

文章编号: 1000-7032(2022)09-1436-10

# 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

梁延杰<sup>1\*</sup>, 刘景伟<sup>1</sup>, 闫 劭<sup>1</sup>, 陈东讯<sup>1</sup>, 王笑军<sup>2\*</sup>

(1. 山东大学 材料液固演变与加工教育部重点实验室, 山东 济南 250061;

2. Department of Physics, Georgia Southern University, Statesboro, GA 30460, USA)

**摘要:** 光发射波长小于 320 nm 的深紫外发光材料具有光子能量高和不受室内环境光干扰等特性, 在光化学与光医学领域具有重要应用前景, 近年来受到国内外学者的广泛关注。本文利用固相合成法制备了 Pr<sup>3+</sup> 单掺和 Pr<sup>3+</sup>-Gd<sup>3+</sup> 共掺的 LiYSiO<sub>4</sub>:Pr<sup>3+</sup> 和 Li(Y, Gd)SiO<sub>4</sub>:Pr<sup>3+</sup> 深紫外上转换发光材料。在 450 nm 蓝光(激光或 LED)激发下分别实现了 C 区紫外和窄带 B 区紫外上转换发光, 发光峰值分别位于 280 nm 和 313 nm。系统研究了蓝光激发功率对深紫外上转换发光性能的影响规律, 证实了蓝光激发下的双光子上转换发光物理机制。探索利用 LiYSiO<sub>4</sub>:Pr<sup>3+</sup> 作为光转换层, 以蓝光 LED 作为激发源, 设计构筑了新型荧光转换型 UVC 光源, 并展示了该光源在室外光学定位与追踪领域的应用。

**关键词:** 紫外上转换发光; 紫外光源; Pr<sup>3+</sup>; Pr<sup>3+</sup>-Gd<sup>3+</sup>; 光学定位与追踪

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220177

## Blue LED-excitable Deep Ultraviolet Upconversion Phosphor for Optical Locating and Tracking Application

LIANG Yan-jie<sup>1\*</sup>, LIU Jing-wei<sup>1</sup>, YAN Shao<sup>1</sup>, CHEN Dong-xun<sup>1</sup>, WANG Xiao-Jun<sup>2\*</sup>

(1. Key Laboratory for Liquid-Solid Structure Evolution and Processing of Materials, Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250061, China;

2. Department of Physics, Georgia Southern University, Statesboro, GA 30460, USA)

\* Corresponding Authors, E-mail: yanjie.liang@sdu.edu.cn; xwang@georgiasouthern.edu

**Abstract:** Deep ultraviolet (UV) luminescent materials with emission wavelength shorter than 320 nm have great potential for photochemistry and photomedicine because of the unique spectral features of UV light including high-energy photon and interference-free by indoor ambient light, which have aroused significant attention in the past few years. In this paper, we have synthesized deep UV emissive LiYSiO<sub>4</sub>:Pr<sup>3+</sup> and Li(Y, Gd)SiO<sub>4</sub>:Pr<sup>3+</sup> phosphors by doping Pr<sup>3+</sup> and Pr<sup>3+</sup>-Gd<sup>3+</sup> ion pairs into LiYSiO<sub>4</sub> host. Upon 450 nm blue light (laser or LED) excitation, these phosphors can emit light in the ultraviolet C and narrowband ultraviolet B through photon upconversion. The deep UV upconversion luminescence properties were investigated in detail by varying the excitation power of 450 nm blue laser, indicating that two-photon upconversion luminescence process is responsible for the deep UV emission. Deep UV light source has been successfully created through a combination of LiYSiO<sub>4</sub>:Pr<sup>3+</sup> phosphor as luminescence converter and 450 nm LED as excitation source, which shows promising

收稿日期: 2022-05-04; 修订日期: 2022-05-23

基金项目: 国家自然科学基金(51902184); 山东省重点研发计划(重大科技创新工程)(2021CXGC011101); 山东省自然科学基金博士基金(ZR2019BEM028)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(51902184); Key Research and Development Program of Shandong Province (Major Scientific and Technological Innovation Project)(2021CXGC011101); Natural Science Foundation of Shandong Province(ZR2019BEM028)

application in the optical locating and tracking field.

**Key words:** ultraviolet upconversion luminescence; ultraviolet light source;  $\text{Pr}^{3+}$ ;  $\text{Pr}^{3+}\text{-Gd}^{3+}$ ; optical locating and tracking

## 1 引言

紫外线是地球表面太阳光的重要组成部分,与地球上人类和动植物的生命活动息息相关。虽然紫外光不能被人类的眼睛所感知,但在杀菌消毒、水与空气净化、皮肤病光疗、癌症光动力治疗、保密通讯以及光学定位与追踪等领域展现出重要的应用前景<sup>[1-8]</sup>。目前在紫外光技术应用领域常见的人工光源是气体放电类型灯具,但这类光源具有外形体积大、使用寿命短以及使用过程中灯泡温度高等缺点<sup>[9]</sup>。近年来出现的紫外LED在某些方面改进了气体放电类型紫外光源的不足,展现出很好的应用前景<sup>[10]</sup>。但是,考虑到目前紫外LED芯片复杂的制备工艺、高生产成本以及低外量子效率,开发新型紫外光源将非常有助于紫外光技术的进一步发展和应用。

紫外上转换发光材料是一类能够将长波长近红外光或可见光转换为短波长紫外光的物质,其低能光子吸收高能光子发射的特性在固态激光器、杀菌消毒和光医学等诸多领域实现了实际应用<sup>[11]</sup>。紫外上转换发光材料的典型组成是掺杂稀土离子的无机盐类化合物,主要包括掺杂  $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  等激活剂离子的固态晶体材料和纳米粒子<sup>[12]</sup>。在过去几年,紫外上转换发光材料的开发和研究主要集中在通过高能量密度近红外激光激发实现紫外上转换光发射。例如,吉林大学秦伟平教授课题组在近红外光激发下高阶多光子上转换过程及其强紫外上转换发光这一领域做出了重要贡献,提出了稀土离子团簇合作敏化上转换物理机制。通过多光子过程,合作敏化可以间接激发多种稀土离子( $\text{Gd}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ ),进而将近红外光转化为不同波长的高能紫外光<sup>[13-18]</sup>。中国香港城市大学王锋教授课题组报道了系列稀土离子激活的核壳结构紫外上转换发光纳米粒子,通过稀土离子之间的能量传递和能量迁移过程,在近红外激光(1 532 nm、980 nm 或 808 nm)激发下,分别实现了对应  $\text{Er}^{3+}$  的  ${}^4\text{G}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  能级跃迁(382 nm)、 $\text{Tm}^{3+}$  的  ${}^1\text{I}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  (290 nm) 和  ${}^1\text{I}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  能级跃迁(350 nm)、 $\text{Gd}^{3+}$  的  ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$  能级跃迁(311

nm)以及  $\text{Ce}^{3+}$  的  $4\text{f}5\text{d} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ ,  ${}^2\text{F}_{5/2}$  能级跃迁的紫外上转换发光<sup>[19-22]</sup>。中国香港理工大学 Siu Fung Yu 教授课题组基于  $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$  离子对的多光子上转换过程,利用 980 nm 近红外光激发实现了紫外激光发射<sup>[23-24]</sup>。

