

Sr₃B₂O₆:Pr³⁺荧光粉的紫外上转换发光性能研究

郭博达, 李磊朋*, 杨艳民*

(河北大学 物理科学与技术学院, 河北省 保定市 071002)

摘要: 紫外C波段(UVC, 200 - 280 nm)光在杀菌消毒、防伪标记等领域具有重要应用价值。有别于传统汞灯和深紫外发光二极管,本研究采用高温固相法制备了一系列Sr_{3-x}B₂O₆:xPr³⁺ (x = 0.005 - 0.05)荧光粉,系统研究了其物相结构、发光特性及上转换性能,旨在开发一种基于蓝光发光二极管(LED)激发的上转换紫外光源。在450 nm蓝光激光激发下,样品呈现上转换紫外发射,发射峰位于250 - 370 nm紫外波段,该发射属于Pr³⁺的4f¹5d¹→4f²跃迁。进一步探究了该上转换紫外发射的功率依赖关系,结果表明紫外发射源于双光子的上转换过程。450 nm激光持续照射2小时上转换紫外发射强度无明显衰减,升温到436 K时上转换紫外发射强度仍保持室温强度的75%,表明所研究体系具有优异的稳定性。进一步将荧光粉与450 nm LED芯片封装制备了上转换紫外发射器件,并成功用于多种复杂场景中的高信噪比标记。本研究为开发新型深紫外光源及其在防伪标记等领域的应用提供了重要参考。

关键词: Pr³⁺; UVC光子; 上转换

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260102

CSTR: 32170.14.CJL.20260102

UV Upconversion Luminescence Property of Sr₃B₂O₆:Pr³⁺ Phosphors

GUO Boda, LI Leipeng*, YANG Yanmin*

(College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

* Corresponding Author, E-mail: lpl@hbu.edu.cn; yangym@hbu.edu.cn

Abstract: Ultraviolet C light, spanning the wavelength range of 200 - 280 nm, holds significant application value in areas such as sterilization and anti-counterfeiting. Different from conventional mercury lamp and deep ultraviolet light-emitting diodes, we prepared a series of Sr_{3-x}B₂O₆:xPr³⁺ (x = 0.005 - 0.05) phosphors via a high-temperature solid-state method, and systematically investigated the phase structures, luminescence properties, and upconversion performance of these phosphors, aiming to develop an upconversion ultraviolet light source excited by blue light-emitting diodes. Under a 450 nm blue laser excitation, the samples exhibited upconversion ultraviolet emission, with the emission peak located in the 250 - 370 nm ultraviolet band, attributed to the 4f¹5d¹→4f² transition of Pr³⁺ ions. The power dependence was further explored, and the results indicated that the ultraviolet emission originated from a two-photon upconversion process. The upconversion ultraviolet emission intensity showed no significant attenuation under continuous 450 nm laser irradiation for 2 h. Moreover, when the temperature was elevated to 436 K, the upconversion ultraviolet emission intensity remained 75% of that at room temperature, demonstrating the excellent stability of the investigated system. Furthermore, an upconversion ultraviolet emitting device was fabricated by encapsulating the phosphor with a 450 nm light-emitting diode chip, and it was successfully applied for high signal-to-noise ratio marking in various complex scenarios. This study provides an important reference for the development of novel deep ultraviolet light sources and their applications in fields such as anti-counterfeiting marking.

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金(12374373); 河北大学多学科交叉项目(DXK202301)

National Natural Science Foundation of China (12374373); Natural Science Interdisciplinary Research Program of Hebei University (DXK202301)

Keywords: Pr³⁺; UVC photons; Upconversion

1 引 言

紫外C(Ultraviolet C, UVC)光指200–280 nm范围内的光子,在杀菌、光催化以及光学标记等领域具有广阔的应用前景^[1–8]。UVC光可以破坏生物的遗传物质DNA或RNA结构,同时也可破坏病毒包膜蛋白和细菌酶系统,可以灭活许多细菌、孢子和病毒^[9]。臭氧层会吸收太阳辐射中的UVC成分,导致地球表面几乎没有天然的UVC光。因此,利用UVC光可实现无背景干扰的信号探测。目前获得UVC光的主要途径包括汞灯和深紫外发光二极管(DUV-LED)^[10–13]。汞是一种具有强烈神经毒素的元素,中国签署了国际公约《水俣公约》以限制汞的排放,这使得汞灯逐步退出市场^[14–16]。相比之下,DUV-LED具有体积小、环保等优点,是下一代深紫外照明的主流实现方案,但受限于深紫外光子无法穿透普通玻璃这一事实,DUV-LED无法应用到一些特殊场景,例如封闭玻璃器皿内部杀菌等。

鉴于现有UVC光源存在不足,寻找新型UVC光源成为研究热点。上转换过程为获取UVC光提供了新的思路:上转换是一种非线性光学过程,其核心是通过多光子吸收将长波光(低能量)转化为短波光(高能量)^[17–20]。不同波段光转换为紫外光的上转换研究各具特点,其中近红外光到紫外光的上转换研究受到广泛关注^[21–22]。由于近红外光的能量明显小于紫外光,需通过吸收三个或三个以上的光子才能实现紫外光的发射,这一过程通常依赖较强的激发功率密度^[23]。相比之下,通过可见光到紫外光的上转换过程只需要吸收两个光子^[24–25]。近年来,针对两光子上转换过程的研究取得了一定进展, Li₂SrSiO₄:Pr³⁺^[26]、Sr₂SiO₄:Pr³⁺^[27]、Y₂SiO₅:Pr³⁺, Li⁺^[28]等材料均可实现可见光到紫外光的上转换发射,甚至有些在太阳光这种低密度激发下就可以实现上转换紫外发射。相较于直接使用DUV-LED产生的UVC光子无法穿透玻璃,可见-紫外上转换策略利用蓝光对玻璃的高透射特性,通过激发上转换荧光粉发射紫外光,可以做到非接触式激发,从而有效突破了玻璃屏障的限制。这些研究表明,通过上转换机制且以可见光为激发源来获得UVC光是一条候选技术路径。

