



白色荧光粉 $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{La}^{3+}$ 的制备及其上转换发光特性

李洋洋, 李鑫, 周昊, 周卓林, 付翠翠

引用本文:

李洋洋, 李鑫, 周昊, 等. 白色荧光粉 $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{La}^{3+}$ 的制备及其上转换发光特性[J]. *发光学报*, 2020, 41(2): 153–159.

LI Yang-yang, LI Xin, ZHOU Hao, et al. Synthesis and Upconversion Luminescence Properties of White Phosphor $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{La}^{3+}$ [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(2): 153–159.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.3788/fgxb20204102.0153>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

GdNbO₄ : Er³⁺/Yb³⁺荧光粉的上转换发光与温度特性

Upconversion Luminescence and Temperature Characteristics of GdNbO₄ : Er³⁺/Yb³⁺ Phosphors

发光学报. 2017, 38(9): 1129–1135 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173809.1129>

强上转换发光的LiLu_{1-x}Yb_xF₄ : Tm@LiGdF₄核壳纳米晶的制备

Preparation of LiLu_{1-x}Yb_xF₄ : Tm@LiGdF₄ Core-shell Nanocrystals with Enhanced Upconversion Luminescence

发光学报. 2017, 38(9): 1149–1154 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173809.1149>

Ca取代Sr对Sr₃Al_{0.6}Si_{0.4}O₄F_{0.6} : Ce³⁺荧光粉的发光性能影响

Influence of Ca for Sr Substitution on Luminescence Properties of Sr₃Al_{0.6}Si_{0.4}O₄F_{0.6} : Ce³⁺ Phosphors

发光学报. 2014, 35(5): 519–525 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143505.0519>

CaF₂:Yb³⁺/Mn²⁺体系中Mn²⁺的上转换发光

Upconversion Luminescence of Mn²⁺ in Yb³⁺-Mn²⁺ Codoped CaF₂ Materials

发光学报. 2019, 40(11): 1321–1326 <https://doi.org/10.3788/fgxb20194011.1321>

稀土掺杂磷酸钇荧光粉的控制合成和发光性能

Controlled Synthesis and Luminescence Properties of Rare-earth Doped YPO₄ Phosphor

发光学报. 2017, 38(5): 587–593 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173805.0587>

文章编号: 1000-7032(2020)02-0153-07

白色荧光粉 $\text{CaF}_2 : \text{Yb}^{3+} / \text{Eu}^{3+} / \text{La}^{3+}$ 的制备及其上转换发光特性

李洋洋^{1,2*}, 李 鑫¹, 周 昊¹, 周卓林¹, 付翠翠¹

(1. 长江师范学院 化学化工学院, 重庆 408100; 2. 吉林大学 集成光电子学国家重点联合实验室, 吉林 长春 130012)

摘要: 采用改进的两步高温固相熔融法制备了 Yb^{3+} 、 Eu^{3+} 、 La^{3+} 共掺杂 CaF_2 的上转换荧光粉。基于荧光猝灭原理, 通过改变 La^{3+} 掺杂浓度来调节 $\text{CaF}_2 : \text{Yb}^{3+} / \text{Eu}^{3+}$ 材料的发光性能, 并在 980 nm 近红外光激发下, 获得了该材料的白色上转换发光(UCL)。在该发光体系中, Yb^{3+} 不仅起到了敏化 Eu^{3+} 的作用, 同时, Yb^{3+} 二聚体 (Yb^{3+} -dimer) 自身合作发出波长范围 480 ~ 540 nm 的绿色荧光。而白光三基色中的绿光正是来自 Yb^{3+} 二聚体的合作发光。 Eu^{3+} 则作为激活剂, 同时发出红色和蓝色荧光。荧光寿命测试结果表明 Yb^{3+} -dimer 与 Eu^{3+} 之间存在有效的能量传递。值得注意的是, 在 980 nm 激光激发下, 1% La^{3+} 掺杂的样品表现出最佳的红、绿、蓝三基色光比列, 实现了材料的上转换白光发射, 其色度坐标为 (0.311, 0.340)。

关键词: 上转换; 荧光猝灭; 合作发光; 白光

中图分类号: O433

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20204102.0153

Synthesis and Upconversion Luminescence Properties of White Phosphor $\text{CaF}_2 : \text{Yb}^{3+} / \text{Eu}^{3+} / \text{La}^{3+}$

