

$\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Li}^+$  荧光粉的制备及上转换发光性质研究

杨健芝 邱建备 杨正文 宋志国 杨勇 周大成

Preparation and upconversion luminescence properties of  $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Li}^+$  phosphors

Yang Jian-Zhi Qiu Jian-Bei Yang Zheng-Wen Song Zhi-Guo Yang Yong Zhou Da-Cheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 138101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.138101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.138101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I13>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

$\text{Nd}^{3+}$  掺杂  $\text{GdTaO}_4$  的吸收光谱分析和晶场计算

Absorption spectrum analysis and crystal-field calculation of  $\text{Nd}^{3+}$  doped in  $\text{GdTaO}_4$  crystal

物理学报.2015, 64(12): 124209 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.124209>

Z型光催化材料的研究进展

Photocatalytic application of Z-type system

物理学报.2015, 64(9): 094209 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.094209>

基于发卡式开口谐振环的柔性双频带超材料

A flexible dual-band metamaterial based on hairpin split-ring resonators

物理学报.2015, 64(3): 038101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038101>

$\text{BaMgF}_4: \text{Er}^{3+} \text{Yb}^{3+}$  上转换纳米晶的合成及其发光性能研究

Synthesis and upconversion luminescent properties of  $\text{BaMgF}_4: \text{Er}^{3+} \text{Yb}^{3+}$  nanocrystals

物理学报.2014, 63(15): 154211 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.154211>

碳硅二炔结构及性质分子动力学模拟研究

Molecular dynamics study on the structure and properties of silicon-graphdiyne

物理学报.2013, 62(23): 238101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.238101>

# Ba<sub>5</sub>SiO<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup> 荧光粉的制备及上转换发光性质研究\*

杨健芝 邱建备 杨正文<sup>†</sup> 宋志国 杨勇 周大成

(昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650093)

(2015年1月26日收到; 2015年2月7日收到修改稿)

本文采用高温固相反应法制备了 Ba<sub>5</sub>SiO<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup> 荧光粉, 并对其上转换发光性质及其发光机理进行了研究. 在 980 nm 激光的激发下, Ba<sub>5</sub>SiO<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 荧光粉呈现较强的红色 (662 nm) 和较弱的绿色 (550 nm) 的上转换发光, 红色和绿色的上转换发光分别对应于 Er<sup>3+</sup> 离子的  $^4S_{3/2}/^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  和  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁, 且随着掺杂的 Er<sup>3+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup> 离子浓度增加, 样品的上转换发光强度增加, 这是因为 Yb<sup>3+</sup> 离子和 Er<sup>3+</sup> 离子之间的能量传递效率增加引起的. 在 0.5—0.8 W 功率激发下, 样品属于双光子发射, 而在 0.9—1.2 W 功率激发下样品具有新的上转换发光机理——光子雪崩效应. 探讨了 Li<sup>+</sup> 掺杂对 Ba<sub>5</sub>SiO<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 样品的上转换发光性质的影响, Li<sup>+</sup> 离子的掺杂引起 Ba<sub>5</sub>SiO<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 上转换发光强度增加, 这是由于 Li<sup>+</sup> 离子的掺入降低了晶体场的对称性引起的.

**关键词:** 上转换发光, Ba<sub>5</sub>SiO<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup>, 发光粉, 光子雪崩

**PACS:** 81.05.Zx, 42.70.-a, 78.55.-m

**DOI:** 10.7498/aps.64.138101

## 1 引言

上转换发光是发射光波长小于抽运光波长的发光现象, 是典型的反 Stokes 发光过程<sup>[1]</sup>. 上转换发光在激光技术、光纤通信技术、光纤放大器、三维立体显示、红外探测技术与防伪、白光 LED 和温度测控方面具有广泛的应用前景<sup>[2-4]</sup>. 但是由于上转换发光效率不是很高, 限制了其实际应用. 因此, 寻找高效稳定的上转换基质材料和研究如何提高上转换发光效率成为了上转换材料研究的重点.

