

试验优化设计 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ 荧光粉及其上转换发光性质

孙佳石 李树伟 石琳琳 周天民 李香萍 张金苏 程丽红 陈宝玖

Experimental optimal design of the $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ phosphor and its upconversion luminescence properties

Sun Jia-Shi Li Shu-Wei Shi Lin-Lin Zhou Tian-Min Li Xiang-Ping Zhang Jin-Su Cheng Li-Hong Chen Bao-Jiu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 243301 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.243301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.243301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I24>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

一类异构多智能体系统固定和切换拓扑下的一致性分析

Consensus analysis for a class of heterogeneous multi-agent systems in fixed and switching topology

物理学报.2014, 63(22): 220201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.220201>

γ 射线辐照对掺 Yb 光纤材料性能的影响

Effects of γ -radiation on Yb-doped fiber

物理学报.2014, 63(20): 200201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.200201>

双焦透镜对 Bessel 光束传输的影响

Effect of bifocal lens on propagation of Bessel beam

物理学报.2014, 63(18): 180201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.180201>

W 波段螺旋波纹波导回旋行波管注波相互作用的非线性分析

Research on non-linear beam-wave interaction of W-band Gyro-TWT with helical waveguide

物理学报.2014, 63(8): 080201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.080201>

试验优化设计 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺钼酸钇钠荧光粉上转换发光性质的研究

Up-conversion luminescence in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Co-doped $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ phosphors by optimal design of experiments

物理学报.2013, 62(20): 203301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.203301>

试验优化设计 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ 荧光粉及其上转换发光性质*

孙佳石[†] 李树伟[‡] 石琳琳 周天民 李香萍 张金苏 程丽红 陈宝玖

(大连海事大学物理系, 大连 116026)

(2015年6月29日收到; 2015年9月18日收到修改稿)

为得到绿光和红光最大发光强度的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ 上转换材料荧光粉, 首先采用试验优化设计中的均匀设计初步寻找 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 合理的掺杂浓度; 其次通过二次通用旋转组合设计进一步优化实验, 建立起 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度与绿光和红光发光强度的回归方程; 最后通过遗传算法计算出方程的最优解, 即绿光和红光最大发光强度时对应的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度. 利用传统的高温固相法分别制备出最优样品. 采用 X 射线衍射对得到荧光粉的晶体结构进行了分析, 证明了所有产物均为纯相 $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$. 采用 980 nm 抽运激光作为激发源, 在同样的条件下测量了样品的上转换荧光发射光谱, 从中可见样品有较强的红光发射和绿光发射, 发光中心位于 662, 551 和 527 nm, 分别对应于 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 及 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 能级跃迁. 研究了绿光和红光最优样品的上转换发光强度与激光器工作电流之间的关系, 通过分析发现红色和绿色上转换发光均为双光子过程. 由归一化的绿色上转换发射光谱可以看出, 激光器工作电流导致的样品温度变化可以忽略不计. 由于能级 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 之间存在热平衡, 并满足玻尔兹曼分布, 由此探讨了绿光最优样品上转换发射光谱中的绿色发射与温度的关系, 计算出 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 之间的能级差为 $\Delta E = 926.11 \text{ cm}^{-1}$. 研究了绿光最优样品的温度效应, 随着温度的升高, 发射强度逐渐变小, 出现了温度猝灭现象. 并计算了样品的激活能, 分别为总体激活能 $\Delta E_{\text{总}} = 0.45 \text{ eV}$, 绿光激活能 $\Delta E_{\text{绿}} = 0.45 \text{ eV}$, 红光激活能 $\Delta E_{\text{红}} = 0.46 \text{ eV}$.

关键词: 试验优化设计, 上转换, $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$, 双光子

PACS: 33.50.Dq, 02.10.Yn, 02.90.+p, 33.20.Kf

DOI: 10.7498/aps.64.243301

1 引言

近年来, 随着稀土上转换发光材料在很多领域的应用, 如红外探测、光信息存储、医疗、三维显示、生物荧光标记、激光防伪等^[1-4], 稀土掺杂的上转换发光得到广泛研究, 并取得了许多令人瞩目的研究进展. 但此领域仍有许多科学和技术问题亟

待解决^[5-9]. 例如, 目前被广泛看好、并且研究较多的是 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂的 β 相 NaYF_4 体系, 并已被尝试应用于生物医学映像、疾病诊断及传感器等^[10-12]. 但是这种稀土掺杂的氟化物材料合成程序复杂、稳定性差、可控性弱, 而稀土掺杂的氧化物材料的声子能量低、上转换效率高、稳定性高. 因此, 研究开发新型高效率氧化物上转换材料十分重要^[12-15]. 尽管稀土掺杂硫酸盐上转换发光材料的

* 国家自然科学基金(批准号: 11104023, 11104024, 11274057)和中央高校基本科研业务费(批准号: 3132014087, 3132014327, 3132013100)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: sunjs@dlmu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: lishuwei12@126.com

研究已有大量报道,但应用试验优化设计对此类问题进行研究,却是一种更为科学的方法^[16-22].