LI Yang-yang^{1,2*}, LI Xin¹, ZHOU Hao¹, ZHOU Zhuo-lin¹, FU Cui-cui¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China;

2. State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, Jilin University, Changchun 130012, China)

* Corresponding Author, E-mail: lyy279283069@163.com

Abstract: Yb^{3+} , Eu^{3+} , La^{3+} co-doped CaF_2 upconversion phosphors were synthesized by a modified two-step high temperature solid phase method. On the basis of fluorescence quenching theory, the luminescence properties of $\text{CaF}_2 : \text{Yb}^{3+} / \text{Eu}^{3+}$ materials were adjusted by changing the doping concentrations of La^{3+} , and the white upconversion luminescence (UCL) of these materials was obtained under a 980 nm laser. In this UCL system, Yb^{3+} not only sensitizes Eu^{3+} but also cooperates with neighboring Yb^{3+} to emit green luminescence in the wavelength range of 480 – 540 nm. This green luminescence just happens to be an important component of white light. In addition, Eu^{3+} ions act as activators and emit both red and blue luminescence, providing two other elements in the tri-color light. Fluorescence dynamical analysis indicates that an efficient energy transfer exists between the Yb^{3+} -dimers and Eu^{3+} ions. It is remarkable that the white UCL can be achieved from the 1% La^{3+} -doped sample, and the color coordinate is (0.311, 0.340).

Key words: upconversion; fluorescence quenching; cooperative luminescence; white luminescence

收稿日期: 2019-09-29; 修订日期: 2019-10-23

基金项目: 国家自然科学基金(21705009); 长江师范学院引进人才科研启动项目(01160002)资助

Supported by National Natural Science Foundation of China(21705009); Talent Introduction Project of Yangtze Normal University (01160002)

1 引 言

随着上世纪 60 年代“上转换”的概念被提出后,许多科学家开始致力于稀土掺杂材料的上转换研究。镧系稀土离子具有丰富的能级且这些能级易被近红外光激发而布居,因此适合于光学上转换过程的研究^[1-4]。大量研究结果表明,基质对材料的发光性能有很大的影响^[5-8]。一方面,为了减少材料在发光过程中由于无辐射跃迁造成的能量损失,基质材料应具有低的声子能量;另一方面,为了提高材料在复杂环境,如高温环境下的寿命,要求基质具有高的稳定性。而氟化物恰好具有较低的声子能量和较高的化学稳定性^[9-11],是一种理想的上转换发光的基质材料。

上转换荧光材料通常具有显色性好、稳定性高、对环境无污染等优点,因此受到广泛关注^[12-13]。其中,上转换白光材料在光学器件光源^[14]、背光光源^[15]、三维显示^[16]等领域具有独特的优势。近些年来,随着研究的不断深入,人们已经在多种不同的基质材料中观察到了上转换白光现象^[17-21]。例如,Wang 等在 808 nm 和 975 nm 近红外激光激发下,观测到了稀土氧化物 Tm_2O_3 以及 Yb_2O_3 的宽带上转换白光发射^[17]。然而大多数上转换白光是由三基色光混合实现的,其原理是通过特定稀土离子的掺杂来获得红、绿、蓝三种基色光。例如,张玉红等在 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 三掺的多晶材料 $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$ 中观测到了上转换白光^[18]。其中 Tm^{3+} 提供三基色光中的蓝光,而 Ho^{3+} 同时提供绿光和红光。从以往的报道中可以发现,3 种基色光主要是由 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Ho^{3+} 和 Eu^{3+} 作为激活剂来提供的。另外, Yb^{3+}

在近红外光激发下通常只作为敏化离子而不直接辐射可见光。目前,关于其他镧系离子掺杂的上转换白光材料的报道非常少。本文将此前极少被使用的 La^{3+} 引入上转换白光体系,制备了 Yb^{3+} 、 Eu^{3+} 、 La^{3+} 共掺杂 CaF_2 的荧光材料。其中, La^{3+} 作为非发光中心起到调节材料整体发光性能的作用,而 Yb^{3+} 同时充当了敏化剂和激活剂两种角色。具体来说, $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{La}^{3+}$ 荧光粉在 980 nm 近红外光的激发下,临近的两个 Yb^{3+} 可以合作发出绿色荧光。另外, Eu^{3+} 作为激活剂同时发出蓝色和红色的特征荧光。而上面提到的绿光、蓝光和红光正是合成白光的 3 种基色光。在这个上转换白光体系中, La^{3+} 的作用是在一定程度上猝灭 Yb^{3+} -dimer 的合作发光,从而达到调节材料的光谱结构和 3 种基色光比例的目的。