实现可见-紫外上转换过程的关键是寻找合

适的基质材料,因为过程涉及到紫外波段的发射,所以基质材料必须要有高带隙。硼酸盐具有高化学稳定性、热稳定性以及较宽的带隙,是理想的材料之一。基于此,本文采用高温固相法制备了一系列Sr_{3-x}B₂O₆:xPr³⁺样品,并系统研究了其物相结构、发光特性以及上转换发光特性及稳定性。鉴于环境中无天然的UVC波段的背景辐射,我们使用紫外成像仪实现了高对比度的UVC信号物体标记。实验结果显示,该材料展现出优异的可见光到紫外线上转换性能,在紫外标记领域具有一定的应用价值。

2 实 验

2.1 样品制备

采用高温固相法制备了一系列Sr_{3-x}B₂O₆:xPr³⁺(x = 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05)荧光粉。原料包括SrCO₃(99%,阿拉丁)、H₃BO₃(99%, Marklin)和Pr₆O₁₁(99%,阿拉丁),首先按照化学计量比精确称量所有原料并放入玛瑙研钵中,其中H₃BO₃过量5%,滴入适量乙醇充分研磨30 min,把混合物研磨成均匀的粉末直到乙醇完全挥发。然后把混合粉末置于刚玉坩埚中进而放入马弗炉中,在空气气氛下于500 °C中加热2 h,冷却后再次充分研磨,研磨后再次放入马弗炉中,在空气气氛下于1000 °C中烧结10 h,待冷却后研磨成粉末,得到目标产物。

2.2 样品表征

采用X射线衍射仪(Bruker D8, Ettlingen)测定样品的X射线衍射图谱(XRD),采用Cu靶为辐射源, K α 射线($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)。采用X射线光电子能谱仪(ESCALAB 250Xi, ThermoFisher Britain)对样品的X射线光电子能谱(XPS)进行了测定。采用扫描电子显微镜(Nova Nano SEM450, FEI)测定了样品的扫描电子显微镜(SEM)图像和能量色散X射线谱(EDS)。使用稳态瞬态荧光光谱仪(FLS1000, Edinburgh Instruments)测定了样品在室温下的发射光谱(Photoluminescence, PL)和激发光谱(Photoluminescence Excitation, PLE)。采用紫外-可见-近红外分光光度计(U4100, HITACHI Japan)测定样品的漫反射(DR)光谱。使用X射线(JF-2000, 奥龙射线仪器集团有限公司)、450

nm 激光器 (MW-GX-450, 长春雷氏光电科技有限公司) 和 450 nm LED (C30JY10WB, 三安光电股份有限公司) 作为激发源激发样品, 使用光谱仪 (Maya 2000pro 和 Andor SR-500i) 测定相关光谱, 使用紫外成像仪 (WNZW, 苏州微纳激光光子技术有限公司) 检测紫外信号和拍摄标记图片。

2.3 LED 上转换 UVC 发射装置

将样品粉末与美国道康宁公司的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 按 1:1 的比例混合搅拌 5 min, 搅拌结束后将混合物滴在芯片的灯珠表面静置五分钟, 然后放入干燥箱 70 °C 下烘烤 60 min, 获得附着上转换材料的 450 nm LED 芯片, 给 LED 芯片加上电源后便可使用。

3 结果与讨论

3.1 物相表征

图 1(a) 展示了制备 $\text{Sr}_{3-x}\text{B}_2\text{O}_6:x\text{Pr}^{3+}$ ($x = 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) 样品的 XRD 和 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 的标卡 (PDF#04-011-6535), 结果显示, 样品的衍射峰与 PDF 卡片基本一致, 没有观察到多余的衍射峰, 表明制备的样品是纯相。图 1(b) 为 $\text{Sr}_{3-0.01}\text{B}_2\text{O}_6:0.01\text{Pr}^{3+}$ 样品的 Rietveld 精修结果, R_{wp} 、 R_{p} 和 χ^2 值较低, 表明精修结果可靠, 其中精修后的晶胞参数为 $a = b = 0.9063 \text{ nm}$, $c = 1.2593 \text{ nm}$, $V = 0.8958 \text{ nm}^3$ 。图 1(c) 展示的是 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 的晶体结构示意图, $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 晶体是三方晶系中的

