

BaY₂ZnO₅:Tm³⁺/Yb³⁺ 荧光粉的试验优化设计合成及发光性质研究

孙佳石 李香萍 吴金磊 李树伟 石琳琳 徐赛 张金苏 程丽红 陈宝玖

Experimental optimal design on BaY₂ZnO₅: Tm³⁺/Yb³⁺ phosphor and its up-conversion luminescence property

Sun Jia-Shi Li Xiang-Ping Wu Jin-Lei Li Shu-Wei Shi Lin-Lin Xu Sai Zhang Jin-Su Cheng Li-Hong Chen Bao-Jiu

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 66, 100201 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.100201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.100201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I10>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

多种有序钙钛矿结构的高压制备与特殊物性

[High-pressure synthesis and special physical properties of several ordered perovskite structures](#)

物理学报.2017, 66(3): 030201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.030201>

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>

BaY₂ZnO₅:Tm³⁺/Yb³⁺ 荧光粉的试验优化设计 合成及发光性质研究*

孙佳石[†] 李香萍[‡] 吴金磊 李树伟 石琳琳 徐赛 张金苏
程丽红 陈宝玖

(大连海事大学物理系, 辽宁大连 116026)

(2016年11月22日收到; 2017年2月5日收到修改稿)

为了获得BaY₂ZnO₅:Tm³⁺/Yb³⁺ 荧光粉材料的最大蓝色上转换发光强度, 采用正交试验设计与二次通用旋转组合设计相结合的两步连续优化法对Tm³⁺和Yb³⁺掺杂浓度进行全局优化, 得到该体系最强蓝光发射下的离子掺杂最佳浓度. 采用高温固相反应法合成出蓝色上转换发光强度最强的BaY₂ZnO₅:Tm³⁺/Yb³⁺ 荧光粉材料, 并对样品的晶体结构和上转换发光性质进行了研究. 980 nm 红外光激发下, 测量了最优样品在不同激发电流下的上转换发射光谱, 由强度制约关系确定样品的蓝色上转换发光为三光子过程. 测量了最优样品温度相关的上转换发射光谱, 发现样品的蓝色上转换发光强度随着样品温度的升高而持续减弱, 即发生了温度猝灭现象, 计算得激活能约为0.602 eV.

关键词: 试验优化设计, BaY₂ZnO₅, Tm³⁺/Yb³⁺, 温度猝灭

PACS: 02.10.Yn, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc

DOI: 10.7498/aps.66.100201

1 引言

近年来, 随着稀土发光材料在固态照明、生物标记、三维立体显示、荧光探针等领域需求量的增大, 对于如何实现稀土发光材料发光性能的最优化问题受到科研人员和生产厂家的广泛关注. 锌酸盐作为良好的稀土发光基质材料, 已被广泛研究^[1-5]. 锌酸盐化合物材料因晶体结构稳定, 不易受到化学或物理环境的影响, 具有良好的热稳定性, 同时材料具有较低的声子能量, 是用于发光材料的良好基质材料^[6]. 有文献报道指出^[7], 对于Eu³⁺离子掺杂的BaLa₂ZnO₅, BaGd₂ZnO₅, BaY₂ZnO₅三种发光材料, 在相同的测试条件下, 以BaY₂ZnO₅为基质的发光材料的发光强度要明显优于另外两种基质材料. 上转换发光过程本身较

为复杂, 且发光中心的发光性质易受外界环境(如基质材料、离子掺杂浓度、合成温度等)的影响^[6], 其中稀土离子掺杂浓度对材料发光强度的影响最为显著, 且离子掺杂浓度的选择范围较宽, 很难通过少量实验直接获得最佳离子掺杂浓度, 故寻找一种能够快速、高效获取最佳样品掺杂浓度的实验方法成为研究的焦点之一.

试验优化设计法是一种可以通过尽量少的试验来获取全面试验所需要的信息的实验方法. 正交试验设计和二次通用旋转组合设计法是两种常用的优化设计方法. 利用正交试验设计不仅可以对试验进行合理的安排, 通过少数具有代表性的组合处理进行试验, 还可以对实施少数组合处理的试验结果进行科学处理, 得到最切合实际的结论^[8]. 二次通用旋转组合设计所建立的回归模型不仅具有通用性、旋转性, 而且能大量减少试验次数, 并保证利

* 国家自然科学基金(批准号: 11374044, 11274057)、中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 3132017056, 3132016333)、辽宁省自然科学基金(批准号: 2015020190)和国家重点基础研究发展计划(批准号: 2012CB626801)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: sunjs@dlmu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: lixp@dlmu.edu.cn

用所得的回归方程对试验结果进行准确的预测和寻优[9].

