

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*

翟梓会 孙佳石[†] 张金苏[‡] 李香萍 程丽红 仲海洋 李晶晶 陈宝玖

(大连海事大学物理系, 大连 116026)

(2013年5月16日收到; 2013年7月16日收到修改稿)

为得到最大发光强度的 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺钼酸钇钠荧光粉, 采用试验优化设计的方法建立发光强度与 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度的回归方程, 再通过遗传算法优化算出方程的最大解. 利用高温固相法制备出了该解的 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺钼酸钇钠荧光粉样品. 在 980 nm 抽运激发下, 测量了样品的上转换荧光发射谱, 分析了上转换发光机制, 在室温下观察到强烈的蓝光 (476 nm) 和微弱的红光 (649 nm) 发射, 其分别对应于 Tm^{3+} 的 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 和 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 跃迁. 在 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 上转换发光体系中, $^1\text{G}_4$ 的上转换可见发射是双光子合作上转换能量传递过程. 并探讨了样品的温度效应, 发现该样品蓝光发光强度随温度升高而减弱, 并对其温度猝灭机理进行了解释.

关键词: 试验优化设计, 上转换, 钼酸钇钠, $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

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

DOI: 10.7498/aps.62.203301

1 引言

近年来, 稀土离子掺杂上转换发光材料在激光技术、光信息存储和显示及医疗等方面具有重要的应用价值而受到了广泛关注^[1-8]. 在 Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Pr^{3+} 等稀土离子中, Tm^{3+} 离子能够获得较强的蓝色上转换发光^[9-15], 而 Tm^{3+} 离子与其他稀土离子的共掺杂是提高蓝色上转换发光强度的有效途径之一. Yb^{3+} 离子以其特殊的能级结构和较长的激发态寿命作为 Tm^{3+} 的敏化剂可大大提高上转换发光效率^[16,17]. 稀土离子上转换发光效率依赖于基质材料, 稀土钼酸盐由于具有良好的光热稳定性和化学稳定性而受到人们的重视. 目前, 钼酸盐晶体的研究以 $\text{AX}(\text{MoO}_4)_2$ 型钼酸盐为主其中 A 代表碱金属离子 (Li , Na), X 代表三价过渡族元素或稀土元素 (Y , La , Gd 等). $\text{AX}(\text{MoO}_4)_2$ 型钼酸盐晶体一般属于四方晶系, 由于其结构具有无序性, 可以

使吸收光谱非均匀加宽, 从而增大受激吸收截面、减弱激光热效应, 有利于 Yb^{3+} 的高浓度掺杂. 据报道, Yb^{3+} 掺杂的 $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体要比其他稀土离子更利于宽带调谐^[18,19]. $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂浓度对其上转换发光强度有很大影响, 为了获得其最大发光强度, 我们采用了试验优化设计的方法对实验进行全程优化, 用尽量少的实验来获取尽可能全面的信息, 通过科学、客观地选取实验点, 实现了设计过程的最优化, 再对实验数据进行优化、分析得到最佳参数, 实现了目标的最优化. 本文将试验优化设计中的均匀设计与二次通用旋转组合设计相结合, 首先采用均匀设计^[20,21] 安排实验, 通过对实验结果分析, 初步寻求因素的掺杂浓度范围. 再利用二次通用旋转组合设计^[22] 进一步实验, 根据实验结果, 建立了荧光粉上转换发光强度与 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度的二次回归方程. 应用遗传算法, 优化算出该方程的最大解^[23,24], 得到了最大发光强度及对应的 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度值, 并用高温固

* 国家自然科学基金 (批准号: 11104024, 11374044, 11104023)、辽宁省博士启动基金 (批准号: 20111031, 20111032)、辽宁省自然科学基金 (批准号: 201202019) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: 3132013100, 3132013317) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: jiashi.sun@gmail.com

[‡] 通讯作者. E-mail: zhangjinsu@gmail.com

相法^[25-29]制备出了该最大解样品. 通过对其上转换发光光谱的测量, 证实了理论计算的最大解样品为本实验中发光最强的样品, 详细地分析了上转换机制, 解释了温度猝灭机理.

