

doi:10.3788/gzxb20184711.1116002

Eu(BA)₃ Phen 掺杂聚丙烯腈纳米纤维的 荧光特性研究

张童¹, 宋宇¹, 李德胜², 林海^{1,2}

(1 大连工业大学 纺织与材料工程学院, 辽宁 大连 116034)

(2 大连工业大学 信息科学与工程学院, 辽宁 大连 116034)

摘 要:通过苯甲酸和 1,10-菲啉为配体合成 Eu(BA)₃Phen 三元配合物,并利用静电纺丝技术制备了以聚丙烯腈聚合物为载体的荧光纳米纤维.采用扫描电子显微镜、荧光和绝对光谱测试分别对其微观形貌和荧光特性进行研究.测试与分析结果表明, Eu(BA)₃Phen 配合物掺杂聚丙烯腈纤维直径约为 200 nm,直径均匀且取向随机.在中波紫外辐射下,纳米纤维呈现出明亮的红色荧光.随着 Eu(BA)₃Phen 配合物掺杂量的增加,配体到稀土离子之间能量传递更有效,使得纳米纤维的发光强度显著增强.在电功率为 115.61 mW 的 308 nm 中波紫外发光二极管激发下,1 wt%、2 wt% 和 4 wt% Eu(BA)₃Phen 掺杂聚丙烯腈纳米荧光纤维总的发射光子数分别为 25.71×10^{11} 、 61.50×10^{11} 和 106.12×10^{11} cps,其中 Eu³⁺ 的 ⁵D₀ → ⁷F₂ 跃迁发射的光子数分别高达 15.98×10^{11} 、 41.21×10^{11} 和 70.76×10^{11} cps.纤维中 Eu³⁺ 在 ⁵D₀ → ⁷F₂ 发射的最大受激发射截面为 4.12×10^{-21} cm²,呈现出纳米荧光纤维较强的光辐射能力.光谱参数的绝对化表征表明 Eu(BA)₃Phen 掺杂聚丙烯腈纳米纤维光子转换的高效性,展示了其作为紫外-可见光转换层在柔性太阳能电池增感领域广阔的应用前景.

关键词:Eu(BA)₃ Phen; 聚丙烯腈; 纳米纤维; 荧光定量; 光子转换

中图分类号: TQ342

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2018)11-1116002-8

Quantification of Fluorescence Parameter for Eu(BA)₃ Phen Doped Polyacrylonitrile Nanofibers

ZHANG Tong¹, SONG Yu¹, LI De-sheng², LIN Hai^{1,2}

(1 School of Textile and Material Engineering, Dalian Polytechnic University,
Dalian, Liaoning 116034, China)

(2 School of Information Science and Engineering, Dalian Polytechnic University,
Dalian, Liaoning 116034, China)

Abstract: Eu(BA)₃Phen ternary complexes by benzoic acid and 1,10-Phenanthroline were synthesized and the fluorescent nanofibers with polyacrylonitrile polymer were prepared by electrostatic spinning technology. Scanning electron microscope, fluorescence and absolute spectra were used to study its microstructure and fluorescence characteristics, respectively. The results claim that Eu(BA)₃Phen complex doped polyacrylonitrile fibers are randomly arranged with uniform diameter ~ 200 nm. Under ultraviolet-B radiation, the nanofiber emits lightful red fluorescence. With the content of europium complex increased, the emission intensity of nanofibers is significantly enhanced due to the effectiveness of energy transfer. Under the excitation of 308 nm light emitting diode with 115.61 mW pumping power,

基金项目:国家自然科学基金(No.61275057),辽宁省教育厅科学技术研究项目(No.2017J050),辽宁省高等学校创新人才支持计划(No.LR2016014)和千百辉照明科研基金项目(No.2017-228195)资助

第一作者:张童(1995-),女,硕士研究生,主要研究方向为稀土掺杂发光材料.Email:zxt136963@163.com

导师(通讯作者):林海(1968-),男,教授,博士,主要研究方向为光电子材料与器件.Email:lhais@dlpu.edu.cn

收稿日期:2018-07-29; **录用日期:**2018-09-10

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

the total emission photons are derived to be 25.71×10^{11} , 61.50×10^{11} and 106.12×10^{11} cps, corresponding to 1 wt%, 2 wt% and 4 wt% Eu(BA)₃Phen doped polyacrylonitrile nanofibers, respectively. Among them, the number of emitting photons by the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition of Eu^{3+} reaches 15.98×10^{11} , 41.21×10^{11} and 70.76×10^{11} cps, respectively. The maximum stimulated emission cross-sections of Eu^{3+} from $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ is calculated to be $4.12 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, showing the strong light radiation ability of nano-fluorescent fibers. Fluorescence quantification reveals the high photon-conversion efficiency of Eu(BA)₃Phen doped polyacrylonitrile nanofibers and provides the broader application prospects in the field of sensitization of flexible solar cells as a ultraviolet-visible conversion layer.