然而,近红外光激发紫外上转换发光过程是通过连续吸收三个或三个以上的近红外光子来实现的。在多光子紫外上转换发光过程中,稀土离子中间能级会发生辐射跃迁或非辐射能量损失,从而导致材料的上转换发光效率非常低<sup>[11]</sup>。而可见光激发的双光子紫外上转换发光过程通常仅涉及一个中间能级,可以有效提高上转换发光效率。目前在  $\text{Ho}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  掺杂发光材料中,通过激发态吸收和能量传递过程实现可见光激发下的紫外上转换光发射已有相关报道<sup>[25-26]</sup>。除了利用  $\text{Ho}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  的  $4\text{f} \rightarrow 4\text{f}$  能级跃迁产生紫外光发射, $\text{Pr}^{3+}$  也可以通过  $4\text{f}5\text{d}$  激发态能级产生高效宽带深紫外发光且  $4\text{f} \rightarrow 4\text{f}5\text{d}$  跃迁由于宇称允许而表现出更强的可见光吸收特性<sup>[27]</sup>。例如, Sun 等在 2006 年就报道了 488 nm 蓝光激光激发下  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$  单晶中的 C 区紫外(UVC, 200~280 nm)发光现象<sup>[28]</sup>。近年来,国内外学者利用  $\text{Pr}^{3+}$  的  ${}^3\text{P}_j$  ( $J=0, 1, 2$ ) 激发态能级作为中间能级,成功地在一系列氧化物和氟氧化物基质中实现了源自  $\text{Pr}^{3+}$   $4\text{f}5\text{d}$  高能激发态的深紫外光发射<sup>[29-35]</sup>。而且,通过  $\text{Pr}^{3+}$  与  $\text{Gd}^{3+}$  之间的高效能量传递还可以在蓝光激发下实现  $\text{Gd}^{3+}$  在 313 nm 左右的窄带 B 区紫外(UVB, 280~320 nm)光发射,在皮肤病光疗等领域具有重要应用价值<sup>[36-38]</sup>。例如,东北师范大学刘峰课题组基于  $\text{Lu}_2\text{Pr}_{0.01}\text{Gd}_{0.99}\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  上转换荧光粉作为光转换材料,提出了荧光粉转换紫外光源设计<sup>[9]</sup>。该紫外光源在 450 nm 激光辐照下产生峰值位于 313 nm 的窄带 UVB 光发射,可用于室内明亮环境下的示踪和指示。然而,高能量密度蓝光激光作为激发源通常是  $\text{Pr}^{3+}$  掺杂材料能够产生深紫外上转换发光的前提。如何使用低成本、容易获得的蓝光 LED 直接激发实现  $\text{Pr}^{3+}$  深紫外上转换发光并进行荧光转换型紫外光源的设计,仍然值得期待。

本文提出利用  $\text{LiYSiO}_4$  作为基质材料,通过

$\text{Pr}^{3+}$ 单掺和  $\text{Pr}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ 共掺杂,分别实现了蓝光激发下的UVC和窄带UVB波段上转换发光,并且通过蓝光LED与 $\text{LiYSiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 深紫外上转换发光材料组合设计了荧光转换型UVC光源,展示了该深紫外光源在室外光学定位与追踪领域的应用前景。

## 2 实 验

### 2.1 材料合成

一定化学计量比的 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 和 $\text{SiO}_2$ 粉末在玛瑙研钵中研磨使其充分混合,混合好的粉末样品在马弗炉中 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧5 h。预烧后的粉末经过重新研磨后,在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结8 h得到 $\text{LiYSiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 和 $\text{Li}(\text{Y},\text{Gd})\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 深紫外上转换荧光粉。同时,利用粉末压片机将一定量预烧后的样品压成直径约为11 mm、厚度约为1 mm的圆片。然后,将压制成型后的圆片在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结8 h得到 $\text{LiYSiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 和 $\text{Li}(\text{Y},\text{Gd})\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 深紫外上转换发光陶瓷。

### 2.2 材料表征

本研究使用日本理学公司DMAX-2500PC粉末X射线衍射仪对制备样品的物相组成和晶体结构进行分析。使用英国爱丁堡仪器公司FLS1000荧光光谱仪进行上转换发射光谱测试,以450 nm半导体激光器(MDL-III-450-500 mW,长春新产业光电技术有限公司)作为激发光源,并且不使用聚焦透镜进行聚焦。450 nm激光器距离样品2 m时,激发光斑大小约为 $0.4\text{ cm}^2$ ;距离为5 m时,激发光斑大小约为 $0.8\text{ cm}^2$ 。使用具有日盲紫外和可见光双光谱通道的日盲紫外成像仪(WNZW-01,苏州微纳激光光子技术有限公司)来直观形象地探测室内和室外明亮环境条件下的UVC发光

信号。日盲紫外成像仪最后拍摄得到的图像是两个光谱通道的叠加像,其中的红色区域代表UVC发光信号,其面积越大,表示UVC发光越强,详细成像原理可参见参考文献[31,39]。使用具有UVB光和可见光双光谱通道的室内型紫外相机(DayCor®Scalar,以色列OFIL公司)探测室内明亮环境条件下的窄带UVB发光信号。最后得到的图像是两个光谱通道成像信号的叠加,其中紫色区域代表UVB发光信号,其面积越大,表示UVB发光越强。

### 2.3 荧光转换型UVC光源的构筑

将 $\text{LiYSiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉均匀分散在聚二甲基硅氧烷(PDMS)中,制备了半透明的光转换薄膜,其中荧光粉与PDMS的质量比约为1:1。将光转换薄膜与450 nm蓝光LED芯片(LEDGUHON, 10 W, 445~450 nm)组合构筑便携式荧光转换型UVC光源。

