Wen, *et al.* Remarkable enhancement of upconversion fluorescence and confocal imaging of PMMA Opal/ $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanocrystals[J]. *Chemical Communications*, 2013, **49**(36):3781-3783.
- [8] DACOSTA M V, DOUGHAN S, HAN Y, *et al.* Lanthanide upconversion nanoparticles and applications in bioassays and bioimaging: A review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, **832**(17):1-33.
- [9] SHANMUGAM V, SELVAKUMAR S, YEH C S. Near-infrared light-responsive nanomaterials in cancer therapeutics [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**(17):6254-6287.
- [10] HAO Shu-wei, CHEN Guan-ying, YANG Chun-hui. Sensing using rare-earth-doped upconversion nano-particles [J]. *Theranostics*, 2013, **3**(5):331-345.
- [11] WANG Feng, BANERJEE D, LIU Yong-sheng, *et al.* Upconversion nanoparticles in biological labeling, imaging, and therapy[J]. *Analyst*, 2010, **135**(8):1797-2160.
- [12] NOH H M, YONG H K, MOON K B, *et al.* Effect of Yb^{3+} concentrations on the upconversion luminescence properties of $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ phosphors [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2013, **52**(1):1-4.
- [13] VETRONE F, BOYER J C, CAPOBIANCO J A, *et al.* Concentration-dependent near-infrared to visible upconversion in nanocrystalline and bulk $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ [J]. *Chemistry of Materials*, 2003, **15**(14):2737-2743.
- [14] 于婷婷. 稀土离子掺杂尿酸钆纳米荧光粉的合成及其光谱性质的研究[D]. 大连:大连海事大学, 2011:1-70.
- [15] ZHENG Hui, XIANG Su-yuan, CHEN Bao-jiu. Laser irradiation induced temperature effect of $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ using Er^{3+} as optical temperature sensor[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2014, **35**(7):87-93.
郑辉, 相苏原, 陈宝玖. 利用 Er^{3+} 光学传感特性研究 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 微米球的激光辐照热效应[J]. *发光学报*, 2014, **35**(7):87-93.
- [16] AHENG Hui, CHEN Bao-jiu, YU Hong-quan, *et al.* Temperature sensing and optical heating in Er^{3+} single-doped and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ particles [J]. *RSC Advances*, 2014, **4**(88):47556-47563.
- [17] XIANG Su-yuan, CHEN Bao-jiu, ZHANG Jin-su, *et al.* Microwave-assisted hydrothermal synthesis and laser-induced optical heating effect of $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ microstructures[J]. *Optical Materials Express*, 2014, **4**(9):1966-1980.
- [18] ZHAO J, HUA R, ZHANG W, *et al.* Preparation and up-conversion luminescence of $\text{SrAlF}_5:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanorods[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **588**:519-524.
- [19] LU Qi-peng, HOU Yan-bing, TANG Ai-wei, *et al.* Controlled synthesis and defect dependent upconversion luminescence of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}, \text{Er}$ nanoparticles[J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, **115**(7):1-4.
- [20] WANG Hai-bo, LU Wei, ZENG Tian-mei, *et al.* Multi-functional $\text{NaErF}_4:\text{Yb}$ nanorods: enhanced red upconversion emission, in vitro cell, in vivo X-ray, and T-2-weighted magnetic resonance imaging [J]. *Nanoscale*, 2014, **6**(5):2855-2860.
- [21] WEI Yun-le, LI Xiao-men, GUO Hai. Enhanced upconversion in novel $\text{KLu}_2\text{F}_7:\text{Er}^{3+}$ transparent oxyfluoride glass-ceramics[J]. *Optical Materials Express*, 2014, **4**(7):1367-1372.
- [22] SUN Hai-qin, ZHANG Qi-wei, WANG Xu-sheng, *et al.* Green and red upconversion luminescence of Er^{3+} -doped $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics[J]. *Ceramics International*, 2014, **40**(2):2581-2584.
- [23] YU Wen-sheng, KONG Qing-ling, WANG Jin-xian, *et al.* Fabrication of Er^{3+} -doped LaOCl nanostructures with upconversion and near-infrared luminescence performances [J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2014, **25**(1):46-56.
- [24] LUO Xian-jia, YUMINAMI R, SAKURAI T, *et al.* A novel synthesis method and up-conversion properties of hexagonal-phase $\text{NaYF}_4:\text{Er}$ nanocrystals[J]. *Journal of Rare Earths*, 2013, **31**(3):267-270.
- [25] YANG Zhi-ping, LIANG Xiao-shuang, ZHAO Yin-hong, *et al.* Preparation and luminescence properties of reddish-orange phosphors $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2:\text{Sm}^{3+}$ [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(3):1-5.
杨志平, 梁晓双, 赵引红, 等. 橙红色荧光粉 $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2:\text{Sm}^{3+}$ 的制备及发光性能表征[J]. *光子学报*, 2014, **43**(3):1-5.
- [26] HE Xi-jia, ZHOU Da-cheng, LI Chen, *et al.* Bi-doped and Bi/Er Co-doped calcium germanate glasses with Ultra-broadband infrared luminescence[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(3):1-5.
何禧佳, 周大成, 李臣, 等. Bi 和 Bi/Er 共掺钙铝锗酸盐玻璃的超宽带红外发光[J]. *光子学报*, 2014, **43**(3):1-5.
- [27] SHI Lin-lin, SUN Jia-shi, ZHAI Zi-hui, *et al.* Luminescence property in novel $\text{Y}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ Co-doped $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ Phosphors by assembled optimal design [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(11):1-5.
石琳琳, 孙佳石, 翟梓会, 等. 组合优化设计制备 $\text{Y}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺 $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ 新型荧光粉的发光性质[J]. *光子学报*, 2014, **43**(11):1-5.
- [28] WANG Qian, ZHANG Wei-huan, OUYANG Shao-ye, *et al.* Luminescence Property of Oxyfluoride Tellurite Glasses Doped with Dy^{3+} Ions and Tb^{3+} Ions [J]. *Acta Photonica*, 2015, **44**(1):1-6.
王倩, 张为欢, 欧阳绍业, 等. $\text{Dy}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ 掺杂氟氧碲酸盐玻璃的光谱性能研究[J]. *光子学报*, 2015, **44**(1):1-6.