

文章编号: 1000-7032(2019)05-0589-06

# Er<sup>3+</sup> 单掺、Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺杂 Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>32</sub>F<sub>2</sub> 的制备及上转换发光性质

刘秀玲\*, 郭艳艳, 米晓云, 张希艳

(长春理工大学 材料科学与工程学院, 吉林 长春 130022)

**摘要:** 利用高温固相法成功制备了 Er<sup>3+</sup> 单掺、Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺杂 Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>32</sub>F<sub>2</sub> 上转换发光样品。在 980 nm 激光激发下, Er<sup>3+</sup> 单掺和 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺杂样品均呈现出较强的绿光(528, 549 nm) 和较弱的红光(655 nm) 发射, 分别归因于 Er<sup>3+</sup> 离子的<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 和<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 能级跃迁。随着 Er 离子浓度的增加, 单掺杂样品上转换发光强度先增大后减小, 最佳掺杂浓度为 0.8%。共掺杂 Yb<sup>3+</sup> 后, Er<sup>3+</sup> 的发光强度明显增大。还原气氛下合成的样品上转换发光强度增大约两倍, 可能和笼中阴离子基团变化有关。发光强度和激发光功率的关系表明所得上转换发射为双光子吸收过程, 借助 Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> 体系能级结构详细讨论了上转换发射的跃迁机制。

**关键词:** Er<sup>3+</sup>; Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>32</sub>F<sub>2</sub>; 高温固相法; 上转换发光

中图分类号: O734+.3

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20194005.0589

## Synthesis and Luminescence Properties of Er<sup>3+</sup> Doped and Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> Co-doped Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>32</sub>F<sub>2</sub>

LIU Xiu-ling\*, GUO Yan-yan, MI Xiao-yun, ZHANG Xi-yan

(School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

\* Corresponding Author, E-mail: liuxiuling@cust.edu.cn

**Abstract:** Er<sup>3+</sup> doped and Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> co-doped Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>32</sub>F<sub>2</sub> were synthesized by solid-state reaction method at 1250 °C and the upconversion luminescence (UCL) properties of the phosphor were studied under 980 nm excitation. The phosphor exhibits green (549 nm) and red (655 nm) emission, which corresponding to <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>, <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> and <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> transitions of Er<sup>3+</sup> respectively. The UCL intensity of the single doped sample increased firstly and then decreased with the increasing Er<sup>3+</sup> concentration and the optimum concentration is 0.8%. The UCL intensity of Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>32</sub>F<sub>2</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> prepared in reducing atmosphere is enhanced by 2 times, which might be due to the engaged ions. The dependence of the UCL intensity on excitation powder proves that the observed emissions are obtained *via* two absorption processes. The transition mechanism of phosphor excitation under 980 nm is discussed in detail.

**Key words:** Er<sup>3+</sup>; Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>32</sub>F<sub>2</sub>; high temperature solid state reaction; upconversion luminescence

收稿日期: 2018-05-21; 修订日期: 2018-09-15

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(21501167, 51502022,); 吉林省教育厅“十三五”科学技术研究项目(JJKH20181093KJ, 2015-55, JJKH20181121KJ); 长春理工大学青年科学基金(XQNJJ-2014-12); 吉林省科技厅优秀青年人才基金(20190103007JH)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China for Youth(21501167, 51502022); Science and Technology Development Plan of Jilin Province(JJKH20181093KJ, 2015-55, JJKH20181121KJ); Young Scholars of Changchun University of Science and Technology(XQNJJ-2014-12); Excellent Young Talents Fund of Jilin Provincial Science and Technology Department(20190103007JH)