为了获得稀土掺杂锌酸盐上转换材料的最大发光强度,采用了试验优化设计的方法对实验进行全程优化^[18].本文首先利用试验优化设计中的均匀设计方法,初步找到各因素合理的掺杂浓度范围^[16,17];再通过试验优化设计中的二次通用旋转组合设计进一步优化设计实验,根据实验结果,建立了荧光粉 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的掺杂浓度与其上转换发光强度的二次回归方程^[19];再利用遗传算法,优化得出方程的最优解^[20,21].采用高温固相法制备出了该最优样品^[23-25].利用X射线衍射(XRD)对所获得样品的物相进行了鉴定.测量最优样品在980 nm激发下的上转换发射光谱,研究了最优样品的上转换发光机理,探讨了温度对上转换发光的影响.

2 实 验

2.1 样品的合成与表征

样品合成采用分析纯 BaCO_3 , ZnO , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 和 Er_2O_3 为原材料,按照表1的掺杂浓度计算各反应物的化学计量值并精确称量来合成目标产物($\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$).把称量好的各物质放在玛瑙研钵中,充分研磨约20 min,使其混合均匀.研磨好的混合物放在坩埚中,在1200 °C的

马弗炉中烧结4 h后,自然冷却到室温,得到最终产物 $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5 : \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 荧光粉.对获得的样品进行再次研磨约5 min,即得到所需的样品.

利用日本岛津Shimadzu-XRD-6000 X射线粉末衍射仪对样品的结构进行分析,X射线源为Cu靶 $\text{K}\alpha_1$ 辐射,波长为1.5406 Å.使用日立F-4600荧光光谱仪进行样品的上转换光谱测量,光谱的测量范围为300—900 nm.上转换发光的抽运光源为北京凯普林公司的980 nm的光纤激光器,激光器的输出功率从0—2 W连续可调,且输出功率与激光器工作电流成线性关系.

2.2 均匀试验设计

为了寻找 $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ 荧光粉最大发光强度所对应的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度,选用了 $U_9(9^6)$ 均匀设计表,如表1.样品在980 nm激发下得到上转换发射光谱,分别对发射光谱中绿色和红色发光部分积分,得到的积分强度见表1第四、五列,样品3的绿色发光强度最大,样品4的红色发光强度最大.绿光最强对应 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 离子的浓度分别为1.825%, 5.75%, 红光最强对应 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 离子的浓度分别为2.6875%, 15.25%.因此我们以这组样品的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 离子浓度为参考,确定下面二次通用旋转组合设计中 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 离子的掺杂浓度范围分别为1%—4%和1%—30%.

表1 均匀试验设计
Table 1. Uniform experimental design.

序号	$x_1(\text{Er}^{3+})/\text{mol}\%$	$x_2(\text{Yb}^{3+})/\text{mol}\%$	$y_{\text{绿}}$	$y_{\text{红}}$
1	1(0.1)	4(8.125)	2550.8005	5105.1469
2	2(0.9625)	8(17.625)	5016.7797	32631.8403
3	3(1.825)	3(5.75)	13192.6583	35640.4379
4	4(2.6875)	7(15.25)	6199.3701	51519.7732
5	5(3.55)	2(3.375)	8779.2747	21441.9373
6	6(4.4125)	6(12.875)	4744.4992	38884.5111
7	7(5.275)	1(1.0)	8702.3502	11470.9409
8	8(6.1375)	5(10.5)	4876.0174	36501.1401
9	9(7.0)	9(20.0)	2240.0208	20943.8364

2.3 二次通用旋转组合试验设计

由于二次通用旋转组合试验设计具有通用性、旋转性等优良性能,符合检验要求.根据均匀设计确定的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 离子浓度范围,可进行二次通用旋转组合试验设计.表2为自然因素水平编码表,表3为二次通用旋转组合试验设计的方案及结果.其中每个编码对应的离子浓度如表2所列.共进行13组实验,表3的最后两列分别为13组样品的绿光和红光的积分强度.

表2 自然因素水平编码表
Table 2. Natural factors level code.

$z_j(x_j)$	$z_1(\text{Er}^{3+})/\text{mol}\%$	$z_2(\text{Yb}^{3+})/\text{mol}\%$
$z_{2j}(r)$	4	30
$z_{0j} + \Delta_j(1)$	3.561	25.755
$z_{0j}(0)$	2.5	15.5
$z_{0j} - \Delta_j(-1)$	1.439	5.245
$z_{1j}(-r)$	1	1
$\Delta_j = (z_{2j} - z_{1j})/(2r)$	1.061	10.255
$x_j = (z_j - z_{0j})\Delta_j$	$x_j = \frac{z_j - 2.5}{1.061}$	$x_j = \frac{z_j - 15.5}{10.255}$

表3 二次通用旋转组合设计的试验方案与积分强度表
Table 3. Integrated intensity and experiment scheme of quadratic general rotary unitized design.