2 实 验

2.1 样品制备

首先,利用高温固相熔融法制备 $\text{CaF}_2:1\%\text{Yb}^{3+}/0.05\%\text{Eu}^{3+}$ 粉体荧光材料。按化学计量比称取 CaF_2 (99.99%) 3 mmol、 YbF_3 (99.99%) 0.03 mmol、 EuF_3 (99.5%) 0.0015 mmol 3 种粉末样品。将这 3 种样品在玛瑙研钵中研磨 10 min 后转入管式炉,在 1200 °C 条件下煅烧 2 h,反应过程中一直通入氩气,防止样品被氧化而发生相变。反应结束且自然冷却至室温后,将制得的块体样品与不同摩尔分数的 LaF_3 (99.99%) 混合并充分研磨。随后按照之前的实验条件对样品进行二次煅烧,即得到不同 La^{3+} 摩尔分数掺杂的 $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{La}^{3+}$ 样品。实验流程如图 1 所示。

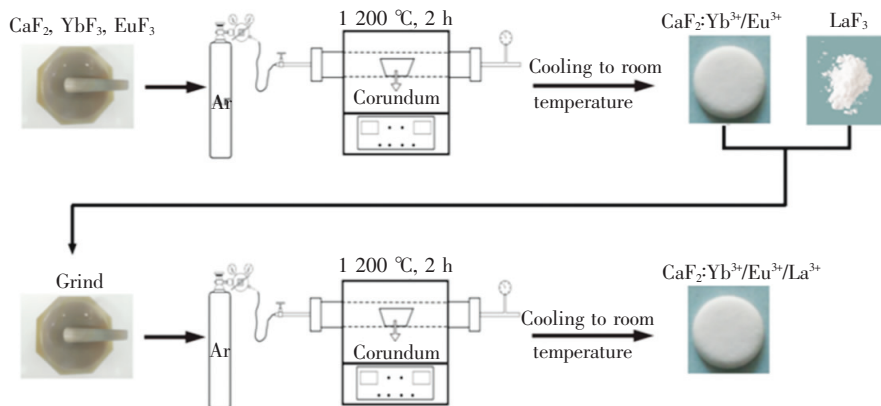


图 1 $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{La}^{3+}$ 样品制备流程图

Fig. 1 Preparation process of the $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{La}^{3+}$ samples

2.2 样品表征

利用 Hitachi 公司 F-4500 型荧光光谱仪以及外接的 980 nm (3 W) 半导体激光器进行样品的光谱测试。为了对样品的荧光动力学进行分析, 利用 978 nm (10 W) 半导体光纤激光器和斩波器获得脉冲光源, 再结合 SPEX 1000M 型光谱仪和 Tektronic TDS 3052 型示波器进行光谱测试和信号输出。样品上转换发射光谱对应的色度坐标根据国际照明委员会 (CIE) 制定的标准色度系统进行计算。样品发光照片均为尼康 D300s 型相机拍摄。

3 结果与讨论

3.1 $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{La}^{3+}$ 的光学性质

图 2 是在 980 nm 近红外光激发下, 不同稀土离子掺杂的 CaF_2 样品的上转换发射光谱。其中, 图 2(a) 为 CaF_2 单掺 Yb^{3+} 的上转换光谱, 宽发射峰位于 470 ~ 560 nm 之间。众所周知, Yb^{3+} 只有一个激发态能级, 该能级的波数约为 $10\,000\text{ cm}^{-1}$, 其光响应波段范围约为 1 000 nm 附近。因此在 980 nm 近红外光激发下, $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ 材料在