## 1 引 言

稀土掺杂上转换发光材料具有很多特殊的优点,如优异的光稳定性、窄带发射、抗干扰能力强等,另外在近红外激光激发下具有较强的组织穿透能力、对生物组织无损伤、无背景荧光的干扰,这些特性使其在三维显示、激光防伪、生物成像、生物检测、药物载体和新型癌症光动力学治疗等方面具有巨大的应用潜力<sup>[1-5]</sup>。对于上转换发光来说,基质材料的选择,不仅影响发光效率,对样品的物理和化学性质的稳定性也有影响,因此选择合适的基质材料是推动上转换发光材料进入实用阶段的关键之一。众所周知,由于声子能量低,可有效降低无辐射跃迁,氟化物是目前上转换发光研究最广泛的基质材料<sup>[6]</sup>。然而,氟化物材料的热稳定性是阻碍其继续发展的主要因素之一。在一些极端工作条件下和薄膜器件等应用领域,常需要较高的热稳定性、化学稳定性。此外,氟化物和氯化物基质材料存在化学键较弱、易潮解以及对制作工艺要求严格等缺点,在防伪材料、太阳能电池等领域中的应用受到很大限制,因此需要开发上转换发光效率高并且性能稳定的新型基质材料<sup>[7-8]</sup>。

$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  (C12A7) 不仅具有良好的化学稳定性及热稳定性,还拥有独特的笼状结构。笼中束缚的自由氧离子能够被多种阴离子所取代(例如  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{O}^-$  和  $e^-$  等),从而具备不同的特性<sup>[9-12]</sup>。其中 Costa 等<sup>[13]</sup>在 2000 年报道了  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$  的晶格结构,和 C12A7 一样,它的晶格也属于  $\bar{I}43d$  空间群,晶格常数  $a = 1\,196\,269(6)$  nm,比 C12A7 ( $a = 11.99$  nm) 和  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$  ( $a = 1.200\,9$  nm) 都小,且物理、化学稳定性优于氟化物。 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$  有可能兼具氧化物的优良稳定性和氟化物的低声子能量。Chen 等报道了在近紫外光激发下  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$ :  $\text{Eu}^{2+}$  较强的蓝光发射<sup>[14]</sup>; Ling 等在  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$  中共掺杂  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ , 获得了高效的蓝绿光发射,并深入研究了  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  之间的能量传递机制<sup>[15]</sup>。然而,稀土离子掺杂  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$  上转换发光性质的研究报道比较少。

本文采用高温固相方法制备了一系列  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$ :  $x\% \text{Er}^{3+}$ ,  $y\% \text{Yb}^{3+}$  上转换发光材料,在

980 nm 激发下,系统研究了掺杂浓度和合成气氛对发光粉的上转换发光性能的影响,并对其跃迁机制进行了讨论。

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

初始原料为高纯的  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$  和  $\text{CaF}_2$ 。按照  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$ :  $x\% \text{Er}^{3+}$ ,  $y\% \text{Yb}^{3+}$  比例准确称量。将原料置于玛瑙研钵中,并加入适量无水乙醇作为分散剂,然后研磨,使初始原料充分混合,将混合均匀后的初始样品置于烘箱中烘干后放入氧化铝坩埚内,在马弗炉中,1 250 °C 煅烧 6 h,等样品冷却后,将其取出充分研磨,即得所需样品。煅烧气氛一种是空气气氛,一种是通过碳粉包埋实现的还原性气氛。

### 2.2 表征方法

XRD 采用 Rigaku D/max-II B, 工作电压和电流分别为 40 kV and 20 mA; 扫描电子显微镜 (JSM-6701F, JEOL, Japan) 表征; 采用荧光光谱仪 (RF-5301PC, SHIMADZU) 配备一台 980 nm 激光器测出上转换发光材料的上转换发光光谱。上转换发光动力学测试采用 HORIBAPTI QuantaMaster/TimeMasterTM 400 配备一台纳秒可调谐激光器 (LAB-170-10H/PRIMOSCAN/ULD-240)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 XRD 分析

图 1 给出了不同掺杂浓度的  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$ :  $x\% \text{Er}^{3+}$ ,  $y\% \text{Yb}^{3+}$  XRD 图,从 XRD 图(见图 1) 中可以看出我们所制备的样品均是纯相,所有衍射峰都和标准  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$  符合,没有出现与  $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  离子相关的相,表明  $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  均进入