## 3 结果与讨论

### 3.1 物相组成与结构

图1(a)为 $\text{LiYSiO}_4$ 的晶体结构示意图。从图中可以看出, $\text{LiYSiO}_4$ 晶体具有橄榄石结构,空间群为 $Pnma^{[40]}$ 。 $\text{Li}^+$ 和 $\text{Y}^{3+}$ 分别与6个 $\text{O}^{2-}$ 配位形成 $[\text{LiO}_6]$ 和 $[\text{YO}_6]$ 八面体, $\text{Si}$ 原子与4个 $\text{O}$ 原子配位形成 $[\text{SiO}_4]$ 四面体。考虑到 $\text{Y}^{3+}(r=0.09\text{ nm},\text{CN}=6)$ 和 $\text{Pr}^{3+}(r=0.099\text{ nm},\text{CN}=6)$ 的离子半径相近且化合价相同, $\text{Pr}^{3+}$ 离子倾向于占据基质晶格中 $\text{Y}^{3+}$ 离子的格位。图1(b)为 $\text{LiYSiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 的X射线衍射谱。由于 $\text{LiTmSiO}_4$ 和 $\text{LiYSiO}_4$ 的晶格参数差异较小,选用 $\text{LiTmSiO}_4$ 的标准卡片作为参考。从图中可以看出,不同 $\text{Pr}^{3+}$ 掺杂浓度样品的衍射峰均与标准卡

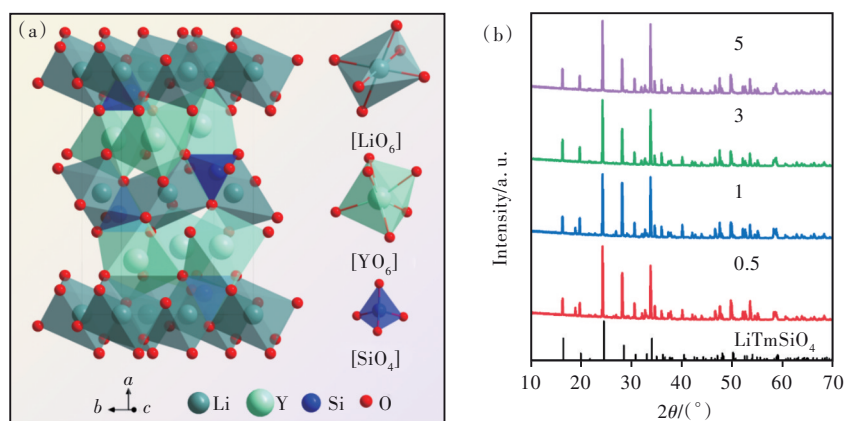


图1 (a) $\text{LiYSiO}_4$ 的晶体结构图;(b) $\text{LiYSiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ ( $x = 0.5, 1, 3, 5$ )的X射线衍射谱。

Fig. 1 (a)Crystal structure of  $\text{LiYSiO}_4$  crystal. (b)XRD patterns of  $\text{LiYSiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ ( $x = 0.5, 1, 3, 5$ )phosphors.

片相一致,表明所制备的LiYSiO<sub>4</sub>:Pr<sup>3+</sup>材料为纯相且不同浓度的Pr<sup>3+</sup>离子掺杂并未对其晶体结构产生明显的影响。

### 3.2 深紫外上转换发光性能分析

图2(a)是LiYSiO<sub>4</sub>:1%Pr<sup>3+</sup>样品在不同功率450 nm蓝光激发下的上转换发射光谱。随着450 nm蓝光激发功率( $P$ )的增加,样品的UVC上转换发光强度( $I$ )增强,而样品的发射光谱谱形和发射峰基本保持不变。其中,UVC区的宽带发射(峰值位于280 nm)源自Pr<sup>3+</sup>的4f5d→<sup>3</sup>H<sub>*J*</sub>( $J=4,5,6$ )能级跃迁,而280~370 nm范围内的紫外光发射

(峰值位于313 nm)主要来自于Pr<sup>3+</sup>的4f5d→<sup>3</sup>F<sub>*J*</sub>( $J=2,3,4$ )能级跃迁<sup>[41-42]</sup>。在双对数坐标下(图2(b)),通过线性拟合可以得到一条斜率为1.91的直线。拟合结果表明,在450 nm蓝光激发下,Pr<sup>3+</sup>的上转换发光为双光子过程,即处于基态<sup>3</sup>H<sub>4</sub>能级的Pr<sup>3+</sup>吸收一个450 nm蓝光光子的能量跃迁到<sup>3</sup>P<sub>*J*</sub>亚稳态能级,然后通过激发态吸收或能量传递过程再吸收一个450 nm蓝光光子,最终被激发到4f5d高能激发态。处于激发态的Pr<sup>3+</sup>经过无辐射跃迁弛豫到最低的4f5d发射态,然后跃迁回基态,并发射一个高能量的UVC光子。

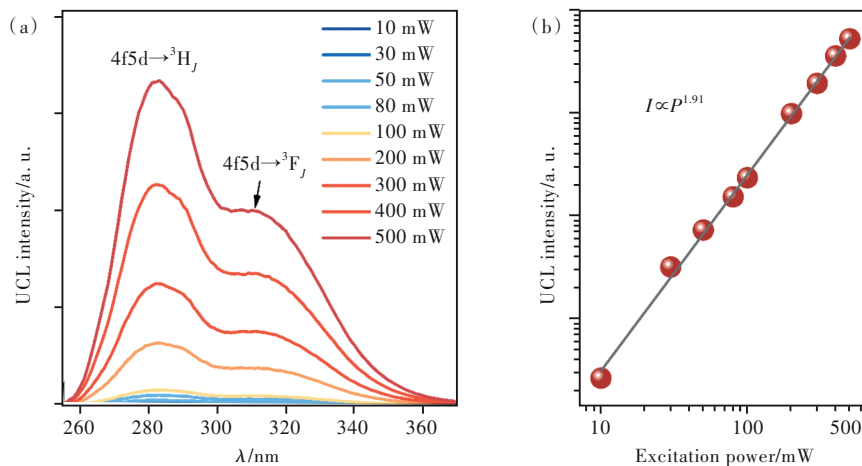


图2 (a) LiYSiO<sub>4</sub>:1%Pr<sup>3+</sup>在不同功率450 nm蓝光激光激发下的上转换发射光谱;(b)在双对数坐标下,LiYSiO<sub>4</sub>:1%Pr<sup>3+</sup>的UVC上转换发光强度随450 nm激光激发功率的变化曲线。

Fig. 2 (a) Power dependence of upconversion luminescence spectra of LiYSiO<sub>4</sub>:1%Pr<sup>3+</sup> upon 450 nm laser excitation. (b) Double logarithmic plot of UVC emission intensity at 280 nm ( $I$ ) versus the excitation power of 450 nm laser ( $P$ ).