本文采用正交试验设计和二次通用旋转组合设计相结合的两步寻优法对双稀土离子掺杂上转换发光材料的离子掺杂浓度进行了优化, 试验过程中选择 Tm^{3+} , Yb^{3+} 离子掺杂浓度为试验因素, 采用高温固相反应法完成 Tm^{3+} , Yb^{3+} 共掺杂 BaY_2ZnO_5 上转换荧光粉的制备. 首先根据正交试验设计法制定实验方案并对实验结果进行分析, 初步判断因素的合理掺杂浓度范围[10], 进而运用二次通用旋转组合设计再次进行设计、实验和优化. 根据实验结果, 建立 Tm^{3+} , Yb^{3+} 共掺杂 BaY_2ZnO_5 荧光粉的蓝色上转换发光强度与 Tm^{3+} , Yb^{3+} 离子掺杂浓度的二次回归方程, 再依次进行各种显著性检验以及失拟检验, 通过优化得到方程的最大解及相对应的 Tm^{3+} , Yb^{3+} 离子最佳掺杂浓度值. 最后利用高温固相反应法制备出最优样品, 并对其发光性质及热猝灭行为进行研究.

2 实验

2.1 高温固相反应法合成 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 BaY_2ZnO_5 荧光粉

按摩尔比准确称取每一组分析纯药品, 置于玛瑙研钵内, 充分研磨直至混合均匀, 得到混合物, 装入刚玉坩埚中, 在 1473 K 下烧制 4 h[11], 冷却得到块状样品, 将其研磨成粉末状, 得到的淡黄色粉体样品即为所需荧光粉.

利用日本岛津 Shimadzu-6000 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品的晶体结构进行表征, 采用波长为 0.15406 nm 的 Cu 靶 $\text{K}\alpha_1$ 辐射源作为 X 射线源, 测量的 2θ 角度范围为 20° — 70° . 利用日立 F-4600 荧光光谱仪测定样品的上转换发射光谱. 上转换发光的抽运源为北京凯普林公司生产的 980 nm 光纤激光器, 激光器的输出功率在 0—2 W 范围内连续可调, 激光器的输出功率与其工作电流满足线性变化关系. 样品温度的控制采用实验室自制的 DMU-TC 450 温度控制器完成.

2.2 正交试验设计实验方案

为了找到 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 BaY_2ZnO_5 荧光粉最佳蓝色上转换发光强度所对应的 Tm^{3+} , Yb^{3+} 离子掺杂浓度的最优区域, 选用 $L_{16}(4^2)$ 正交表(见

表 1) 制定试验方案[8]. 根据经验以及文献报道的结果[12—15], 初步选定 Tm^{3+} 离子掺杂浓度范围为 0.5—5 mol%, Yb^{3+} 离子掺杂浓度范围为 5—20 mol%. 每种稀土离子掺杂浓度范围都采用平分法进行 4 个水平的编码, 每个水平编码对应的实际离子掺杂浓度如表 1 括号内所示.

表 1 正交试验设计实验方案表

Table 1. Experimental scheme of orthogonal experimental design.

No.	Tm^{3+} (0.5—5 mol%)	Yb^{3+} (5—20 mol%)	y /arb. units
1	1(0.5)	1(5)	98444
2	1(0.5)	2(10)	80451
3	1(0.5)	3(15)	59644
4	1(0.5)	4(20)	33691
5	2(2)	1(5)	5450
6	2(2)	2(10)	5114
7	2(2)	3(15)	6079
8	2(2)	4(20)	4000
9	3(3.5)	1(5)	682
10	3(3.5)	2(10)	1471
11	3(3.5)	3(15)	1203
12	3(3.5)	4(20)	1203
13	4(5)	1(5)	108
14	4(5)	2(10)	185
15	4(5)	3(15)	375
16	4(5)	4(20)	294
\bar{y}_1	68057.5	26171	—
\bar{y}_2	5160.75	21805.25	—
\bar{y}_3	1139.75	16825.25	—
\bar{y}_4	240.5	9797	—
R	67817	16374	—
优水平	1(0.5)	1(5)	—
主次因素	主要因素	次要因素	—
最优组合	(1, 1), 即 (0.5 mol% Tm^{3+} , 5 mol% Yb^{3+})		