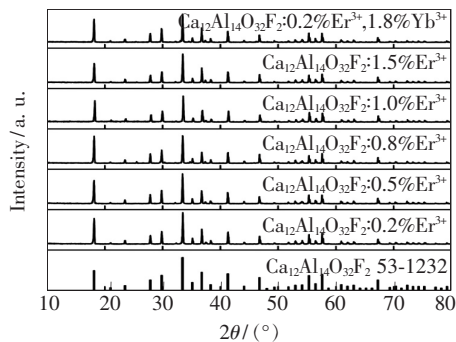


图 1  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$ :  $x\% \text{Er}^{3+}$ ,  $y\% \text{Yb}^{3+}$  样品的 XRD 谱  
Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$ :  $x\% \text{Er}^{3+}$ ,  $y\% \text{Yb}^{3+}$

$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$  晶格中。根据  $\text{Er}^{3+}$  (0.089 0 nm)、 $\text{Yb}^{3+}$  (0.086 8 nm) 的半径, 认为两者均取代了  $\text{Ca}^{2+}$  (0.10 nm) 格位。SEM 图显示  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2: 0.8\% \text{Er}^{3+}$  粉体的粒径比较均匀(图 2(a)), 粒径主要分布在 1.0 ~ 2.0  $\mu\text{m}$  范围内, 颗粒的表面也非常光滑, 存在少量团聚现象。EDX 图可观察到 F 相应的峰, 验证了 F 的存在, 进一步证明成功制备了  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$  粉体(图 2(b))。

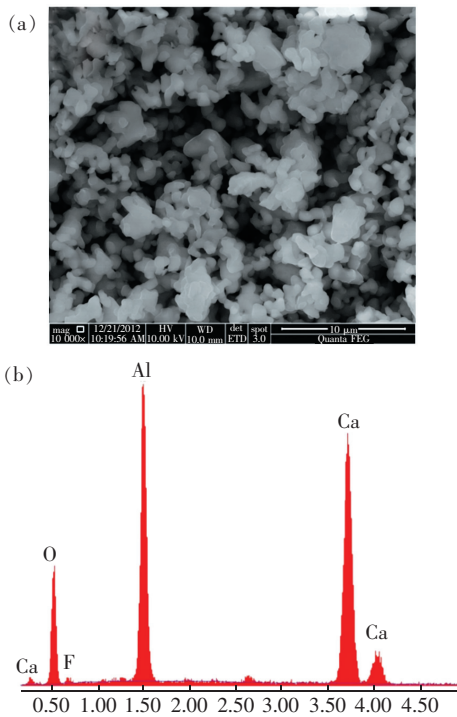


图 2  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2: 0.8\% \text{Er}^{3+}$  粉体的 SEM 照片 (a) 和 EDX 图 (b)

Fig. 2 SEM image (a) and EDX (b) of the as-prepared  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2: 0.8\% \text{Er}^{3+}$  powders

### 3.2 $\text{Er}^{3+}$ 单掺杂 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$ 的上转换发光光学性质

图 3 为不同  $\text{Er}^{3+}$  掺杂浓度的样品在 980 nm 激光激发下的上转换发光光谱。样品均呈现出较强的绿光 (549 nm) 和较弱的红光 (655 nm) 发射, 分别归因于  $\text{Er}^{3+}$  离子的  $^4\text{S}_{3/2}, ^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  和  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  能级跃迁。随着  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度的增加, 绿光发光强度先增大后减小, 掺杂浓度为 0.8% 时, 绿光最强。从归一化的发光光谱可以看出, 随着 Er 离子浓度的增加, 单掺杂样品的红绿比逐渐增大。这是由于随着掺杂浓度的增加,  $\text{Er}^{3+}$  离子之间的距离变短, 导致交叉驰豫过程发生 ( $^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2} + ^4\text{F}_{9/2}$ ), 使得  $^4\text{F}_{9/2}$  能级的

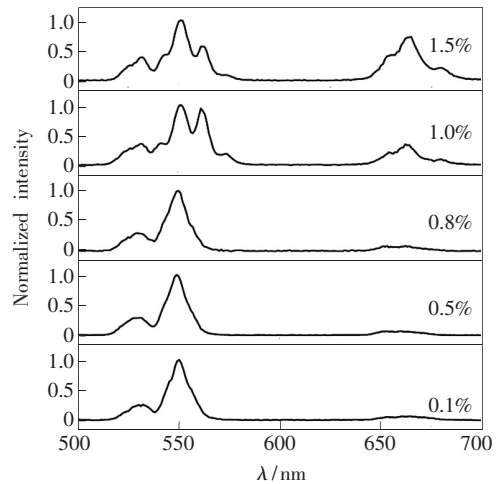


图 3  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2: x\% \text{Er}^{3+}$  ( $x=0.1, 0.5, 0.8, 1.0, 1.5$ ) 粉体在 980 nm 激光激发下的上转换发光光谱