2 实验

2.1 均匀设计

按表 1 的掺杂浓度分别制备了 9 个摩尔百分比组成为 $\text{Na}_2\text{CO}_3-x_1\text{Tm}_2\text{O}_3-x_2\text{Yb}_2\text{O}_3-(1-x_1-x_2)\text{Y}_2\text{O}_3-4\text{MoO}_3$ 钼酸钇钠荧光粉并用 NH_4HF_2 作助熔剂. 选取分析纯的原料, 按摩尔比精确称量以上原料充分研磨, 混合均匀, 装入坩锅中, 在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧 4 h ^[30], 冷却得到块体样品再研磨成粉体即得到所需荧光粉.

表 1 均匀设计实验

因素 试验号	$x_1(\text{Tm}^{3+})/(0.100-4.000)\text{ mol\%}$	$x_2(\text{Yb}^{3+})/(1.000-30.000)\text{ mol\%}$	$y/arb. units$
1	1(0.100)	4(11.875)	3435.8
2	2(0.588)	8(26.375)	12085.4
3	3(1.075)	3(8.250)	1650.6
4	4(1.563)	7(22.750)	4069.9
5	5(2.050)	2(4.625)	331.5
6	6(2.538)	6(19.125)	1746.0
7	7(3.025)	1(1.000)	11.9
8	8(3.513)	5(15.500)	362.4
9	9(4.000)	9(30.000)	821.4

980 nm 半导体激光器作为激发源, 测试 9 个样品的上转换发射光谱, 并对蓝光发光光谱部分积分得到积分强度如表 1 第四列所示, 样品 2 的发光强度最大, 其中 Tm^{3+} 离子浓度为 0.588%, Yb^{3+} 离子浓度为 26.375%, 因此我们以这组 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 离子浓度为参考, 确定二次通用旋转组合设计中 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 离子的掺杂浓度范围分别为 0.1%—1.5%和 20%—35%.

2.2 二次通用旋转组合设计

根据 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 离子浓度范围, 可进行二次通用旋转组合设计. 表 2 为因素编码表. 因为二次通用旋转组合设计只有在编码空间中才具有通用性、旋转性等优异性质, 符合建模和检验的要求, 所以先将因素进行编码, 见表 2. 表 3 为二次通用旋转组合设计实验的方案及结果, 其中每个编码对应的离子浓度如表 2 所示, 共进行 13 组实验.

表 2 自然因素水平编码

$z_j(x_j)$	$z_1(\text{Tm}^{3+})/\text{mol\%}$	$z_2(\text{Yb}^{3+})/\text{mol\%}$
$Z_{2j}(r)$	1.500	35.000
$Z_{0j} + \Delta_j(1)$	1.295	32.804
$z_{0j}(0) = (z_{2j} + z_{1j})/2$	0.800	27.500
$z_{0j} - \Delta_j(-1)$	0.305	22.196
$z_{1j}(-r)$	0.100	20.000
$\Delta_j = (z_{2j} - z_{1j})/2r$	0.495	5.304
$x_j = (z_j - z_{0j})/\Delta_j$	$x_1 = (z_1 - 0.800)/0.495$	$x_2 = (z_2 - 27.500)/5.304$

表 3 二次通用旋转组合设计实验方案及结果

因素	x_0	x_1	x_2	x_1x_2	x_1^2	x_2^2	y_i
1	1	1	1	1	1	1	29207.9
2	1	1	-1	-1	1	1	36395.7
3	1	-1	1	-1	1	1	43407.8
4	1	-1	-1	1	1	1	13533.0
5	1	1.414	0	0	2	0	26799.6
6	1	-1.414	0	0	2	0	35422.0
7	1	0	1.414	0	0	2	45035.1
8	1	0	-1.414	0	0	2	26142.5
9	1	0	0	0	0	0	40735.7
10	1	0	0	0	0	0	37501.8
11	1	0	0	0	0	0	44017.3
12	1	0	0	0	0	0	43130.6
13	1	0	0	0	0	0	34175.5
$D_j = \sum x_{ij}^2$	13	8	8	4	12	12	—
$B_j = \sum x_{ij}y_i$	455504.61	-3529.26	49401.23	-37062.50	246987.70	264899.60	—
b_j	39912.19	-441.16	6175.15	-9265.63	-5053.52	-2814.54	—