Key words: Eu(BA)₃Phen; Polyacrylonitrile; Nanofibers; Fluorescence quantification; Photon conversion

OCIS Codes: 160.2540; 160.4236; 160.5470; 160.5690

0 引言

随着不可再生资源大量消耗,可再生资源的研究利用引起了人们广泛的关注,其中太阳能因其清洁性和可再生性成为研究的热点之一^[1-2].然而,限于太阳能电池本身的光谱响应特性,其不能充分利用 400 nm 以下太阳光,因此如何提高太阳能的利用率,增加太阳能电池的光电转换效率是人们亟待解决的问题^[3-4].通过电池上表面“转光层”的引入,以吸收电池光谱响应较差的短波光光子(一般 200~400 nm)来实现长波光光子发射,可有效提高对太阳能的利用^[5-7].同时随着各种便捷式光电子器件的发展,高效的光转换层对柔性太阳能电池的研发具有重要的利用价值.

与其它光致发光材料相比,稀土有机配合物具有高的发光性能,且其有机配体在紫外区有较强的吸收,因此可以作为光转换材料引入到太阳能电池中,增强紫外-可见光区域的太阳光吸收和利用^[8-13].苯甲酸(Benzoic Acid, BA)芳香环具有较大的共轭刚性平面,可与稀土离子形成稳定螯合环的发光结构体,并且引入的第二配体 1,10-菲啰啉(1,10-Phenanthroline hydrate, Phen)能取代溶剂分子,减少非辐射失活. Eu(BA)₃Phen 配合物的发光是通过“光吸收-能量转移-发射”的“Antenna”效应实现的,当 Eu^{3+} 与配体发生配位,配体的最低三重态与稀土离子的最低激发态相匹配时,配体吸收能量并传递给 Eu^{3+} ,进而显现其特征红光^[14-16].将其与聚丙烯腈(Polyacrylonitrile, PAN)纤维复合形成荧光纤维,可以作为紫外-可见光转换层附于柔性电池上表面,将紫外辐射转换为更适合太阳能电池吸收利用的红光^[17].

本文通过静电纺丝技术制备了 Eu(BA)₃Phen/PAN 荧光纤维,并对纤维样品的微观形貌和发光性能做了相关研究.根据激发和发射光谱,分析不同浓度的 Eu(BA)₃Phen 配合物掺杂 PAN 纳米纤维光谱强度的变化.利用积分球绝对光谱测试系统,在 308 nm 的中波紫外发光二极管(Light Emitting Diode, LED)激发下,测试了作为荧光参量特性评价基础的荧光绝对光谱功率分布,推算荧光体的光量子分布以及受激发射截面.荧光纤维辐射参数的定量,为进一步研发高效的光转换一维纳米材料提供了更精准的参考依据.

1 实验部分

1.1 Eu(BA)₃Phen/PAN 纤维的制备

苯甲酸、1,10-菲啰啉和氯化铕以摩尔比 1:3:1 溶于乙醇溶剂,获得 Eu(BA)₃Phen 配合物.室温下,将 1.0 g 的聚丙烯腈溶于 11.5 g 的 N,N-二甲基甲酰胺(N,N-dimethylformamide, DMF)溶液中,形成聚丙烯腈纺丝液,然后将不同质量的铕配合物分别加入到静电纺丝液中,搅拌到完全溶解,浓度分别为 1 wt%、2 wt% 和 4 wt%.在 15 kV 运行电源下,纺丝液经过电场力的高速拉伸、溶剂挥发与固化,最终沉积在 20 cm 处的接收板上,形成 Eu(BA)₃Phen/PAN 纤维.

1.2 样品表征

利用日本电子 JSM-7800F 型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观测样品的微观形貌.采用 F-7000 荧光分光光度计(Hitachi)测定样品的激发和发射光谱,其激发光源为 150 W 连续氙灯,激发狭缝 2.5 nm,发射狭缝 2.5 nm.利用内径为 25 cm 的积分球(Labsphere, LMS-025)配以内芯直径为 600 μm 的功率光纤连接的 CCD 探测器(Ocean Optics QE65000)测量 Eu(BA)₃Phen/PAN 纤维的绝对光谱功率分布,系统激发源采用 308 nm 的中波紫外发光二极管(Ultraviolet-B Light Emitting Diode, UVB-LED),工作电流固定为 20 mA,并采用标准卤素灯(Labsphere, SCL-050)定标.

2 结果与讨论

2.1 Eu(BA)₃Phen/PAN 纤维的形貌分析

将不同浓度的 Eu(BA)₃Phen 掺杂 PAN 的溶液进行静电纺丝,获得纤维样品.在 20000 放大倍率下测得的复合纤维的微观照片如图 1.从图中可以看出,纤维取向随机且直径均匀,约 200 nm.Eu(BA)₃Phen 配合物的增加对所得纤维的平均直径没有明显影响.在静电纺丝过程中保持纺丝溶液浓度、电压、接收距离、注射速率等纺丝工艺参数不变.