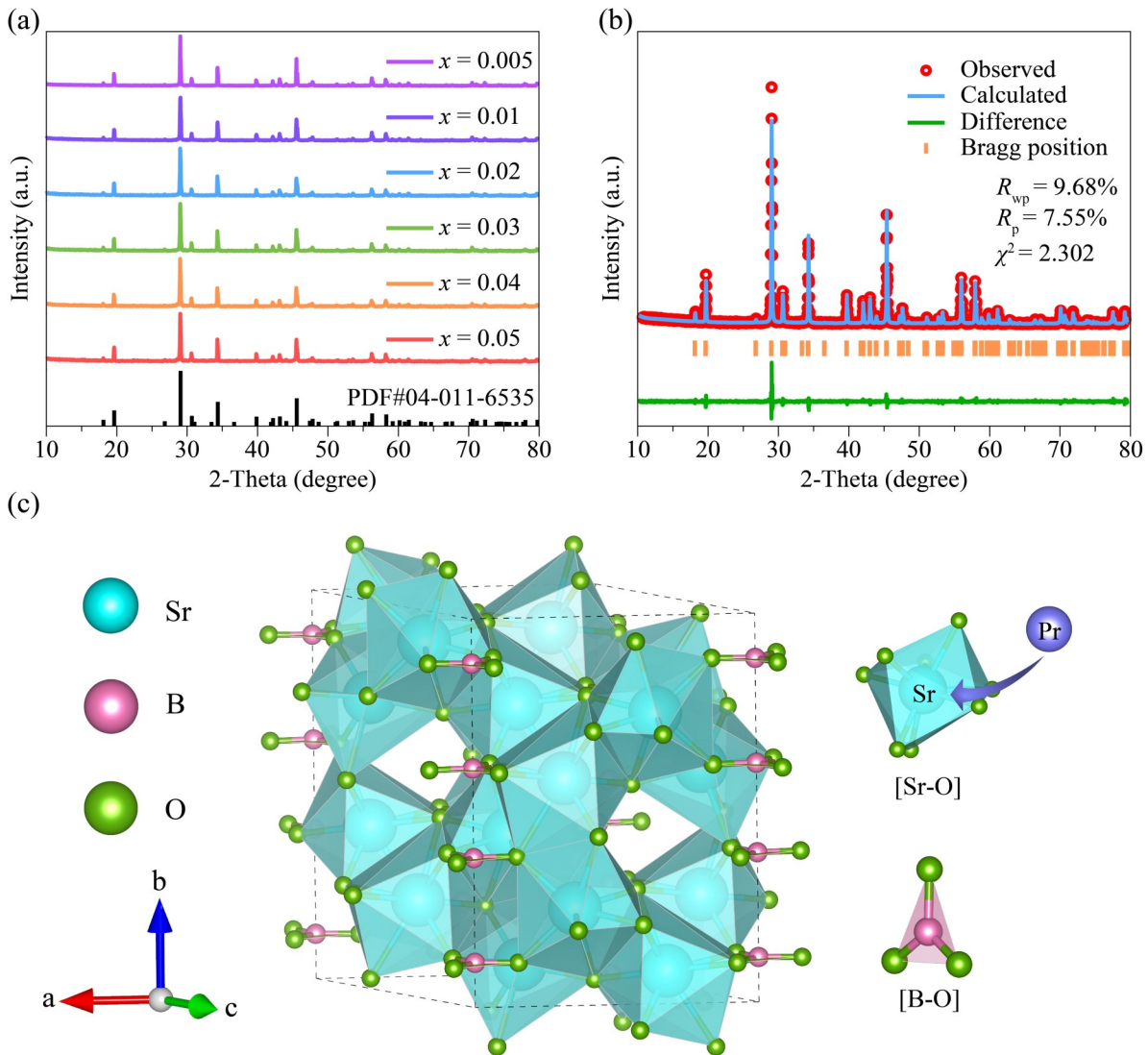


图 1 (a) $\text{Sr}_{3-x}\text{B}_2\text{O}_6:x\text{Pr}^{3+}$ 的 XRD 结果; (b) $\text{Sr}_{3-0.01}\text{B}_2\text{O}_6:0.01\text{Pr}^{3+}$ 的 XRD 精修光谱; (c) $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 基质的晶体学结构和稀土掺杂示意图

Fig. 1 (a) XRD patterns of $\text{Sr}_{3-x}\text{B}_2\text{O}_6:x\text{Pr}^{3+}$. (b) Rietveld refinement pattern of $\text{Sr}_{3-0.01}\text{B}_2\text{O}_6:0.01\text{Pr}^{3+}$. (c) Crystallographic structure and rare-earth doping schematic of the $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ matrix.

$R3c$ 空间群分布,其中 Sr^{2+} 与八个等效的 O^{2-} 离子组合成八配位多面体端元, B^{3+} 与三个等效的 O^{2-} 组合为三角平面单元。掺杂离子与被取代离子之间的半径差距应小于30%,在 $Sr_3B_2O_6$ 结构中,离子半径 $R(B^{3+}) \approx 0.68 \text{ \AA}$, $R(Sr^{2+}) \approx 1.13 \text{ \AA}$, $R(Pr^{3+}) \approx 1.01 \text{ \AA}$,因此 Pr^{3+} 会取代 Sr^{2+} 并占据八配位格点。

为了确定化合物中各元素的存在以及Pr离子的价态,我们对样品进行了XPS测量。如图2(a)中所示,可以明显看到组成元素的特征峰,该结果验证了组成元素的存在。图2(b)是Pr 3d的高分辨谱,由于Pr元素的掺杂量很少,导致信号

值较低,其峰位位于932.38 eV处,与 Pr^{3+} 的 $3d_{5/2}$ 结合能933 eV相匹配,且未观测到属于 Pr^{4+} 的、位于约966和946 eV处的峰,这证明Pr离子是以正三价存在于样品中^[29]。图2(c)、(d)、(e)展示了Sr 3d、B 1s和O 1s的高分辨谱,可以清晰地分辨出各个元素的特征峰位,证明了各元素在样品中均存在。图2(f)展示了样品的SEM图像,结果显示样品尺寸在微米级别,EDS图像显示,Sr、O和Pr元素在颗粒中均匀分布(由于仪器限制,B元素并未检测出来)。以上结果证明 $Sr_{3-0.01}B_2O_6:0.01Pr^{3+}$ 样品的成功合成。

