

试验优化设计 GdTaO₄:RE/Yb(RE=Tm, Er) 荧光粉制备及上转换发光特性研究*

陈癸伶 马佳佳 孙佳石[†] 张金苏 李香萍
徐赛 张希珍 程丽红 陈宝玖

(大连海事大学理学院, 大连 116026)

(2022年3月16日收到; 2022年4月7日收到修改稿)

为得到 GdTaO₄:RE/Yb(RE = Tm, Er) 系列最大特征发光强度的上转换荧光粉, 通过试验优化设计建立了 980 nm 激光激发下荧光粉发光强度与其稀土掺杂浓度的回归方程, 其中 Tm³⁺/Yb³⁺样品结合均匀设计和二次通用旋转组合设计, Er³⁺/Yb³⁺样品则利用均匀设计和三次正交多项式回归设计分步寻优. 检验并求解回归方程, 分析浓度与发光强度关系, 结果表明 RE³⁺(RE = Tm, Er) 和 Yb³⁺浓度变化均对发光强度影响显著, 且在试验空间中存在光强极值点. 同条件下再次通过高温固相法制备最优发光样品. 分析最优样品 X 射线衍射 (XRD) 图谱, 结果表明样品均为纯相, Li⁺助熔剂掺杂会抑制反应杂相的产生, 稀土的掺入使衍射峰向高角度偏移, 且不改变峰形. 分析激发功率与发光强度的关系, 结果表明 Tm³⁺/Yb³⁺共掺的蓝光发射为三光子过程, Er³⁺/Yb³⁺共掺的绿光发射为双光子过程. 分析样品温度与发光强度的关系, 各样品发光强度随温度升高而降低, 表明各样品发生温度猝灭, 由此计算了样品的激活能.

关键词: 上转换发光, 二次通用旋转组合设计, 正交多项式回归设计, GdTaO₄:RE/Yb(RE = Tm, Er)

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

DOI: 10.7498/aps.71.20220474

1 引言

稀土钽酸盐材料通常以单晶生长方式制备, 作为闪烁体结构是优异的中红外激光基质材料^[1-3], 同时也是良好的 X 射线发光材料^[4,5]. 稀土钽酸盐的晶体结构可随稀土离子半径不同呈现多种构型^[6,7], 其中稀土正钽酸盐 (RTaO₄) 多晶材料也或可通过掺杂特定稀土离子实现相应可见光波长的上转换荧光发射^[8-10]. 因此, 本文采用高温固相法制备了 GdTaO₄:RE/Yb(RE = Tm, Er) 多晶荧光粉末, 并对其上转换发光特性展开详细的研究.

试验优化设计是从试验方案角度出发的科学研究方法^[11], 将优化设计与稀土发光的实际试验结合, 能有效控制试验量和制备过程中的因素干扰, 实现发光指标的直接预测和调优^[12-14]. 同时, 稀土发光的寻优中各试验优化方法的配合使用, 也是减少盲目试验, 掌握浓度对发光影响规律的重要手段^[15]. 均匀设计使每个水平的浓度有且出现一次, 可初步判断各浓度范围对发光强度的影响. 二次通用旋转组合设计能满足掺杂浓度对发光的非线性作用关系, 制备少量样品的同时建立二次回归模型. 正交多项式回归设计可研究因素与指标间二次以上的因素效应, 对于研究稀土共掺发光中的多

* 国家自然科学基金 (批准号: 52071048, 11774042)、集成光电子学国家重点实验室开放课题 (批准号: IOSKL2019KF06)、大连市高层次人才创新支持计划 (批准号: 2019RQ072)、大连海事大学研究生教育教学改革项目 (批准号: YJG2021515) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 3132022194, 3132021200, 3132019338) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: sunjs@dlmu.edu.cn

浓度猝灭点、建立浓度与发光强度的三次及以上的回归模型以及分析多极强发光点之间关系中有着独特优势.