采用前述高温固相反应法制备出 16 个 $\text{BaY}_2\text{ZnO}_5:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 荧光粉样品, 利用 980 nm 激光器抽运测量全部样品的上转换发射光谱, 并对其蓝色上转换发光强度进行强度积分计算, 作为实验考察的试验指标, 所得数据如表 1 中最后一列所示. 采用极差分析法对数据进行处理, 表 1 中, \bar{y}_1 , \bar{y}_2 , \bar{y}_3 , \bar{y}_4 分别为各个因素四个水平对应试验样品测得的蓝色上转换发光强度的平均值. 从表 1 可以明显地看到, 对于 Tm^{3+} 离子掺杂浓度而言, 编码

为1水平时发光强度最强,因此Tm³⁺离子掺杂浓度的优水平为0.5 mol%;对于Yb³⁺离子掺杂浓度而言,编码为1水平时发光强度也是最强的,所以Yb³⁺离子掺杂浓度的优水平为5 mol%.

此外,表1中R值为各因素的极差,表示该因素由于水平变动对试验指标影响的变动幅度.在试验考察因素水平范围内,哪个因素对应的极差越大,说明该因素对试验指标的影响越大,其为主要因素.根据表1中计算的结果可以看出,当Tm³⁺离子掺杂浓度从1水平变化到4水平时,其试验指标平均值对应的极差值(67817)远大于Yb³⁺离子浓度水平变化引起的试验指标平均值的变化幅度(16374),因此在本实验中Tm³⁺离子掺杂浓度为主要因素,Yb³⁺离子掺杂浓度为次要因素.通过极差分析得Tm³⁺,Yb³⁺离子掺杂浓度对应的最优水平组合为(1,1),即(0.5 mol% Tm³⁺,5 mol% Yb³⁺).

在所研究离子掺杂浓度范围内,利用正交试验设计得到Tm³⁺,Yb³⁺离子的最优掺杂浓度为进一步采用二次通用旋转组合设计优化离子掺杂浓度提供了保证,进一步缩小了离子掺杂浓度的范围.下面分别以两个离子的最优掺杂浓度为中心,重新设定Tm³⁺和Yb³⁺离子浓度掺杂范围,分别为0.1—1 mol%和0.5—10 mol%.

2.3 二次通用旋转组合设计实验方案

在限定的Tm³⁺,Yb³⁺离子掺杂浓度范围0.1—1 mol%和0.5—10 mol%内,利用二次通用旋转组合设计安排实验.由于二次通用旋转组合设计的通用性和旋转性只有在编码空间中才能体现出来,所以首先要对因素进行编码.

表2为两因素实验的因素水平编码表($r = 1.414$, r 表示组合设计中星号臂长),在该表格中选取Tm³⁺,Yb³⁺离子五个不同的掺杂浓度,即五个水平,分别编码为 $\pm r$ 水平, ± 1 水平和0水平,相应的编码公式均在表格中给出.在五个水平中, $\pm r$ 水平为离子掺杂浓度的上、下限;0水平为上、下限的算数平均值;表中 Δ_j 为自然因素的水平间隔,根据水平间隔即可算得 ± 1 水平的值,表中最后一行给出自然空间因素 z 与编码空间因素 x 之间满足的关系式.

表3为二次通用旋转组合设计实验方案,表中每个编码所对应的离子浓度都对应于表2所列的编码.而后按照对应的离子掺杂浓度采用传统高

温固相反应法制备得到13个样品^[16],并在980 nm红外光激发下测量13个样品的上转换发射光谱,表3中最后一列所示即为13个样品在980 nm红外光激发下的蓝色上转换发光积分强度.

表2 因素水平编码表($r = 1.414$)
Table 2. Natural factors level code table ($r = 1.414$).

$z_j(x_j)$	$z_1(\text{Tm}^{3+})/\text{mol}\%$	$z_2(\text{Yb}^{3+})/\text{mol}\%$
$z_{2j}(r)$	1	10
$z_{0j} + \Delta_j(1)$	0.868	8.609
$z_{0j}(0) = (z_{2j} + z_{1j})/2$	0.55	5.25
$z_{0j} - \Delta_j(-1)$	0.232	1.891
$z_{1j}(-r)$	0.1	0.5
$\Delta_j = (z_{2j} - z_{1j})/2r$	0.318	3.359
$x_j = (z_j - z_{0j})/\Delta_j$	$x_1 = \frac{z_1 - 0.55}{0.318}$	$x_2 = \frac{z_2 - 5.25}{3.359}$

表3 二次通用旋转组合设计实验方案($r = 1.414$)
Table 3. Experimental scheme of binary quadratic general rotary unitized design ($r = 1.414$).