目前, 上转换发光材料主要是掺杂稀土离子的固体化合物, 通常由稀土离子激活剂、敏化剂和基质材料三部分组成. 稀土 Er<sup>3+</sup> 离子具有丰富的能级, 且部分能级寿命较长, 因此有很高的上转换效率, 是目前研究较多的上转换材料的激活剂<sup>[5]</sup>. 然而由于 Er<sup>3+</sup> 对常用的近红外激发光 (980 nm) 的吸

收截面较小, 所以常常共掺杂具有较大吸收截面的 Yb<sup>3+</sup> 作为敏化剂提高其上转换发光效率<sup>[6-8]</sup>. 另外, 基质材料的晶体结构和声子能量的大小是影响上转换发光的一个主要因素, 当基质材料声子能量和稀土离子的发射或者吸收波长相当时, 基质的晶格振动会吸收能量导致上转换发光效率的降低. 目前稀土离子掺杂的上转换发光材料的基质主要是氧化物或者是具有低声子能量卤化物和硫化物等<sup>[9-11]</sup>, 但是卤化物和硫化物上转换发光基质材料存在化学稳定性差和激光损伤阈值低等缺点, 在一定程度上限制了其实际应用. 与卤化物和硫化物发光基质材料相比, 氧化物上转换发光基质材料具有制备简单、热稳定性和化学稳定性好等优点<sup>[12,13]</sup>, 在上转换发光材料中备受关注, 但是大多数氧化物上转换基质材料具有较高的声子能量从而影响了其上转换发光效率. 氟氧化物由于结合了氟化物和氧化物的优点, 具有较好的化学稳定性和

\* 云南省中青年学术与技术带头人后备人才培养项目 (批准号: 2013HB068) 和云南省应用基础研究面上项目 (批准号: 2014FB127) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: yangzw@kmust.edu.cn

低的声子能量, 作为稀土离子掺杂上转换发光基质材料引起了研究者的广泛注意<sup>[14]</sup>. 例如, 陈晓波等研究了氟氧化物微晶玻璃中稀土离子的上转换发光性质, 研究证实稀土离子优先富集到氟化物微晶中形成多个稀土离子组成的耦合团, 由于强烈的团簇效应导致了上转换发光增强<sup>[14]</sup>.

碱土金属硅酸盐是稀土离子掺杂的普通发光高效基质材料, 在碱土金属硅酸盐结构中  $\text{SiO}_4$  不仅可形成孤立的  $\text{SiO}_4$  单四面体及  $(\text{Si}_2\text{O}_7)_6$  双四面体, 还可以形成环状、链状和层状结构的硅氧多种空间结构, 由此, 在稀土离子掺杂的碱土金属硅酸盐发光基质中, 可以实现多光色的可见发射光<sup>[15,16]</sup>. 另一方面, 碱土金属卤化物具有合成温度及声子能量低等优点, 在发光材料领域引起了人们的广泛关注<sup>[17,18]</sup>. 碱土卤硅酸盐是由碱土金属硅酸盐和碱土金属卤化物复合而成的一种材料, 它具有碱土金属硅酸盐和碱土金属卤化物的声子能量低、合成温度低和化学稳定性好等优点, 目前作为一种发光基质材料引起了人们的广泛关注<sup>[18,19]</sup>. 例如, 很多人研究了  $\text{Eu}^{3+}$  离子掺杂的卤硅酸盐发光粉的发光性质, 获得了基于白光LED用的新型绿色荧光粉<sup>[16,17]</sup>. 在我们前期的研究中制备了  $\text{Bi}^{3+}$  掺杂的  $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ , 在紫外光的激发下获得了蓝白色的白光发光粉<sup>[19]</sup>. 本文通过高温固相法在  $800^\circ\text{C}$  制备  $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Li}^+$  发光粉, 研究了其上转换发光性能及其发光机理, 探讨了  $\text{Li}^+$  掺杂对  $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  样品的上转换发光性质的影响.

## 2 实验部分

实验中所使用的原料为国药集团化学试剂有限公司生产的  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 稀土氧化物的纯度均为 99.99%. 按  $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6: 3\%\text{Yb}^{3+}, x\%\text{Er}^{3+}$  ( $x = 0.1, 0.5, 1, 2.5, 5$ ),  $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6: 1\%\text{Er}^{3+}, x\%\text{Yb}^{3+}$  ( $x = 0, 0.1, 0.25, 0.5, 1$ ) 和  $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6: 1\%\text{Er}^{3+}, 1\%\text{Yb}^{3+}, x\% \text{Li}^+$  ( $0, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2$ ) 的化学计量比称量  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  原料, 将称量的原料在玛瑙研钵磨细混匀, 然后放置于刚玉坩埚中, 在空气气氛中于  $800^\circ\text{C}$  下煅烧 3 h, 自然冷却后获得荧光粉样品.

