



试验优化设计Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺Ba<sub>5</sub>Gd<sub>8</sub>Zn<sub>4</sub>O<sub>21</sub>荧光粉及红光上转换发光性质研究

赵越 杨帆 孙佳石 李香萍 张金苏 张希珍 徐赛 程丽红 陈宝玖

Experimental optimal design of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped Ba<sub>5</sub>Gd<sub>8</sub>Zn<sub>4</sub>O<sub>21</sub> phosphor and red upconversion luminescence properties

Zhao Yue Yang Fan Sun Jia-Shi Li Xiang-Ping Zhang Jin-Su Zhang Xi-Zhen Xu Sai Cheng Li-Hong Chen Bao-Jiu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 213301 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20191192

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191192>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

BaY<sub>2</sub>ZnO<sub>5</sub>:Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>荧光粉的试验优化设计合成及发光性质研究

Experimental optimal design on BaY<sub>2</sub>ZnO<sub>5</sub>: Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> phosphor and its up-conversion luminescence property  
物理学报. 2017, 66(10): 100201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.100201>

基质材料对Yb<sup>3+</sup>浓度调控的上转换荧光红绿比的影响

Effect of host matrix on Yb<sup>3+</sup> concentration controlled red to green luminescence ratio  
物理学报. 2018, 67(8): 084203 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171894>

共掺杂Ce<sup>3+</sup>调控-NaLuF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>纳米晶体的上转换荧光发射

Tuning upconversion fluorescence emission of -NaLuF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> nanocrystals through codoping Ce<sup>3+</sup> ions  
物理学报. 2017, 66(20): 204206 <https://doi.org/10.7498/aps.66.204206>

Nd<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺磷酸盐玻璃光纤的发光与激光特性研究

Stimulated emission and laser behaviors of Nd<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> Co-doped phosphate glass fiber  
物理学报. 2017, 66(16): 164204 <https://doi.org/10.7498/aps.66.164204>

Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>荧光粉的发光特性和能量传递

Luminescence properties and energy transfer of Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> phosphor  
物理学报. 2017, 66(23): 230701 <https://doi.org/10.7498/aps.66.230701>

近紫外宽带激发LED用红色荧光粉(Gd<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>)<sub>6</sub>(Te<sub>1-y</sub>Moy)<sub>12</sub>O<sub>12</sub>的制备与性能

Preparation and photoluminescent properties of near-UV broadband-excited red phosphor (Gd<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>)<sub>6</sub>(Te<sub>1-y</sub>Moy)<sub>12</sub>O<sub>12</sub> for white-LEDs  
物理学报. 2017, 66(11): 117801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.117801>

# 试验优化设计 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}$ 荧光粉及红光上转换发光性质研究\*

赵越 杨帆 孙佳石<sup>†</sup> 李香萍 张金苏  
张希珍 徐赛 程丽红 陈宝玖

(大连海事大学理学院, 大连 116026)

(2019年8月4日收到; 2019年8月29日收到修改稿)

为得到最大发光强度的红光上转换  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺  $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}$  荧光粉, 采用均匀设计初步寻找  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺杂的浓度范围, 再通过二次通用旋转组合设计, 建立了  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  掺杂浓度与荧光粉在 980 nm 与 1550 nm 激光激发下红色上转换发光强度的回归方程, 最后利用遗传算法解得回归方程的最优解, 即在 980 nm 与 1550 nm 激光激发下红光上转换最大发光强度对应的  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  掺杂浓度, 用高温固相法分别制备出两种激发下的最优解荧光粉样品. 经 X 射线衍射仪分析, 证明所制备样品均为纯相  $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}$ . 在 980 nm 激光激发下, 最优样品的红光为双光子过程; 在 1550 nm 激光激发下, 最优样品的红光为三光子过程. 测量了最优样品关于温度的上转换发射光谱, 发现样品的红光上转换发光强度随着温度的升高而减弱. 所得最优样品与  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  红光商品粉进行比较, 在 980 nm 和 1550 nm 激光激发下, 最优样品红光上转换发光强度远强于  $\text{NaYF}_4$  红光商品粉发光强度. 在相同功率密度激发下, 980 nm 激光激发下的最优样品比 1550 nm 激光激发下的最优样品红光上转换发光强度更强.

**关键词:** 均匀试验设计, 二次通用旋转组合设计, 红光上转换,  $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

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

**DOI:** 10.7498/aps.68.20191192

## 1 引言

近年来, 随着稀土发光材料在光信息存储、显示、荧光探针、激光技术、激光防伪等领域的影响与应用不断扩大, 稀土掺杂的上转换发光材料得到了广泛的探讨与研究, 如今仍然有很多致力于提高上转换发光效率的研究<sup>[1-4]</sup>. 在  $\text{NaYF}_4$  和氟化物光纤中观察到了高效的上转换发光, 但其应用通常受到化学和热稳定性能的限制<sup>[5-7]</sup>. 与氟化物材料