试验号	因素						
	x_0	$x_1/\text{mol}\%$	$x_2/\text{mol}\%$	x_1x_2	x_1^2	x_2^2	$y_i/\text{arb.units}$
1	1	1(0.868)	1(8.609)	1	1	1	63622
2	1	1(0.868)	-1(1.891)	-1	1	1	47339
3	1	-1(0.232)	1(8.609)	-1	1	1	65584
4	1	-1(0.232)	-1(1.891)	1	1	1	56593
5	1	$r(1)$	0(5.25)	0	r^2	0	36310
6	1	$-r(0.1)$	0(5.25)	0	r^2	0	112934
7	1	0(0.55)	$r(10)$	0	0	r^2	71143
8	1	0(0.55)	$-r(0.5)$	0	0	r^2	24785
9	1	0(0.55)	0(5.25)	0	0	0	66068
10	1	0(0.55)	0(5.25)	0	0	0	63688
11	1	0(0.55)	0(5.25)	0	0	0	64591
12	1	0(0.55)	0(5.25)	0	0	0	60203
13	1	0(0.55)	0(5.25)	0	0	0	64983

3 结果与讨论

3.1 二次通用旋转组合设计结果数据分析

根据上述实验结果,可在编码空间中得到回归方程:

$$y = 63907 - 14945x_1 + 11353x_2 + 1823x_1x_2 + 4653x_1^2 - 8675x_2^2. \quad (1)$$

采用F-检验对方程进行显著性检验,得

$$F = \frac{S_{\text{回}}/f_{\text{回}}}{S_{\text{R}}/f_{\text{R}}} \approx 3.99 > F_{0.05}(5, 7) = 3.97. \quad (2)$$

由(2)式可知,求得的回归方程的显著性水平 α 为0.05,说明回归方程的置信度为95%,回归方程基

本不失拟, 证明该回归模型符合实际情况. 利用该方程可获得 $\text{BaY}_2\text{ZnO}_5:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 荧光粉蓝色上转换发光强度的理论预测值.

将编码空间中的方程转换到自然空间中, 可得到自然空间中 Tm^{3+} , Yb^{3+} 离子浓度与蓝色上转换发光强度满足的二元二次回归方程:

$$y = 105206 - 106572z_1 + 10493z_2 + 1707z_1z_2 + 46013z_1^2 - 767z_2^2. \quad (3)$$

最后, 利用遗传算法解出最大蓝色上转换发光强度样品对应的离子掺杂浓度, Tm^{3+} 为 0.1 mol%, Yb^{3+} 为 6.501 mol%, 得到蓝色上转换发光最大强度的理论值为 123935.968. 按照得到的最优浓度合成了 $\text{BaY}_2\text{ZnO}_5:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 上转换荧光粉, 测量了其上转换发射光谱. 结果表明, 实际测得最优样品的蓝色上转换发光积分强度 (约为 121939) 与理论值非常接近, 且该样品的测试结果与表 3 中的 6# 样品 (Tm^{3+} 浓度为 0.1 mol%, Yb^{3+} 浓度为 5.25 mol%) 的实验结果 (112934) 较为接近. 图 1 给出了获得的最优样品和两次试验优化设计中得到的最佳样品在 980 nm 红外光激发下的上转换发射光谱. 从图中可以看出, 最优样品具有最强的发光强度, 且所有样品均具有相同的光谱形貌, 呈现明亮的蓝光发射, 其对应于 Tm^{3+} 离子的 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 能级的跃迁, 同时伴有较弱的红光发射, 来自于 Tm^{3+} 离子的 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 能级的跃迁. 除此之外, 从光谱中还可以看到微弱的近红外区的发射, 对应于 Tm^{3+} 离子的 $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$ 能级的跃迁.