序号	x_0	x_1	x_2	x_1x_2	x_1^2	x_2^2	$y_{\text{绿}}$	$y_{\text{红}}$
1	1	1	1	1	1	1	3210.0671	29757.8764
2	1	1	-1	-1	1	1	13427.7199	44975.7769
3	1	-1	1	-1	1	1	2932.0551	23494.3902
4	1	-1	-1	1	1	1	17644.0811	35501.1913
5	1	r	0	0	r^2	0	7568.0541	72189.5991
6	1	$-r$	0	0	r^2	0	7883.5894	49258.0581
7	1	0	r	0	0	r^2	1929.5621	17081.7885
8	1	0	$-r$	0	0	r^2	16046.1255	13183.1099
9	1	0	0	0	0	0	8423.8257	69669.3697
10	1	0	0	0	0	0	8741.7112	69489.8722
11	1	0	0	0	0	0	8323.6619	67886.5822
12	1	0	0	0	0	0	8329.0223	68920.7989
13	1	0	0	0	0	0	8288.7008	68256.8899

3 结果与讨论

3.1 二次通用旋转组合设计合成样品的发射光谱分析

图1为在980 nm激发下样品的上转换光谱图,可以看出样品具有一个红色和两个绿色的强发射,发光中心位于662, 551和527 nm,分别对应于 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 及 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 能级跃迁;另外,还有一个非常弱的蓝色发射,发光中心位于410 nm,对应于 $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁.这13组样品中都可观察到蓝色、绿色和红色发射.相比之下,绿色和红色发射都很强,而蓝色发射非常弱.如图1所示,分别对发射光谱中绿光和红光积

分求面积,得到的发光强度分别填入表3最后两列 $y_{\text{绿}}$, $y_{\text{红}}$.

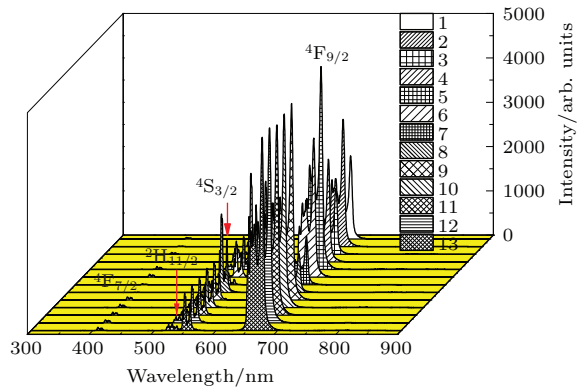


图1 (网刊彩色) $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺样品的上转换发射光谱
Fig. 1. (color online) UC emission spectra of the as-prepared $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ phosphor.

3.2 二次通用旋转组合设计合成样品的数据分析

由绿光和红光积分实验结果, 根据二次回归计算公式, 在编码空间中得到两个指标的回归方程为

$$y_{\text{绿}} = 8423.41 - 548.06x_1 - 5611.31x_2 + 1123.59x_1x_2 - 105.60x_1^2 + 525.22x_2^2, \quad (1)$$

$$y_{\text{红}} = 68853.87 + 6020.41x_1 - 2713.99x_2 - 802.77x_1x_2 - 5166.74x_1^2 - 27955.55x_2^2. \quad (2)$$

对上述回归方程的回归系数及方程显著性分别使用 T -检验及 F -检验. 计算所得的各类数据如

表 4 所列. 由表 4 可知, 方程 (1), (2) 基本不失拟, 回归方程的显著性水平 $\alpha < 0.01$, 说明回归方程的置信度为 99%. 绿光方程的回归系数的 T -检验结果表明, 除 x_1^2 项不显著外, 其他方程的回归系数均在不同程度上显著; 红光方程的回归系数的 T -检验结果表明, 除 x_1x_2 项不显著外, 其他方程的回归系数均在不同程度上显著.

因此在编码空间中 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 离子浓度与绿光和红光的发光强度的二次回归方程为

$$y_{\text{绿}} = 8423.41 - 548.06x_1 - 5611.31x_2 + 1123.59x_1x_2 + 525.22x_2^2, \quad (3)$$

$$y_{\text{红}} = 68853.87 + 6020.41x_1 - 273.99x_2 - 5166.74x_1^2 - 27955.55x_2^2. \quad (4)$$

表 4 绿光与红光的 T -检验及 F -检验方差分析表
Table 4. T -test and F -test with analysis of variance of green light and red light.