关于 $\text{GdTaO}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 最强蓝光发射是采用均匀试验设计和二次通用旋转组合设计分步寻优, $\text{GdTaO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 最强绿光发射则采用均匀试验设计和二元三次正交多项式回归设计分步寻优^[16], 两者试验因素均为掺杂稀土离子浓度, 试验指标为对应波长波段的光谱积分^[17]. 所建立的回归模型方程均需通过相关检验, 使回归方程具有符合实际的显著影响效果^[18]. 根据方程求解的最优浓度值, 在相同条件下制备最优样品, 测试发射光谱强度与理论计算强度对比, 测试 X 射线衍射 (XRD) 谱研究其物相组成, 测试变激发功率相关数据研究其上转换发光机制^[19,20], 测试变温相关数据研究其猝灭效应^[21,22].

2 实验部分

2.1 样品制备与表征

有实验表明, 掺杂适量 Zn^{2+} , K^{+} 和 Li^{+} 等金属离子对 GdTaO_4 荧光粉发光有明显的增强效应^[23,24]. 实验通过 Li_2CO_3 助熔剂按摩尔浓度 6% Li^{+} 掺入^[25], 提高基质的结晶效果和抑制反应前驱物杂相产生.

通过高温固相法制备一系列稀土钽酸盐发光样品, 按照组分为 $\text{Gd}_{0.94-x-y}\text{Li}_{0.06}\text{TaO}_4:x\text{Tm}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ 和 $\text{Gd}_{0.94-x-y}\text{Li}_{0.06}\text{TaO}_4:x\text{Er}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ 分别配比. 实验用到五氧化二钽 (Ta_2O_5), 氧化钆 (Gd_2O_3), 氧化铒 (Er_2O_3), 氧化铥 (Tm_2O_3), 氧化镱 (Yb_2O_3), 碳酸锂 (Li_2CO_3) 均为 99.99% 分析纯. 将上述化学原试剂按实验需求选择且按特定摩尔比精确称量, 放于玛瑙研钵中充分研磨 20 min, 混合产物需装入 Al_2O_3 刚玉坩锅中, 并放于马弗炉中 1400 °C 条件下保持 240 min, 待自然降至室温后取出, 再次充分研磨 10 min 成粉末状, 即得到所需样品.

实验样品纯度和晶体结构表征通过日本岛津 XRD-6000 X 射线衍射仪测得, X 射线光源为 $\text{Co K}\alpha$ ($\lambda = 1.789 \text{ \AA}$), 测量数据角度范围为 $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$. 样品的发射光谱通过日立 F-4600 光谱仪测得, 激发光源为 980 nm 激光器, PMT 电压和狭缝宽度分别为 400 V 和 5 nm. 测量中样品温度通过自动

温控系统 DMU-TC 450 控制.

2.2 试验优化设计

2.2.1 均匀试验设计

实验样品均采用 980 nm 波长激光器作为激发光源, 同等功率激发样品并分别监测其特征发射波长. 为快速建立样品发光强度与浓度关系, 首先采用均匀试验设计制定初步寻优方案.

Tm^{3+} 较小浓度可实现强蓝光发射^[26,27], 关于 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺浓度对 GdTaO_4 荧光粉蓝光发光强度的影响, 选用 $U_9(9^2)$ 均匀设计表列举试验方案, 将求得发射光谱蓝光波段积分值 y_{b_int} , 如表 1 所列. 通过比较可知, 序号 2 样品有较强的蓝光发射效果, 其 Tm^{3+} , Yb^{3+} 摩尔浓度分别为 0.9625%, 13.25%. 以均匀试验设计浓度结果为参考, 确定二次通用旋转组合设计 Tm^{3+} , Yb^{3+} 摩尔浓度范围分别为 0.02%—0.4%, 10%—20%.

表 1 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ $U_9(9^2)$ 试验方案和积分强度
Table 1. $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ $U_9(9^2)$ experimental design and integrated intensity.