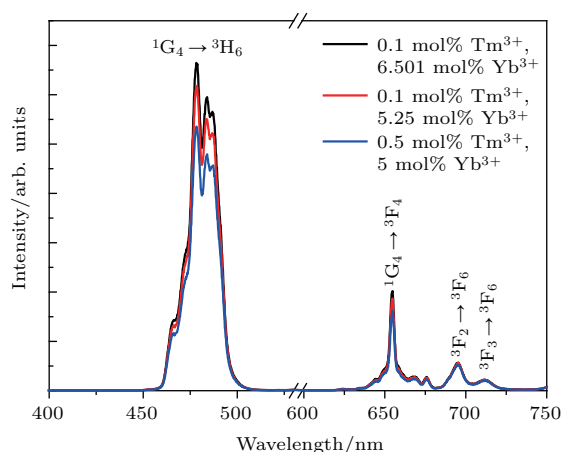


图 1 (网刊彩色) 最优样品和两次试验优化设计中得到的最佳样品在 980 nm 红外光激发下的上转换发射光谱

Fig. 1. (color online) Up-conversion luminescence spectra of the optimal sample and the best samples in the two experimental design under 980 nm infrared laser excitation.

3.2 最优样品的晶体结构表征

图 2 为 $\text{BaY}_2\text{ZnO}_5:0.1 \text{ mol}\% \text{ Tm}^{3+}/6.501 \text{ mol}\% \text{ Yb}^{3+}$ 样品和 BaY_2ZnO_5 的标准卡片 (JCPDS No. 49-0156) 对应的 XRD 图谱. 从图中可以看到, 最优样品的各个衍射峰位置与数据库中 BaY_2ZnO_5 衍射峰位置基本一致, 且没有其他杂峰出现, 证明所制备的样品为纯相, 同时也说明掺入的 Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 离子已完全取代 Y^{3+} 离子的格位, 当前 Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 掺杂浓度对 BaY_2ZnO_5 晶体结构无明显影响.

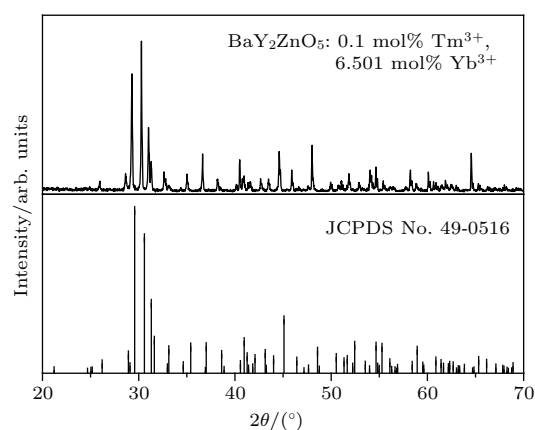


图 2 $\text{BaY}_2\text{ZnO}_5: 0.1 \text{ mol}\% \text{ Tm}^{3+}/6.051 \text{ mol}\% \text{ Yb}^{3+}$ 最优样品及数据库中 BaY_2ZnO_5 的 XRD 图谱

Fig. 2. XRD patterns for $\text{BaY}_2\text{ZnO}_5: 0.1 \text{ mol}\% \text{ Tm}^{3+}/6.051 \text{ mol}\% \text{ Yb}^{3+}$ phosphors and the standard card JCPDS No. 49-0156.

3.3 最优样品的上转换发光性质

为了进一步研究最优样品的蓝色上转换发光机制, 测量了最优样品在 980 nm 红外光激发下的上转换发射光谱. 需要指出的是, 为了避免由于激发功率密度过高对样品产生激光致热效应, 激光器工作电流选择为 0.40—0.90 A 完成上转换发射光谱的测量 [17]. 由于激光器的输出功率与工作电流呈线性关系, 所以图 3 所示即为最优样品在不同功率 980 nm 红外光激发下的上转换发射光谱图. 观察该图可知, 随着激光器工作电流的增加, 样品的发光强度逐渐增强.

为了明确最优样品的上转换发光机制, 分析了最优样品的蓝色上转换发光强度与激光器工作电流的依赖关系. 上转换发光强度 (I) 与激光器的工作电流 (i) 满足如下关系:

$$I = b(i - i_0)^n, \quad (4)$$

式中, n 为实现上转换发光所需的光子数, b 为常数, i_0 为激光器的阈值电流. 根据测得的不同激光器工作电流激发下最优样品的蓝色上转换发光强度的实验数据, 就可以通过非线性拟合得到 n 值, 进而判断实现该蓝色上转换发光所需的光子数^[17,18]. 图 4 所示为最优样品蓝色上转换发光积分强度对激光器工作电流的依赖关系, 黑色实心点为实验数据. 利用 (4) 式对图中实验数据进行拟合, 得到 n 值约为 2.8, 说明最优样品在 980 nm 激发下实现蓝色上转换发光需要三个光子的参与, 即 Tm^{3+} 离子的蓝色上转换发光为三光子过程.