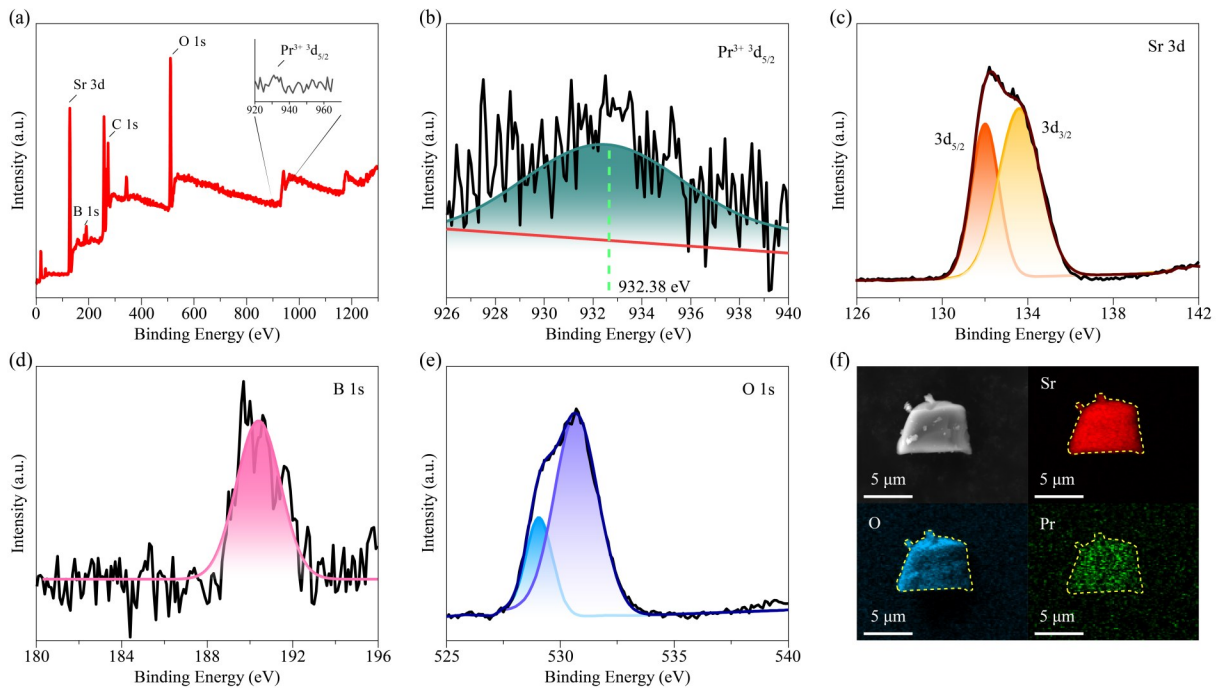


图2 (a) $Sr_{3-0.01}B_2O_6:0.01Pr^{3+}$ 的XPS全谱;(b-e)样品Pr、Sr、B、O元素的XPS精细谱;(f) $Sr_{3-0.01}B_2O_6:0.01Pr^{3+}$ 的SEM图像与EDS图像

Fig. 2 (a) XPS survey spectrum of $Sr_{3-0.01}B_2O_6:0.01Pr^{3+}$. (b - e) High-resolution XPS spectra of Pr, Sr, B, and O elements. (f) SEM image and corresponding EDS elemental mapping of $Sr_{3-0.01}B_2O_6:0.01Pr^{3+}$

3.2 PL和PLE光谱分析

图3(a)为X射线激发下 $Sr_{3-0.01}B_2O_6:0.01Pr^{3+}$ 的发射光谱,可以看到样品在紫外250 - 370 nm范围存在宽峰,此发射带属于 Pr^{3+} 的 $4f^5d^1 \rightarrow 4f^2$ 跃迁发射^[30]。在可见范围内亦存在发射峰,峰值位于604 nm,属于 Pr^{3+} 的 $4f^2 \rightarrow 4f^2$ 跃迁中的 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 发射^[31-32]。接下来展示样品的PL光谱和PLE光谱,图3(b)展示的是激发波长为251 nm的PL光谱和监测波长为327 nm的PLE光谱,可以看出PL存在两个宽峰,分别是286 nm和327 nm,这与X射线激发下 $Sr_{3-0.01}B_2O_6:0.01Pr^{3+}$ 的发射光谱可以对应。图3(b)插图给出了能级跃迁过程, Pr^{3+} 作

为发光中心,电子在基态 3H_4 状态下被激发到 $4f^5d^1$ 能级,然后无辐射弛豫使 Pr^{3+} 降低到 $4f^5d^1$ 能级的最低态,随即发生 $4f^5d^1 \rightarrow 4f^2$ 跃迁,向外辐射紫外光。图3(c)展示的是激发波长为451 nm的PL光谱和监测波长为604 nm的PLE光谱,可以看到PLE光谱中存在很多锐峰,这些可以与 Pr^{3+} 的 $^3H_4 \rightarrow ^3P_{2,1,0}$ 特征吸收相匹配,在PL光谱中在604 nm处的锐峰可以与 Pr^{3+} 的 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 相匹配。图3(c)插图也给出了对应的能级跃迁过程, Pr^{3+} 吸收了451 nm光子的能量,电子从基态 3H_4 跃迁到 3P_2 能级,随后发生多声子弛豫过程弛豫到 1D_2 能级,通过辐射跃迁向外发射604 nm的光子并回

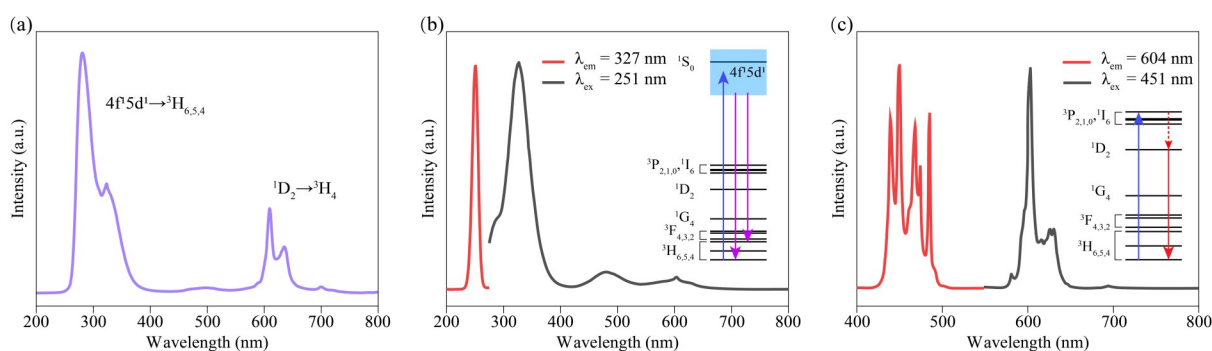


图 3(a) X 射线激发下 $\text{Sr}_{3-0.01}\text{B}_2\text{O}_6:0.01\text{Pr}^{3+}$ 的发射光谱; (b) $\text{Sr}_{3-0.01}\text{B}_2\text{O}_6:0.01\text{Pr}^{3+}$ 在室温下紫外部分的 PL 和 PLE; (c) $\text{Sr}_{3-0.01}\text{B}_2\text{O}_6:0.01\text{Pr}^{3+}$ 在室温下可见光部分的 PL 和 PLE

Fig. 3 (a) Emission spectrum of $\text{Sr}_{3-0.01}\text{B}_2\text{O}_6:0.01\text{Pr}^{3+}$ under X-ray excitation. (b) Ultraviolet-range PL and PLE spectra of $\text{Sr}_{3-0.01}\text{B}_2\text{O}_6:0.01\text{Pr}^{3+}$ at room temperature. (c) Visible-range PL and PLE spectra of $\text{Sr}_{3-0.01}\text{B}_2\text{O}_6:0.01\text{Pr}^{3+}$ at room temperature

到基态。以上光谱证明, $\text{Sr}_{3-0.01}\text{B}_2\text{O}_6:0.01\text{Pr}^{3+}$ 存在 UVC 波段的荧光发射, 并且可以吸收 450 nm 左右的光子使 $^1\text{D}_2$ 能级的布居数增加。