使用德国 D8ADVANCE X-Ray 粉末衍射仪 ( $\text{Cu } K_\alpha$  radiation  $\lambda = 1.542\text{\AA}$ , 45 kV, 40 mA) 分析

粉末样品的物相; 采用日立 F-7000 荧光光谱仪测试上转换发射光谱, 采用波长为 980 nm 的半导体激光器作为激发光源, 所有测量均在室温进行.

## 3 结果与讨论

### 3.1 物相分析

图 1 是  $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6: 1\%\text{Er}^{3+}, 1\%\text{Yb}^{3+}, x\%\text{Li}^+$  ( $x = 0.1, 0.25, 0.5, 1$ ) 和标准的  $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$  的 X 射线衍射图谱. 从图中可以看出, 样品的 XRD 衍射峰与标准卡片的一致, 在掺杂  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Li}^+$  以后粉末样品没有出现明显的杂峰, 说明没有杂相生成, 掺杂的  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Li}^+$  进入到  $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$  的晶格中.

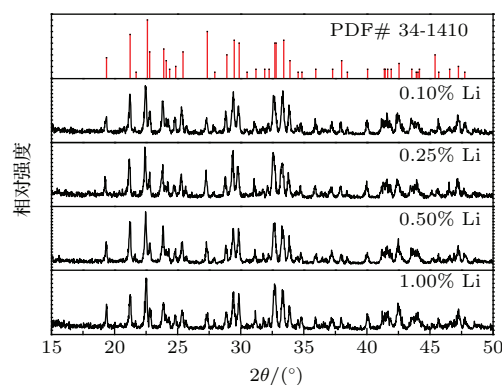


图 1 (网刊彩色)  $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6: 1\%\text{Er}^{3+}, 1\%\text{Yb}^{3+}, x\%\text{Li}^+$  ( $x = 0.1, 0.25, 0.5, 1$ ) 样品的 XRD 图  
Fig. 1. (color online) XRD patterns of  $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6: 1\%\text{Er}^{3+}, 1\%\text{Yb}^{3+}, x\%\text{Li}^+$  ( $x = 0.1, 0.25, 0.5, 1$ ) samples.

### 3.2 $\text{Er}^{3+}$ 浓度变化对 $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 粉末上转换发光性质的影响

图 2 是在 980 nm 激发下  $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6: 3\%\text{Yb}^{3+}, x\%\text{Er}^{3+}$  ( $x = 0.1, 0.5, 1, 2.5, 5$ ) 荧光粉上转换发射光谱图. 从图中可以看出, 在 980 nm 激发下样品出现了来自于  $\text{Er}^{3+}$  的红色和绿色特征发射峰, 绿色发射峰的中心波长分别位于 525 和 548 nm, 红色发光波长位于 662 nm 处, 525 nm, 548 nm 和 662 nm 上转换发光分别对应于  $\text{Er}^{3+}$  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. 红色上转换发光的强度随着  $\text{Er}^{3+}$  的浓度增加而增加,  $\text{Er}^{3+}$  的掺杂浓度到达 5% 时, 没有出现浓度猝灭现象. 在低的掺杂浓度下绿色的上转换发光随着  $\text{Er}^{3+}$  的浓度增加而增加, 而当  $\text{Er}^{3+}$  的浓度增

加到0.5%时,绿色的上转换发光强度基本不变,这是由于 $\text{Er}^{3+}$ 离子浓度增加 $\text{Er}^{3+}$ 离子之间的交叉弛豫能量传递引起的,具体解释见下面.