利用日本岛津 Shimadzu-6000 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品的结构进行分析 (Cu 靶 K_{α} 辐射波长为 0.15406), 利用日立 F-4600 荧光光谱仪测定了样品的发射光谱.

3 结果与讨论

3.1 二次通用旋转组合设计结果分析

我们测量了表 3 中样品的 XRD 图谱, 并给出对应的 6 号、7 号及 12 号样品的 XRD 衍射图. 图 1(a) 是标准卡片 JCPDS: 78-1704, (b), (c), (d) 分别为 6 号、7 号、12 号样品的 XRD 图. 从图中可知, 样品的各个衍射峰均与其相对应的标准卡片衍射峰位置一致, 没有其他杂峰出现, 说明合成样品是纯相的 $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 晶体. $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂到 $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体中, 将取代其中 Y^{3+} 离子的格位, 由于 Tm^{3+} , Yb^{3+} 和 Y^{3+} 都是稀土离子, 具有相似的化学性质, 离子半径和相同的价态, 因此即使 Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 在很高的掺杂浓度下, 也不会改变 $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ 的晶体结构.

对以上 13 个样品进行上转换发射谱的测量, 其发射光谱如图 2 所示. 图中各样品的发光强度从低到高分别对应的是 4, 8, 5, 1, 13, 6, 2, 10, 9, 12, 3, 7 号样品. 对蓝光部分积分求面积, 其发光强度如表 3 最后一列 y_i 所示.

根据实验结果可初步建立在编码空间中的回归方程:

$$y = 39912.2 - 441.2x_1 + 6175.2x_2 - 9265.6x_1x_2$$

$$- 5053.5x_1^2 - 2814.5x_2^2. \quad (1)$$

用 T -检验及 F -检验对方程的回归系数及回归方程进行显著性检验 [31]. 结果如表 4 所示. 回归系数

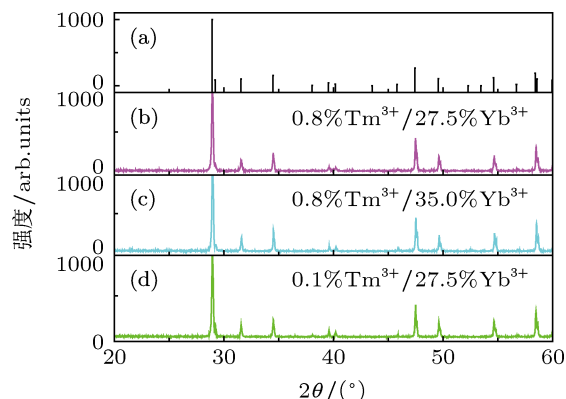


图 1 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ 样品及标准卡片 JCPDS78-1704 XRD 图