Fig. 3 Upconversion luminescence spectra of  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2: x\% \text{Er}^{3+}$  ( $x=0.1, 0.5, 0.8, 1.0, 1.5$ ) under 980 nm excitation

布居数增加, 从而导致红光发射增强<sup>[16-17]</sup>。

### 3.3 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$ 的上转换发光光学性质

与单掺杂样品相比,  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2: 0.2\% \text{Er}^{3+}, 1.8\% \text{Yb}^{3+}$  上转换发光强度明显增大, 这是由于敏化剂  $\text{Yb}^{3+}$  对 980 nm 激光的有效吸收。值得注意的是, 与空气气氛下合成的样品相比, 在还原气氛下合成样品的上转换发光强度增大约两倍(如图 4 所示)。我们猜测发光增强是由于还原气氛下笼子—OH 数量减少。关于  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  笼中阴离子基团的研究众多, 我们前期的研究结果表明可以通过调控阴离子种类实现对  $\text{Ce}^{3+}$  发光颜色的调控<sup>[18]</sup>。在样品的制备过程中, 不可避免地会

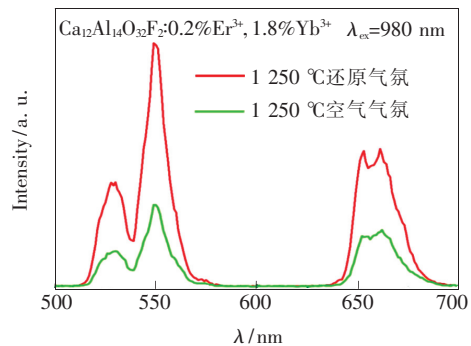


图 4 不同气氛下合成的  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2: 0.2\% \text{Er}^{3+}, 1.8\% \text{Yb}^{3+}$  粉体在 980 nm 激光激发下的上转换发光光谱

Fig. 4 Upconversion luminescence spectra of  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2: 0.2\% \text{Er}^{3+}, 1.8\% \text{Yb}^{3+}$  under 980 nm excitation

引入少量的  $\text{OH}^-$ ,而在还原性气氛下合成的样品可有效减少笼中的  $\text{OH}^-$  数量。众所周知,  $\text{OH}^-$  能够增加无辐射弛豫几率<sup>[19-20]</sup>,不利于上转换发光。

为了研究  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$  的上转换发光机制,我们分别测试了单掺杂和共掺杂样品在不同功率激发下的上转换发光光谱(见图 5)。随着激发功率的增加,上转换发光逐渐增强,红绿比几乎不变。图 6 给出了单掺杂样品  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:0.8\%\text{Er}^{3+}$  和共掺杂样品  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:0.2\%\text{Er}^{3+},1.8\%\text{Yb}^{3+}$  中绿光上转换发光强度依赖 980 nm 激发功率密度的关系。众所周知,上转换发光强度( $I$ )关于激发功率密度( $P$ )有如下关系  $I \propto P^n$ ,布居高能级所需光子数( $n$ )可以通过对上转换发光强度对激发功率密度在双对数图中拟合所得斜率确定<sup>[21]</sup>。

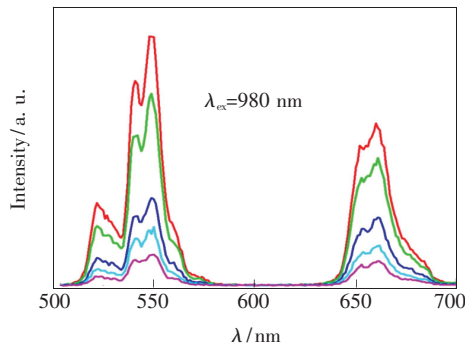


图 5  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:0.2\%\text{Er}^{3+},1.8\%\text{Yb}^{3+}$  在不同功率 980 nm 激发下的上转换发光光谱