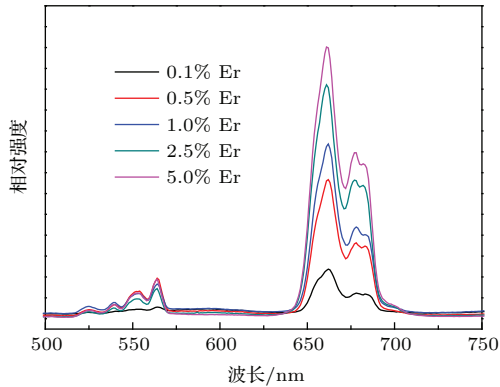


图2 (网刊彩色) 980 nm(1.2 W)激发下 $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ : 3% $\text{Yb}^{3+}$ ,  $x\%\text{Er}^{3+}$  ( $x = 0.1, 0.5, 1, 2.5, 5$ ) 荧光粉的上转换发射光谱

Fig. 2. (color online) Upconversion luminescence spectra of  $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ : 3% $\text{Yb}^{3+}$ ,  $x\%\text{Er}^{3+}$  ( $x = 0.1, 0.5, 1, 2.5, 5$ ) samples under the excitation of 980 nm.

上转换发光过程中上转换发光的强度与激发光功率存在如下关系<sup>[20]</sup>:

$$I_{\text{UP}} \propto P^n,$$

其中,  $I_{\text{UP}}$ 表示上转换发光强度,  $P$ 表示激发光功率.  $n$ 表示上转换发射一个可见光子所需要的980 nm激发光的光子数. 图3(a)是 $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ :  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  发光粉的上转换发光强度和激发光功率的对数关系图. 从图中看出在较低功率激发时红色和绿色的上转换发光的 $\log I$ - $\log P$ 曲线的斜率 $n$ 值分别为1.08和1.05. 理论上实现绿色和红色的上转换发光, 需要的光子数是2. 在目前的工作中发现在较低功率激发时, 红色和绿色的上转换发光的 $n$ 值小于2, 这是由于上转换发光过程中存在的饱和效应引起的. 图3(b)是 $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ :  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  发光粉的上转换机理图. 其上转换发光过程如下:  $\text{Yb}^{3+}$ 离子吸收一个980 nm光子的能量, 从基态跃迁到 $^2\text{F}_{5/2}$ , 处于基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 的 $\text{Er}^{3+}$ 离子吸收一个980 nm的光子或者是通过与 $\text{Yb}^{3+}$ 离子之间的能量传递从基态能级 $^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁到激发态能级 $^4\text{I}_{11/2}$ ; 位于激发态能级 $^4\text{I}_{11/2}$ 上的离子再吸收一份 $\text{Yb}^{3+}$ 离子传递而来的能量或者通过激发态吸收(ESA)吸收一个980 nm的光子跃迁到 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级, 处于 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级上的 $\text{Er}^{3+}$ 离子向下无辐射弛豫到 $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ 能级以及 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级.  $^2\text{H}_{11/2}$ 或 $^4\text{S}_{3/2}$

能级上的电子通过辐射跃迁至基态能级 $^4\text{I}_{15/2}$ 发射出绿光的上转换发光. 对于红色的上转换发射过程,  $^4\text{I}_{11/2}$ 能级上的离子通过无辐射弛豫到 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级,  $^4\text{I}_{13/2}$ 能级上的电子通过激发态吸收或者吸收 $\text{Yb}^{3+}$ 离子传递而来的能量跃迁至 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级,  $^4\text{F}_{9/2}$ 能级上的电子通过辐射跃迁回基态能级 $^4\text{I}_{15/2}$ , 并发出662 nm的红光. 如图3(a)所示, 在激光器功率大于0.9 W时, 样品的上转换发光强度的LOG值( $\text{LOG } I_{\text{UC}}$ )与激发光功率的LOG值( $\text{LOG } P$ )之间的斜率为大于3.5, 与常见的双光子机理不同, 我们认为, 在 $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ :  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ 样品中, 当激发光功率大于0.9 W时, 上转换绿光和红光发射的机理为光子雪崩过程. 光子雪崩过程与稀土离子之间的交叉能量传递过程有关, 如图3(b)所示,  $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ :  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ 样品的光子雪崩机理为位于 $^2\text{H}_{11/2}$ 能级的激发态 $\text{Er}^{3+}$ 离子