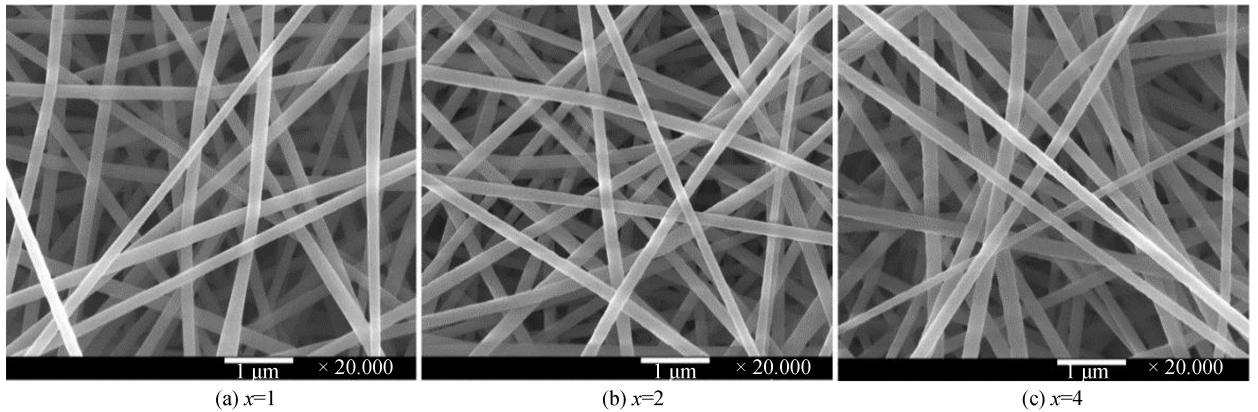


图 1 x wt% Eu(BA)₃Phen 掺杂 PAN 纤维微观 SEM 照片

Fig.1 Microscopic SEM images of x wt% Eu(BA)₃Phen doped PAN fibers

2.2 Eu(BA)₃Phen/PAN 纤维的激发和发射光谱

在 237 和 275 nm 紫外激发下,不同浓度的 Eu(BA)₃Phen 掺杂 PAN 的荧光纤维发射光谱如图 2.随着 Eu(BA)₃Phen 掺杂量的增加,纤维荧光强度显著增强,紫外波长激发下发出明亮红光.在 Eu(BA)₃Phen 掺杂 PAN 荧光纤维样品的发射光谱中,观测到⁵D₀→⁷F₀(579 nm)、⁵D₀→⁷F₁(593 nm)、⁵D₀→⁷F₂(616 nm)、⁵D₀→⁷F₃(651 nm)和⁵D₀→⁷F₄(701 nm)的发射峰.稀土配合物在 616 nm 的荧光强度最高^[18-22],其发射强度远大于 592 nm 处的发射带,说明配合物中 Eu³⁺ 位置的反演对称性低,4f 组态的宇称禁律在相当程度上被解除.将纤维样品在不同浓度下的对比表明,随着掺杂浓度的增加,Eu³⁺ 离子发射峰强度逐渐增强.其中如图 3 所示,在 237 nm 激发下,1wt% 的 Eu(BA)₃Phen 掺杂 PAN 纤维中配体与稀土离子之间相对间距较大,导致配体向稀土传递效率较低,存在配体自身发射,因此在 300 和 390 nm 处的峰分别对应 BA 和 Phen 的发射峰.随着 Eu(BA)₃Phen 配合物掺杂量的增加,Phen 向稀土离子传递更为有效,进而配体发射峰强度降低,出现 360 nm 处的组合配体峰,基于高斯线型进行拆分得到 300、360 和 390 nm 三个子峰.如图 3(c)所示,在紫外光的激发下,BA 和 Phen 吸收能量到达激发态 S₁或 S₂能级,同时能量从 BA 的 S₁能级传递

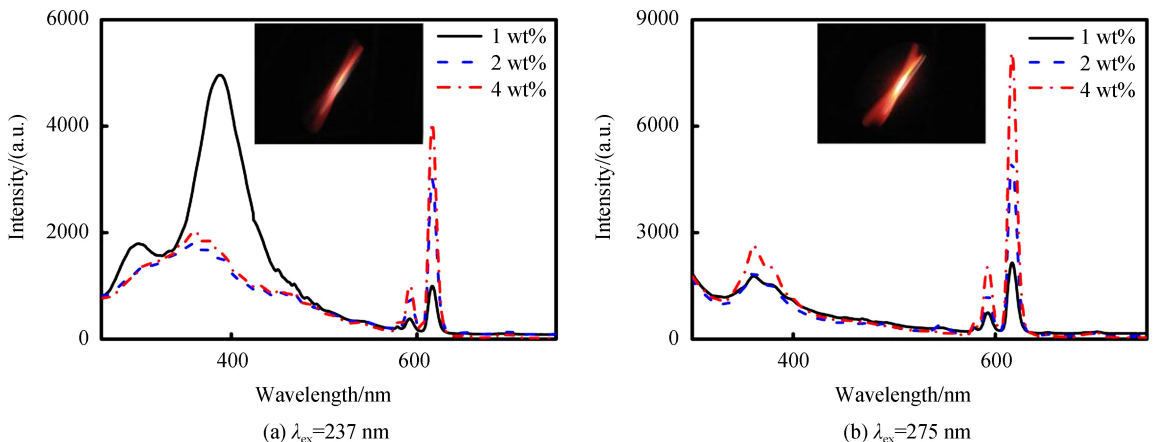
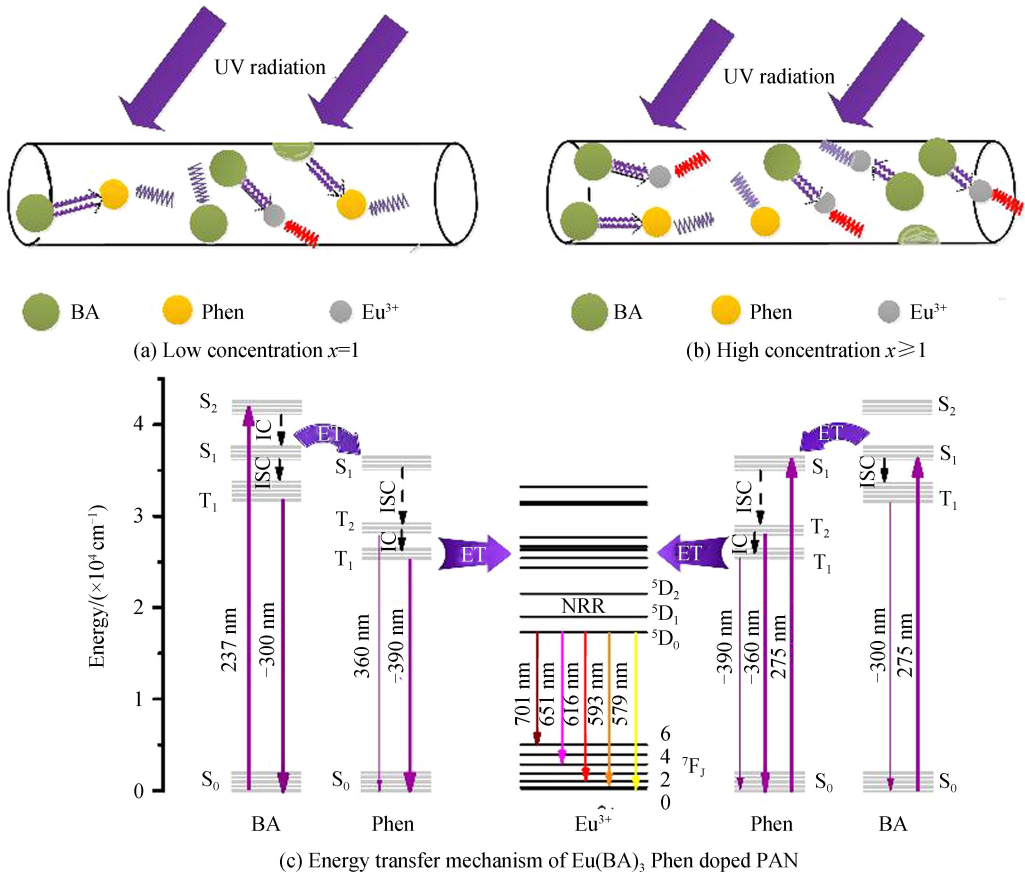