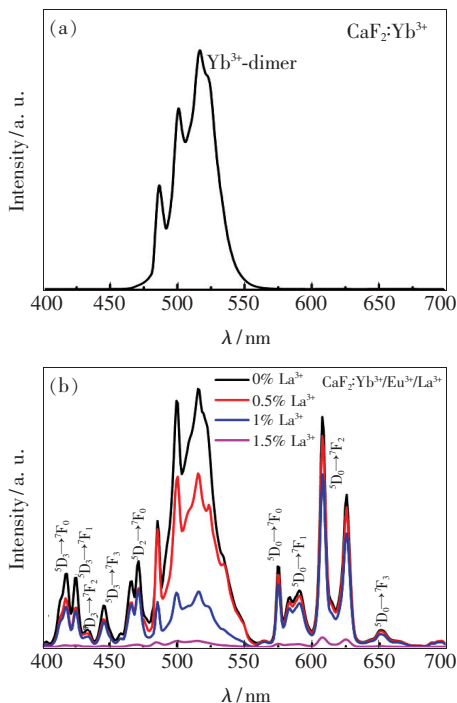


图 2 980 nm 近红外光激发下, $\text{CaF}_2:1\% \text{Yb}^{3+}$ (a) 和 $\text{CaF}_2:1\% \text{Yb}^{3+}/0.05\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{La}^{3+}$ (b) 样品的发射光谱。

Fig. 2 Emission spectra of $\text{CaF}_2:1\% \text{Yb}^{3+}$ (a) and $\text{CaF}_2:1\% \text{Yb}^{3+}/0.05\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{La}^{3+}$ (b) powders under 980 nm excitation

理论上是无法实现可见光发射的。不过已经有学者证明该宽的可见发光峰确实来自 Yb^{3+} 的辐射跃迁发光, 但不是单个 Yb^{3+} 的跃迁发光, 而是两个 Yb^{3+} 的绿色合作发光 (Yb^{3+} -dimer)^[22]。正是基于这一特殊的合作发光现象, 我们继续向 $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ 材料中引入了 Eu^{3+} 和 La^{3+} , 根据红绿蓝三基色原理以及杂质离子的荧光猝灭效应实现了 $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{La}^{3+}$ 样品的上转换白光发射。图 2(b) 为 $\text{CaF}_2:1\% \text{Yb}^{3+}/0.05\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{La}^{3+}$ 系列样品的上转换光谱。与图 2(a) 相比, 除 Yb^{3+} -dimer 的合作发光外, 其余发射峰均来自 Eu^{3+} 的特征辐射跃迁, 如 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 等。当无 La^{3+} 掺杂时, $\text{CaF}_2:1\% \text{Yb}^{3+}/0.05\% \text{Eu}^{3+}$ 样品中 Yb^{3+} -dimer 的合作发光明显强于 Eu^{3+} 位于 400 ~ 450 nm 的蓝光发射以及 600 nm 附近的红光发射, 所以我们采用杂质离子对于合作发光的荧光猝灭效应来调节 3 种基色光的比例。将 La^{3+} 作为杂质离子是一个比较好的选择, 因为 La^{3+} 与 Yb^{3+} 和 Eu^{3+} 之间几乎无能量传递, 只起到取代晶格格位的作用。如图 2(b) 所示, 随着 La^{3+} 浓度的增加, Yb^{3+} -dimer 的发光逐渐减弱直至几乎消失。这种现象可根据 Kushida 提出的合作跃迁的物理机制进行解释^[23]。Kushida 理论指出合作发光的跃迁速率 W 与跃迁矩阵元的平方 $\overline{M^2}$ 之间的关系如下:

$$W = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \overline{M^2}, \quad (1)$$

其中, $\hbar\omega$ 为光子的能量, e 为电子电荷, ϵ_0 为真空介电常数, c 为光速, n 为介质的折射率。对于 Yb^{3+} -dimer 的合作发光, 跃迁的基本过程为 d-dq (电偶极-电偶极电四极)^[23], 其跃迁矩阵元的平方如下:

$$\overline{M_{\text{d-dq}}^2} = \frac{10}{(2J_1+1)^2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R_{\text{Yb-Yb}}^4} \right)^2 \langle f \| C^{(2)} \| f \rangle^2 \times \langle f^{13} {}^2F_{7/2} \| U^{(2)} \| f^{13} {}^2F_{5/2} \rangle^4 \times \langle 4f | r^2 | 4f \rangle^2 \Xi^2(1,2), \quad (2)$$

其中, $R_{\text{Yb-Yb}}$ 为两个 Yb^{3+} 之间的距离。一般情况下, 当 Yb^{3+} 掺杂到碱土氟化物如 CaF_2 中时, 因 F^- 离子的电荷补偿作用, Yb^{3+} 容易偏聚形成 Yb^{3+} 六聚体^[24-25]。因此, 在计算 Yb^{3+} -dimer 合作发光的跃迁速率 W 时认为所有 Yb^{3+} 都处于六聚体之中。当向材料中掺入 La^{3+} 后, 可认为六聚体