图3(a)是不同Pr<sup>3+</sup>掺杂浓度样品的UVC上转换发照片。在500 mW 450 nm蓝光激光激发下,LiYSiO<sub>4</sub>: $x$ %Pr<sup>3+</sup>( $x=0.5,1,3,5$ )样品均展现出强烈的UVC上转换发光,其中Pr掺杂浓度为1%的样品具有最强的UVC发光信号。而当450 nm蓝光激光关闭后,则观察不到任何的UVC发光。图3(b)是LiYSiO<sub>4</sub>:1%Pr<sup>3+</sup>样品在不同蓝光激发功率下的UVC上转换发光图像。样品的UVC上转换发光强度随着蓝光激光激发功率的增加而增大,与图2(a)中的发射光谱结果一致。

在实现Pr<sup>3+</sup>的UVC上转换发光的基础上,我们还通过共掺杂Gd<sup>3+</sup>,利用Pr<sup>3+</sup>→Gd<sup>3+</sup>高效能量传递,在Li(Y,Gd)SiO<sub>4</sub>:Pr<sup>3+</sup>材料中实现了450 nm蓝光激发下的窄带UVB上转换发光,发光峰值位于313 nm处,源于Gd<sup>3+</sup>的<sup>6</sup>P<sub>7/2</sub>→<sup>8</sup>S<sub>7/2</sub>能级跃迁。图4(a)是LiY<sub>1-y</sub>Gd<sub>y</sub>SiO<sub>4</sub>:1%Pr<sup>3+</sup>( $y=0.02,0.05,0.1,0.2$ )样品在450 nm蓝光激光激发下的发射光谱。在

450 nm蓝光激发下,LiY<sub>1-y</sub>Gd<sub>y</sub>SiO<sub>4</sub>:1%Pr<sup>3+</sup>样品的发射光谱都呈现出峰值位于313 nm处的锐线发射,并且其发光强度与Gd<sup>3+</sup>掺杂浓度具有直接关系。随着Gd<sup>3+</sup>掺杂浓度的增加,窄带UVB上转换发光强度先增加后减小,在Gd<sup>3+</sup>掺杂浓度为0.05时达到最强,此时Pr<sup>3+</sup>→Gd<sup>3+</sup>的能量传递效率最高,如图4(a)中插图所示。图4(b)是在双对数坐标下绘制的窄带UVB上转换发光强度与450 nm蓝光激光激发功率的关系。从图中可以看到,拟合曲线完美符合线性关系并得到拟合函数 $I \propto P^{1.84}$ ,说明Gd<sup>3+</sup>的窄带UVB上转换发光符合双光子激发过程。图4(c)是LiY<sub>1-y</sub>Gd<sub>y</sub>SiO<sub>4</sub>:1%Pr<sup>3+</sup>样品的双光子上转换激发过程和Pr<sup>3+</sup>→Gd<sup>3+</sup>能量传递过程示意图。在450 nm蓝光激光辐照下,首先使位于<sup>3</sup>H<sub>4</sub>基态的电子跃迁到<sup>3</sup>P<sub>*J*</sub>中间能级,处于<sup>3</sup>P<sub>*J*</sub>激发态能级的电子会再吸收一个450 nm蓝光光子的能量跃迁至Pr<sup>3+</sup>的4f5d能级,由于4f5d高能

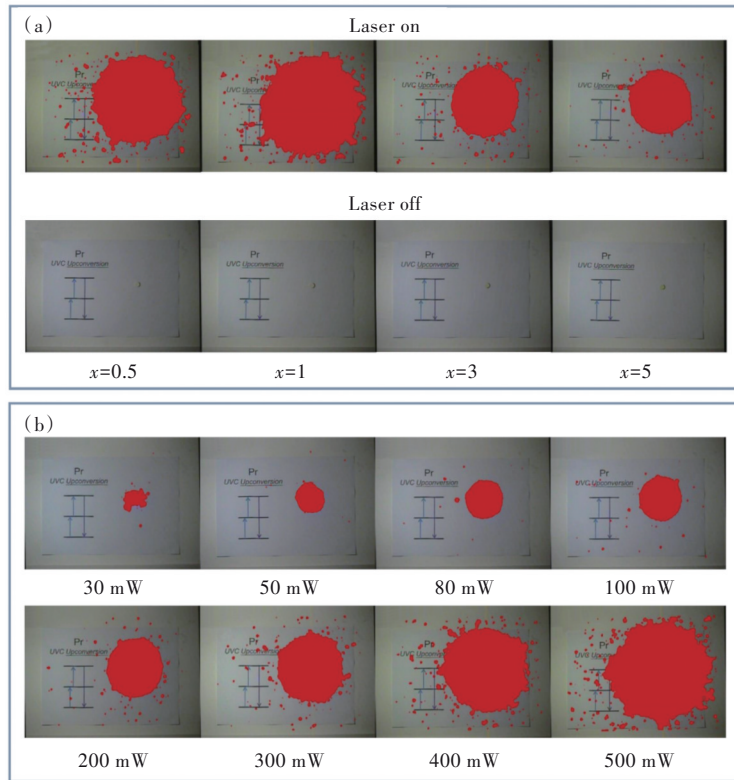


图 3 (a)450 nm 蓝光(500 mW)激发下,使用日盲紫外成像仪拍摄得到的  $\text{LiYSiO}_4:x\%\text{Pr}(x=0.5, 1, 3, 5)$  的 UVC 上转换发光图像;(b) $\text{LiYSiO}_4:1\%\text{Pr}^{3+}$  在不同功率(30~500 mW)蓝光激光激发下的 UVC 上转换发光图像。  
 Fig. 3 (a)UVC upconversion luminescence images of  $\text{LiYSiO}_4:x\%\text{Pr}^{3+}(x=0.5, 1, 3, 5)$  phosphors. (b)UVC upconversion luminescence images of  $\text{LiYSiO}_4:1\%\text{Pr}^{3+}$  phosphor under different excitation powers.