图 2 x wt% Eu(BA)₃Phen 掺杂 PAN 纤维的发射光谱.插图为 2wt% Eu(BA)₃Phen 掺杂 PAN 的荧光纤维照片
Fig.2 Emission spectra of x wt% Eu(BA)₃Phen doped PAN fibers. Insets: fluorescence photos for 2wt% Eu(BA)₃Phen doped PAN fibers



ISC=Inter-system crossing, IC: Internal conversion, FL: Fluorescence, ET: Energy transfer; NRR: Non-radiative relaxation

图 3 $x \text{ wt}\%$ $\text{Eu}(\text{BA})_3$ Phen 掺杂 PAN 荧光纤维的发光原理图

Fig.3 Fluorescent schematic of $x \text{ wt}\%$ $\text{Eu}(\text{BA})_3$ Phen doped PAN fibers

给 Phen 的 S_1 能级, 经过 S_1 系间窜越到达三重态 T_1 , 然后能量从 T_1 传递给 Eu^{3+} 离子, 最终通过辐射跃迁回到基态能级, 并辐射出特征红光。

图 4(a) 为监测配体 360 nm 发射的激发光谱。在 225 ~ 260 nm 范围, 1wt% 的 $\text{Eu}(\text{BA})_3$ Phen 掺杂 PAN 纤维发射强度明显高于其它浓度, 说明在低浓度掺杂下, 较低的数字密度导致配体的发射占据相对主导地位, 此时配体向稀土离子能量传递的效率较低。随着掺杂浓度的增加, 配体与稀土离子之间的能量传递变得更有效。插图为在监测 300 和 390 nm 的发射情况下, 1wt% 的 $\text{Eu}(\text{BA})_3$ Phen 掺杂 PAN 纤维的激发光谱, 其

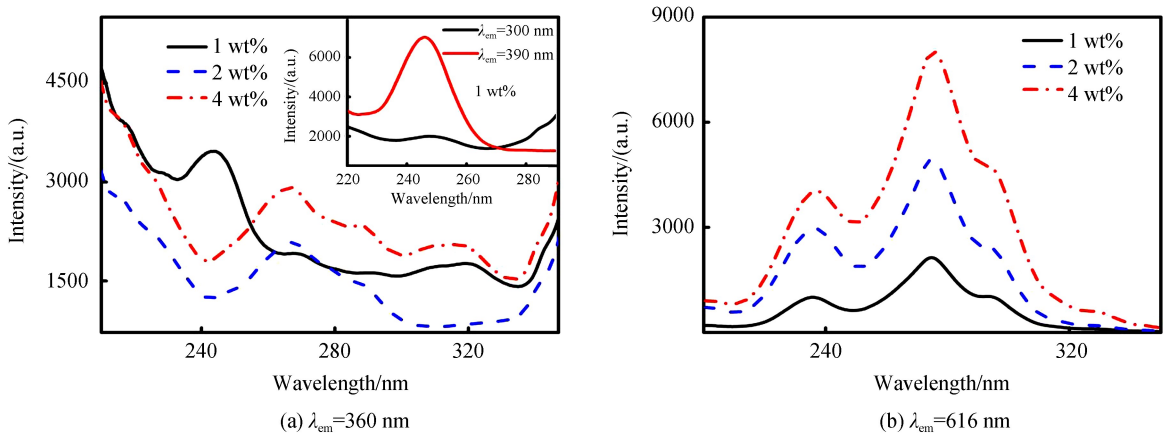


图 4 $\text{Eu}(\text{BA})_3$ Phen/PAN 纤维的激发光谱, 插图为 1wt% $\text{Eu}(\text{BA})_3$ Phen 掺杂 PAN 纤维的激发光谱