Fig. 5 Upconversion luminescence spectra of  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:0.2\%\text{Er}^{3+},1.8\%\text{Yb}^{3+}$  under 980 nm excitation with different power

$\text{Er}^{3+}$  离子的绿光上转换发射带拟合得到的斜率分别为 1.97(单掺杂)和 1.77(共掺杂),表明在  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$  中  $\text{Er}^{3+}$  绿光发射为双光子过程。拟合得到的  $n$  值不是理论值中的“2”这个整数,小于理论值,其原因为各中间能级  $^4\text{I}_{13/2}$  和  $^4\text{I}_{15/2}$  均存在向上能级的再吸收布居过程;另外,与单掺  $\text{Er}^{3+}$  样品相比,  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  样品的  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  和  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  跃迁的  $n$  值均降低,这归因于高  $\text{Yb}^{3+}$  浓度使得  $\text{Er}^{3+}$  的绿光布居和红光布居的中间能级得到  $\text{Yb}^{3+}$  的能量而向上布居的几率提高。

为了进一步研究笼中阴离子对上转换发光的影响,我们对比了  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:0.2\%\text{Er}^{3+},1.8\%\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:0.2\%\text{Er}^{3+},1.8\%\text{Yb}^{3+}$  粉体在相同测试条件下的上转换发光光谱,如图

7 所示。 $\text{Er}^{3+}$  在  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$  基质中的上转换发光强度比  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  中的发光增强约一倍,红绿比基本保持不变。这表明与  $\text{O}^{2-}$  相比,  $\text{F}^-$  离子更有利于上转换发光。

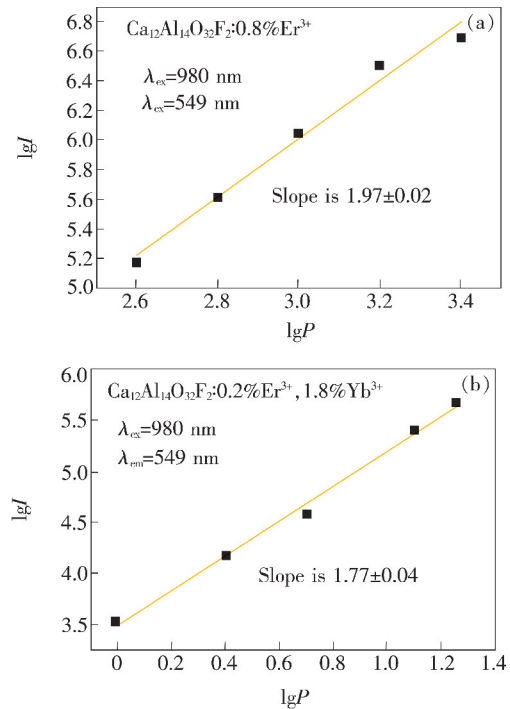


图 6 (a)  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:0.8\%\text{Er}^{3+}$  在 980 nm 激发下 549 nm 的发光强度与激发功率密度的关系对照图;(b)  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:0.2\%\text{Er}^{3+},1.8\%\text{Yb}^{3+}$  在 980 nm 激发下 549 nm 的发光强度与激发功率密度的关系对照图。

Fig. 6 (a) Dependence of green emission intensity of  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:0.8\%\text{Er}^{3+}$  on pump power density under 980 nm. (b) Dependence of green emission intensity of  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:0.2\%\text{Er}^{3+},1.8\%\text{Yb}^{3+}$  on pump power density under 980 nm.