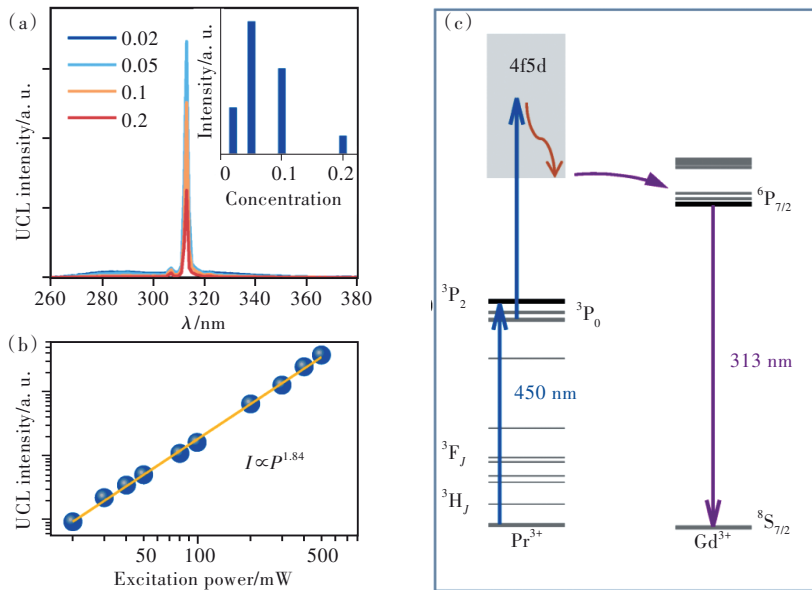


图 4 (a) $\text{LiY}_{1-y}\text{Gd}_y\text{SiO}_4:1\%\text{Pr}^{3+}(y=0.02, 0.05, 0.1, 0.2)$  的窄带 UVB 上转换发射光谱,插图是不同  $\text{Gd}^{3+}$  掺杂浓度下,样品的窄带 UVB 上转换发光强度;(b)在双对数坐标下, $\text{LiY}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{SiO}_4:1\%\text{Pr}^{3+}$  的窄带 UVB 上转换发光强度随 450 nm 激光激发功率的变化曲线;(c) $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$  能量传递过程示意图。  
 Fig. 4 (a)Narrowband UVB upconversion luminescence spectra of  $\text{LiY}_{1-y}\text{Gd}_y\text{SiO}_4:1\%\text{Pr}^{3+}$  phosphors ( $y=0.02, 0.05, 0.1, 0.2$ ) under the excitation of 450 nm blue laser. (b)Double logarithmic diagram of narrowband UVB upconversion luminescence intensity versus excitation power of 450 nm laser. (c)Schematic illustration of  $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$  energy transfer process.

态与  $Gd^{3+}$  的  ${}^6P_7/2$  能级之间具有很好的能量匹配,处于  $Pr^{3+}$  离子  $4f5d$  能级的激发态电子可以高效地传递给  $Gd^{3+}$  并产生  ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$  特征跃迁发射。

### 3.3 光学定位与追踪应用

由于地球臭氧层对太阳辐射出紫外线的强吸收作用,UVC 频带的紫外光被臭氧层完全吸收而不会到达地表位置。同时,到达地球表面的紫外线中 UVB 光只占不到 2%,剩余的主要是波长范围在 320~400 nm 之间的 UVA 光。此外,UVB 光由于建筑物墙壁和窗玻璃的阻挡,在室内正常环境中也不存在。借助于室内正常环境光线条件下

无 UVB 光信号干扰的特点,具有 UVB 发光性能的材料可以在室内被紫外相机特异性识别且不受室内环境光的影响,从而在室内光学定位与追踪领域具有巨大的应用潜力<sup>[8]</sup>。图 5 展示了使用室内型紫外相机拍摄的  $LiY_{0.95}Gd_{0.05}SiO_4:1\%Pr^{3+}$  样品在不同室内场景下的窄带 UVB 上转换发光图像。在 450 nm 蓝光激光照射下,样品都可以产生很强的窄带 UVB 上转换发光并可以被室内型紫外相机清晰、准确地捕捉,从而进行室内关键目标的监测与定位。同时,利用蓝光激光光源的高度准直光束可以保证远距离定位的稳定性和可行性。

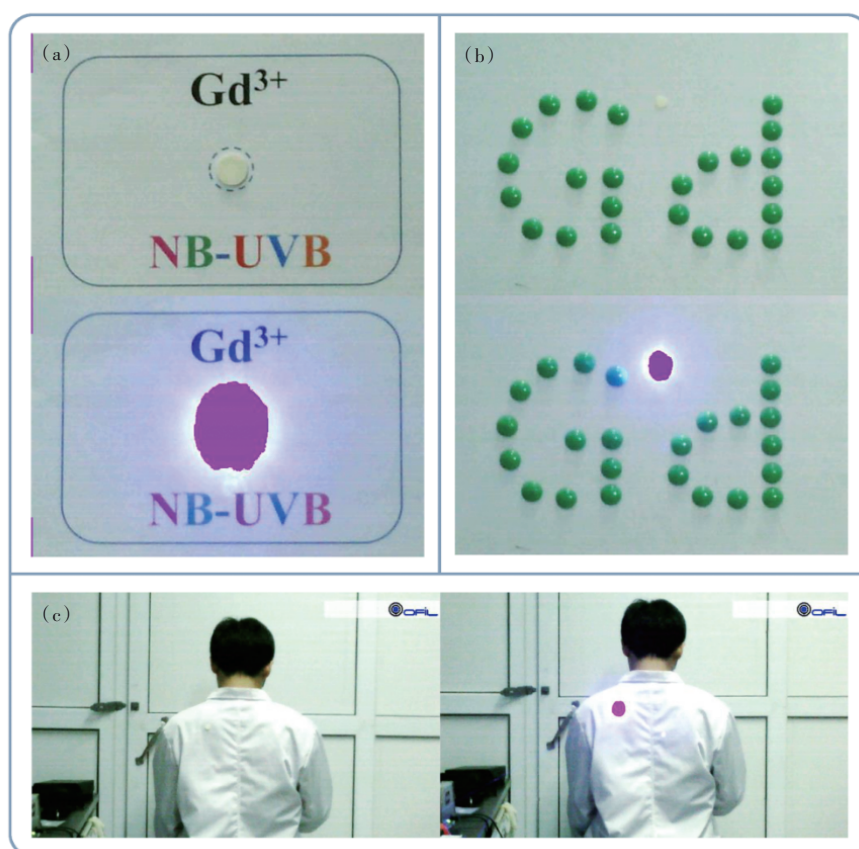


图 5  $LiY_{0.95}Gd_{0.05}SiO_4:1\%Pr^{3+}$  样品的室内光学定位与追踪应用。使用具有 UVB 光和可见光双光谱通道的室内型紫外相机拍摄粘贴在不同目标物上的  $LiY_{0.95}Gd_{0.05}SiO_4:1\%Pr^{3+}$  陶瓷片的窄带 UVB 上转换发光,激发光源为 450 nm 蓝光激光。(a)拍摄距离约为 2 m;(b)拍摄距离约为 5 m;(c)拍摄距离约为 5 m。材料的窄带 UVB 上转换发光信号用紫色区域表示。