Fig.4 Excitation spectra of $\text{Eu}(\text{BA})_3$ Phen/PAN fibers. Insets: excitation spectra of 1wt% $\text{Eu}(\text{BA})_3$ Phen/PAN fibers

250 nm处为 BA 的激发带.在发射波长 616 nm 监测下,不同浓度的 Eu(BA)₃Phen 掺杂 PAN 纤维的激发光谱如图 4(b)所示.可以看出,在 220~320 nm 波长范围内,纤维样品显现出较强的激发宽带,且激发峰位于 275 nm 处.

2.3 绝对光谱参数表征

图 5(a)为 308 nm 中波紫外 LED 激发下得到的纤维的绝对光谱功率分布,同时在积分球内观察到 Eu(BA)₃Phen/PAN 纤维在 LED 激发下发出亮红光.随着 Eu(BA)₃Phen 配合物掺杂 PAN 纤维浓度的提高,组合荧光更接近于红光.纤维在 Eu(BA)₃Phen 配合物不同掺杂浓度下对比表明,随着铈配合物掺杂浓度的增加,光谱功率强度增强.根据光谱功率分布 $P(\lambda)$,光子数分布为

$$N(\nu) = \frac{\lambda^3}{hc} P(\lambda) \quad (1)$$

式中, λ 和 ν 分别为波长和波数, h 为普朗克常数, c 为真空中的光速.如图 5(b),在 308 nm 激发下获得的纤维发射光子数分布.纳米荧光纤维在 1 wt%、2 wt%和 4 wt%Eu(BA)₃Phen 掺杂浓度下的总的发射光子数分别为 25.71×10^{11} 、 61.50×10^{11} 和 106.12×10^{11} cps,其中 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁发射的光子数分别高达 15.98×10^{11} 、 41.21×10^{11} 和 70.76×10^{11} cps,数据对比表明,随着掺杂浓度的增加,荧光纤维的发射光子数也明显提高.

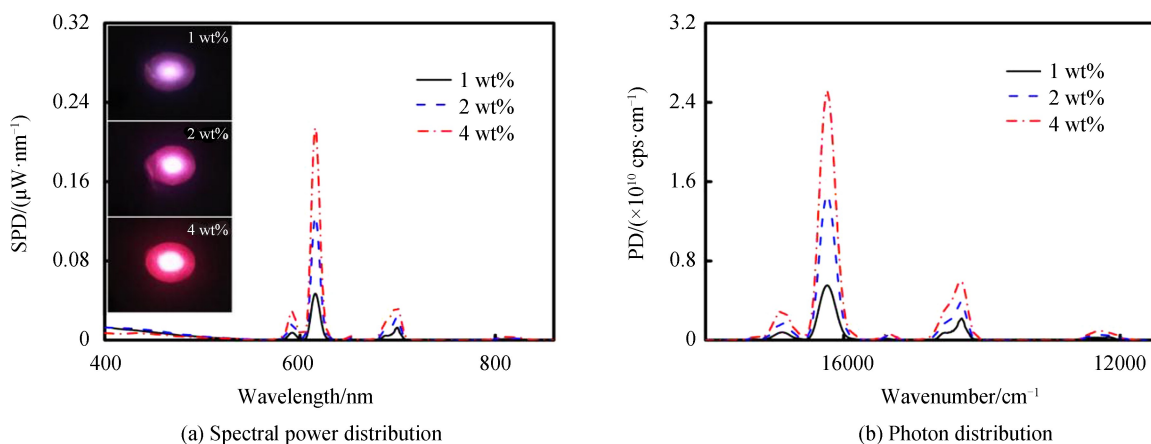


图 5 在 308 nm 中波紫外 LED 激发下, Eu(BA)₃Phen/PAN 纤维的绝对光谱功率分布和发射光子数分布.插图为 Eu(BA)₃Phen/PAN 纤维的荧光照片

Fig.5 Spectral power distribution and emission photon distribution of Eu(BA)₃Phen/PAN fibers under 308 nm UVB-LED excitation. Insets: fluorescence photos of Eu(BA)₃Phen/PAN fibers