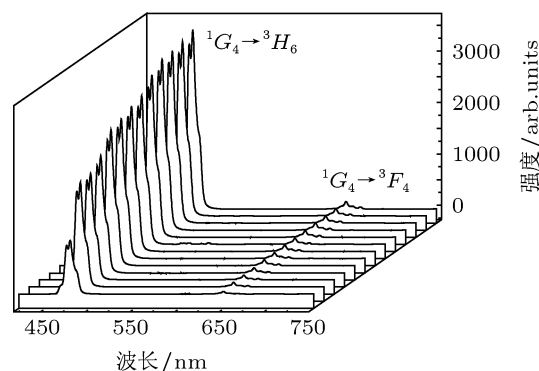


图 2 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ 荧光粉上转换发光光谱

表 4 T -检验及 F -检验方差分析

方差来源	偏差平方和	自由度	均方和	t 统计量及 F 比	显著性水平 α	显著性
x_0	796491455.3	1	796491455.3	21.87	0.001	**
x_1	1556968.3	1	84120066.0	0.31	0.8	不显著
x_2	305060005.4	1	1181937450.0	4.28	0.02	*
x_1x_2	343407411.9	1	4478562420.0	4.54	0.02	*
x_1^2	177594328.2	1	16652770015.0	3.27	0.02	
x_2^2	55087868.0	1	16603371646.0	1.82	0.2	#
回归	876143187.7	5	175228637.5	9.84	0.01	*
剩余	124693875.3	7	17813410.8	—	—	—
失拟	58086532.2	3	19362177.4	1.16	0.01	*
误差	66607343.1	4	16651835.8	—	—	—
总和	1000837063	12	83403088.6	—	—	—

注: ** 极显著水平 ($\alpha < 0.01$); * 显著水平 ($\alpha < 0.1$); # 较显著水平 ($\alpha < 0.3$)

的 T -检验结果表明, 除 x_1 项不显著外, 其他回归系数均在不同程度上显著, 因此在编码空间中 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 离子浓度与发光强度的二次回归方程可简化为

$$y = 39912.2 + 6175.2x_2 - 9265.6x_1x_2 - 5053.5x_1^2 - 2814.5x_2^2. \quad (2)$$

回归方程的 F -检验 $\alpha < 0.01$, 说明回归方程的置信度为 99%, 达到显著水平. 回归方程的失拟检验 $\alpha < 0.01$, 获得的回归方程不失拟, 说明该模型与实际实验拟合较好, 可用于获得最大发光强度的 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺钼酸钇钠荧光粉实验的理论预测. 因此将编码空间中的方程转换到实际空间中, 最终得到实际空间中 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 离子浓度与发光强度的二次回归方程

$$y = -158604.6 + 130050.0z_1 + 9390.0z_2 - 3529.1z_1z_2 - 20624.5z_1^2 - 100.1z_2^2. \quad (3)$$

通过遗传算法科学高效地求出方程的最大解为 $z_1 = 0.155$, $z_2 = 34.996$, $y = 48008.8$, 并按照最大解参数制备出相应样品, 经过测试该样品实际发光强度与理论值较为一致.

3.2 最大发光强度样品的晶体结构

图 3 是最优样品的 XRD 谱与标准卡片 JCPDS 78-1704. 从图中可知, 样品的各个衍射峰均与其相对应的标准卡片衍射峰位置一致, 没有其他杂峰出现, 说明合成样品是纯相 $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 晶体.