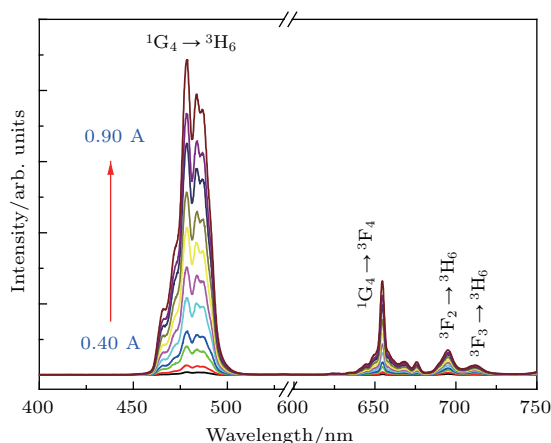


图 3 (网刊彩色) 980 nm 红外光激发下最优样品的上转换发射光谱, 激光器工作电流为 0.40—0.90 A
Fig. 3. (color online) Up-conversion luminescence spectra of the optimal sample measured at different working currents of 980 nm infrared laser.

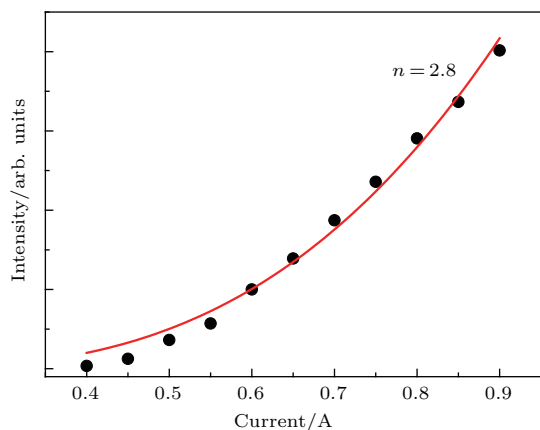


图 4 (网刊彩色) 蓝色上转换发光积分强度对 980 nm 红外激光器工作电流的依赖关系
Fig. 4. (color online) Dependence of the integrated intensity of blue up-conversion luminescence on the working current of 980 nm fiber laser.

为了进一步阐述样品的上转换发光机制, 图 5 给出了 Yb^{3+} 离子敏化 Tm^{3+} 离子的上转换发

光过程示意图. 从图中可以看到, Yb^{3+} 离子首先吸收一个 980 nm 光子的能量, 并将其传递给邻近的 Tm^{3+} 离子使其从基态跃迁到 $^3\text{H}_5$ 能级, 紧接着经过无辐射弛豫回到 $^3\text{F}_4$ 能级; 然后 Yb^{3+} 将吸收第二个 980 nm 光子的能量并将其传递给 Tm^{3+} 离子, 实现 Tm^{3+} 离子 $^3\text{F}_{2,3}$ 能级的布居, 随后布居的电子经过无辐射弛豫回到 $^3\text{H}_4$ 能级; 最终 Tm^{3+} 离子再吸收一个从 Yb^{3+} 离子传递过来的 980 nm 光子的能量跃迁到 $^1\text{G}_4$ 能级. Tm^{3+} 从 $^1\text{G}_4$ 能级直接跃迁到基态实现蓝光发射 (476 nm), 从 $^1\text{G}_4$ 能级跃迁回 $^3\text{F}_4$ 能级实现红光发射 (649 nm), 若 Tm^{3+} 离子从 $^3\text{F}_{2,3}$ 能级直接跃迁回到基态, 实现的则是位于 694 nm 和 712 nm 左右的近红外光发射.

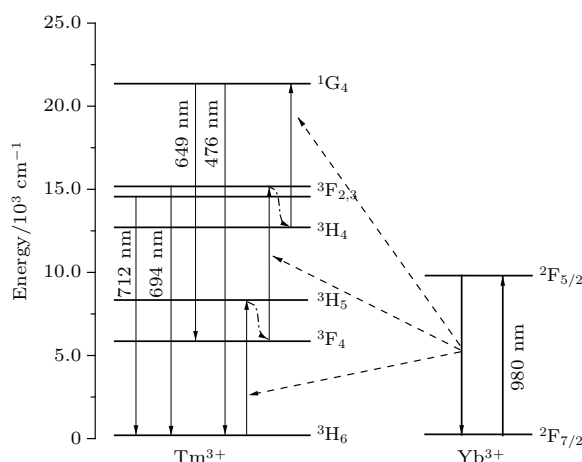


图 5 980 nm 激发下, Yb^{3+} 离子敏化 Tm^{3+} 离子的上转换发光机制
Fig. 5. The up-conversion luminescence mechanism of Tm^{3+} ions sensitized by Yb^{3+} ions pumped by 980 nm.