Fig. 5 Indoor optical locating and tracking application of  $LiY_{0.95}Gd_{0.05}SiO_4:1\%Pr^{3+}$  phosphor. The narrowband UVB upconversion luminescence from the phosphor discs adhered on different target objects were taken by an Ofli DayCor® Scalar camera, which can take bi-spectral UVB (for 308–321 nm)-visible images. The excitation source is 450 nm blue laser. The imaging distance is about 2 m (a), 5 m ((b)-(c)), respectively. The narrowband UVB upconversion luminescence signal is demonstrated as purple patterns.

结合  $LiYSiO_4:Pr^{3+}$  在 450 nm 蓝光激发下的 UVC 上转换发光特性和地球表面无 UVC 光信号干扰的特点,可以利用  $LiYSiO_4:Pr^{3+}$  上转换发

光材料与蓝光 LED 芯片组合构筑荧光转换型 UVC 光源,在室外环境下进行目标的跟踪和识别应用。为了证明我们所构筑的便携式 UVC

光源的光学定位与追踪能力,利用日盲紫外成像仪在室外不同场景下进行了UVC成像实验,如图6所示。图6(a)展示了我们所构筑的便携式荧光转换型UVC光源( $a_1$ )以及在接通电源后使用可见光通道和双光谱通道(可见光通道和UVC通道)拍摄得到的发光图像( $a_2$ 和 $a_3$ )。该UVC光源是使用450 nm蓝光芯片(10 W)与含有 $\text{LiYSiO}_4:1\%\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉的PDMS发光薄膜组合而成,整套装置可以利用小型移动电源进行供电驱动。借助该新型便携式UVC光源以及地球表面无UVC光信号干扰的特点可以实现

室外远距离的高信噪比光学定位与追踪应用,如图6(b)、(c)所示。在50 m以上的远距离条件下,该UVC光源所产生的UVC光可以被日盲紫外成像仪准确地捕捉,且不会受到室外任何环境光线的影响。与之相比,通过正常数码相机或者人眼,由于距离太远而无法准确识别和追踪目标( $b_1$ 和 $c_1$ )。该便携式UVC上转换光源克服了传统紫外汞灯含有重金属元素和不易携带的缺点以及紫外LED芯片制造工艺复杂的不足,有望在室外光学定位与追踪以及杀菌消毒等领域有所应用。

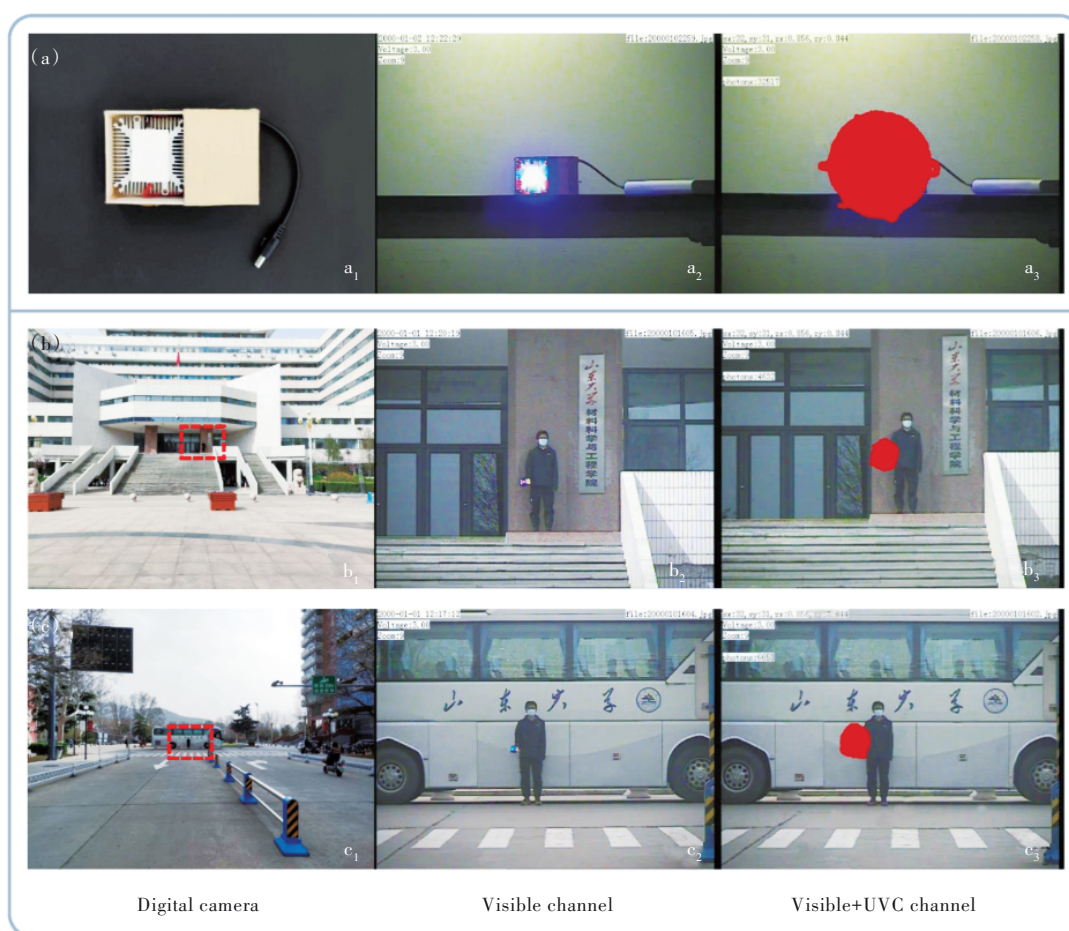


图6 便携式荧光转换型UVC光源的室外光学定位与追踪应用,材料的UVC上转换发光信号用红色区域表示。(a)使用普通数码相机拍摄的便携式荧光转换型UVC光源( $a_1$ ),使用日盲紫外成像仪拍摄的UVC光源在接通电源后的发光照片( $a_2$ 和 $a_3$ ),拍摄距离约为5 m;(b)~(c)使用普通数码相机和日盲紫外成像仪分别拍摄的荧光转换型UVC光源在室外不同场景下的发光照片,拍摄距离约为50 m。

Fig. 6 Solar-blind optical locating and tracking application of the fabricated phosphor-converted UVC light source. The UVC up-conversion luminescence signal is demonstrated as red patterns. (a) The fabricated phosphor-converted UVC light source taken by a digital camera( $a_1$ ). The luminescence images of the phosphor-converted UVC light source taken by the solar blind UV camera when the power is switched on( $a_2$  and  $a_3$ ). The imaging distance is about 5 m. (b)–(c)The luminescence images of the phosphor-converted UVC light source in different outdoor environments taken by digital camera and solar blind UV camera, respectively. The imaging distance is about 50 m.