Judd-Ofelt(J-O)强度参数 Ω_t ($t=2,4,6$)是研究稀土离子在不同基质中光学跃迁性质的重要参数,在一定程度上反应了基质的结构性质^[23-24].由于 Eu^{3+} 的约化矩阵元的特征,磁偶极跃迁在晶体场环境是相对独立的,可以看成是一个常量,因此可以利用发射光谱来计算纤维的 J-O 强度参数.利用美国 Metricon 公司提供的棱镜耦合仪测得 2 wt%的 Eu(BA)₃Phen/PAN 体材料在 635.96 和 1 546.9 nm 的折射率分别为 1.516 9 和 1.506 6.根据 Cauchy 公式 $n=A+B/\lambda^2$ 进一步导出 Eu(BA)₃Phen/PAN 在其它波长处的折射率,式中 $A=1.504 5$, $B=5 013 \text{ nm}^2$.在 308 nm 中波紫外 LED 的激发下,2 wt%的 Eu(BA)₃Phen/PAN 纤维中 Eu^{3+} 的强度参数 Ω_t 列于表 1,其中 Ω_2 的值为 $17.02 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$,是 Eu^{3+} 掺杂 MgO-PbO-B₂O₃-SiO₂ 玻璃 ($6.01 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) 的 2 倍多^[25],表明稀土离子与周围配体的键合能力较好^[26].根据 J-O 强度参数计算出自发辐射几率 A_{ij} ,荧光分支比 β_{ij} 和辐射寿命 τ_{rad} 列于表 2.超敏跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的荧光分支比是 68.22%,说明样品具有较好的色纯度.此外,在 2 wt%和 4 wt%稀土配合物掺杂下的纳米纤维中,荧光衰减曲线表明 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0$ 能级的荧光测试寿命分别为 0.923 ms 和 0.665 ms,进而获得发光量子效率分别为 71.22%和 50.42%,由此可见,在较高浓度时, Eu^{3+} 的发光量子效率仍然较高,当然,随着浓度的进一步提升,量子效率有所降低.

表 1 308 nm UVB-LED 激发下, Eu(BA)₃Phen/PAN 纤维中 Eu³⁺ 的约化矩阵元, 光子数比, J-O 强度参数 (Ω_2 , Ω_4 和 Ω_6)Table 1 Reduced matrix, photon number ratio, J-O intensity parameter (Ω_2 , Ω_4 and Ω_6) of Eu³⁺ in Eu(BA)₃Phen/PAN fibers under 308 nm UVB-LED excitation

Samples	Emission transition	Wavenumber/ cm ⁻¹	$\ U^2\ ^2$	$\ U^4\ ^2$	$\ U^6\ ^2$	Photon number ratio	J-O intensity parameter/($\times 10^{-20}$ cm ²)
2 wt% Eu(BA) ₃ Phen doped PAN fibers	⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ (N ₁)	16 890	0	0	0	—	—
	⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ (N ₂)	16 234	0.003 2	0	0	N ₂ /N ₁ =8.786	$\Omega_2=17.02$
	⁵ D ₀ → ⁷ F ₄ (N ₄)	14 291	0	0.002 3	0	N ₄ /N ₁ =2.530	$\Omega_4=10.06$
	⁵ D ₀ → ⁷ F ₆ (N ₆)	12 291	0	0	0.000 2	N ₆ /N ₁ =0.564	$\Omega_6=40.72$

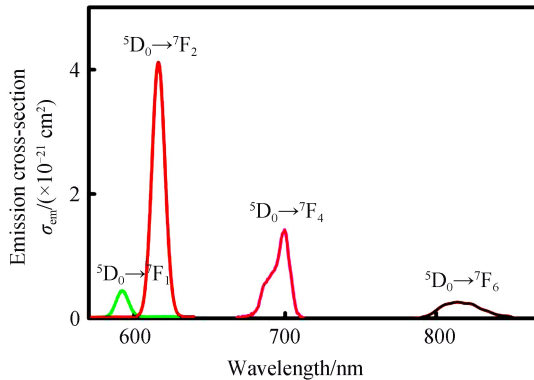
表 2 Eu(BA)₃Phen/PAN 纤维中 Eu³⁺ 的⁵D₀能级的自发辐射跃迁概率 A_{ij}、分支比 β_{ij} 和辐射寿命 τ_{rad}Table 2 Spontaneous transition probabilities A_{ij}, branching ratios β_{ij} and calculated radiative lifetimes

Samples	τ _{rad} of ⁵ D ₀ level in Eu(BA) ₃ Phen/PAN fibers				
	Transition	Energy/cm ⁻¹	A _{ij} /s ⁻¹	β _{ij} /%	τ _{rad} /ms
2 wt% Eu(BA) ₃ Phen doped PAN fibers	⁵ D ₀ → ⁷ F ₁	16 890	59.921	7.76	1.296
	⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	16 234	526.469	68.22	
	⁵ D ₀ → ⁷ F ₄	14 291	151.589	19.64	
	⁵ D ₀ → ⁷ F ₆	12 291	33.776	4.38	

受激发射截面 σ_{em} 是评估稀土掺杂光学材料能量提取效率的重要参数, 可以通过 Fuchtbauer-Ladenburg(FL)公式得出

$$\sigma_{em} = \frac{A_{rad}}{8\pi cn^2} \times \frac{\lambda^5 N(\lambda)}{\int \lambda N(\lambda) d\lambda} \quad (2)$$

式中, n , A_{rad} 和 $N(\lambda)$ 分别表示折射率、自发跃迁几率和发射光子数分布. 在 308 nm 中波紫外 LED 激发下, 2 wt% Eu(BA)₃Phen/PAN 纤维中 Eu³⁺ 的受激发射截面 σ_{em} 见图 6. Eu³⁺ 的⁵D₀ → ⁷F₂ 发射的最大受激发射截面为 4.12×10^{-21} cm², 其明显远高于 Eu³⁺ 掺杂 B₂O₃-TeO₂-K₂O-PbO-Al₂O₃ 玻璃 (3.01×10^{-21} cm²)^[27], 表明 Eu(BA)₃Phen/PAN 纤维有较强的发射能力.