3.4 最优样品的温度猝灭行为

为了研究最优样品的温度猝灭行为, 对样品进行了变温上转换发射光谱的测量, 激光器的工作电流为 1.00 A. 这里需要指出的是, 为了避免激光器的致热效应, 每个上转换光谱都是在激光器瞬时激发下测量完成. 图 6 为最优样品在 980 nm 激发下的蓝色上转换发光强度随温度变化的关系. 由图可见, 随着样品温度的升高, 蓝色上转换发光强度呈现下降趋势, 即发生了温度猝灭. 根据热猝灭理论, 样品的发光强度与温度之间满足如下关系^[19,20]:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)}, \quad (5)$$

式中, I_0 为初始强度, $I(T)$ 是某给定温度下的发光强度, C 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. 利用 (5) 式对图 6 中的实验数据进行拟合, 得到红色的拟合曲线, 可以看出数据拟合得很好, 拟合得样品的激活能 ΔE 为 0.602 eV.

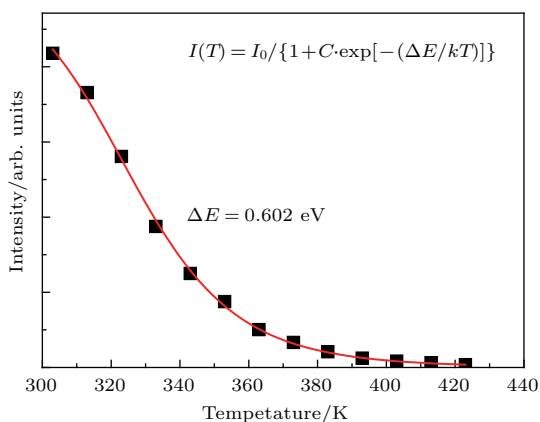


图 6 最优样品在 980 nm 红外光激发下的蓝色上转换发光强度随温度的变化

Fig. 6. Dependence of blue up-conversion luminescence intensity on temperature under 980 nm excitation for the optimal sample.

4 结 论

采用正交试验设计和二次通用旋转组合设计法优化了 $\text{BaY}_2\text{ZnO}_5:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 荧光粉的蓝色上转换发光强度, 获得了最优的 Tm^{3+} , Yb^{3+} 离子掺杂浓度. 首先通过正交试验设计法初步缩小了 Tm^{3+} , Yb^{3+} 离子掺杂浓度的最优范围, 然后通过二次通用旋转组合设计方法建立了 Tm^{3+} , Yb^{3+} 离子掺杂浓度和蓝色上转换发光强度之间满足的二次回归模型. 采用遗传算法求得最大蓝色上转换发光强度样品中 Tm^{3+} , Yb^{3+} 离子的掺杂浓度分别为 0.1 mol% 与 6.051 mol%. 采用高温固相反应法合成出最佳样品, XRD 结果表明样品为纯相 BaY_2ZnO_5 , Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 离子的引入对样品的晶体结构没有明显影响. 980 nm 红外光激发下测量了样品的上转换发光光谱, 利用上转换发光强度与激光器工作电流间的强度制约关系得出最优样品的蓝色上转换发光为三光子过程, 结合能级图讨论了 Tm^{3+} 离子掺杂样品的上转换发光机理. 结合温度相关的上转换发光光谱, 根据热猝灭理论研究了样品蓝色上转换发光的温度猝灭行为, 得样品的激活能为 0.602 eV.