## 4 结 论

本文采用高温固相反应法合成了 $\text{LiYSiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 和 $\text{Li}(\text{Y,Gd})\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 深紫外上转换发光材料。XRD结果表明稀土离子的掺杂不会改变样品的晶体结构和物相组成。在450 nm蓝光激光激发下, $\text{LiYSiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 可以产生很强的UVC上转换发光,发光峰值位于280 nm,源于 $\text{Pr}^{3+}$ 的 $4f5d \rightarrow {}^3\text{H}_4$ 能级跃迁。利用 $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$ 高效能量传递, $\text{Li}(\text{Y,Gd})\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 在450 nm蓝光激发下显示出窄带UVB上转换光发射,发射峰值位于313 nm,源于 $\text{Gd}^{3+}$ 的 ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ 特征能级跃迁。利用室内正常环境光线中无UVB光的特点,使用450 nm蓝光激光作为激发源,展示了 $\text{Li}(\text{Y,Gd})\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 在室

内明亮环境下的光学标记应用。同时,分别使用 $\text{LiYSiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 作为光频转换层和商用蓝光LED作为激发源,构筑了荧光转换型UVC光源,并借助地球表面无任何UVC光信号干扰的特点,展示了该便携式荧光转换型UVC光源在室外光学定位与追踪领域的应用。本文研究成果可为高性能深紫外上转换发光材料的设计制备提供理论依据,对荧光转换型深紫外光源的发展及其在光学定位与追踪和皮肤病光疗等领域的应用也具有重要价值。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:  
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220177>.

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] SONG K, MOHSENI M, TAGHIPOUR F. Application of ultraviolet light-emitting diodes(UV-LEDs) for water disinfection: a review [J]. *Water Res.*, 2016, 94: 341-349.
- [ 2 ] BUONANNO M, WELCH D, SHURYAK I, *et al.* Far-UVC light(222 nm) efficiently and safely inactivates airborne human coronaviruses [J]. *Sci. Rep.*, 2020, 10(1): 10285-1-8.
- [ 3 ] JARRETT P, SCRAGG R. A short history of phototherapy, vitamin D and skin disease [J]. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2017, 16(3): 283-290.
- [ 4 ] HOU Z Y, ZHANG Y X, DENG K R, *et al.* UV-emitting upconversion-based  $\text{TiO}_2$  photosensitizing nanoplatfrom: near-infrared light mediated *in vivo* photodynamic therapy *via* mitochondria-involved apoptosis pathway [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(3): 2584-2599.
- [ 5 ] WEISMAN M J, DAGEFU F T, MOORE T J, *et al.* Analysis of the low-probability-of-detection characteristics of ultraviolet communications [J]. *Opt. Express*, 2020, 28(16): 23640-23651.
- [ 6 ] CHEN L, LIN L, TIAN M M, *et al.* The ultraviolet detection of corona discharge in power transmission lines [J]. *Energy Power Eng.*, 2013, 5(4B): 1298-1302.
- [ 7 ] WANG X L, CHEN Y F, LIU F, *et al.* Solar-blind ultraviolet-C persistent luminescence phosphors [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 2040-1-8.
- [ 8 ] WANG A Y, LIU Y C, WANG X J, *et al.* White-light flashlight activated up-conversion luminescence for ultraviolet-B tagging [J]. *Opt. Lett.*, 2020, 45(10): 2720-2723.
- [ 9 ] 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)
- [ 10 ] 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.
- [ 11 ] DU Y Y, AI X Z, LI Z Y, *et al.* Visible-to-ultraviolet light conversion: materials and applications [J]. *Adv. Photonics Res.*, 2021, 2(6): 2000213-1-20.
- [ 12 ] WANG F, LIU X G. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38(4): 976-989.
- [ 13 ] CAO C Y, QIN W P, ZHANG J S, *et al.* Ultraviolet upconversion emissions of  $\text{Gd}^{3+}$  [J]. *Opt. Lett.*, 2008, 33(8): 857-859.
- [ 14 ] QIN W P, CAO C Y, WANG L L, *et al.* Ultraviolet upconversion fluorescence from  ${}^6\text{D}_j$  of  $\text{Gd}^{3+}$  induced by 980 nm excitation