中的一个 Yb^{3+} 的晶格格位被 La^{3+} 取代, 则 Yb^{3+} 离子对的组合数由 C_6^2 变为 C_5^2 。同理, 当六聚体中有两个 Yb^{3+} 被 La^{3+} 取代后, Yb^{3+} 离子对的组合数则变为 C_4^2 , 依此类推。这样的结果相当于增大了各对 Yb^{3+} 离子对之间的距离 ($R_{\text{Yb-Yb}}$), 从而导致公式(1)中的合作发光的跃迁速率 W 变小。另外, Eu^{3+} 的各个特征发射峰强度也随着 La^{3+} 浓度的增加而下降, 这是因为作为 Eu^{3+} 能量供体的合作发光的几率降低, Eu^{3+} 接受的能量变少, 相应的发光强度自然减弱。值得注意的是, 当 La^{3+} 浓度为 1% 时, 红绿蓝三色的比例最有可能获得白光。为了证实这种说法, 我们借助样品的真实发光照片以及 CIE 1931 色度系统进行进一步的分析。如图 3 所示, 不同样品的色坐标随着 La^{3+} 浓度的增加发生了从蓝绿到橙红的明显变化, 可以看出, 掺杂 1% La^{3+} 的样品对应的坐标点位置 (0.311, 0.340) 与标准白光的色坐标 (0.330, 0.330)^[26] 非常接近。另外, 从发光照片中可以更直观地观察到样品的白色发光。

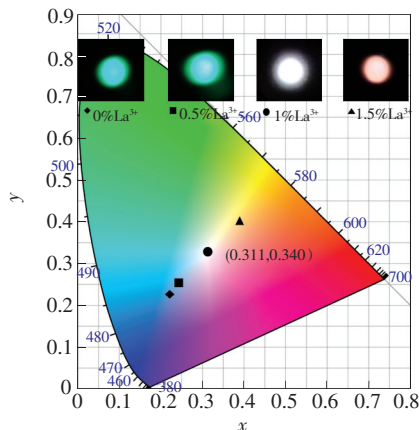


图 3 $\text{CaF}_2: 1\% \text{Yb}^{3+}/0.05\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{La}^{3+}$ 样品的色度坐标

Fig. 3 Chromaticity diagram for $\text{CaF}_2: 1\% \text{Yb}^{3+}/0.05\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{La}^{3+}$ powders

3.2 发光机理分析

在不同激发光密度 (50 ~ 240 mW) 条件下测试了 $\text{CaF}_2: 1\% \text{Yb}^{3+}/0.05\% \text{Eu}^{3+}/1\% \text{La}^{3+}$ 样品的上转换光谱。激发光密度与 469 nm 以及 608 nm 发光峰强度的双对数曲线如图 4(a) 所示。通常激发功率 (P) 与发光强度 (I_{UC}) 之间遵循 $I_{\text{UC}} \propto P^n$ 的关系, 式中 n 表示激发上转换能级所需的连续光子数^[27]。图中 Eu^{3+} 位于 469 nm 的发射峰 (${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_0$) 以及 608 nm 的发射峰 (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) 的

光子数拟合结果分别为 2.62 和 1.96, 表明这两个上转换布居过程分别属于三光子过程和两光子过程。为了进一步研究这个上转换白光产生过程中的能级布居机制, 绘制了 Yb^{3+} 和 Eu^{3+} 的能级图以及二者之间可能的能量传递关系图, 如图 4(b) 所示。图的左半部分可看做是 Yb^{3+} -dimer 以及 3 个 Yb^{3+} (Yb^{3+} -trimer) 的合作发光示意图。 Yb^{3+} -dimer 虚能级上的能量可以进一步传递给临近 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_1$ 能级, 部分无辐射弛豫到 ${}^5\text{D}_0$ 能级的能量继续辐射跃迁至最低能级得到一系列可见荧光, 例如峰值位于 608 nm 和 625 nm 处 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 的红光。同时, 亚稳态的 ${}^5\text{D}_1$ 和 ${}^5\text{D}_0$ 能级再吸收一个近红外光子的能量或直接接受 Yb^{3+} -trimer 的能量布居到 ${}^5\text{D}_4$ 能级, 经过一系列无辐射弛豫到 ${}^5\text{D}_3$ 、 ${}^5\text{D}_2$, 随后向更低能级跃迁得到峰值位于 417, 424, 434, 446, 470 nm 的多个发射峰, 分别对应于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($j=0, 1, 2, 3$) 和 ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 跃迁, 提供了三基色中的蓝光部分。