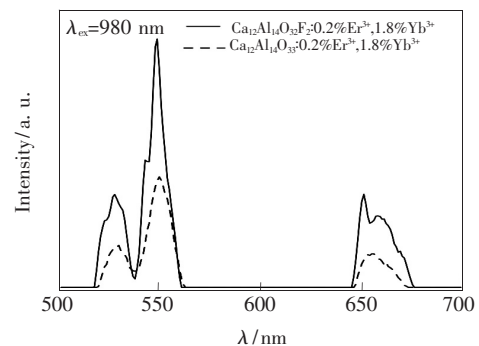


图 7  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:0.2\%\text{Er}^{3+},1.8\%\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:0.2\%\text{Er}^{3+},1.8\%\text{Yb}^{3+}$  的上转换发光光谱

Fig. 7 Upconversion luminescence spectra of  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:0.2\%\text{Er}^{3+},1.8\%\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:0.2\%\text{Er}^{3+},1.8\%\text{Yb}^{3+}$  under 980 nm excitation

为深入探究  $\text{F}^-$  的作用,我们对样品进行了上转换发光寿命测试,结果如图 8 所示。 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  样品中  $\text{Er}^{3+}$  的绿光发光衰减曲线可用单一指数拟合,拟合所得寿命为 35.8  $\mu\text{s}$ ;而  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$  样品中的发光衰减曲线比较复杂,由一个衰减较快

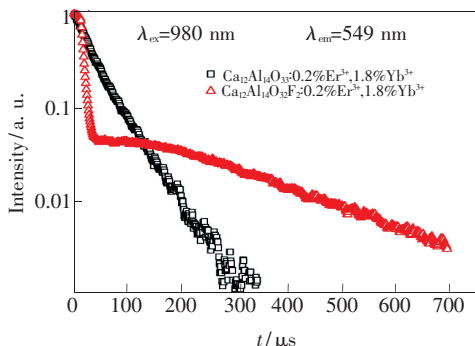


图 8  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:0.2\%\text{Er}^{3+},1.8\%\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:0.2\%\text{Er}^{3+},1.8\%\text{Yb}^{3+}$  粉体中  $\text{Er}^{3+}$  的上转换绿色 (549 nm) 发光衰减曲线

Fig. 8 Decay curves of  $\text{Er}^{3+}$  emission monitored at 549 nm for  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:0.2\%\text{Er}^{3+},1.8\%\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:0.2\%\text{Er}^{3+},1.8\%\text{Yb}^{3+}$  under 980 nm excitation

的过程和一个衰减较慢的过程组成,但绿光的平均寿命明显增加,这也和上转换发光光谱相吻合。我们猜想这可能和  $\text{F}^-$  引起的晶格畸变而导致基质的局域晶体场发生变化有关。

## 4 结 论

采用高温固相法制备了上转换发光材料  $\text{Er}^{3+}$  单掺、 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺杂  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$  粉体。在 980 nm 红外激光器激发下, $\text{Er}^{3+}$  单掺和  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺杂样品均呈现出较强的绿光 (528, 549 nm) 和较弱的红光 (655 nm) 发射,分别归因于  $\text{Er}^{3+}$  离子的  ${}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  和  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  能级跃迁。随着 Er 离子浓度的增加,单掺杂样品上转换发光强度先增大后减小,最佳掺杂浓度为 0.8%。还原气氛下合成的共掺杂样品上转换发光强度明显增大,可能和笼中  $\text{OH}^-$  数量减少有关。发光强度和激发光功率依赖关系表明所得上转换发射为双光子吸收过程。借助  $\text{Er}^{3+}$  的上转换发光寿命讨论笼中阴离子对上转换发射的影响。实验结果表明  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$  可作为一种新型上转换发光材料基质。