3.3 上转换发光特性

图 4(a) 展示了 $\text{Sr}_{3-0.01}\text{B}_2\text{O}_6:0.01\text{Pr}^{3+}$ 样品的 PLE 光谱、上转换所需的 450 nm 激光二极管的输

出光谱和 DR 光谱, 三者均在 450 nm 波长处匹配良好, 说明样品有可能被 450 nm 激光激发。图 4(b) 是样品的上转换光谱和上转换能级跃迁示意图。样品被 450 nm 激光激发后, 会向外辐射 250 nm - 370 nm 的宽峰荧光。当样品受到 450 nm 光激发时, Pr^{3+} 离子中的电子通过基态吸收过程从基

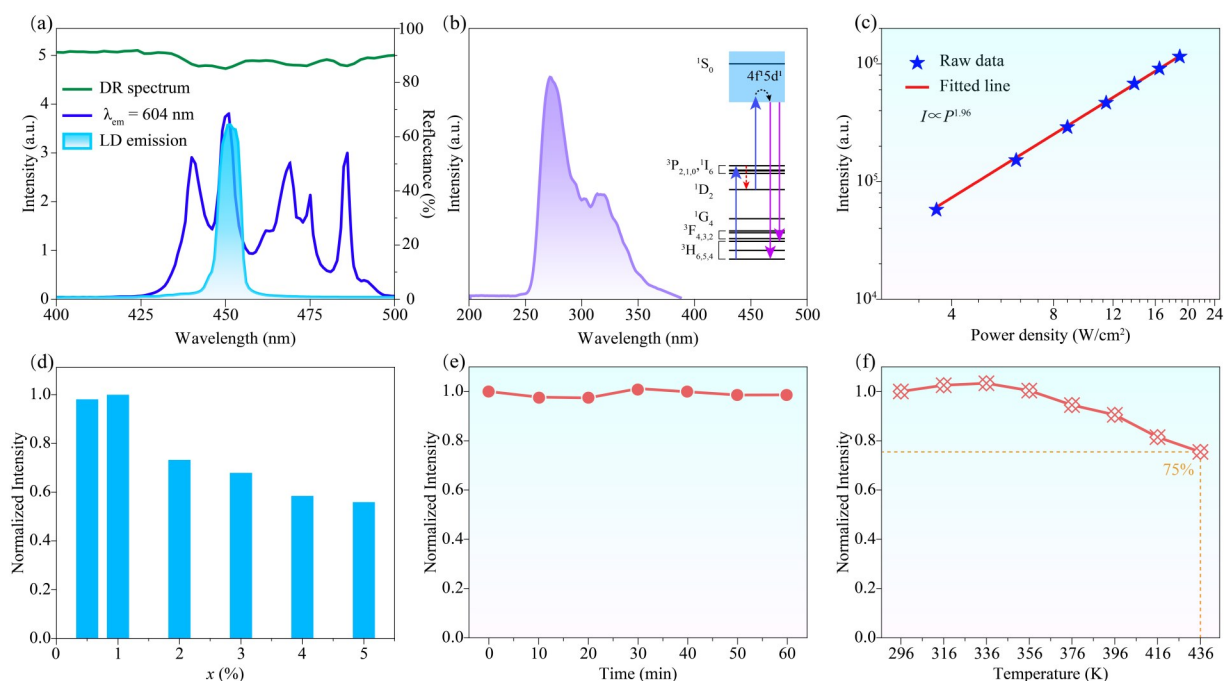


图 4 (a) 激光二极管(LD)的输出光谱、 $\text{Sr}_{3-0.01}\text{B}_2\text{O}_6:0.01\text{Pr}^{3+}$ 的 PLE 光谱和 DR 光谱; (b) $\text{Sr}_{3-0.01}\text{B}_2\text{O}_6:0.01\text{Pr}^{3+}$ 上转换光谱和上转换能级跃迁示意图; (c) 上转换强度与激发密度之间的关系; (d) $\text{Sr}_{3-x}\text{B}_2\text{O}_6:x\text{Pr}^{3+}$ 的上转换 UVC 强度与 x 之间的关系; (e) 上转换强度的时间依赖关系; (f) 上转换强度的温度依赖关系

Fig. 4 (a) Emission spectrum of the laser diode (LD), and photoluminescence excitation (PLE) and DR spectra of $\text{Sr}_{3-0.01}\text{B}_2\text{O}_6:0.01\text{Pr}^{3+}$. (b) Upconversion emission spectrum and energy transfer schematic of $\text{Sr}_{3-0.01}\text{B}_2\text{O}_6:0.01\text{Pr}^{3+}$. (c) The relationship between upconversion intensity and excitation density. (d) The relationship between the upconversion UVC intensity of $\text{Sr}_{3-x}\text{B}_2\text{O}_6:x\text{Pr}^{3+}$ and x . (e) Evolution of upconversion intensity with irradiation time. (f) Temperature-dependent upconversion intensity

态跃迁到 3P_2 能级,经多声子弛豫过程弛豫到 1D_2 能级,再通过激发态吸收过程从 1D_2 能级跃迁到 $4f^5d^1$ 能级,然后非辐射弛豫使电子降低到 $4f^5d^1$ 能级的最低态,紧接着发生 $4f^5d^1 \rightarrow 4f^6$ 跃迁,向外辐射UVC光。图4(c)展示了样品上转换强度与激发密度之间的关系。上转换发射强度 I 与功率密度 P 的关系可表示为:

$$I \propto P^n, \quad (1)$$

其中 n 为激发光的光子数^[33]。在对数-对数坐标图中,线性函数的斜率拟合值为1.96,这与理论值2十分相近,该结果证明,UVC辐射来自双光子上转换过程。

图4(d)是 $Sr_{3-x}B_2O_6:xPr^{3+}$ 的上转换UVC强度与 x 之间的关系。从图中可以看到UVC强度随 x 值先上升后下降,在 x 值为0.01时达到最大;当 x 值超过0.01后发射强度下降,可能的原因是浓度猝灭效应。尽管此处仅展示强度变化,但我们观测了光谱,结果表明不同 x 值下样品的上转换发射光谱峰位及谱形轮廓未见明显变化。图4(e)展示了样品上转换UVC强度与持续激发时间的关系。如图所示,样品在450 nm激光持续照射中,上转换UVC强度仅在小范围波动,强度保持稳定。图4(f)展示了样品上转换UVC强度随温度的变化关系:随温度升高,UVC强度先缓慢上升,随后逐渐下降,呈现出典型的热猝灭效应。