图 6 Eu³⁺ 在 Eu(BA)₃Phen/PAN 纤维中的受激发射截面Fig.6 Emission cross-section of Eu³⁺ in Eu(BA)₃Phen/PAN fibers

3 结论

采用静电纺技术制备了 Eu(BA)₃Phen/PAN 荧光纤维, 通过 SEM 观察其微观形貌. 利用荧光光谱研究不同浓度下纤维样品的光致荧光特性, 并通过积分球绝对光谱测试系统获得纤维样品的绝对光谱功率分布, 推算纤维的光子数分布以及受激发射截面. 测试与分析结果表明, 纳米荧光纤维直径均匀且取向随机, 直径约为 200 nm. 在紫外辐射下, 配体吸收能量有效地传递给 Eu³⁺ 中心离子, 使荧光纤维发出明亮的红色荧光. 且随着钕配合物浓度的增加, 光谱发射强度也逐渐增强. 2 wt% Eu(BA)₃Phen/PAN 纳米荧光纤维在激发电功率为 115.61 mW 的 308 nm 中波紫外 LED 激发下, 其总发射光子数分别为 25.71×10^{11} 、 61.50×10^{11} 和 106.12×10^{11} cps, Eu³⁺ 的⁵D₀ → ⁷F₂ 跃迁发射的光子数分别达到 15.98×10^{11} 、 41.21×10^{11} 和 70.76×10^{11} cps, 表明

随着铕配合物浓度的增加,光谱发射强度也逐渐增强.同时,Eu³⁺在⁵D₀→⁷F₂跃迁的受激发射截面高达 $4.12 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$,揭示了纳米荧光纤维较强的光辐射能力.参数定量化表明 Eu(BA)₃Phen/PAN 纳米荧光纤维可作为光转换层应用于柔性太阳能电池增感,为进一步研发新型稀土纳米光电子器件提供了有益的数据参考.

参考文献

- [1] HUANG Xin, LV Long-feng, TENG Feng, *et al.* Enhanced performance in inverted polymer solar cells employing microwave-annealed sol-gel ZnO as electron transport layers[J]. *Organic Electronics*, 2017, **42**: 107-114.
- [2] PENG Bo, XIAO Xu-sheng, XU Yan-tao, *et al.* Theoretical modeling of 4.3 μm mid-infrared lasing in Dy³⁺-doped chalcogenide fiber lasers[J]. *IEEE Photonics Journal*, 2018, **10**(2): 1-11.
- [3] QIU Jian-bei, HU Rui, ZHANG Xiang-zhou, *et al.* Emergence of photoluminescence enhancement of Eu³⁺ doped BiOCl single-crystalline nanosheets at reduced vertical dimensions[J]. *Nanoscale*, 2018, **10**(10): 4865-4871.
- [4] YU Xu, QI Yu-shuang, LI Sai, *et al.* Optical temperature sensing properties of KLu₂F₇: Yb³⁺/Er³⁺/Nd³⁺ nanoparticles under NIR excitation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **742**: 497-503.
- [5] SONG Hong-wei, LIU Da-li, JIN Jun-jie, *et al.* Semiconductor plasmon-sensitized broadband upconversion and its enhancement effect on the power conversion efficiency of perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(32): 16559-16567.
- [6] XU Shi-qing, ZHAO Shi-long, DENG De-gang, *et al.* Influence of LaF₃ on the crystallization and luminescence of Eu³⁺-doped oxyfluoride glass ceramics[J]. *Ceramics International*, 2014, **40**(2): 2737-2740.
- [7] WANG Yu-hua, WU Quan-sheng, LI Yan-yan, *et al.* α -M₃B₂N₄ (M=Ca, Sr): Eu³⁺: a nitride-based red phosphor with a sharp emission line and broad excitation band used for WLED[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, **121**(18): 10102-10111.
- [8] WANG Yuan-sheng, LIN Hang, HUANG Qing-ming, *et al.* Structure and luminescence behavior of a single-ion activated single-phased Ba₂Y₃(SiO₄)₃F: Eu white-light phosphor[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, **5**(7): 1789-1797.
- [9] XU Dan-zhi, FENG Jing, YANG Xiao-yun, *et al.* Preparation and spectroscopic characteristics of CaAl₂Si₂O₈: Eu, Ce, Tb fluorescent material[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, **37**(6): 1804-1808.
许丹帜, 冯晶, 杨晓云, 等. CaAl₂Si₂O₈: Eu, Ce, Tb 单基三元掺杂荧光材料的制备及其光谱学特征研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, **37**(6): 1804-1808.
- [10] HU Li-li, WANG Shi-kai, SUN Hong-tao, *et al.* Efficient dual-mode up-conversion and down-shifting emission in β -NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ microcrystals via ion exchange[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, **100**(7): 3061-3069.
- [11] JIA Hong, QIU Jian-rong, LIU Zhong-li, *et al.* CaF₂: Eu films shine novel blue, white or red luminescence though adjustment of the valence state of Eu ions using the electro-deposition method[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, **5**(46): 12085-12089.
- [12] LI Huan-rong, WANG Tian-ren. Research progress on the novel rare earth luminescent materials based on rare earth complexes and ionic liquids[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2018, **39**(4): 425-439.
李焕荣, 王天任. 基于稀土配合物和离子液体的新型稀土发光材料研究进展[J]. *发光学报*, 2018, **39**(4): 425-439.
- [13] QIN Yi-ying, HU Zhi-qiang, ZHANG Pu-tao, *et al.* Synthesis and properties of Sm³⁺-doped SiO₂ down-conversion photoanode for dye-sensitized solar cells[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2016, **45**(6): 0616002.
秦艺颖, 胡志强, 张普涛, 等. 染料敏化太阳能电池 Eu, Sm 掺杂 TiO₂ 下转换光阳极的制备及性能[J]. *光子学报*, 2016, **45**(6): 0616002.
- [14] HUANG Li-hui, ZHAO Shi-long, XU Shi-qing, *et al.* Eu³⁺ doped heavy germanate scintillating glasses[J]. *Journal of Luminescence*, 2018, **196**: 256-258.
- [15] LI Wen-ting, LIU Qi, LIU Jing-yuan, *et al.* Removal U(VI) from artificial seawater using facilely and covalently grafted polyacrylonitrile fibers with lysine[J]. *Applied Surface Science*, 2017, **403**: 378-388.
- [16] YANG Chao-long, ZHANG Pan, ZHOU Hua-lin, *et al.* Poly- β -hydroxybutyrate sensitizing effect on the photophysical properties of environment friendly fluorescent films containing europium complex[J]. *Journal of Luminescence*, 2016, **178**: 172-177.
- [17] ZHAO Fu-lai, XI Peng, XIA Hai-ying, *et al.* Luminescent polymethacrylate composite nanofibers containing a benzoic acid rare earth complex: Morphology and luminescence properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **641**: 132-138.
- [18] WU Hao, HAO Zhen-dong, ZHANG Jia-hua, *et al.* Er³⁺/Yb³⁺ codoped phosphor Ba₃Y₄O₉ with intense red upconversion emission and optical temperature sensing behavior[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, **6**(13): 3459-3467.
- [19] MA Qing-lan, MA Shu-qing, SHAO Hai-bao, *et al.* Photoluminescence performance of morphology-tunable Eu³⁺-doped zinc molybdenum oxide hydrate[J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, **38**(6): 0616001.