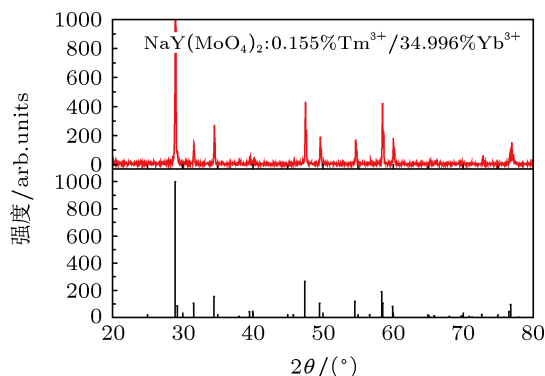


图 3 最优样品及标准卡片 JCPDS78-1704 的 XRD 图

3.3 最大发光强度样品的上转换发光机制

图 4 为最优样品的上转换发光强度与抽运电流之间的关系. 上转换发光的积分发射强度

I_1 与半导体激光器的工作电流 I_d 之间的关系为 $I_1 = (ai_d - b)^n$ ^[32,33], n 为发光过程中发射一个可见光子所吸收的红外光子数. 不同抽运电流下的 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的 $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ 荧光粉均获得了在 476 nm 波长处的蓝色上转换发光, 随着抽运电流的增大, 上转换发光峰逐渐增强. 图中的散点是实验测量得到的, 曲线是拟合实验点得到的. 发射峰值在 476 nm 的蓝光的拟合结果为 $n = 1.73$, 证实了激发态 1G_4 的上转换可见发射是双光子过程. 其上转换发光机理是 Yb^{3+} 离子的合作上转换能量传递过程, 如图 5 所示: Yb^{3+} 离子在 980 nm 激光抽运下布居到 $^2F_{5/2}$ 能级, 两个近邻的 Yb^{3+} 离子形成 $\text{Yb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 离子对, 并把能量传递给 Tm^{3+} 离子, 使其从基态 3H_6 能级布居到激发态 1G_4 能级, 从而产生 476 nm 的蓝色上转换发光^[34].

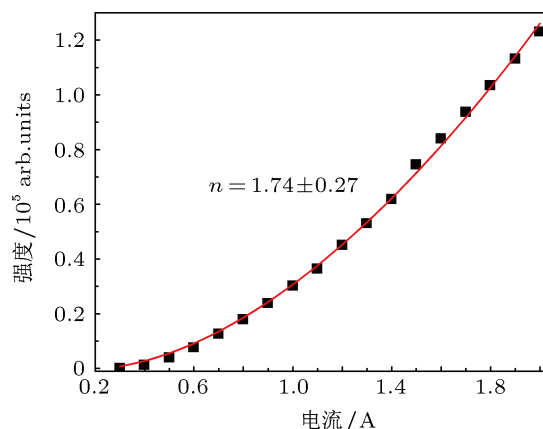


图 4 最优样品上转换发光强度与抽运电流的关系

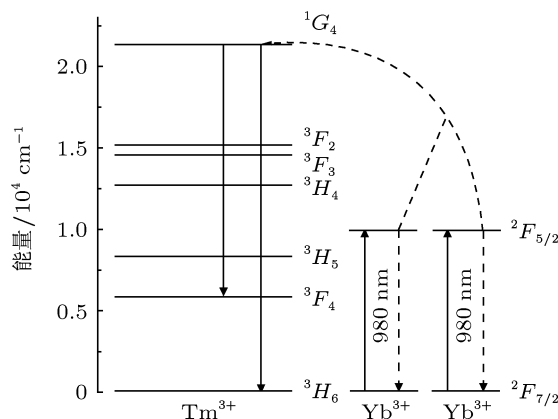


图 5 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ 荧光粉的能级及上转换发光机理

3.4 最大发光强度样品的温度依赖特性

图 6 是最优样品在 980 nm 激光抽运下发光

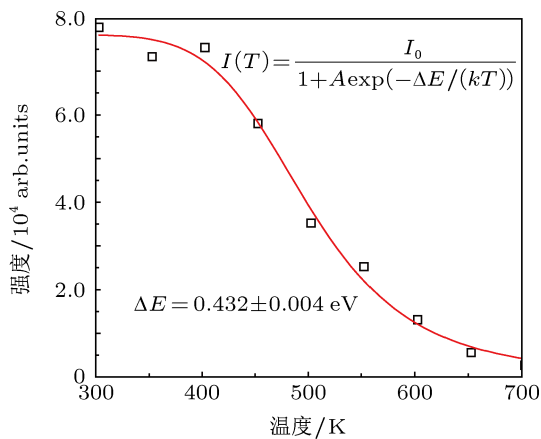


图6 最优样品发光强度与温度的关系

强度随温度变化的曲线, 实验的测试温度范围是300—700 K. 图中纵坐标的强度值为最优样品发射光谱的积分强度, 可以看出, 随着温度的升高, 发射强度逐渐变小, 出现温度猝灭现象. 根据经典的热猝灭理论, 强度随温度的变化关系可以用如下公式进行描述^[35]:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A \exp(-\Delta E/kT)}, \quad (4)$$

式中, I_0 是初始强度, $I(T)$ 是一个给定的温度, 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6中, 用(4)式对数据进行拟合, 得到了红色的拟合曲线, 得出样品的激活能为 $E = 0.43$ eV.