方差来源	偏差平方和 1	偏差平方和 2	自由度	t_1 统计量及 F_1 比	t_2 统计量及 F_2 比	显著性水平 α_1	显著性水平 α_2	显著性 1	显著性 2
x_0	354768623.4	23704274328.4	1	21.091	29.278	0.001	0.001	****	****
x_1	2402997.7	289962581.5	1	1.736	3.238	0.2	0.02	**	***
x_2	190576128.7	58926205.5	1	17.771	1.460	0.001	0.2	****	**
x_1x_2	5049847.6	2577789.8	1	2.516	0.305	0.05	0.8	***	不显著
x_1^2	77549.7	185641355.2	1	0.312	2.590	0.8	0.05	不显著	***
x_2^2	1918324.9	5434719416.4	1	1.551	14.015	0.2	0.001	**	****
回归	262442870.9	5832369360.6	5	65.814	42.182	0.01	0.01	****	****
剩余	5582732.3	193572682.1	7	—	—	—	—	—	—
失拟	5444431.7	191207053.4	3	52.489	107.77	0.01	0.01	**	**
误差	138300.6	2365628.8	4	—	—	—	—	—	—
总和	268025603.2	6025942042.7	12	—	—	—	—	—	—

注: **** 极显著水平 ($\alpha \leq 0.01$); *** 显著性水平 ($\alpha \leq 0.1$); ** 较显著水平 ($\alpha \leq 0.25$).

将编码空间中的方程转换回实际浓度空间中, 得到 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 离子浓度与绿光和红光的发光强度的二次回归方程为

$$y_{\text{绿}} = 23397.48 - 2117.22z_1 - 987.17z_2 + 103.26z_1^2 + 4.99z_2^2, \quad (5)$$

$$y_{\text{红}} = -33753.05 + 28622.86z_1 + 7975.94z_2 - 4589.71z_1^2 - 265.83z_2^2. \quad (6)$$

利用遗传算法求出上述方程的最优解, 绿光最大发光强度的理论值 $y_{\text{绿}} = 20378.33$,

其 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度为 $z_1 = 1.011 \text{ mol}\%$, $z_2 = 1.001 \text{ mol}\%$; 红光最大发光强度的理论值 $y_{\text{红}} = 70699.53$, 其 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度为 $z_1 = 3.121 \text{ mol}\%$, $z_2 = 14.999 \text{ mol}\%$. 分别按最优解的掺杂浓度制备出相应样品, 经过测试, 绿光和红光样品的实际发光强度与理论值非常接近.

3.3 最优样品的晶体结构表征

图 2(a) 对应着绿光最优样品的 XRD 图样, 图 2(b) 对应着红光最优样品的 XRD 图样, 最下

面的图样是利用BaGd₂ZnO₅粉末衍射标准卡片JCPDS No. 49-0518中的数据给出的. 从图中可以看出, 绿光最优样品、红光最优样品的各衍射峰与标准卡片的衍射峰位置一致, 没有观察到其他的杂质的衍射峰, 说明合成的BaGd₂ZnO₅:Er³⁺/Yb³⁺样品为纯相. 另外, 这一结果可以说明引入双掺杂的稀土离子浓度变化不会引起样品晶体结构的改变, 这是因为Gd³⁺与Er³⁺/Yb³⁺的化学性质相似、价态相同和离子半径接近^[15].

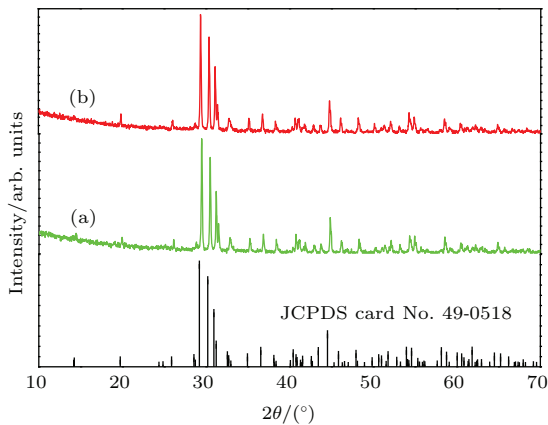


图2 (网刊彩色) 最优样品的XRD图样与标准卡片JCPDS No. 49-0518图样

Fig. 2. (color online) XRD patterns of optimal samples and standard peaks of BaGd₂ZnO₅ (JCPDS No. 49-0518) are included for comparison.

3.4 绿光和红光最优样品上转换发光强度制约关系与上转换发光机理

稀土离子掺杂材料的上转换发光是多光子过程, 即样品吸收两个或两个以上长波长光子而产生一个短波长光子的发射过程. 从公式 $I = b(i - i_0)^n$ 可知, 如果得到上转换发光强度与激光器的工作电流的实验数据, 就可以通过非线性拟合得到 n 值, 进而判断实现上转换发光过程是几光子过程^[26]. 为此, 我们测量了绿光和红光最优样品在980 nm激发下, 在不同的工作电流时的上转换发射光谱. 在测量过程中其他实验条件保持不变. 另外, 为了避免由于激发密度过高而导致样品过热, 把激光器工作电流在较低的范围调节, 使强度制约关系的分析更加准确^[27,28]. 通过对最优样品的分析发现, 样品的 n 值均在2附近, 这与双光子过程的理论值相同, 说明最优样品在980 nm激发下