相比, 氧化物具有更好的稳定性和更简单的制备工艺<sup>[8]</sup>. 在氧化物中, 具有低声子能量的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  被认为是高上转换发光效率的理想材料, 并且  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺杂的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  已经投入商业化生产<sup>[9]</sup>. 在之前的研究中,  $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}$  也具有较低の声子能量, 且化合物材料的晶体结构稳定, 不易受到化学或物理环境的影响且具有良好的热稳定性, 因此是良好的上转换发光基质材料<sup>[10-12]</sup>. 在  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺的发光材料中, 绿光与红光的发射比较明显, 且绿光与红光的发光强度随着  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  离子浓度的变

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11774042, 11704056)、大连市高层次人才创新支持计划 (批准号: 2016RQ037, 2017RQ070)、集成光电子学国家重点实验室开放课题 (批准号: IOSKL2019KF06, OSKL2018KF02)、中央高校基本科研业务费专项基金 (批准号: 3132019186, 3132019338, 3132019035) 和大连海事大学研究生教育教学改革项目 (批准号: YJG2019209, YJG2019210) 资助的课题.

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

化而改变<sup>[13]</sup>. 由于稀土离子掺杂的浓度范围较大且可能受到交互作用的影响, 于是如何科学高效地寻找离子掺杂浓度成为了研究焦点之一.

试验优化设计是一种可以通过少量试验来获取全面试验信息的科学试验方法. 试验优化设计有很多设计方法, 其中均匀试验设计和二次通用旋转组合设计是常用的优化设计方法. 均匀试验设计可以通过少量试验确定合理的试验范围, 二次通用旋转组合设计可建立研究对象的回归模型, 该回归模型不仅具有通用性、旋转性, 还能大量减少试验次数, 并可对所得的回归模型进行准确寻优. 尽管试验优化设计理论在很多研究领域得到了应用, 但将其应用于发光材料的合成研究还是一种科学新颖的方法<sup>[14,15]</sup>.

本文运用均匀试验设计和二次通用旋转组合设计相结合的试验方法, 对  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺  $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}$  上转换荧光粉的掺杂浓度进行寻优<sup>[16]</sup>. 首先使用均匀试验设计的方法确定稀土离子的合理掺杂浓度范围, 再应用二次通用旋转组合设计的方法, 根据试验结果建立  $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}$  掺杂  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  的二次回归方程, 对回归方程及各项系数进行显著性检验后, 通过遗传算法求得方程最优解, 即荧光粉红光最大发光强度对应的  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  的最佳离子掺杂浓度<sup>[17–19]</sup>. 试验采用高温固相法, 按  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  最佳离子浓度制备出最优样品, 将最优样品与  $\text{NaYF}_4$  红光商品粉的发光强度进行比较, 并对其发光性质进行了研究<sup>[20]</sup>.

## 2 实验部分

### 2.1 实验方法

将实验用分析纯  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  作为原料, 将原料按一定摩尔系数比进行称量, 并将称量好的原料置于洗净的玛瑙研钵内, 充分研磨至原料混合均匀, 将得到的混合物装入刚玉坩埚内, 然后放入马弗炉中, 在  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  下保温 4 h, 自然降温冷却后得到块状样品, 将其研磨成粉末状, 即为所需的样品<sup>[8]</sup>.

使用日本岛津 Shimadzu-6000 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品的晶体结构进行表征, 采用  $\text{Cu}$  靶  $\text{K}\alpha_1$  辐射源作为 X 射线源. 测量的  $2\theta$  角度范围为  $10^\circ\text{--}70^\circ$ . 再用  $1550\text{ nm}$  光纤激光器和  $980\text{ nm}$

光纤激光器分别对样品进行激发, 并使用日立 F-4600 荧光光谱仪测定样品的上转换发射光谱, 试验中的光谱仪的光电倍增管所用电压为  $400\text{ V}$ . 采用实验室自制的 DMU-TC 450 温度控制器对样品的温度进行控制.

### 2.2 试验优化设计

#### 2.2.1 均匀试验设计

为寻找  $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}$  荧光粉在  $1550\text{ nm}$  和  $980\text{ nm}$  激光激发下的最大红色发光强度所对应的  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  掺杂浓度, 选用  $U_9(9^6)$  进行均匀设计. 使样品在  $1550\text{ nm}$  和  $980\text{ nm}$  激光激发下得到上转换发射光谱, 并分别对发射光谱中的红色发光部分积分, 得到的积分强度见表 1. 通过比较, 在  $1550\text{ nm}$  和  $980\text{ nm}$  激光激发下得到最强红光对应的  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  浓度分别是  $\text{Er}^{3+}$  为  $6\%$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  为  $7.875\%$  和  $\text{Er}^{3+}$  为  $8\%$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  为  $6.5\%$ . 以这组  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  离子浓度为参考, 确定  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  的掺杂浓度范围分别为  $\text{Er}^{3+}$   $4\%\text{--}9\%$ ,  $\text{Yb}^{3+}$   $4\%\text{--}9\%$ , 将此浓度范围用于二次通用旋转组合设计中.