4 结论

采用均匀设计与二次通用旋转组合设计相结合的方法, 对实验过程进行全程优化, 科学高效地建立起发光强度与 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度的二次回归方程. 再通过遗传算法优化算出最大发光强度与 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度.

用高温固相法制备出了最大发光强度样品. 测得了样品在 980 nm 激光激发下的上转换发射谱、不同抽运电流下的发光强度, 分析了样品的上转换发光机制, 得出了 Tm^{3+} 离子是双光子合作上转换发光过程. 测得了样品不同温度下的发光强度, 发现随着温度升高, 样品蓝光发光强度减弱, 发生了温度猝灭现象.

- [1] Downing E, Hesselink L, Ralston J, Ralston J 1996 *Science* **273** 1185
- [2] Meng Q Y, Liu Z X, Sun W J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 097801 (in Chinese) [孟庆裕, 刘志鑫, 孙文军 2013 物理学报 **62** 097801]
- [3] Wang D F, Zhang X D, Liu Y J, Wu C Y, Zhang C S, Wei C C, Zhao Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 027801
- [4] Wang Z J, Li P L, Yang Z P, Guo Q L 2013 *Chin. Phys. B* **22** 047804
- [5] Zhong R X, Zhang J H, Li M Y, Wang X Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 117801 (in Chinese) [钟瑞霞, 张家骅, 李明亚, 王晓强 2012 物理学报 **61** 117801]
- [6] Li C R, Li S F, Dong B, Sun J C, Bo X F, Fan X N 2012 *Chin. Phys. B* **21** 097803
- [7] Sun Y, Yang C H, Jiang Z H, Meng X B 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 127801 (in Chinese) [孙彧, 杨春晖, 姜兆华, 孟祥彬 2012 物理学报 **61** 127801]
- [8] Fu S B, Chen B J, Li X P, Zhang J S, Tian Y, Sun J S, Zhong H Y, Cheng L H, Wu Z L 2012 *J. Rare Earth* **30** 979
- [9] Liao M S, Li S G, Sun H T, Fang Y Z, Hu L L, Zhang J J 2006 *Mater. Lett.* **60** 1783
- [10] Liang L F, Wu H, Hu H L, Wu M M, Su Q 2004 *J. Alloys Compd.* **368** 94
- [11] Kafadar V E, Bedir M, Yazıcı A N, Günel T 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 057802
- [12] Qin G S, Qin W P, Wu C F, Huang S H, Zhang J S, Lu S Z, Zhao D, Liu H Q 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 4328
- [13] Tsang W S, Yu W M, Mak C L, Tsui W L, Wong K H, Hui H K 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 1871
- [14] Tian W Y, Reddy B R 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 1221
- [15] Kam C H, Buddhudu S 2003 *J. Microelectronics* **34** 849
- [16] Gan Z S, Yu H, Li Y M, Wang Y N, Chen H, Zhao L J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5699 (in Chinese) [甘棕松, 余华, 李妍明, 王亚楠, 陈晖, 赵丽娟 2008 物理学报 **57** 5699]
- [17] He C F, Zhao D, Qin G S, Chuai X H, Wang L L, Zheng K Z, Qin W P 2011 *Acta Opt. Sin.* **40** 61 (in Chinese) [何春风, 赵丹, 秦冠仕, 揣晓红, 王丽丽, 郑克志, 秦伟平 2011 光子学报 **40** 61]
- [18] Sun J Y, Cao C, Du H Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 127801 (in Chinese) [孙家跃, 曹纯, 杜海燕 2011 物理学报 **60** 127801]
- [19] Han Y F, Li J Z, Chen Z Q, Lin L, Li Z, Wang G F 2009 *J. Synthetic Cryst.* **38** 190 (in Chinese) [韩永飞, 李景照, 陈振强, 林浪, 李真, 王国富 2009 人工晶体学报 **38** 190]
- [20] 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]
- [21] 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]
- [22] 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]
- [23] Xiong W W, Yin C L, Zhang Y, Zhang J L 2009 *Chin. J. Mech. Eng.-En.* **22** 862
- [24] Tan G Z, Zhou D M, Jiang B J, Dioubate M I 2008 *J. Cent. South Univ. Technol.* **15** 845
- [25] 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]
- [26] Guo R, Shi P F, Cheng X Q, Li J 2007 *Chinese 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]
- [27] Binsdorf G, Schafer K, Teske K, Langbein H, Ullmann H 1998 *Solid State Ionics* **110** 73
- [28] Hasmonay E, Depuyrot J, Sousa M H, Tourinho F A, Bacri J C, Perzynski R 1999 *J. Magn. Mater.* **201** 195
- [29] Li P L, Xu Z, Zhao S L, Wang Y S, Zhang F J 2012 *Chin. Phys. B* **21** 047803
- [30] Li C J M 2012 *M. S. Dissertation* (Dalian: Dalian Maritime University) (in Chinese) [李春静明 2012 硕士学位论文 (大连: 大连海事大学)]
- [31] Ren L Q 2009 *Regression Design and Optimization* (Beijing: Science Press) pp54–69 (in Chinese) [任露泉 2009 回归设计及其优化 (北京: 科学出版社) 第 54—69 页]
- [32] Chen B J, Wang H Y, Qin W P, Xu W, Huang S H 2000 *Chin. J. Lumin.* **21** 38 (in Chinese) [陈宝玖, 王海宇, 秦伟平, 许武, 黄世华 2000 发光学报 **21** 38]
- [33] Chen B J, Wang H Y, Qin W P, Cao W H, Xu W, Huang S H 2000 *Spectroscopy Spectral Anal.* **20** 257 (in Chinese) [陈宝玖, 王海宇, 秦伟平, 曹望和, 许武, 黄世华 2000 光谱学与光谱分析 **20** 257]
- [34] Li T G, Liu S W, Wang E H, Song L J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 073201 (in Chinese) [李堂刚, 刘素文, 王恩华, 宋灵君 2011 物理学报 **60** 073201]
- [35] 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. Commun.* **14** 1760