实现绿色和红色上转换均为双光子过程. 其中, 图3分别给出了绿光和红光最优样品在980 nm激光器工作在不同电流时的上转换发射光谱. 图3中两个插图(b)为上转换发射光谱对发光强度 ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 强度归一化了, 可见归一化的发射光谱中 ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 发射强度基本相同. 上述结果说明, 激光器在当前激发密度的辐照下导致的样品温度变化可以忽略不计^[29]. 图3中两个插图(a)为积分上转换发射强度与激光器工作电流的关系, 其中点线为实验曲线, 实线为利用公式 $I = b(i - i_0)^n$ 拟合得到的曲线, 拟合得到的 n 值标注在图中.

对绿光和红光最优样品上转换发光强度制约关系的研究表明, 在980 nm激发下, 绿光和红光最优样品的上转换发光过程均为双光子过程^[30-34]. 而实现绿色和红色上转换发射的可能途径包括Er³⁺间的能量传递过程、Yb³⁺到Er³⁺的能量传递过程和Er³⁺的激发态吸收过程^[35].

3.5 温度对绿光最优样品上转换发光的影响

温度对上转换发光材料的实际应用有着非常重要的影响, 同时, 温度对上转换发光的物理机理也有影响. 因此, 本文讨论温度对Er³⁺能级的上转换发光, 并在不同温度下测量发射光谱. 图4表示绿光最优样品的上转换发射光谱中的绿色部分与温度的关系. 插图中离散点为样品绿光积分强度(I_H/I_S)与温度的关系, 实线为拟合曲线. 因为, 能级 ${}^2H_{11/2}$ 和 ${}^4S_{3/2}$ 是一个热平衡状况, 满足玻尔兹曼分布. 因此, ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 的发射强度与 ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 的发射强度比的表达式如下^[29]:

$$R = \frac{I_H}{I_S} = C e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (7)$$

其中, I_H 代表 ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 的发射强度, I_S 代表 ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 的发射强度, C 是常数, ΔE 表示 ${}^2H_{11/2}$ 和 ${}^4S_{3/2}$ 之间的能级差, k 表示玻尔兹曼常数, T 表示绝对温度. 通过(7)式计算能级差得 $\Delta E = 926.11 \text{ cm}^{-1}$, 又根据绿光最优样品的上转换发射光谱可以计算能级差为 $\Delta E = 883.64 \text{ cm}^{-1}$. 因此, 通过拟合的数值和实验的数值非常接近. 这说明了温度对发光强度的依赖关系满足(7)式的物理规律.

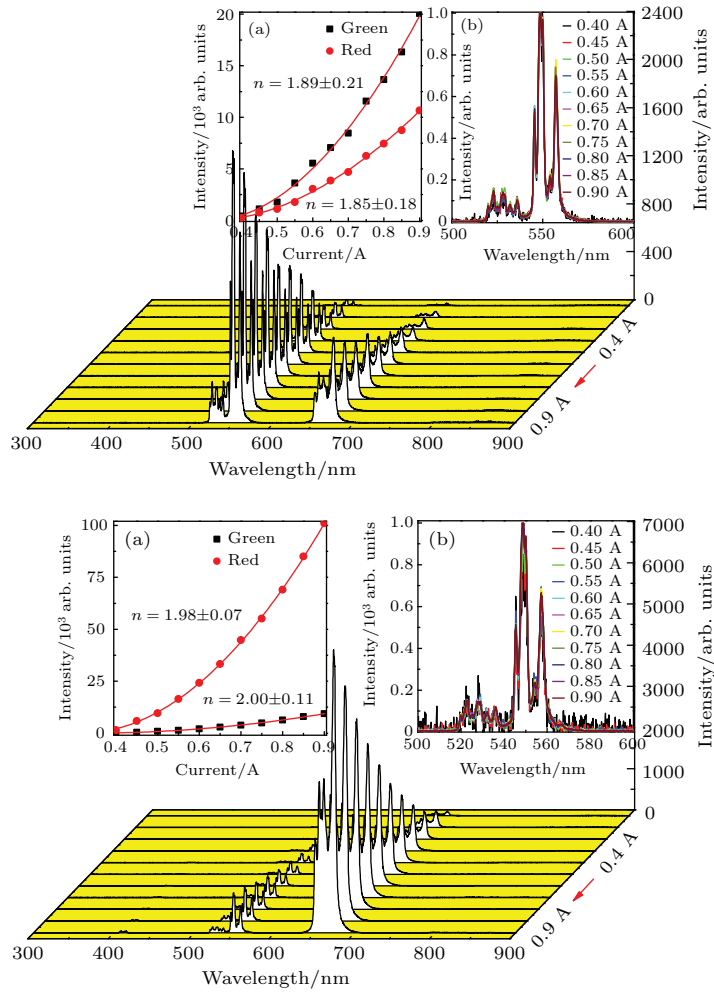


图3 (网刊彩色) 绿光和红光最优样品的发射光谱与激光器的工作电流的关系。插图(a)中离散点均为两个样品红色及绿色积分上转换发光强度与激光工作电流关系, 实线为拟合曲线; 插图(b)为不同激光器工作电流时绿色上转换归一化的发射光谱。