- 马青兰, 马树清, 邵海宝, 等. 形貌可控 Eu^{3+} 掺杂氧化钨锌水合物的发光性能[J]. 光学学报, 2018, **38**(6): 0616001.
- [20] LI Da-guang, QIN Wei-ping, LIU Shi-hu, *et al.* Synthesis and luminescence properties of RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Yb}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Eu}, \text{Tb}$)-doped Sc_2O_3 microcrystals[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **653**: 304-309.
- [21] LI Pan-lai, WANG Zhi-jun, GUO Qing-lin, *et al.* Luminescence and energy transfer of 432 nm blue LED radiation-converting phosphor $\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6: \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ for warm white LEDs[J]. *RSC Advances*, 2015, **5**(6): 4448-4453.
- [22] AN Xiao-ping, WANG Hong-sheng, LI Gong-chun. Structures and luminescent properties of two 2D coordination polymers containing Tb(III) or Dy(III) ions[J]. *Journal of Fluorescence*, 2014, **24**(2): 425-429.
- [23] DAI Shi-xun, BIAN Jun-yi, HUANG Yan, *et al.* Fabrication and characterization of mid-infrared emission of Pr^{3+} doped selenide chalcogenide glasses and fibres[J]. *RSC Advances*, 2017, **7**(66): 41520-41526.
- [24] E Shu-lin, WANG Hai-yu, HUANG Shi-hua, *et al.* Obtaining of J-O parameters (Ω_2, Ω_4) from emission spectra of Eu^{3+} [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2001, **22**(2): 43-46.
- 鄂书林, 王海宇, 黄世华, 等. 从 Eu^{3+} 发射光谱获得 J-O 参数 Ω_2, Ω_4 [J]. 发光学报, 2001, **22**(2): 43-46.
- [25] RAO T, KUMAR A R, NEERAJA K, *et al.* Optical and structural investigation of Eu^{3+} ions in Nd^{3+} co-doped magnesium lead borosilicate glasses[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **557**: 209-217.
- [26] LIU Qun-huo, TIAN Ying, WANG Cai-zhi, *et al.* Different dominant transitions in holmium and ytterbium codoped oxyfluoride glass and glass ceramics originating from varying phonon energy environments[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, **19**(44): 29833-29839.
- [27] PRAVINRAJ S, VIJAYAKUMAR M, MARIMUTHU K. Enhanced luminescence behaviour of Eu^{3+} doped heavy metal oxide telluroborate glasses for laser and LED applications[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2017, **509**: 84-93.

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No.61275057), Scientific and Technological Research Project from Education Department of Liaoning (No.2017J050), Support Program for Innovative Talents of Universities from Education Department of Liaoning (No.LR2016014) and Qianbaihui Lighting Research Foundation (No.2017-228195)

引用格式: ZHANG Tong, SONG Yu, LI De-sheng, *et al.* Quantification of Fluorescence Parameter for $\text{Eu}(\text{BA})_3$ Phen Doped Polyacrylonitrile Nanofibers[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(11): 1116002

张童, 宋宇, 李德胜, 等. $\text{Eu}(\text{BA})_3$ Phen 掺杂聚丙烯腈纳米纤维的荧光特性研究[J]. 光子学报, 2018, **47**(11): 1116002