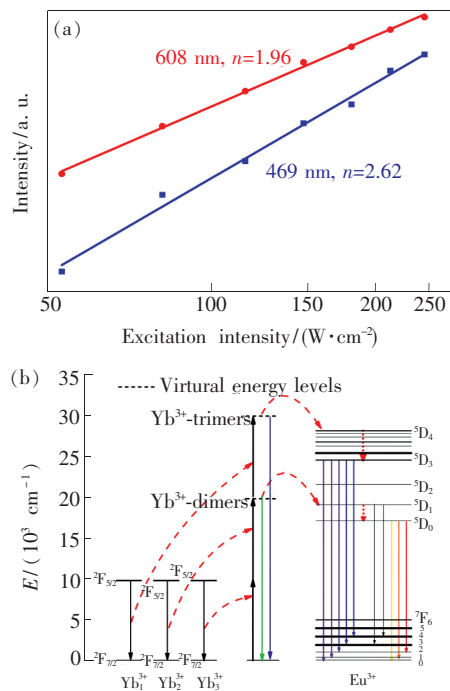


图 4 (a) Eu^{3+} 离子 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (608 nm) 以及 ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (469 nm) 的跃迁发射强度与激发光功率间的对应关系; (b) Yb^{3+} 和 Eu^{3+} 的能级图以及可能的上转换布居机制。

Fig. 4 (a) Corresponding relationship between pump power and emission intensity of Eu^{3+} ions at 608 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) and 469 nm (${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_0$). (b) Energy level diagram of Yb^{3+} and Eu^{3+} and the proposed upconversion mechanisms.

3.3 荧光动力学分析

为了证明 Yb^{3+} -dimer 与 Eu^{3+} 之间存在能量传递,进行了动力学分析。在 978 nm 脉冲光激发下,测量了 $\text{CaF}_2:1\% \text{Yb}^{3+}$ 以及 $\text{CaF}_2:1\% \text{Yb}^{3+}/0.05\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{La}^{3+}$ 系列样品的 Yb^{3+} -dimer (500 nm) 的荧光寿命,结果如图 5 所示。 $\text{CaF}_2:1\% \text{Yb}^{3+}$ 样品的 Yb^{3+} -dimer 寿命为 1.19 ms,当体系中存在 Eu^{3+} 时,其寿命缩短为 1.01 ms,说明 Yb^{3+} -dimer 作为供体将能量传递给了 Eu^{3+} 。另外,根据 Yb^{3+} 在 CaF_2 基质中以六聚体形式存在这一

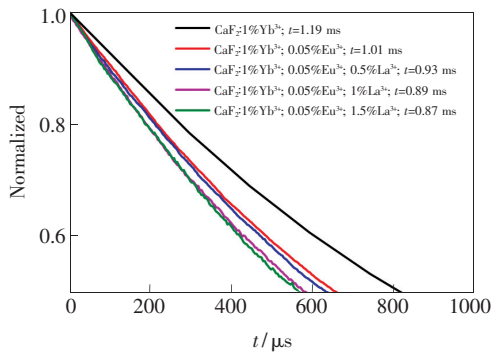


图 5 980 nm 近红外光激发下, $\text{CaF}_2:1\% \text{Yb}^{3+}/0.05\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{La}^{3+}$ 样品 Yb^{3+} -dimer 合作发光 (500 nm) 的寿命曲线。

Fig. 5 Lifetime curves of Yb^{3+} -dimer cooperative luminescence (500 nm) from $\text{CaF}_2:1\% \text{Yb}^{3+}/0.05\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{La}^{3+}$ powders under 980 nm excitation

理论,当向体系中引入 La^{3+} 并替代 Yb^{3+} 晶格格位时,会导致 Yb^{3+} 离子之间距离变大以及 Yb^{3+} -dimer 合作发光速率 W 变小。此时,在理论上合作发光的荧光寿命应该变长,但实验结果却表明,当材料中掺杂 Eu^{3+} 时,虽然 La^{3+} 的浓度从 0.5% 增加到了 1.5%,但荧光寿命却从 0.93 ms 下降到 0.87 ms,这证明 Yb^{3+} -dimer 与 Eu^{3+} 之间存在有效的能量传递。