Fig. 3. (color online) Dependence of green and red upconversion spectra on laser working current of optimal samples. Inset (a) shows the dependence of integrated red and green upconversion intensities on the laser working current. Inset (b) shows the normalized green upconversion spectra measured at different laser working currents.

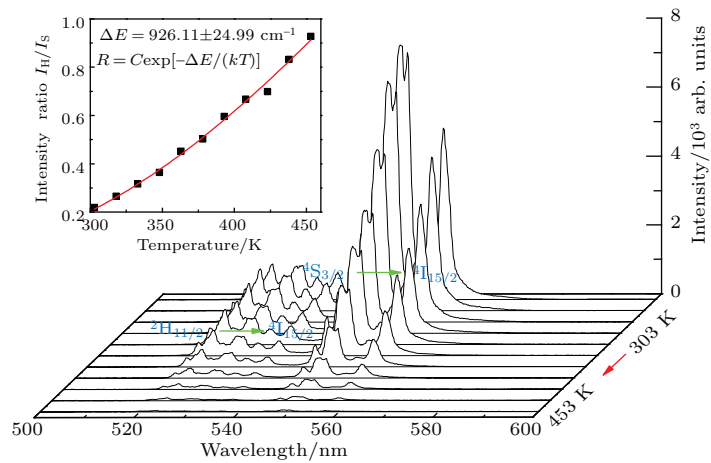


图4 (网刊彩色) 绿光最优样品的上转换发射光谱中的绿色部分与温度的关系, 插图中离散点为样品绿色积分发光强度 (I_H/I_S) 与温度的关系, 实线为拟合曲线。

Fig. 4. (color online) UC green emission spectra of optimal sample measured at different temperature, scattered points in inset stand for integrated intensity of green emission, and the solid line is fitting curve.

图5为绿光最优样品在980 nm激发下的发光强度随温度变化的关系. 图5表明, 随着温度的升高, 发射强度逐渐变小, 出现了温度猝灭现象. 根据热猝灭理论公式, 表示如下^[36]:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)}, \quad (8)$$

式中, I_0 是初始强度, $I(T)$ 是一个给定温度的强度, A 是辐射跃迁的频率因子, k 是玻尔兹曼常数, ΔE 是热猝灭过程的激活能. 在图5中, 用(8)式对数据进行拟合, 得到了红色的拟合曲线. 最终求出绿光最优样品的总体激活能为 $\Delta E_{\text{总}} = 0.45$ eV, 绿光激活能为 $\Delta E_{\text{绿}} = 0.45$ eV, 红光激活能为 $\Delta E_{\text{红}} = 0.46$ eV.

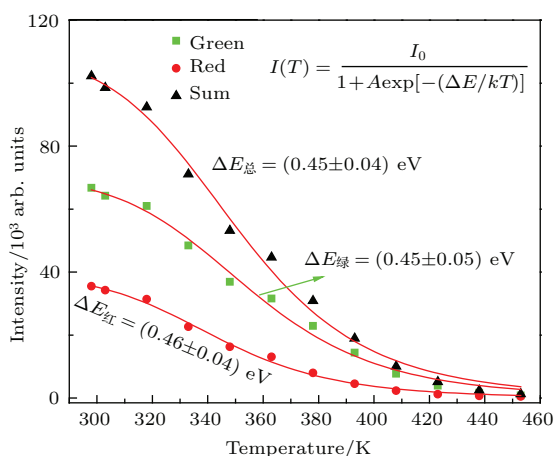


图5 (网刊彩色) 绿光最优样品的发光强度与温度的关系
Fig. 5. (color online) Relationship between luminescence intensity and temperature of optimal sample with strong green light.

4 结 论

采用均匀设计的方法和二次通用旋转组合设计的方法相结合, 对整个实验的过程进行全程优化, 并科学高效地建立起 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度与绿光和红光的发光强度的两个二次回归方程. 再通过遗传算法分别算出绿光和红光最大发光强度时的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度.

用高温固相法制备出了绿光最优样品和红光最优的样品. 经 XRD 检测, 绿光最优样品和红光最优样品均为纯相. 在 980 nm 抽运激发下, 分别测量了绿光和红光最优样品的上转换发射光谱. 由强度制约关系的分析发现绿光和红光最优样品在 980 nm 激发下的上转换发光均为双光子过程. 又

根据绿光最优样品的绿光部分的上转换发射光谱可以计算 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 之间的能级差. 测得了绿光最优样品在不同温度下的发光强度, 发现随着温度升高, 样品整体发光强度、绿光发光强度、红光发光强度都减弱, 发生了温度猝灭现象, 并计算了激活能.