尽管整体呈现下降趋势,但在436 K时仍然能保持室温强度的75%,表明样品具有良好的热稳定性。

3.4 上转换紫外信号标记

样品通过上转换过程发射的UVC光子在大气层中没有噪声信号,不会被人造光源和日光影响,可以清晰地被紫外成像仪捕捉,因此具有隐蔽的光学标记应用潜力。图5(a)是LED上转换UVC发射装置发射的UVC光谱、监测波长604 nm的PLE光谱、450 nm LED芯片的输出光谱、DR光谱以及由450 nm芯片激发的下转换光谱(DC spectrum),上转换光谱的谱形与使用450 nm激光激发的光谱十分相近,并且强度可以被光谱仪采集到,说明使用LED芯片激发的上转换UVC强度可以达到应用标准。在图中可以看到450 nm LED芯片的光谱与PLE光谱和DR光谱匹配良好,并且在450 nm LED激发下还存在下转换发射,证明450 nm LED是合适的激发光源。图5(b)展示了LED上转换UVC发射装置在长时间工作下UVC强度的变化。结果显示,在两个小时的使用过程中,装置的UVC信号强度始终保持在较高水平,具有良好的稳定性。图5(c)展示的是LED上转换UVC发射装置的UVC信号与接收距离之间的关系,可以看出UVC信号强度随距离的增加,会急剧下降,随后逐渐放缓。

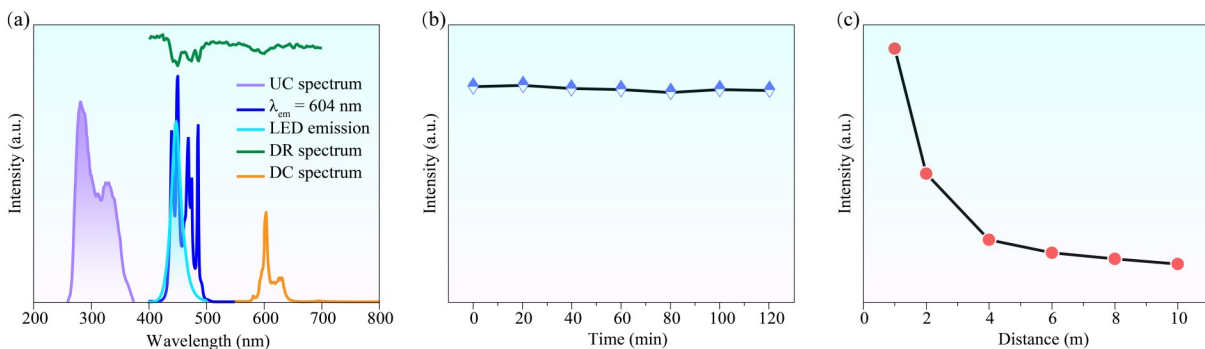


图5 (a)LED上转换UVC发射装置的多光谱对比;(b)LED上转换UVC发射装置的UVC强度随时间的变化关系;(c)LED上转换UVC发射装置的UVC强度随接收距离的变化关系

Fig. 5 (a) Comparison of various spectra of LED upconversion UVC emitting devices. (b) Relationship between UVC intensity of LED upconversion UVC emitting devices and time. (c) Relationship between UVC intensity of LED upconversion UVC emitting devices and receiving distance

图6展示的是使用紫外成像仪拍摄的光学标记照片,图6(a)为人眼观察的情况,图6(b)为紫外成像仪的可见光通道,图6(c)为紫外光通道叠加可见光通道。在50 m以上的距离下,我们使用数码相机模拟人眼的观察效果,然后使用日盲相机捕捉LED

上转换UVC发射装置的紫外信号,通过对比三列图片可以看出装置的UVC信号可在明亮户外环境中被UVC相机以高对比度捕捉,可以实现复杂场景下的隐蔽光学标记。相比之下,可见光目标追踪和定位极易受到环境光干扰,因此十分困难。

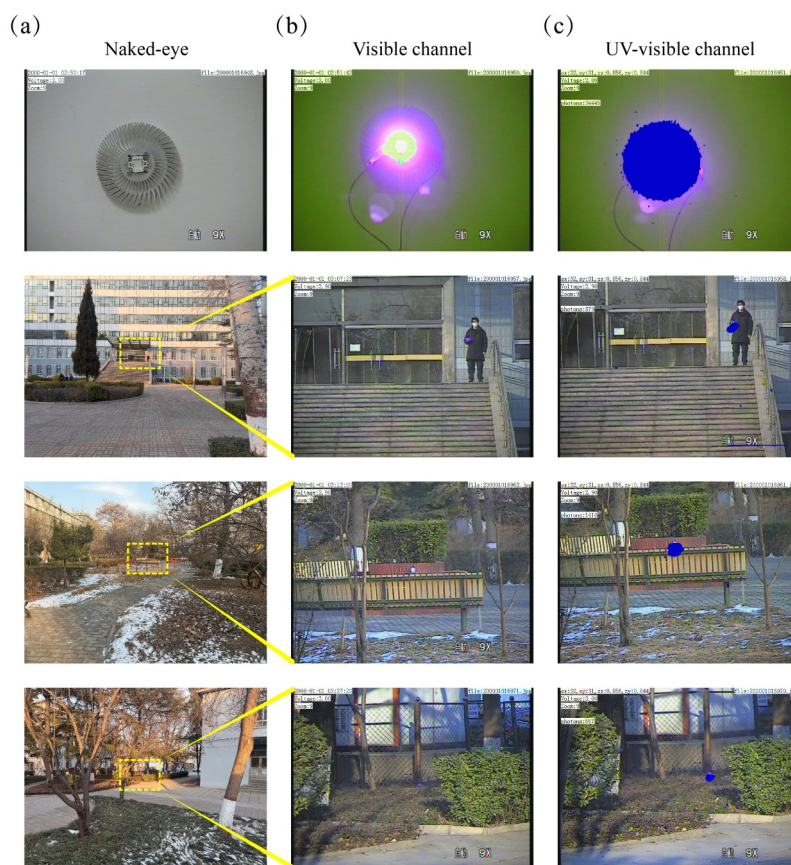


图6 LED上转换UVC发射装置在不同视角下的光学标记图像:(a)左列为人眼的观察效果,(b)中间列为紫外成像仪的可见通道成像效果,(c)右列为紫外成像仪的可见通道与日盲通道叠加成像效果。