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

因素试验序号	$x_1(\text{Er}^{3+})/\text{mol}\%$	$x_2(\text{Yb}^{3+})/\text{mol}\%$	$y_{1550\text{ nm}}$	$y_{980\text{ nm}}$
1	1(1)	4(5.125)	3328.2	62033.4
2	2(2)	8(10.625)	11605.2	101937.9
3	3(3)	3(3.75)	32949.3	90471.5
4	4(4)	7(9.25)	38447.2	99822.8
5	5(5)	2(2.375)	79416.9	69237.5
6	6(6)	6(7.875)	145038.5	123959.0
7	7(7)	1(1)	132225.6	38588.2
8	8(8)	5(6.5)	155258.0	112564.1
9	9(9)	9(12)	105986.7	75933.5

#### 2.2.2 二次通用旋转组合设计

为了使二次通用旋转组合设计具有通用性、旋转性等优异性质, 并符合建模和检验的要求, 因此需要进行因素编码, 表 2 是此次二次通用旋转组合设计的因素编码表. 二次通用旋转组合设计试验的方案与结果如列于表 3. 共进行 13 组样品试验, 并分别对样品的红光部分进行积分, 积分面积分别用  $y_{1550\text{ nm}}$ ,  $y_{980\text{ nm}}$  来表示.

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

$z_j(x_j)$	$z_1(\text{Er}^{3+})/\text{mol}\%$	$z_2(\text{Yb}^{3+})/\text{mol}\%$
$z_{2j}(2)$	9	9
$z_{0j} + \Delta_j(1)$	8.2680	8.2680
$z_{0j}(0)$	6.5	6.5
$z_{0j} - \Delta_j(-1)$	4.7320	4.7320
$z_{1j}(-2)$	4	4
$\Delta_j = \frac{z_{2j} - z_{1j}}{2r}$	1.7680	1.7680
$x_j = \frac{z_j - z_{0j}}{\Delta_j}$	$x_1 = \frac{z_1 - 6.5}{1.7680}$	$x_2 = \frac{z_2 - 6.5}{1.7680}$

### 3 结果与讨论

#### 3.1 数据分析与结果讨论

根据试验结果中的红光部分可初步建立在编码空间中的回归方程:

$$y_{1550 \text{ nm}} = 119201.32 + 8716.12x_1 + 3612.18x_2 - 3697.04x_1x_2 - 694.11x_1^2 - 2643.5x_2^2, \quad (1)$$

$$y_{980 \text{ nm}} = 86523.21 - 3990.74x_1 + 10891.21x_2 - 440.77x_1x_2 - 7403.85x_1^2 - 8742.68x_2^2. \quad (2)$$

对上述红光的回归方程分别使用  $T$ -检验及  $F$ -检验来进行回归系数和方程显著性的检验, 检验的结果见表 4, 其中 (1) 式代表 1550 nm 激光激发下

的红光发光强度与  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 浓度的二次回归方程, (2) 式代表 980 nm 激光激发下的红光发光强度与  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 浓度的二次回归方程. 对回归方程进行  $F$ -检验, 显著性水平均小于 0.01, 说明回归方程 (1) 和回归方程 (2) 的置信度为 99%. 对回归方程进行失拟检验,  $F_1, F_2$  均小于  $F_{0.25}(3, 4) = 2.05$ , 说明回归方程 (1) 和回归方程 (2) 均不失拟.

对回归方程系数进行  $T$ -检验, 将回归方程 (1) 中不显著项  $x_1^2$  和回归方程 (2) 中不显著项  $x_1x_2$  数据剔除, 因此在编码空间中 1550 nm 与 980 nm 激光激发下  $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺离子浓度与红色发光强度的二次回归方程分别为

$$y_{1550 \text{ nm}} = 119201.32 + 8716.12x_1 + 3612.18x_2 - 3697.04x_1x_2 - 2643.5x_2^2, \quad (3)$$

$$y_{980 \text{ nm}} = 86523.21 - 3990.74x_1 + 10891.21x_2 - 7403.85x_1^2 - 8742.68x_2^2. \quad (4)$$

根据表 2, 可得自然空间回归方程为

$$y_{1550 \text{ nm}} = -11824.82 + 12617.75z_1 + 20724.97z_2 - 1182.74z_1z_2 - 845.70z_2^2, \quad (5)$$

$$y_{980 \text{ nm}} = -157089.70 + 28534.69z_1 + 42520.15z_2 - 2368.61z_1^2 - 2796.92z_2^2. \quad (6)$$

利用遗传算法分别求出上述方程的最优解, 1550 nm 激光激发下红光最优样品  $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 离子浓度分别为 8.95%, 6.00%; 980 nm 激光激发下红光最优样品  $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 离子浓度分别为 6.02%,

表 3 二次通用旋转组合设计的试验方案及红光发光强度

Table 3. Red luminescence intensity and experiment scheme of quadratic general rotary unitized design.