参考文献

- [1] Hua J T, Chen B J, Sun J S, Cheng L H, Zhong H Y 2010 *Chin. J. Opt. Appl. Opt.* **3** 301 (in Chinese) [花景田, 陈宝玖, 孙佳石, 程丽红, 仲海洋 2010 中国光学与应用光学 **3** 301]
- [2] Li X M, Zhang F, Zhao D Y 2013 *Nano Today* **8** 643
- [3] Boyer J C, van Veggel F C J M 2010 *Nanoscale* **2** 1417
- [4] Yin Z, Zhu Y S, Xu W, Wang J, Xu S, Dong B, Xu L, Zhang S, Song H W 2013 *Chem. Commun.* **49** 3781
- [5] Hao S W, Chen G Y, Yang C H 2013 *Theranostics* **3** 331
- [6] Li C R, Li S F, Dong B, Cheng Y Q, Yin H T, Yang J, Chen Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 017803
- [7] Hu Y B, Qiu J B, Zhou D C, Song Z G, Yang Z W, Wang R F, Jiao Q, Zhou D L 2014 *Chin. Phys. B* **23** 024205
- [8] Wang F, Banerjee D, Liu Y S, Chen X Y, Liu X G 2010 *Analyt* **135** 1797
- [9] Shanmugam V, Selvakumar S, Yey C S 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 6254
- [10] Wang Y, Qin W P, Di W H, Zhang J S, Cao C Y 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3300
- [11] Chen X B, Lu J, Zhang Y Z, Xu X L, Feng B H, Wang C, Gregory J S, Yang G J 2010 *Chin. Phys. B* **19** 097804
- [12] Wang Q G, Su L B, Li H J, Zheng L H, Xu X D, Tang H L, Jiang D P, Wu F, Xu J 2012 *Chin. Phys. B* **21** 026101
- [13] Xu W, Li C R, Cao B S, Dong B 2010 *Chin. Phys. B* **19** 127804
- [14] Dacosta M V, Doughan S, Han Y, Krull U J 2014 *Anal. Chim. Acta* **832** 1
- [15] Li H Y, Noh H M, Moon B K, Choi B C, Jeong J H, Jang K, Lee H S, Yi S S 2013 *Inorg. Chem.* **52** 11210
- [16] Ren L Q 2009 *Design of Experiment and Optimization* (Beijing: Science Press) pp174–180 (in Chinese) [任露泉 2009 试验设计及其优化 (北京: 科学出版社) 第 174—180 页]
- [17] He W, Xue W D, Tang B 2012 *The Method of Optimal Design of Experiment and Data Analysis* (Beijing: Chemical Industry Press) pp191–194 (in Chinese) [何为, 薛卫东, 唐斌 2012 优化试验设计方法及数据分析 (北京: 化学工业出版社) 第 191—194 页]
- [18] Zhai Z H, Sun J S, Zhang J S, Li X P, Cheng L H, Zhong H Y, Li J J, Chen B J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 203301 (in Chinese) [翟梓会, 孙佳石, 张金苏, 李香萍, 程丽红, 仲海洋, 李晶晶, 陈宝玖 2013 物理学报 **62** 203301]