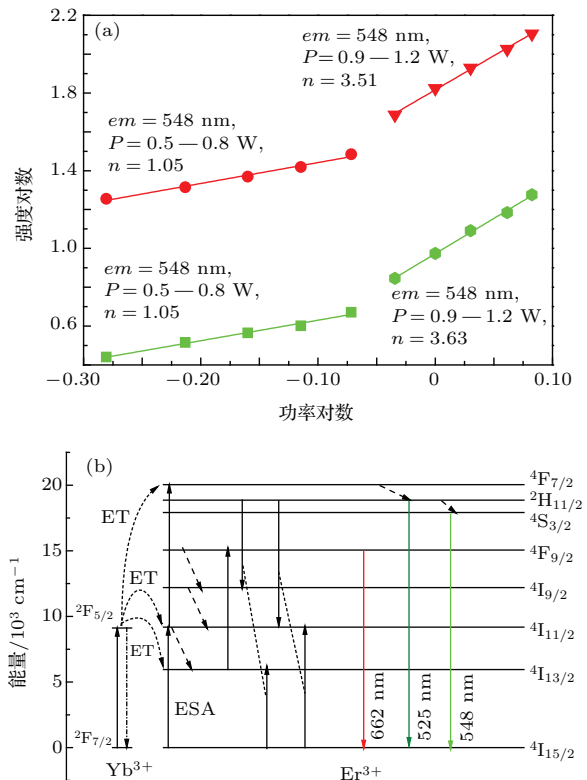


图3 (网刊彩色)(a) 980 nm激发下 $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ : 3% $\text{Yb}^{3+}$ , 5% $\text{Er}^{3+}$ 样品的上转换发光强度与激发光功率关系图(红点表示662 nm上转换发射, 绿点表示548 nm上转换发射); (b)  $\text{Er}^{3+}$ 和 $\text{Yb}^{3+}$ 离子能级图及上转换机理

Fig. 3. (color online) (a) the log-log plot of UC luminescence intensity verse the pump power of  $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ : 3% $\text{Yb}^{3+}$ , 5% $\text{Er}^{3+}$  sample under the excitation of 980 nm; (b) Upconversion luminescence mechanism of  $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ : 3% $\text{Yb}^{3+}$ , 5% $\text{Er}^{3+}$  sample.

与位于基态能级 $^4I_{15/2}$ 的 $Er^{3+}$ 离子,发生交叉弛豫( $^2H_{11/2}+^4I_{15/2}\rightarrow^4I_{9/2}+^4I_{13/2}$ ;  $^2H_{11/2}+^4I_{15/2}\rightarrow^2^4I_{11/2}$ ),将后者激发至 $^4I_{11/2}$ 或者 $^4I_{31/2}$ 能级;交叉弛豫的能量传递过程导致 $Er^{3+}$ 的产生红色和绿色的上转换发光的中间激发态 $^4I_{13/2}$ 和 $^4I_{11/2}$ 能级的电子急剧增加,产生光子雪崩上转换发光。

由图2看出当 $Er^{3+}$ 的浓度高于0.5%时,随 $Er^{3+}$ 浓度的增加绿色的上转换发光强度基本不变,而红色的上转换发光增强,这是由于 $Er^{3+}$ 离子浓度增加 $Er^{3+}$ 离子之间的交叉弛豫能量传递过程引起。红色的上转换发射与交叉弛豫过程 $^2H_{11/2}+^4I_{15/2}\rightarrow^4I_{9/2}+^4I_{13/2}$ 有关,位于 $^2H_{11/2}$ 能级的 $Er^{3+}$ 离子发生无辐射跃迁至 $^4I_{9/2}$ 能级,将能量传递给另一个位于 $^4I_{15/2}$ 能级的 $Er^{3+}$ 离子,将其激发到 $^4I_{13/2}$ 能级,位于 $^4F_{7/2}$ 能级的 $Er^{3+}$ 离子跃迁至 $^4F_{9/2}$ 能级,导致红色能级的布居增加。从上述分析看出 $^2H_{11/2}+^4I_{15/2}\rightarrow^4I_{9/2}+^4I_{13/2}$ 交叉弛豫过程导致绿光发射能级的电子数减少,将导致绿色上转换发光减弱,但另一方面稀土离子 $Er^{3+}$ 离子浓度的增加会引起发光增强;两方面的共同竞争的结果导致如图2所示绿光发光强度随 $Er^{3+}$ 离子浓度的增加变化不规律。