序号	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_1x_2$	$x_1^2$	$x_2^2$	$y_{1550 \text{ nm}}$	$y_{980 \text{ nm}}$
1	1	1	1	1	1	1	129443	76365
2	1	1	-1	-1	1	1	124201	54268
3	1	-1	1	-1	1	1	120440	89291
4	1	-1	-1	1	1	1	100410	65430
5	1	1.414	0	0	2	0	127744	67758
6	1	-1.414	0	0	2	0	101623	73300
7	1	0	1.414	0	0	2	112067	82410
8	1	0	-1.414	0	0	2	109503	53292
9	1	0	0	0	0	0	120229	86752
10	1	0	0	0	0	0	123993	80120
11	1	0	0	0	0	0	124176	82245
12	1	0	0	0	0	0	118780	96762
13	1	0	0	0	0	0	108829	86738

表 4 红光的  $T$ -检验及  $F$ -检验方差分析  
Table 4.  $T$ -test and  $F$ -test with analysis of variance of 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 $\alpha_1$	显著性水平 $\alpha_2$	显著性1	显著性2
$x_0$	—	—	1	42.61	30.19	0.001	0.001	****	****
$x_1$	—	—	1	2.30	1.03	0.1	0.4	***	*
$x_2$	—	—	1	0.95	2.80	0.4	0.02	*	***
$x_1x_2$	—	—	1	1.18	0.14	0.4	0.9	*	不显著
$x_1^2$	—	—	1	0.29	3.05	0.8	0.02	不显著	***
$x_2^2$	—	—	1	1.11	3.60	0.4	0.02	*	***
回归	991488682.6	1960893448	5	12.03	18.77	0.01	0.01	****	****
剩余	115427203	146280989.8	7	—	—	—	—	—	—
失拟	43457130.87	15074730.26	3	1.11	0.37	0.01	0.01	****	****
误差	156531329.6	164236197.2	4	—	—	—	—	—	—
总和	1106915886	2107174438	12	—	—	—	—	—	—

注: \*\*\*\*极高显著水平( $\alpha \leq 0.01$ ); \*\*\*高显著性水平( $\alpha \leq 0.1$ ); \*\*显著水平( $\alpha \leq 0.25$ ); \*较显著水平( $\alpha \leq 0.4$ ).

7.53%. 按照得出的最优浓度分别制备了 1550 nm 和 980 nm 激光激发下的红光最优样品, 并测量其上转换发射光谱. 经测试计算, 1550 nm 激光激发下最优样品的红光上转换发光强度积分是  $y_{1550\text{ nm}} = 188570$ , 980 nm 激光激发下最优样品的红光上转换发光强度积分是  $y_{980\text{ nm}} = 91530$ .

图 1 为 1550 nm 激光激发下  $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  样品的上转换发射光谱, 可以明显看到红光的发光强度很强, 相比之下绿光的发光强度较弱, 蓝光的发光强度非常弱, 插图是 1550 nm 激光激发下 1 号样品与最优样品发光强度对比图, 可以看到最优样品在 1550 nm 激光激发下比 1 号样品的发光更强. 图 2 给出了 980 nm 激光激发下

$\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  样品的上转换发射光谱, 红光发光较强, 绿光发光较弱, 蓝光的发光强度非常弱, 插图是 980 nm 激光激发下 3 号样品与最优样品的发光强度对比图, 可知最优样品在 980 nm 激光激发下比 3 号样品的发光更强. 其中红光的发光中心位于 662 nm, 对应于  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  能级跃迁<sup>[21,22]</sup>.

### 3.2 最优样品的晶体结构表征

图 3(a) 对应着  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺中  $\text{Yb}^{3+}$  最大浓度样品的 XRD 图样, 图 3(b) 对应着  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺中  $\text{Er}^{3+}$  最大浓度样品的 XRD 图样, 图 3(c) 对应着 1550 nm 激光激发下红光最优样品的 XRD 图样, 图 3(d) 对应着 980 nm 激光激发下红光最优样

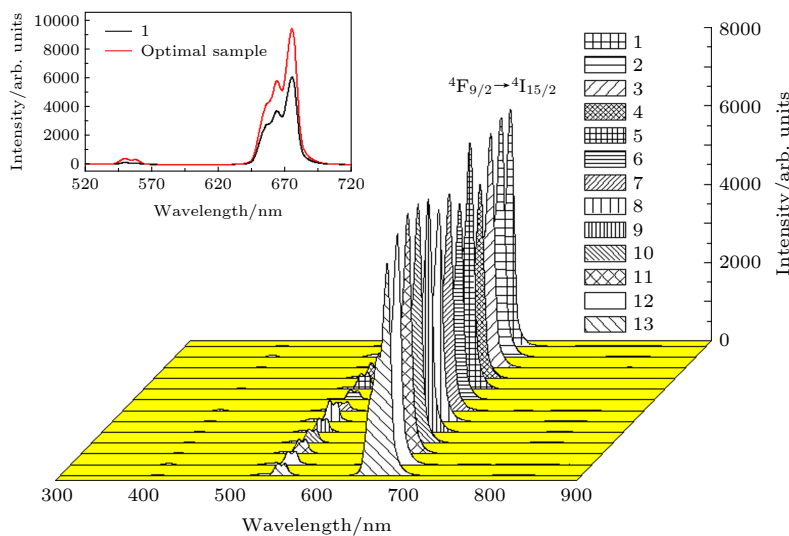


图 1  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺  $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}$  在 1550 nm 激光激发下的上转换发射光谱 (插图为 1 号样品与最优样品的发光强度对比)  
Fig. 1. Up-conversion emission spectra of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}$  phosphor under 1550 nm laser excitation. Inset picture shows the luminescence intensity of No. 1 sample and the optimal sample for comparison.