Fig. 6 Optical marking images of the LED upconversion UVC emission device from different viewing angles. (a) Left column: visual observation by human eye. (b) Middle column: imaging results from the visible channel of the UV imager. (c) Right column: overlaid imaging results from both the visible and solar-blind channels of the UV imager

4 结 论

本研究采用高温固相法成功制备了一系列 $\text{Sr}_{3-x}\text{B}_2\text{O}_6:x\text{Pr}^{3+}$ 上转换荧光粉,并表征了样品的物相结构、颗粒形貌和上转换性能。实验结果证明 $\text{Sr}_{3-0.01}\text{B}_2\text{O}_6:0.01\text{Pr}^{3+}$ 上转换荧光粉表现出最佳的上转换性能。在 450 nm 激光或 450 nm LED 激发下,该荧光粉发射 250 - 370 nm 的紫外光,紫外成像仪证

实了其紫外光发射特性,并展示了在隐蔽光学标记方面的应用潜力。本研究不仅丰富了可见光至 UVC 上转换材料家族,还为该发光技术拓展了应用场景。值得注意的是, Pr^{3+} 的 f-f 跃迁对蓝光的吸收效率较低,从而导致较弱的深紫外上转换发光强度。因此,后续研究亟需发展多种增强策略,例如引入电荷补偿剂调控局域晶体场对称性、共掺杂敏化离子以提高吸收效率等,从而进一步提高上转换量子效率。

参 考 文 献:

- [1] LIN C F, HE J Z, LIU Z J, *et al.* Effectiveness, safety, and challenges of UVC irradiation in indoor environments: A decade of review and prospects [J]. *Build. Environ.*, 2025,276:112868.
- [2] 刘通,周金华,欧阳晨义,等. 一种 LED 紫外线照射装置对不同材质表面的消毒效果观察 [J]. *中国消毒学杂志*, 2025,42(03):172-174.
LIU T, ZHOU J H, OUYANG C Y, *et al.* Observation on the disinfection effect of a LED ultraviolet irradiation device on surfaces of different materials [J]. *Chin. J. Disinfect.*, 2025,42(03):172-174. (in Chinese)
- [3] 祝纤纤,朱至锴,姚圣泓,等. 紫外线照射在疾病发生发展中的作用研究进展 [J]. *环境与职业医学*, 2023,40(07):

- 848-853.
- ZHU X X, ZHU Z K, YAO S H, *et al.* Research progress on roles of ultraviolet irradiation in diseases [J]. *J. Environ. Occup. Med.*, 2023, 40(07):848-853. (in Chinese)
- [4] ZHANG Y, LUO Y J, FU S Q, *et al.* Visible-to-UVC driven upconversion photocatalyst sterilization efficiency and mechanisms of β -NaYF₄: Pr³⁺, Li⁺@BiOCl with a core-shell structure [J]. *J. Environ. Manage.*, 2021, 288:112394.
- [5] RICHARDS B S, HUDRY D, BUSKO D, *et al.* Photon upconversion for photovoltaics and photocatalysis: A critical review [J]. *Chem. Rev.*, 2021, 121(15):9165-9195.
- [6] DOS SANTOS D M, IRINEU M D, DE AQUINO R V S, *et al.* Development of a novel semi-empirical kinetic model applied to photocatalysis under UVC and solar radiation [J]. *Braz. J. Chem. Eng.*, 2025, 42(1):267-278.
- [7] DENG S, CAO R, WANG X, *et al.* Upconversion phosphor-driven photodegradation of plastics [J]. *Nano Lett.*, 2024, 24(44):14082-14090.
- [8] 付丽丽, 张仓平, 张琦, 等. 基于光谱转换的日盲紫外光探测研究进展 [J]. *发光学报*, 2025, 46(05):924-940.
- FU L L, ZHANG C P, ZHANG Q, *et al.* Research Progress on Solar-blind Ultraviolet Detection Based on Spectral Converter [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(05):924-940. (in Chinese)
- [9] 冯亚男, 谭宇宸, 李皓芯, 等. 远紫外线技术在水处理领域应用的研究进展 [J]. *中国环境科学*, 2024, 44(12):6787-6795.
- FENG Y N, TAN Y C, LI H X, *et al.* Process of research on Far-UVC technology in water treatment [J]. *China Environ. Sci.*, 2024, 44(12):6787-6795. (in Chinese)
- [10] CHEN J, LOEB S, KIM J H. LED revolution: fundamentals and prospects for UV disinfection applications [J]. *EENVI-ROUN SCI-WAT RES*, 2017, 3(2):188-202.
- [11] KNEISSL M, SEONG T Y, HAN J, *et al.* The emergence and prospects of deep-ultraviolet light-emitting diode technologies [J]. *Nat. Photonics*, 2019, 13(4):233-244.
- [12] 康闻宇, 尹君, 黄家新, 等. 用于高效光提取的深紫外LED封装体设计与优化 [J]. *发光学报*, 2025, 46(04):553-564.
- KANG W Y, YIN J, HUANG J X, *et al.* Design and Optimization of Highly Efficient Light Extraction Encapsulation for Deep Ultraviolet LEDs [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(04):553-564. (in Chinese)
- [13] 刘茂生, 王金辉, 阚彩侠, 等. 氧化锌微纳结构紫外发光与激光器件研究进展 [J]. *发光学报*, 2025, 46(02):203-228.
- LIU M S, WANG J H, KAN C X, *et al.* Recent Developments of Light-emitting and Laser Devices Based on Zinc Oxide Micro-/Nanostructures [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(02):203-228. (in Chinese)
- [14] SCHWARTZ M, SMITS K, PHELAN T. Quantifying mercury use in artisanal and small-scale gold mining for the Minamata Convention on Mercury's national action plans: Approaches and policy implications [J]. *Environ. Sci. Policy*, 2023, 141:1-10.
- [15] Wu X H, Liang S, Li H, *et al.* Changing production and consumption patterns for win-win of Minamata Convention on Mercury and common prosperity in China [J]. *J. Cleaner Prod.*, 2024, 462:142713.
- [16] 全国人民代表大会常务委员会. 关于批准《缔约方大会第五次会议第5/4号决定对附件A和附件B的修正》的决定 [G]. *中华人民共和国全国人民代表大会常务委员会公报*, 2025, (06):860-864.
- STANDING COMMITTEE OF THE NATIONAL PEOPLE'S CONGRESS. Decision on approving the "Amendments to Annexes A and B of Decision 5/4 adopted at the Fifth Meeting of the Conference of the Parties" [G]. *NPC Standing Committee Gazette*, 2025, (06):860-864. (in Chinese)
- [17] AUZEL F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids [J]. *Chem. Rev.*, 2004, 104(1):139-173.
- [18] 王俊杰, 刘松彬, 杨凤丽, 等. 稀土掺杂上转换纳米粒子(UCNPs)的规模化制备与应用研究进展 [J]. *中国稀土学报*, 2026:1-22.
- WANG J J, LIU S B, YANG F L, *et al.* Research progress on large-scale synthesis and applications of RareEarth ions doped upconversion nanoparticles (UCNPs) [J]. *J. Chin. Rare Earth Soc.*, 2026:1-22. (in Chinese)
- [19] SANGWAN S, KUMAR D, THAKUR P, *et al.* A comprehensive review on upconversion nanoparticles: From synthesis strategies to multifunctional applications [J]. *Next Materials*, 2026, 11:101697.