### 3.3 $Yb^{3+}$ 浓度变化对 $Ba_5SiO_4Cl_6: 1\%Er^{3+}, Yb^{3+}$ 粉末上转换发光性质的影响

图4是980 nm激发下 $Ba_5SiO_4Cl_6: 1\%Er^{3+}, xYb^{3+}$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 1$ ) 荧光粉的上转换发射光谱图。样品显示出 $Er^{3+}$ 的662 nm, 525 nm和548 nm特征发射峰。由图中看出,随着 $Yb^{3+}$ 浓度增加 $Er^{3+}$ 的上转换发光增加。 $Yb^{3+}$ 离子在980 nm激发下的吸收截面要比 $Er^{3+}$ 离子的吸收截面大得多,含有 $Yb^{3+}$ 离子的 $Ba_5SiO_4Cl_6$ 由于 $Yb^{3+}$ 在980 nm附近对抽运光有较强的吸收,作为敏化剂的 $Yb^{3+}$ 离子将能量传递给 $Er^{3+}$ 离子,导致来自于 $Er^{3+}$ 的绿色和红色的上转换发射增强。稀土离子之间的能量传递效率 $E$ 可以用下式表示:

$$E \propto 1/R^6,$$

式中 $R$ 为两个稀土之间的距离,随着 $Yb^{3+}$ 离子浓度增加, $Yb^{3+}$ 离子和 $Er^{3+}$ 离子之间距离减小,能量传递效率增加,导致 $Er^{3+}$ 的上转换发光增强。

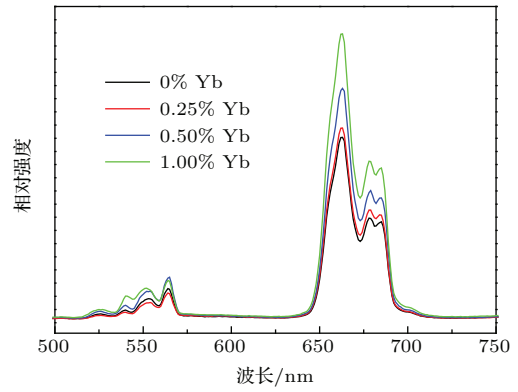


图4 (网刊彩色) 980 nm激发下 $Ba_5SiO_4Cl_6: 1\%Er^{3+}, xYb^{3+}$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 1$ ) 粉末的上转换发射光谱图  
Fig. 4. (color online) Upconversion luminescence spectra of  $Ba_5SiO_4Cl_6: 1\%Er^{3+}, xYb^{3+}$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 1$ ) samples under the excitation of 980 nm.

### 3.4 $Li^+$ 掺杂对 $Ba_5SiO_4Cl_6: Yb^{3+}, Er^{3+}$ 粉末上转换发光性质的影响研究

图5为980 nm激发下 $Ba_5SiO_4Cl_6: 1\%Er^{3+}, 1\%Yb^{3+}, x\%Li^+$  ( $x = 0, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2$ ) 荧光粉的上转换发射光谱图。从图中看出随着 $Li^+$ 离子浓度增加,红色的上转换发光强度先增加后减小,其中 $Li^+$ 离子浓度为1%时红光强度最大。研究表明,发光材料中稀土离子所处的晶格场对称性越低,稀土离子4f能级间的电偶极跃迁的禁戒解除就越彻底,f-f轨道的电子跃迁概率就越大,发光强度就越大。当 $Li^+$ 进入基体晶格后,晶格产生了畸变,提高了 $Er^{3+}$ 的跃迁概率,发光粉的上转换发光强度增强。但是上转换发光强度没有随掺杂 $Li^+$ 浓度