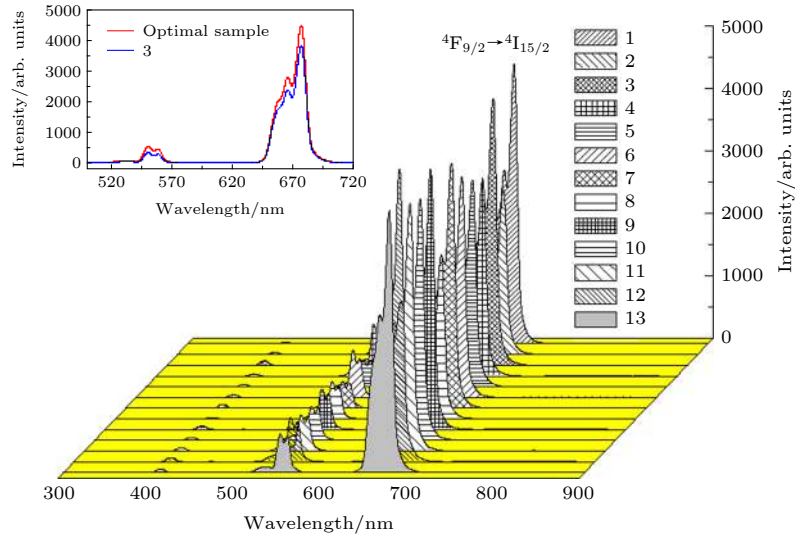


图 2  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺  $\text{Ba}_5\text{Gd}_5\text{Zn}_4\text{O}_{21}$  在 980 nm 激光激发下的上转换发射光谱 (插图为 3 号样品与最优样品的发光强度对比)  
 Fig. 2. Up-conversion emission spectra of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{Ba}_5\text{Gd}_5\text{Zn}_4\text{O}_{21}$  phosphor under 980 nm laser excitation. Inset picture shows the luminescence intensity of No. 3 sample and the optimal sample for comparison.

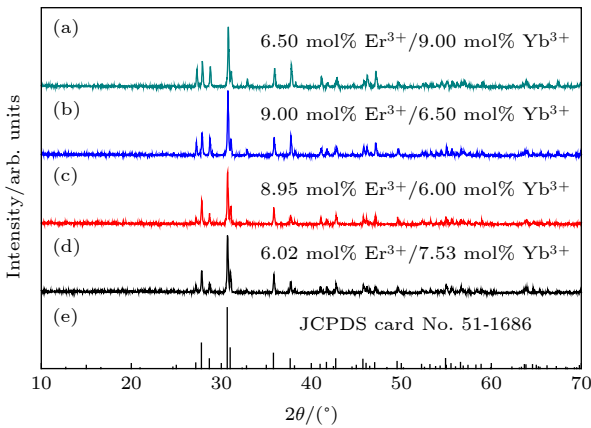


图 3 样品的 XRD 与标准卡片 JCPDS No.51-1686 图样  
 Fig. 3. XRD patterns of samples, and standard peaks of  $\text{Ba}_5\text{Gd}_5\text{Zn}_4\text{O}_{21}$  (JCPDS No.51-1686) are included for comparison.

品的 XRD 图样; 图 3(e) 给出了  $\text{Ba}_5\text{Gd}_5\text{Zn}_4\text{O}_{21}$  粉末衍射的标准卡片 JCPDS card No. 51-1686. 经过对比可以看出, 图 3(a)—(d) 的 XRD 图样与标准卡片的衍射峰位置一致, 于是可以确认合成的  $\text{Ba}_5\text{Gd}_5\text{Zn}_4\text{O}_{21}:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  粉末样品为纯相. 由于  $\text{Gd}^{3+}$  与  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  的离子半径接近, 所以并没有使共掺的  $\text{Ba}_5\text{Gd}_5\text{Zn}_4\text{O}_{21}$  的晶体结构发生改变而产生衍射峰的偏移 [23].

### 3.3 最优样品的上转换发光机制

为了进一步探索研究最优样品的上转换发光机制, 将最优样品分别在不同工作电流的 1550 nm

和 980 nm 激光下激发并对红色发光部分积分. 另外, 为了避免由于激发功率密度过高而对样品产生激光致热效应, 把激光器工作电流控制在相对较低的范围内, 使得对发光机制的分析误差更小. 已知稀土离子的上转换发光过程是由稀土离子吸收两个或两个以上的长波长光子而产生一个短波长光子的过程, 由于在上转换发光过程发光强度  $I_{\text{up}}$  与抽运电流  $i_{\text{LD}}$  之间的关系满足