- [J]. *Opt. Lett.*, 2008, 33(19): 2167-2169.
- [15] ZHENG K Z, ZHAO D, ZHANG D S, *et al.* Ultraviolet upconversion fluorescence of  $\text{Er}^{3+}$  induced by 1 560 nm laser excitation [J]. *Opt. Lett.*, 2010, 35(14): 2442-2444.
- [16] SHI F, WANG J S, ZHAI X S, *et al.* Facile synthesis of  $\beta\text{-NaLuF}_4\text{:Yb/Tm}$  hexagonal nanoplates with intense ultraviolet upconversion luminescence [J]. *CrystEngComm*, 2011, 13(11): 3782-3787.
- [17] 宋维业, 石峰, 赵丹, 等. 具有强紫外上转换发射特性的小尺寸、水溶性  $\text{NaYF}_4\text{:Yb, Tm}$  纳米晶的合成与表征 [J]. *发光学报*, 2012, 33(7): 688-692.
- SONG W Y, SHI F, ZHAO D, *et al.* Synthesis and characterization of small size, water soluble, and intense ultraviolet upconversion emission of  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb, Tm}$  nanocrystals [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2012, 33(7): 688-692. (in Chinese)
- [18] QIN W P, LIU Z Y, SIN C N, *et al.* Multi-ion cooperative processes in  $\text{Yb}^{3+}$  clusters [J]. *Light Sci. Appl.*, 2014, 3(8): e193-1-6.
- [19] WEN H L, ZHU H, CHEN X, *et al.* Upconverting near-infrared light through energy management in core-shell-shell nanoparticles [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52(50): 13419-13423.
- [20] CHEN X, JIN L M, KONG W, *et al.* Confining energy migration in upconversion nanoparticles towards deep ultraviolet lasing [J]. *Nat. Commun.*, 2016, 7(1): 10304-1-6.
- [21] CHEN X, JIN L M, SUN T Y, *et al.* Energy migration upconversion in  $\text{Ce}(\text{III})$ -doped heterogeneous core-shell-shell nanoparticles [J]. *Small*, 2017, 13(43): 1701479.
- [22] SUN T Y, LI Y H, HO W L, *et al.* Integrating temporal and spatial control of electronic transitions for bright multiphoton upconversion [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 1811-1-7.
- [23] 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.
- [24] XU X H, LU W, WANG T, *et al.* Deep UV random lasing from  $\text{NaGdF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  upconversion nanocrystals in amorphous borosilicate glass [J]. *Opt. Lett.*, 2020, 45(11): 3095-3098.
- [25] QIN F, ZHENG Y D, YU Y, *et al.* Ultraviolet upconversion luminescence of  $\text{Gd}^{3+}$  from  $\text{Ho}^{3+}$  and  $\text{Gd}^{3+}$  codoped oxide ceramic induced by 532-nm CW laser excitation [J]. *Opt. Commun.*, 2011, 284(12): 3114-3117.
- [26] YANG Y M, MI C, SU X Y, *et al.* Ultraviolet C upconversion fluorescence of trivalent erbium in  $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$  phosphor excited by a visible commercial light-emitting diode [J]. *Opt. Lett.*, 2014, 39(7): 2000-2003.
- [27] 刘峰, 王笑军. 基质中非 4f 组态的电子态对  $\text{Pr}^{3+}$  离子发光的影响 [J]. *发光学报*, 2017, 38(1): 1-6.
- LIU F, WANG X J. Effects of non-4f states on  $\text{Pr}^{3+}$  luminescence in phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2017, 38(1): 1-6. (in Chinese)
- [28] SUN C L, LI J F, HU C H, *et al.* Ultraviolet upconversion in  $\text{Pr}^{3+}\text{:Y}_2\text{SiO}_5$  crystal by  $\text{Ar}^+$  laser(488 nm) excitation [J]. *Eur. Phys. J. D*, 2006, 39(2): 303-306.
- [29] CATES E L, CHO M, KIM J H. Converting visible light into UVC: microbial inactivation by  $\text{Pr}^{3+}$ -activated upconversion materials [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2011, 45(8): 3680-3686.
- [30] CATES E L, WILKINSON A P, KIM J H. Visible-to-UVC upconversion efficiency and mechanisms of  $\text{Lu}_7\text{O}_6\text{F}_9\text{:Pr}^{3+}$  and  $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Pr}^{3+}$  ceramics [J]. *J. Lumin.*, 2015, 160: 202-209.
- [31] WU J H, ZHENG H L, LIU X H, *et al.* UVC upconversion material under sunlight excitation:  $\text{LiYF}_4\text{:Pr}^{3+}$  [J]. *Opt. Lett.*, 2016, 41(4): 792-795.
- [32] DU Y Y, WANG Y F, DENG Z Q, *et al.* Blue-pumped deep ultraviolet lasing from lanthanide-doped  $\text{Lu}_6\text{O}_5\text{F}_8$  upconversion nanocrystals [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(2): 1900968-1-6.
- [33] YIN Z Q, YUAN P, ZHU Z, *et al.*  $\text{Pr}^{3+}$  doped  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ : an efficient visible-ultraviolet C up-conversion phosphor [J]. *Ceram. Int.*, 2021, 47(4): 4858-4863.
- [34] ZHOU X Q, QIAO J W, ZHAO Y F, *et al.* Multi-responsive deep-ultraviolet emission in praseodymium-doped phosphors for microbial sterilization [J]. *Sci. China Mater.*, 2022, 65(4): 1103-1111.
- [35] ZHU Z, WANG Y, ZHANG W F, *et al.* Ultraviolet C random lasing at 230–280 nm from  $\text{Pr}^{3+}$  doped bulk crystal resonators by two-photon absorption [J]. *Opt. Lett.*, 2022, 47(7): 1879-1882.
- [36] YAN S Y, LIU F, ZHANG J H, *et al.* Persistent emission of narrowband ultraviolet-B light upon blue-light illumination [J]. *Phys. Rev. Appl.*, 2020, 13(4): 044051-1-8.

- [ 37 ] WANG X L, CHEN Y F, KNER P A, *et al.* Gd<sup>3+</sup>-activated narrowband ultraviolet-B persistent luminescence through persistent energy transfer [J]. *Dalton Trans.*, 2021, 50(10): 3499-3505.
- [ 38 ] YAN S, LIANG Y J, LIU J W, *et al.* Development of ultraviolet-B long-lived persistent phosphors in Pr<sup>3+</sup>-doped garnets [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(41): 14730-14739.
- [ 39 ] 刘东阳, 于增朝, 胡番, 等. 太阳光激发 UVC 紫外上转换发光材料 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: Pr<sup>3+</sup> 的灭菌效果研究 [J]. *发光学报*, 2017, 38(12): 1591-1596.  
LIU D Y, YU Z C, HU F, *et al.* Sterilizing effect of UVC with Pr<sup>3+</sup> doped Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> under the sunlight [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2017, 38(12): 1591-1596. (in Chinese)
- [ 40 ] SU C X, AO L Y, ZHANG Z W, *et al.* Crystal structure, Raman spectra and microwave dielectric properties of novel temperature-stable LiYbSiO<sub>4</sub> ceramics [J]. *Ceram. Int.*, 2020, 46(12): 19996-20003.
- [ 41 ] RODNYI P A, STRYGANYUK G B, VAN EIJK C W E, *et al.* Variation of 5d-level position and emission properties of BaF<sub>2</sub>:Pr crystals [J]. *Phys. Rev. B*, 2005, 72(19): 195112-1-6.
- [ 42 ] YOU F T, HUANG S H, MENG C X, *et al.* 4f5d configuration and photon cascade emission of Pr<sup>3+</sup> in solids [J]. *J. Lumin.*, 2007, 122-123: 58-61.



梁延杰(1986-),男,山东泰安人,博士,教授,2016年于山东大学获得博士学位,主要从事紫外和红外波段发光材料的研究。

E-mail: yanjie.liang@sdu.edu.cn



王笑军(1958-),男,吉林舒兰人,博士,教授,1992年于美国佐治亚大学获得博士学位,主要从事发光物理和发光材料的研究。

E-mail: xwang@georgiasouthern.edu