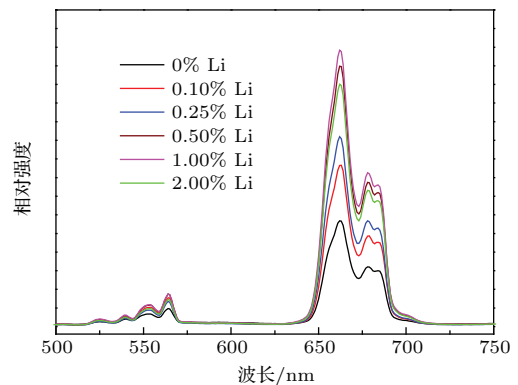


图5 (网刊彩色) 980 nm激发下 $Ba_5SiO_4Cl_6: 1\%Er^{3+}, 1\%Yb^{3+}, x\%Li^+$  ( $x = 0, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2$ ) 荧光粉上转换发射光谱图  
Fig. 5. (color online) Upconversion luminescence spectra of  $Ba_5SiO_4Cl_6: 1\%Er^{3+}, 1\%Yb^{3+}, x\%Li^+$  ( $x = 0, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2$ ) samples under the excitation of 980 nm.

的增大而一直增大, 而是在浓度到达0.2%后开始减小, 这可能是由于掺杂Li<sup>+</sup>的量过多时, Li<sup>+</sup>可能占据Ba<sup>2+</sup>的位置, 产生负电荷, 造成晶格点阵的更大畸变, 从而使上转换发光降低<sup>[21]</sup>.

## 4 结 论

本文研究了Ba<sub>5</sub>SiO<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup>荧光粉的上转换发光性质及其发光机理, 在波长为980 nm激光器激发下, 获得由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>跃迁产生的绿光和红光上转换发射, 并在较高的激发光率下观察到了样品的光子雪崩现象. 研究了Er<sup>3+</sup>离子浓度对发光粉上转换发光性质的影响, 发现随着激活剂Er<sup>3+</sup>浓度的依次增加红光发射峰强度不断增加, 绿光发射强度变化不规律, 这是由于Er<sup>3+</sup>离子之间的交叉弛豫过程引起的. 掺入Li<sup>+</sup>离子, 使得晶体场对称性降低, 红色的上转换发光强度明显增大.

## 参考文献

- [1] Yang Y M, Jiao F Y, Su H X, Li Z Q, Jiao J P, Liu Y F, Li Z Q 2012 *Chin. J. Lumin.* **33** 1319 (in Chinese) [杨艳民, 焦福运, 苏红新, 李自强, 焦金鹏, 刘云峰, 李志强 2012 发光学报 **33** 1319]
- [2] Wang M, Hou W, Mi C C, Wang W X, Xu Z R, Teng H H, Mao C B, Xu S K 2009 *Anal. Chem.* **81** 8783
- [3] Pan C L, Liu H L, Guo Y, Jing S, Sun J, Zhou H F, Wang H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 154211 (in Chinese) [潘成龙, 刘红利, 郭芸, 景姝, 孙静, 周禾丰, 王华 2014 物理学报 **63** 154211]
- [4] Wang T, Wang Y H, Fu M, Li B, Zhou J 2007 *Rare Metal Mat. Eng.* **36** 149 (in Chinese) [王婷, 王悦辉, 富鸣, 李勃, 周济 2007 稀有金属材料与工程 **36** 149]
- [5] Deng T L, Yan S R, Hu J G 2014 *Acta Phys. Chim. Sin.* **30** 773 (in Chinese) [邓陶丽, 闫世润, 胡建国 2014 物理化学学报 **30** 773]
- [6] Yang J H, Dai S X, Jiang Z H 2003 *Prog. Phys.* **23** 284 (in Chinese) [杨建虎, 戴世勋, 姜中宏 2003 物理学进展 **23** 284]
- [7] Amitava P, Christopher S F, Rakesh K, Paras N P 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 284
- [8] Passuello T, Piccinelli F, Pedroni M, Bettinelli M, Mangiarini F, Naccache R, Vetrone F, Capobianco J A, Speghini A 2011 *Opt. Mater.* **33** 1500
- [9] Yang Z, Guo C F, Chen Y Q, Li L, Li T, Jeong J H 2014 *Chin. Phys. B* **23** 064212
- [10] Yang Z P, Liu Y F, Wang L W, Yu Q M, Xiong Z J, Xu X L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 546 (in Chinese) [杨志平, 刘玉峰, 王利伟, 余泉茂, 熊志军, 徐小岭 2007 物理学报 **56** 546]
- [11] Etchart I, Huignard A, Bérard M, Nordin M N, Hernández I, Curry R J, Gillin W P, Cheetham A K 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 3989
- [12] Zhao H L, Liu S X, Wang M W, Li W J 2007 *J. Chin. Chem. Soc.* **35** 611 (in Chinese) [赵惠玲, 刘世香, 王明文, 李文军 2007 硅酸盐学报 **35** 611]
- [13] Dai L, Xu C, Zhang Y, Li D Y, Xu Y H 2013 *Chin. Phys. B* **22** 094201
- [14] Chen X B, Li M X, Sawanobori N, Zeng Z, Nie Y X 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2482 (in Chinese) [陈晓波, 李美仙, Sawanobori N, 曾哲, 聂玉昕 2000 物理学报 **49** 2482]
- [15] Wang B Q, Ning Q J, Wang X F 2011 *New Chem. Mat.* **39** 9 (in Chinese) [王邦卿, 宁青菊, 王秀峰 2011 化工新型材料 **39** 9]
- [16] Ding W J, Zhang M, Wang J, Su Q 2011 *Chin. J. Lumin.* **32** 256 (in Chinese) [丁唯嘉, 张梅, 王静, 苏锵 2011 发光学报 **32** 256]
- [17] Wang Z J, Wu J N, Li P L, Yang Z P, Guo Q L, Yang Y M 2010 *J. Chin. Chem. Soc.* **38** 431 (in Chinese) [王志军, 吴君楠, 李盼来, 杨志平, 郭庆林, 杨艳民 2010 硅酸盐学报 **38** 431]
- [18] Xia Z G, Li Q, Sun J Y 2007 *Mater. Lett.* **61** 1885
- [19] Lai S F, Yang Z W, Wang R F, Wu H J, Liao J Y, Qiu J B, Song Z G, Yang Y, Zhou D C 2013 *J. Mater. Sci.* **48** 8566
- [20] Pandozzi F, Vetrone F, Boyer J C, Naccache R, Capobianco J A, Speghini A, Bettinelli M 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 17400
- [21] Qi Z J, Huang W G 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 197801 (in Chinese) [齐智坚, 黄维刚 2013 物理学报 **62** 197801]