$$I_{\text{up}} \propto (ai_{\text{LD}} - b)^n, \quad (7)$$

通过此关系进行非线性拟合, 得出  $n$  值 [24]. 图 4 为不同波长激发下红光上转换发光强度与抽运工作电流的依赖关系, 通过对最优样品的分析可以发

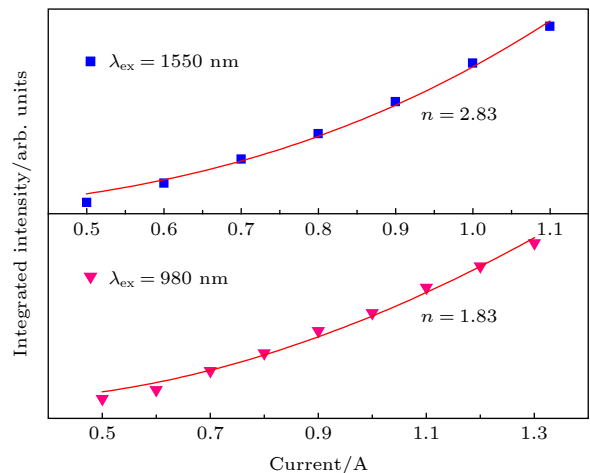


图 4 上转换发光强度积分与激光器工作电流的依赖关系  
 Fig. 4. Dependence of the integrated intensity of up-conversion luminescence on laser working current.

现, 样品在 1550 nm 激光激发下红光的  $n$  值为 2.83, 这与三光子过程的理论值基本相同, 说明最优样品在 1550 nm 激光激发下实现红光与绿光上转换均为三光子过程, 而拟合数值的细微差异可能是由于求得的积分面积或是拟合过程造成的; 样品在 980 nm 激光激发的情况下红光的  $n$  值为 1.83, 可以说明最优样品在 980 nm 激光下实现红光上转换为双光子过程.

### 3.4 温度对最优样品红光上转换发光的影响

为了研究温度对  $\text{Ba}_8\text{Gd}_5\text{Zn}_4\text{O}_{21}:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  粉末上转换发光的影响, 改变温度, 对最优样品进行上转换发射光谱的测量, 并求出红光发光部分的积分面积. 图 5(a) 和图 5(b) 分别是 980 nm 和 1550 nm 激光激发下最优样品的红光上转换发光强度随温度的变化, 图中红光的上转换发光强度随着温度的升高而呈现下降的趋势.

### 3.5 最优样品与 $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 红光商品粉的发光强度比较

在 980 nm 和 1550 nm 激光激发下, 通过改变抽运工作电流分别测得  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  红光商品粉与最优样品的红光上转换光谱, 积分后进行比较, 如图 6 所示. 图 6(a) 和图 6(c) 为最优样品红光上转换发光强度积分; 图 6(b) 和图 6(d) 为  $\text{NaYF}_4:$

$\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  商品粉末的红光上转换发光强度积分. 通过对比可以看出, 此次制备的最优样品荧光粉红光上转换发光强度远强于  $\text{NaYF}_4$  商品粉, 并且随着抽运电流的增强, 两者发光强度差呈增大趋势.

图 7 为 980 nm 和 1550 nm 激光激发下最优样品与  $\text{NaYF}_4$  商品粉末的红光发光强度的倍数比.

将最优样品在相同激发功率密度下进行红光上转换发光强度的比较, 如图 8 所示, 图 8(a) 是 1550 nm 激光激发下的最优样品的红光上转换发光强度积分, 图 8(b) 是 980 nm 激光激发下的最优样品的红光上转换发光强度积分. 可以看出, 在相

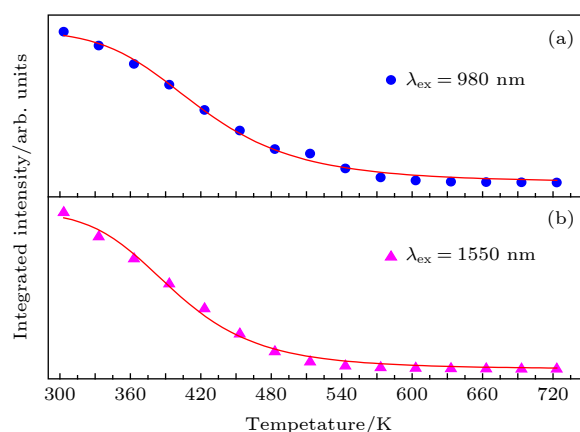


图 5 最优样品在 (a) 980 nm 与 (b) 1550 nm 激光激发下的红色上转换发光强度随温度的变化

Fig. 5. Dependence of red up-conversion luminescence intensity on temperature under (a) 980 nm and (b) 1550 nm excitation for optimal samples.