- [19] Cheng S P, Xu H, Wang D Z, Wang G J, Wu Z Z 2007 *Rare Metal. Mat. Eng.* **36** 1933 (in Chinese) [程仕平, 徐慧, 王德志, 王光君, 吴壮志 2007 稀有金属材料与工程 **36** 1933]
- [20] Xiong W W, Yin C L, Zhang Y, Zhang J L 2009 *Chin. J. Mech. Eng-En.* **22** 862
- [21] Tan G Z, Zhou D M, Jiang B J, Dioubate M I 2008 *J. Cent. South Univ. Technol.* **15** 845
- [22] Shi L L, Sun J S, Zhai Z H, Li X P, Zhang J S, Chen B J 2014 *Acta Photo. Sin.* **43** 1116002 (in Chinese) [石琳琳, 孙佳石, 翟梓会, 李香萍, 张金苏, 陈宝玖 2014 光子学报 **43** 1116002]
- [23] Mi R Y, Xia Z G, Liu H K 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 137802 (in Chinese) [米瑞宇, 夏志国, 刘海坤 2013 物理学报 **62** 137802]
- [24] Guo R, Shi P F, Cheng X Q, Li J 2007 *Chin. J. Inorg. Chem.* **23** 1387 (in Chinese) [郭瑞, 史鹏飞, 程新群, 李娟 2007 无机化学学报 **23** 1387]
- [25] Li P L, Xu Z, Zhao S L, Wang Y S, Zhang F J 2012 *Chin. Phys. B* **21** 047803
- [26] Yu T T 2011 *M. S. Dissertation* (Dalian: Dalian Maritime University) (in Chinese) [于婷婷 2011 硕士学位论文 (大连: 大连海事大学)]
- [27] Zheng H, Xiang S Y, Chen B J 2014 *Chin. J. Lumin.* **35** 800 (in Chinese) [郑辉, 相苏原, 陈宝玖 2014 发光学报 **35** 800]
- [28] Zheng H, Chen B J, Yu H Q, Zhang J S, Sun J S, Li X P, Sun M, Tian B N, Zhong H, Fu S B, Hua R N, Xia H P 2014 *RSC Adv.* **4** 47556
- [29] Xiang S Y, Chen B J, Zhang J S, Li X P, Sun J S, Zheng H, Wu Z L, Zhong H, Yu H Q, Xia H P 2014 *Opt. Mater. Exp.* **4** 1966
- [30] Li S Y, Niklasson G A, Granqvist C G 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 053513
- [31] Wei Y L, Li X M, Guo H 2014 *Opt. Mater. Exp.* **4** 1367
- [32] Luo X J, Yuminami R, Sakurai T, Akimoto K 2013 *J. Rare Earths* **31** 267
- [33] Sun H Q, Zhang Q W, Wang X S, Gu M 2014 *Ceram. Inter.* **40** 2581
- [34] Wang Q, Zhang W H, Ouyang S Y, Yang B, Zhang Y P, Xia H P 2015 *Acta Photo. Sin.* **44** 0116004 (in Chinese) [王倩, 张为欢, 欧阳绍业, 杨斌, 张约品, 夏海平 2015 光子学报 **44** 0116004]
- [35] Zhou T M, Zhang Y Q, Wu Z L, Chen B J 2015 *J. Rare Earths.* **33** 686
- [36] Tian Y, Chen B J, Hua R N, Yu N S, Liu B Q, Sun J S, Cheng L H, Zhong H Y, Li X P, Zhang J S, Tian B N, Zhong H 2012 *Cryst. Eng. Com.* **14** 1760

Experimental optimal design of the $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ phosphor and its upconversion luminescence properties*

Sun Jia-Shi[†] Li Shu-Wei[‡] Shi Lin-Lin Zhou Tian-Min Li Xiang-Ping Zhang Jin-Su
Cheng Li-Hong Chen Bao-Jiu

(Department of Physics, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

(Received 29 June 2015; revised manuscript received 18 September 2015)

Abstract

In order to obtain the $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ up-conversion phosphor which has the maximum green and red emission intensity, firstly, the method of homogeneous design rooted in the experimental optimal design is employed to search optimum $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doping concentration preliminarily. Next, the quadratic general rotary unitized design is adopted to further optimize the experiment, and the regression equation in green and red emission intensity is established as a function of the doping concentration of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Finally, the optimal solution, that is, the doping concentration of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ corresponding to the maximum emission intensity, is calculated by genetic algorithm. The optimal $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ phosphor is synthesized by the conventional high temperature solid state method. The crystal structure of as-prepared products is characterized by X-ray diffraction (XRD), and the results show that all the $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ phosphors we synthesized are of pure phase. The steady-state up-conversion (UC) emission spectra of products are measured under the excitation of a continuous 980 nm laser diode at different working currents. From the UC luminescent spectra of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ phosphor, we can see a red emission centered at 662 nm, two green emissions centered at 551 nm and 527 nm, which are assigned to $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ and $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ transitions of Er^{3+} ion, respectively. The dependences of green and red UC emission intensities of optimal samples on working current are investigated, indicating that the red emission and green emission of optimal samples both originate from two-photon process. From the normalized green UC emission spectra, it can be concluded that the experimental laser working current induced temperature variation of samples can be omitted. According to Boltzmann distribution law and the thermal equilibrium existing between the levels of $^2\text{H}_{11/2}$ and $^4\text{S}_{3/2}$, the relationship between green emission and temperature in the optimal green UC emission sample is discussed in depth, and the energy level gap between $^2\text{H}_{11/2}$ level and $^4\text{S}_{3/2}$ level is calculated to be 926.11 cm^{-1} . Through the study of the temperature effect on the optimal green UC emission sample, we find that the emission intensity decreases with the increasing of the temperature, owing to the thermal quenching effect. Furthermore, we calculate the activation energies of the samples, the activation energies of the green emission, red emission, and the overall emission are deduced to be 0.45, 0.46, and 0.45 eV, respectively.

Keywords: experimental optimal design, up-conversion, $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$, 2-photon

PACS: 33.50.Dq, 02.10.Yn, 02.90.+p, 33.20.Kf

DOI: 10.7498/aps.64.243301

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11104023, 11104024, 11274057) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant Nos. 3132014087, 3132014327, 3132013100).

[†] Corresponding author. E-mail: sunj@dlmu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: lishuwei12@126.com