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

Zhai Zi-Hui Sun Jia-Shi[†] Zhang Jin-Su[‡] Li Xiang-Ping Cheng Li-Hong
Zhong Hai-Yang Li Jing-Jing Chen Bao-Jiu

(Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

(Received 16 May 2013; revised manuscript received 16 July 2013)

Abstract

The method of optimally designing experiments is introduced to study the properties of up-conversion luminescence in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ phosphors. The design of experiment, data analysis and objective are all optimized. Uniform design is used to seek for the doping concentration range, and quadratic general rotary unitized design is included to build the equation between the luminescent intensity and the $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doping concentration. In order to obtain the best luminescent intensity, genetic algorithm is introduced into our calculation. The optimal $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ phosphor is synthesized by high temperature solid state method. The up-conversion emission spectrum under the 980 nm laser excitation is detected and the luminescence mechanism is proposed. We observe intense blue light (476 nm) and weak red light (649 nm) at room temperature, which are emitted from the Tm^{3+} transition of $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ and $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$, respectively. In this up-conversion luminescence system, the up-conversion emission of 1G_4 is due to the cooperation energy transfer of two photons. We also discuss the temperature effect of the sample, and as the temperature increases its luminescent intensity decreases.

Keywords: optimal design of experiments, up-conversion, $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

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

DOI: 10.7498/aps.62.203301

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11104024, 11374044, 11104023), the Scientific Research Fund for Doctoral Program of Liaoning Province, China (Grant Nos. 20111031, 20111032), the Natural Science Foundation of Liaoning Province, China (Grant No. 201202019), and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant Nos. 3132013100, 3132013317).

[†] Corresponding author. E-mail: jiashi.sun@gmail.com

[‡] Corresponding author. E-mail: zhangjinsu@gmail.com