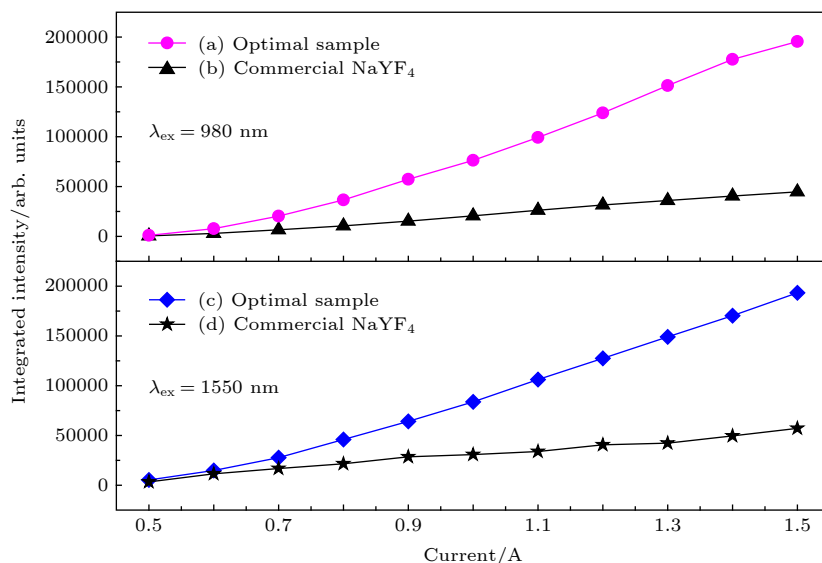


图 6 在 (a), (b) 980 nm 和 (c), (d) 1550 nm 激光激发下最优样品与  $\text{NaYF}_4$  商品粉末发光强度的比较

Fig. 6. Dependence of red up-conversion luminescence intensity compared with commercial phosphor of  $\text{NaYF}_4$  under (a), (b) 980 nm and (c), (d) 1550 nm excitation for optimal samples.

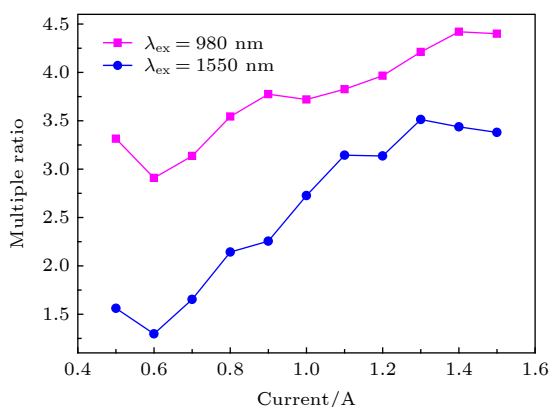


图 7 在 980 nm 和 1550 nm 激光激发下最优样品与 NaYF<sub>4</sub> 商品粉末发光强度的倍数比

Fig. 7. The Multiple ratio of red up-conversion luminescence intensity compared with commercial phosphor of NaYF<sub>4</sub> under 980 nm and 1550 nm excitation for optimal samples.

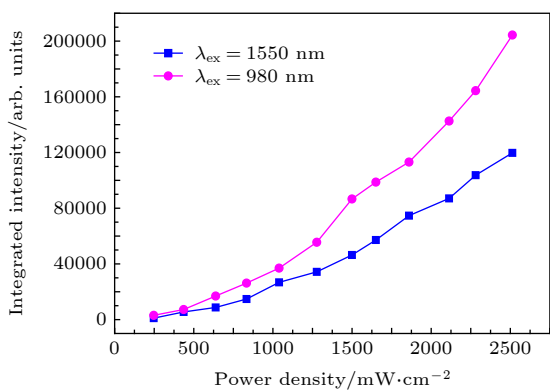


图 8 相同功率密度下最优样品的红光上转换发光强度比较

Fig. 8. Comparison of red up-conversion luminescence intensity of optimal samples at the same power density.

同激发功率密度的情况下, 980 nm 激光激发下的最优样品比 1550 nm 激光激发下的最优样品红光上转换发光强度更强.

## 4 结 论

本文采用均匀设计和二次通用旋转组合设计相结合的方法, 获得了在 980 nm 和 1550 nm 激光激发下红光最大发光强度的 Ba<sub>5</sub>Gd<sub>3</sub>Zn<sub>4</sub>O<sub>21</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>荧光粉的最优掺杂浓度. 用高温固相法分别制备出最优样品, 经过 XRD 衍射仪检验分析, 最优样品均为纯相. 在 1550 nm 激光激发下, 测得了上转换发射光谱, 由强度制约关系分析, 发现最优样品的红光上转换发光为三光子过程; 同样, 在

980 nm 激光激发下, 测得上转换发射光谱并由强度制约关系分析, 发现最优样品的红光上转换发光为双光子过程. 将制得的最优样品与 NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>红光商品粉进行发光强度的对比, 样品发光强度远强于 NaYF<sub>4</sub> 商品粉的发光强度, 并且随着抽运电流的增强, 两者发光强度差值呈增大趋势. 在相同激发功率密度的情况下, 980 nm 激光激发下的最优样品比 1550 nm 激光激发下的最优样品红光发光强度更强. 该研究结果证明了试验优化设计的科学性和高效性, 同时为发光材料的研究制备提供了一种新的方法.