# Preparation and upconversion luminescence properties of $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Li}^+$ phosphors\*

Yang Jian-Zhi Qiu Jian-Bei Yang Zheng-Wen<sup>†</sup> Song Zhi-Guo  
Yang Yong Zhou Da-Cheng

(College of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

( Received 26 January 2015; revised manuscript received 7 February 2015 )

## Abstract

The  $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Li}^+$  phosphor has been prepared by high temperature solid state reaction, and their upconversion (UC) luminescence properties and mechanisms are investigated. The UC emission bands located at 525 nm ( ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ), 548 nm ( ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ), and 662 nm ( ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) due to  $\text{Er}^{3+}$  are observed under the excitation of 980 nm. UC luminescence of  $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  phosphors is increased with increasing  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  concentration due to the energy transfer enhancement of  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ . Based on the relations of UC luminescence intensity and excitation light power, the UC luminescence mechanisms are discussed. At a low excited power (below 0.8 W), the two-photon processes are involved in both green and red UC emission mechanisms. When the power exceeds 0.9 W, the green and red UC emission is a four-photon process. One new and interesting UC emission mechanism may occur in the  $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  phosphors. Both green and red UC emissions at a higher pumping power are generated by photon avalanche UC process. Influence of  $\text{Li}^+$  doping on the UC luminescence of  $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  phosphors is investigated. Result demonstrates that  $\text{Li}^+$  ion doping could enhance the UC luminescence of  $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ , which is attributed to the distortion of the local symmetry around  $\text{Er}^{3+}$ .

**Keywords:** upconversion luminescence,  $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Li}^+$ , phosphors, photon avalanche

**PACS:** 81.05.Zx, 42.70.-a, 78.55.-m

**DOI:** 10.7498/aps.64.138101

\* Project supported by the Yunnan Provincial Development Program of Talent Reserve for Leaders of Middle-aged and Young Scientists and Engineers, China (Grant No. 2013HB068) and the Basic Research Program for Application, Yunnan Province, China (Grant No. 2014FB127).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: yangzw@kmust.edu.cn