4 结 论

利用两步高温固相熔融法制备了 $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{La}^{3+}$ 的上转换白光材料。基于荧光猝灭原理,利用 La^{3+} 调节 $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 材料的发光性能,并在 980 nm 近红外光激发下,获得了该材料的上转换白光。在这个白光体系中, Yb^{3+} 不仅是敏化剂,同时 Yb^{3+} 二聚体的合作发光充当激活剂的角色,提供绿色荧光。另外, Eu^{3+} 作为激活剂提供了三基色中的蓝光和红光。另一方面,通过引入 La^{3+} 猝灭 Yb^{3+} -dimer 的合作荧光达到调节 3 种基色比例的目的,并在 La^{3+} 掺杂浓度为 1% 时实现了材料的上转换白光发射。本工作中基于惰性离子的荧光猝灭效应来调节上转换材料的发光颜色,为颜色可调谐荧光粉的制备提供了思路。

参 考 文 献:

- [1] AUZEL F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids [J]. *Chem. Rev.*, 2004,104(1):139-174.
- [2] RICHARDS B, SHEN S X, JHA A, *et al.*. Infrared emission and energy transfer in Tm^{3+} , Tm^{3+} - Ho^{3+} and Tm^{3+} - Yb^{3+} -doped tellurite fibre [J]. *Opt. Express*, 2007,15(11):6546-6551.
- [3] CHEN G Y, ZHANG Y G, SOMESFALEAN G, *et al.*. Two-color upconversion in rare-earth-ion-doped ZrO_2 nanocrystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006,89(16):163105-1-3.
- [4] 赵一铭,刘成程,王晶,等. 基于稀土上转换发光纳米平台的光动力抗菌疗法的研究进展 [J]. *中国激光*, 2018, 45(2):2070131-1-9.
ZHAO Y M, LIU C C, WANG J, *et al.*. Research progress on photodynamic antimicrobial chemotherapy based on rare earth upconversion nanoplatfrom [J]. *Chin. J. Lasers*, 2018,45(2):2070131-1-9. (in Chinese)
- [5] POLLNAU M, GAMELIN D R, LÜTHI S R, *et al.*. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems [J]. *Phys. Rev. B*, 2000,61(5):3337-3346.
- [6] HEER S, KÖMPE K, GÜDEL H U, *et al.*. Highly efficient multicolour upconversion emission in transparent colloids of lanthanide-doped NaYF_4 nanocrystals [J]. *Adv. Mater.*, 2004,16(23-24):2102-2105.
- [7] 董超,程志远,宁宏宇,等. $\text{Ba}_3\text{WO}_6:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的结构及其发光特性 [J]. *发光学报*, 2018,39(10):1365-1370.
DONG C, CHENG Z Y, NING H Y, *et al.*. Structure and luminescence of red phosphor $\text{Ba}_3\text{WO}_6:\text{Eu}^{3+}$ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018,39(10):1365-1370. (in Chinese)