## 参考文献

- [1] 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]
- [2] Wang M, Mi C C, Wang W X, Liu C H, Wu Y F, Xu Z R, Mao C B, Xu S K 2009 *ACS Nano* **3** 1580
- [3] Gao G J, Busko D, Joseph R, Howard I A, Turshatov A, Richards B S 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 39851
- [4] Homann C, Krukewitt L, Frenzel F, Grauel B, Wurth C, Resch-Genger U, Haase M 2018 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **57** 8765
- [5] Zhang Y Q, Xu S, Li X P, Zhang J S, Sun J S, Tong L L, Zhong H, Xia H P, Hua R N, Chen B J 2018 *Sensor. Actuat. B: Chem.* **257** 829
- [6] Kramer K W, Biner D, Frei G, Gudel H U, Hehlen M P, Luthi S R 2004 *Chem. Mater.* **16** 1244
- [7] Wang B, Cheng L H, Zhong H Y, Sun J S, Tian Y, Zhang X Q, Chen B J 2009 *Opt. Mater.* **31** 1658
- [8] 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, Hu R N 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 2338
- [9] Page R H, Schaffers K I, Waide P A, Tassano J B, Bischel W K 1998 *J. Opt. Soc. Am. B* **15** 996
- [10] Tian B N 2013 *M. S. Thesis* (Dalian: Dalian Maritime University) (in Chinese) [田碧凝 2013 硕士学位论文 (大连: 大连海事大学)]
- [11] Li G Y, Zhou T M 2017 *Nanosci. Nanotech. Lett.* **9** 1919
- [12] Shi R, Li B Q, Liu C M, Liang H B 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 19365
- [13] Janani K, Ramasubramanian S, Thangavel R, Thiyagarajan P 2019 *Solid State Sci.* **91** 119
- [14] Liu Y X, Zhou W, Chen L, Lin Y, Chu X Y, Zheng T Q, Wan S L 2019 *Fuel* **253** 1545
- [15] Chen C, Li M, Wang C X, Fu S H, Yan W J, Chen C S 2018 *Fiber. Polym.* **19** 1255
- [16] Ren L Q 2009 *Design of Experiment and Optimization* (Beijing: Chemical Industry Press) pp174-190 (in Chinese) [任露泉 2009 试验设计及其优化 (北京: 科学出版社) 第

174—190页]

- [17] Sun J S, Li X P, Wu J L, Li S W, Shi L L, Xu S, Zhang J S, Cheng L H, Chen B J 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 100201 (in Chinese) [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 2017 *物理学报* **66** 100201]
- [18] Xiong W W, Yin C L, Zhang Y, Zhang J L 2009 *Chin. J. Mech. Eng.-En.* **22** 862
- [19] Tan G Z, Zhou D M, Jiang B, Dioubate M I 2008 *J. Cent. South Univ. T.* **15** 845
- [20] 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]
- [21] Wang X 2018 *M. S. Thesis* (Dalian: Dalian Maritime University) (in Chinese) [王欣 2018 硕士学位论文 (大连: 大连海事大学)]
- [22] Suo H, Guo C F, Wang W B, Li T, Duan C K, Yin M 2016 *Dalton T.* **45** 2629
- [23] 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
- [24] Van U 1967 *J. Electrochem. Soc.* **114** 1048

# Experimental optimal design of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}$ phosphor and red upconversion luminescence properties\*

Zhao Yue Yang Fan Sun Jia-Shi<sup>†</sup> Li Xiang-Ping Zhang Jin-Su  
Zhang Xi-Zhen Xu Sai Cheng Li-Hong Chen Bao-Jiu

(College of Science, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

(Received 4 August 2019; revised manuscript received 29 August 2019)

## Abstract

In order to obtain the  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}$  up-conversion phosphor material with maximum red luminous intensity, three steps are adopted as follows. Firstly, the uniform design in the experimental optimal design is used to find the reasonable doping concentration of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ . Secondly, according to the quadratic general rotary unitized design, the regression equation of the red luminescence intensity of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}$  under 980 nm and 1550 nm excitations is established. Finally, the optimal solution of the regression equation is obtained by genetic algorithm. The  $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  phosphors are prepared by a high-temperature solid-phase method. The crystal structure for each of the prepared phosphors is analyzed by X-ray diffraction, and it is confirmed that the prepared phosphor samples of  $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}$  are all in pure phase. Using the 980 nm laser as an excitation source, the relationship between the red up-conversion luminescence intensity of the optimal sample and the operating current of the laser is studied. It is found that the red luminescence is emitted through a double-photon process by the formula fitting analysis. Using the 1550 nm laser as the excitation source, it is found that red luminescence is emitted through a three-photon process. The up-conversion emission spectrum of the optimal sample with respect to temperature is measured and discussed, and it is found that the red up-conversion luminescence intensity of the sample is weakened as the temperature increases. The optimal samples are compared with the commercial phosphors of  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  under the 980 nm and 1550 nm excitation respectively, the luminescence intensity of the optimal sample is much stronger than that of the commercial phosphor of  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ . Moreover, under the same power density excitation, the red up conversion luminescence intensity of the optimal sample at 980 nm is stronger than that at 1550 nm.

**Keywords:** uniform experimental design, experiment scheme of quadratic general rotary unitized design, red up-conversion luminescence,  $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

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

**DOI:** 10.7498/aps.68.20191192

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11774042, 11704056), the High-level Personnel in Dalian Innovation Support Program, China (Grant Nos. 2016RQ037, 2017RQ070), the Open Fund of the State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics Granted, China (Grant Nos. IOSKL2019KF06, OSKL2018KF02), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant Nos. 3132019186, 3132019338, 3132019035), and the Postgraduate Education and Teaching Reform Project of Dalian Maritime University, China (Grant Nos. YJG2019209, YJG2019210).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [sunjs@dlnu.edu.cn](mailto:sunjs@dlnu.edu.cn)