## 参 考 文 献:

- [1] CHENG L, YANG K, LI Y G, *et al.*. Facile preparation of multifunctional upconversion nanoprobes for multimodal imaging and dual-targeted photothermal therapy [J]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2011, 50(32):7385-7390.
- [2] LIU Y L, AI K L, LIU J H, *et al.*. Hybrid  $\text{BaYbF}_5$  nanoparticles: novel binary contrast agent for high-resolution *in vivo* X-ray computed tomography angiography [J]. *Adv. Healthc. Mater.*, 2012, 1(4):461-466.
- [3] WANG J, WEI T, LI X Y, *et al.*. Near-infrared-light-mediated imaging of latent fingerprints based on molecular recognition [J]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2014, 53(6):1616-1620.
- [4] DENG R R, XIE X J, VENDRELL M, *et al.*. Intracellular glutathione detection using  $\text{MnO}_2$ -nanosheet-modified upconversion nanoparticles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(50):20168-20171.
- [5] LIU K, LIU X M, ZENG Q H, *et al.*. Covalently assembled NIR nanoplatform for simultaneous fluorescence imaging and photodynamic therapy of cancer cells [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(5):4054-4062.
- [6] CHEN Q S, XIE X J, HUANG B L, *et al.*. Confining excitation energy in  $\text{Er}^{3+}$ -sensitized upconversion nanocrystals through  $\text{Tm}^{3+}$ -mediated transient energy trapping [J]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2017, 56(26):7605-7609.
- [7] JIERATUM V. *Iron and Copper Chalcogenides: Photovoltaic Absorber Candidates and  $\text{YZrF}_7$ : A New Upconversion Host* [D]. Forbes: Oregon State University, 2013.
- [8] WANG Y B, WEI T, CHENG X W, *et al.*. Insights into  $\text{Li}^+$ -induced morphology evolution and upconversion luminescence enhancement of  $\text{KSc}_2\text{F}_7: \text{Yb}/\text{Er}$  nanocrystals [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(14):3503-3508.
- [9] IKEDA T. First principles centroid molecular dynamics simulation of hydride innanoporous  $\text{C12A7}: \text{H}^-$  [J]. *J. Chem. Phys.*, 2017, 146(20):204503.
- [10] GAO A M, ZHU X F, WANG H J, *et al.*. Reduction features of NO over a potassium-doped  $\text{C12A7-O}^-$  catalyst [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110(24):11854-11862.
- [11] SONG C F, SUN J Q, QIU S B, *et al.*. Atomic fluorine anion storage emission material  $\text{C12A7-F}^-$  and etching of Si and  $\text{SiO}_2$  by atomic fluorine anions [J]. *Chem. Mater.*, 2008, 20(10):3473-3479.

- [12] LI J, HUANG F, WANG L, *et al.*. High density hydroxyl anions in a microporous crystal:  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]_{4+} \cdot 4(\text{OH}^-)$  [J]. *Chem. Mater.*, 2005, 17(10):2771-2774.
- [13] COSTA U, BALLIRANO P. Improved powder X-ray data for the cement phase  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$  (C11A7f) [J]. *Powder Diff.*, 2000, 15(1):56-61.
- [14] CHEN W P, ZHANG X Z, WANG L P. Synthesis and luminescence properties of blue-emitting phosphor  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$  for white light-emitting diode [J]. *Luminescence*, 2017, 32(6):952-956.
- [15] LING H Y, HUANG J P, HOU B H, *et al.*. Structure and photoluminescence of a blue-green-emitting phosphor for near-UV white LEDs [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, 97(7):2116-2123.
- [16] YANG X X, FU Z L, YANG Y M, *et al.*. Optical temperature sensing behavior of high-efficiency upconversion:  $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$  phosphor [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2015, 98(8):2595-2600.
- [17] DUBEY A, SONI A K, KUMARI A, *et al.*. Enhanced green upconversion emission in  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Li}^+$  phosphors for optical thermometry [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 693:194-200.
- [18] LIU X L, LIU Y X, YAN D T, *et al.*. Encaged-anion tunable luminescence of  $\text{Ce}^{3+}$ -activated single host  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$  phosphor for UV pumped multi-color LEDs [J]. *Mater. Des.*, 2016, 107:139-143.
- [19] FAN Q, CUI X X, XU Y T, *et al.*. Effect of the thermal treatment on the luminescence properties and dispersibility of  $\text{LaF}_3:\text{Nd}$  nanoparticles in solvents [J]. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 2018, 538:423-428.
- [20] WANG C, CHENG X. Hydrothermal synthesis and upconversion properties of  $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  nanocrystals using citric acid as chelating ligand and  $\text{NaNO}_3$  as mineralizer [J]. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2015, 15(12):9656-9664.
- [21] LIN H, MEREDITH G, JIANG S B, *et al.*. Optical transitions and visible upconversion in  $\text{Er}^{3+}$  doped niobic tellurite glass [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, 93(1):186-191.



刘秀玲(1984-),女,吉林长春人,博士,讲师,2014年于东北师范大学获得博士学位,主要从事稀土离子掺杂发光材料方面的研究。

E-mail: liuxiuling@cust.edu.cn