- [20] MAGAZOV Y, ALIYEV A, ZHUMABAY N, *et al.* Upconversion materials: a new frontier in solar water-splitting [J]. *RSC Adv.*, 2026,16(2):1643-1661.
- [21] CAO C Y, QIN W P, ZHANG J S, *et al.* Ultraviolet upconversion emissions of Gd^{3+} [J]. *Opt. Lett.*, 2008, 33(4): 857-859.
- [22] WANG T, LIU B T, LIN Y, *et al.* Ultraviolet C lasing at 263 nm from $\text{Ba}_2\text{LaF}_7:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ upconversion nanocrystal microcavities [J]. *Opt. Lett.*, 2020,45(21):5986-5989.
- [23] TAO L L, ZHOU B, JIN W, *et al.* Improved multiphoton ultraviolet upconversion photoluminescence in ultrasmall core-shell nanocrystals [J]. *Opt. Lett.*, 2014,39(21):6265-6268.
- [24] DRAMIĆANIN MD, BRIK MG, ANTIĆ Ž, *et al.* Pr^{3+} Visible to Ultraviolet Upconversion for Antimicrobial Applications [J]. *NANOMATERIALS-BASEL.* 2025,15(7):562.
- [25] 杜阳阳, 彭登峰, 陈献. 四方相 YOCl 中稀土镨离子的深紫外上转换荧光 [J]. 中国稀土学报, 2025:1-9.
DU Y Y, PENG D F, CHEN X. Deep Ultraviolet Upconversion Luminescence in Pr^{3+} -doped Tetragonal Oxochloride YOCl [J]. *J. Chin. Rare Earth Soc.*, 2025:1-9. (in Chinese)
- [26] YIN Z Q, YUAN P, ZHU Z, *et al.* Pr^{3+} doped $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$: an efficient visible-ultraviolet C up-conversion phosphor [J]. *Ceram. Int.*, 2021,47(4):4858-4863.
- [27] LV P S, LI L P, WANG C Z, *et al.* 450 nm Photon-Pumped Ultraviolet-C Luminescence for Multifunctional Applications [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2022,16(12),2200389.
- [28] CATES E L, CHO M, KIM J H. Converting visible light into UVC: Microbial inactivation by Pr^{3+} -activated upconversion materials [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2011,45(8):3680-3686.
- [29] POGGIO-FRACCARI E, BARONETTI G, MARIÑO F. Pr^{3+} surface fraction in CePr mixed oxides determined by XPS analysis [J]. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2018,222:1-4.
- [30] 陈凤, 陈璐, 刘峰, 等. 基于上转换荧光粉的紫外光源设计 [J]. 发光学报, 2021,42(2):131-135.
CHEN F, CHEN L, LIU F, *et al.* Upconverting Phosphor-based Ultraviolet Light Source [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(2):131-135. (in Chinese)
- [31] REBROVA N, ZDEB P, Deren P J, *et al.* Synthesis and upconversion luminescence of $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ phosphor doped with Pr^{3+} [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2024,128(22):9090-9098.
- [32] REBROVA N, ZDEB P, LEMAŃSKI K, *et al.* Luminescence and upconversion properties of a novel ultraviolet-C emitting phosphor: $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6:\text{Pr}^{3+}$ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2025,13(47): 23650-23658.
- [33] 梁延杰, 刘景伟, 闫劭, 等. 蓝光 LED 激发深紫外上转换发光材料的光学定位与追踪应用 [J]. 发光学报, 2022,43(09):1436-1445.
LIANG Y J, LIU J W, YAN S, *et al.* Blue LED-excitable Deep Ultraviolet Upconversion Phosphor for Optical Locating and Tracking Application [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022,43(09):1436-1445.



郭博达(2002-),男,河北石家庄人,硕士研究生在读,2024年于华北理工大学获得学士学位,主要从事无机发光材料的实验研究。

E-mail: 1151564151@qq.com



杨艳民(1972-),男,内蒙古赤峰人,博士研究生,教授,2008年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事日盲波段多模态发光机理与应用相关研究。

E-mail: yangym@hbu.edu.cn



李磊朋(1992-),男,河北邢台人,博士研究生,副教授,2021年于哈尔滨工业大学获得理学博士学位,主要从事稀土掺杂发光材料与器件相关研究。

E-mail: lpl@hbu.edu.cn