参考文献

- [1] Blasse G, Grabmaier B C 1994 *Luminescent Materials* (Berlin: Springer Heidelberg) pp195–219
- [2] Xie W, Wang Y H, Quan J, Zhou C W, Liang F, Shao L X 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 016101 (in Chinese) [谢伟, 王银海, 全军, 邹长伟, 梁枫, 邵乐喜 2014 物理学报 **63** 016101]
- [3] Luo Q, Qiao X S, Fan X P, Yang H, Zhang X H, Cui S, Wang L, Wang G 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 43506
- [4] Sun X Y, Zhang J H, Zhang X, Luo Y S, Hao Z D, Wang X J 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 13501
- [5] Tian B N, Chen B J, Tian Y, Li X P, Zhang J S, Sun J S, Zhong H Y, Cheng L H, Fu S B, Zhong H, Wang Y Z, Zhang X Q, Xia H P, Hua R N 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 2338
- [6] Tian B N 2013 *M. S. Dissertation* (Dalian: Dalian Maritime University) (in Chinese) [田碧凝 2013 硕士学位论文 (大连: 大连海事大学)]
- [7] Guo C F, Ding X, Xu Y 2010 *J. Am. Ceram. Soc.* **93** 1708
- [8] 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]
- [9] 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]
- [10] Abud-Archila M, Vázquez-Mzndujano D G, Ruiz-Cabrera M A 2008 *J. Food Eng.* **84** 413
- [11] Zhang Q H, Wang J, Ni H Y, Wang L L 2012 *J. Rare Metals* **31** 35
- [12] Boyer J C, Cuccia L A, Capobianco J A 2007 *Nano Lett.* **7** 847
- [13] Chen D, Wang Y, Yu Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 051920
- [14] Zhang Q Y, Li T, Jiang Z H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 171911
- [15] Piskula Z, Staninski K, Lis S 2011 *J. Rare Earth.* **29** 1166
- [16] Shi L L, Sun J S, Zhai Z H, Li X P, Zhang J S, Chen B J 2014 *Acta Photo. Sin.* **43** 203301 (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** 203301]
- [17] Sun J S, Li S W, Shi L L, Zhou T M, Li X P, Zhang J S, Cheng L H, Chen B J 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 243301 (in Chinese) [孙佳石, 李树伟, 石琳琳, 周天民, 李香萍, 张金苏, 程丽红, 陈宝玖 2015 物理学报 **64** 243301]
- [18] 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. Express* **4** 1966
- [19] Tian B N, Chen B J, Tian Y, Sun J S, Li X P, Zhang J S, Zhong H Y, Cheng L H, Hua R N 2012 *J. Phys. Chem. Solid.* **73** 1314
- [20] 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. Comm.* **14** 1760

Experimental optimal design on BaY₂ZnO₅: Tm³⁺/Yb³⁺ phosphor and its up-conversion luminescence property*

Sun Jia-Shi[†] Li Xiang-Ping[‡] Wu Jin-Lei Li Shu-Wei Shi Lin-Lin Xu Sai Zhang Jin-Su
Cheng Li-Hong Chen Bao-Jiu

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

(Received 22 November 2016; revised manuscript received 5 February 2017)

Abstract

To obtain a maximal blue up-conversion luminescence of Tm³⁺/Yb³⁺ co-doped BaY₂ZnO₅ phosphors, orthogonal experimental design combined with quadratic general rotary unitized design method is employed to optimize the Tm³⁺ and Yb³⁺ ions doping concentration. Two sets of BaY₂ZnO₅:Tm³⁺/Yb³⁺ phosphors are synthesized by the traditional high temperature solid reaction method. The doping concentration ranges of Tm³⁺ and Yb³⁺ are first narrowed by orthogonal experimental design, and then quadratic general rotary unitized design is performed and one regression equation is established based on the experimental results from the latter design. The theoretical maximum value of the blue up-conversion luminescence intensity and the optimal Tm³⁺ and Yb³⁺ doping concentrations are obtained by genetic algorithm. The optimal sample is synthesized and its crystal structure and up-conversion luminescence properties are investigated. It is found that the blue up-conversion luminescence originates from three photon processes under 980 nm excitation. Temperature dependent up-conversion luminescence spectra of the optimal sample show that the blue up-conversion luminescence intensity declines with increasing temperature, implying the occurrence of thermal quenching of up-conversion luminescence. The calculated excitation energy is about 0.602 eV.

Keywords: experimental optimal design, BaY₂ZnO₅, Tm³⁺/Yb³⁺, temperature quenching

PACS: 02.10.Yn, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc

DOI: 10.7498/aps.66.100201

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11374044, 11274057), the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant Nos. 3132017056, 3132016333), the Natural Science Foundation of Liaoning Province, China (Grant No. 2015020190), and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB626801).

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

[‡] Corresponding author. E-mail: lixp@dlmu.edu.cn