- [8] 张礼刚,赵霞玲,徐征,等. NaGdF₄:Yb³⁺/Ho³⁺/Ce³⁺ 共掺杂体系中红光和绿光比率增强设计 [J]. 发光学报, 2019,40(7):829-834.
ZHANG L G,ZHAO S L,XU Z,*et al.*. Effective enhancement of red to green ratio in NaGdF₄:Yb³⁺/Ho³⁺/Ce³⁺ nanoparticle system [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019,40(7):829-834. (in Chinese)
- [9] JIN L M,CHEN X,SIU C K,*et al.*. Enhancing multiphoton upconversion from NaYF₄:Yb/Tm@NaYF₄ core-shell nanoparticles *via* the use of laser cavity [J]. *ACS Nano*, 2017,11(1):843-849.
- [10] 邓亚静,牛春晖. Ho³⁺/Yb³⁺ 共掺氟氧化物玻璃陶瓷的上转换发光特性 [J]. 发光学报, 2019,40(7):857-864.
DENG Y J,NIU C H. Up-conversion luminescence properties of Ho³⁺/Yb³⁺ co-doped glass ceramic [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019,40(7):857-864. (in Chinese)
- [11] 贾明理,张家骅. 阳离子交换增强 β-NaGdF₄:Yb³⁺,Tm³⁺ 纳米晶近红外发光 [J]. 发光学报, 2017,38(10):1267-1272.
JIA M L,ZHANG J H. NIR enhancement of β-NaGdF₄:Yb³⁺,Tm³⁺ nanocrystals *via* cation exchange reaction [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2017,38(10):1267-1272. (in Chinese)
- [12] MADER H S,WOLFBEIS O S. Optical ammonia sensor based on upconverting luminescent nanoparticles [J]. *Anal. Chem.*, 2010,82(12):5002-5004.
- [13] HÄGGLUND C,ZÄCH M,KASEMO B. Enhanced charge carrier generation in dye sensitized solar cells by nanoparticle plasmons [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008,92(1):013113-1-3.
- [14] HEER S,LEHMANN O,HAASE M,*et al.*. Blue,green,and red upconversion emission from lanthanide-doped LuPO₄ and YbPO₄ nanocrystals in a transparent colloidal solution [J]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2003,42(27):3179-3182.
- [15] DANG C,LEE J,BREEN C,*et al.*. Red,green and blue lasing enabled by single-exciton gain in colloidal quantum dot films [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2012,7(5):335-339.
- [16] SIVAKUMAR S,VAN VEGGEL F C J M,RAUDSEPP M. Bright white light through up-conversion of a single NIR source from sol-gel derived thin film made with Ln³⁺-doped LaF₃ nanoparticles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005,127(36):12464-12465.
- [17] WANG J W,TANNER P A. Upconversion for white light generation by a single compound [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010,132(3):947-949.
- [18] 张玉红,何蕊羽,刘航,等. KLa(MoO₄)₂:Yb³⁺,Ho³⁺,Tm³⁺ 白光荧光粉的制备及性能研究 [J]. 发光学报, 2017,38(11):1469-1474.
ZHANG Y H,HE H Y,LIU H,*et al.*. Preparation and properties of KLa(MoO₄)₂:Yb³⁺,Ho³⁺,Tm³⁺ white phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2017,38(11):1469-1474. (in Chinese)
- [19] 庞涛,王玉,谢建平. KY₃F₁₀:Yb³⁺,Tm³⁺,Ho³⁺ 纳米晶在单一 980 nm 辐射下的色稳定上转换白光 [J]. 发光学报, 2018,39(9):1233-1238.
PANG T,WANG Y,XIE J P. Color stable Upconversion white emission of KY₃F₁₀:Yb³⁺,Tm³⁺,Ho³⁺ nanocrystals under single 980 nm excitation [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018,39(9):1233-1238. (in Chinese)
- [20] DOWNING E,HESELINK L,RALSTON J,*et al.*. A three-color, solid-state, three-dimensional display [J]. *Science*, 1996,273(5279):1185-1189.
- [21] LI Y Y,GUO J J,LIU X H,*et al.*. White upconversion luminescence in CaF₂:Yb³⁺/Eu³⁺ powders *via* the incorporation of Y³⁺ ions [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016,18(24):16094-16097.
- [22] QIN W P,SIN C,LIU Z Y,*et al.*. Theory on cooperative quantum transitions of three identical lanthanide ions [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2015,32(2):303-308.
- [23] KUSHIDA T. Energy transfer and cooperative optical transitions in rare-earth doped inorganic materials. I. Transition probability calculation [J]. *J. Phys. Soc. Japan*, 1973,34(5):1318-1326.
- [24] KAZANSKII S A,RYSKIN A I,NIKIFOROV A E,*et al.*. EPR spectra and crystal field of hexamer rare-earth clusters in fluorites [J]. *Phys. Rev. B*, 2005,72(1):014127.
- [25] CHERNYSHEV V A,NIKIFOROV A E,NAZEMNIKH A D. Hexamer clusters in MeF₂:Yb³⁺ (Me = Ca,Sr,Ba) [J]. *J. Phys. Conf. Ser.*, 2011,324(1):012025-1-9.

- [26] SUN L X, GONG H, CHEN B J, *et al.*. Multicolor upconversion and color tunability in $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped opaque aluminum tellurite ceramics [J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, 105(10):106-109.
- [27] YERSIN H. *Transition Metal and Rare Earth Compounds* [M]. Berlin:Springer, 2001:1-56.



李洋洋(1988-),男,黑龙江哈尔滨人,博士,讲师,2017年于吉林大学获得博士学位,主要从事稀土发光材料与器件方面的研究。

E-mail: lyy279283069@163.com