No.	Factors		$y_{b_int}/(\text{arb. units})$
	$\text{Tm}^{3+}/\text{mol}\%$	$\text{Yb}^{3+}/\text{mol}\%$	
1	1 (0.1)	4 (6.25)	14548.3
2	2 (0.9625)	8 (13.25)	40832.1
3	3 (1.825)	3 (4.5)	16268.4
4	4 (2.6875)	7 (11.5)	27236.0
5	5 (3.55)	2 (2.75)	7918.2
6	6 (4.4125)	6 (9.75)	10844.0
7	7 (5.275)	1 (1)	2176.0
8	8 (6.1375)	5 (8)	7370.5
9	9 (7)	9 (15)	7673.2

Er^{3+} 绿光发射通常有较大的猝灭浓度, 可扩大 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺浓度研究范围, 选择试验点更多的 $U_{11}(11^{10})$ 均匀设计表列举试验方案, 将发射光谱绿光波段的积分值放入 y_{g_int} 列, 如表 2 所列. 分析可知, 序号 2, 4 和 7 亮度较高, 试验点不规律散布原因是可能存在两个或多个亮度极值点. 参考钽酸盐体系有关 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 上转换发光文献^[28], Er^{3+} , Yb^{3+} 摩尔浓度大致确定为 5%, 12%, 结合上述三个样品中 Er^{3+} , Yb^{3+} 浓度上下范围, 确定正交多项式回归设计旋转组合设计 Er^{3+} , Yb^{3+} 摩尔浓度范围分别为 5%—12%, 12%—25%.

表 2 Er³⁺/Yb³⁺ U₁₁(11²) 试验方案和积分强度
Table 2. Er³⁺/Yb³⁺ U₁₁(11²) experimental design and integrated intensity.

No.	Factors		$y_{g_int} / (\text{arb. units})$
	Er ³⁺ /mol%	Yb ³⁺ /mol%	
1	1 (1)	7 (32)	2615.08
2	2 (3.9)	3 (14)	65415.60
3	3 (6.8)	10 (45.5)	13779.16
4	4 (9.7)	6 (27.5)	67919.49
5	5 (12.6)	2 (9.5)	53751.00
6	6 (15.5)	9 (41)	27765.73
7	7 (18.4)	5 (23)	60404.28
8	8 (21.3)	1 (5)	27232.45
9	9 (24.2)	8 (36.5)	25725.90
10	10 (27.1)	4 (18.5)	45363.83
11	11 (30)	11 (50)	5775.05

2.2.2 二次通用旋转组合设计

根据均匀设计初步寻优 Tm³⁺, Yb³⁺ 浓度, 考虑浓度与发光间的非线性效应, 同时保证试验旋转性和通用性的特点, 需利用二次通用旋转组合设计做进一步寻优. 在因素编码的基础上, 编制组合设计方案, 并配置计算格式表.

表 3 为 Tm³⁺, Yb³⁺ 因素水平及其编码表, 选定范围边界值为 $\pm r$ 上下水平, 并根据星号臂长 r 和编码公式计算出其余 ± 1 和 0 水平.

表 3 Tm³⁺/Yb³⁺ 自然因素水平及编码设计表
Table 3. Tm³⁺/Yb³⁺ natural factors level and coding table.

$x_j(z_j)$	z_1	z_2
	Tm ³⁺ /mol%	Yb ³⁺ /mol%
$r(z_{2j})$	0.4	20
$1(z_{0j} + \Delta_j)$	0.3444	18.5361
$0(z_{0j})$	0.21	15
$-1(z_{0j} - \Delta_j)$	0.0756	11.4639
$-r(z_{1j})$	0.02	10
$\Delta_j = (z_{2j} - z_{1j})/2r$	0.1344	3.5361
$x_j = \frac{z_j - z_{0j}}{\Delta_j}$	$x_1 = \frac{z_1 - 0.21}{0.1344}$	$x_2 = \frac{z_2 - 15}{3.5361}$

根据二次通用旋转组合设计理论, 结合因素编码, 试验方案选择 4 组二水平, 4 组星号点, 5 组中心点共计 13 组试验. 表 4 因素列为计算格式安排, 最后一列为样品发射光谱蓝光波段强度.

表 4 Tm³⁺/Yb³⁺ 二次通用旋转组合设计试验方案及蓝光积分结果

Table 4. Tm³⁺/Yb³⁺ scheme of quadratic general rotary unitized design and blue luminescence integrated results.

No.	Factors						$y_{b_int} / (\text{arb. units})$
	x_0	$x_1(z_1)$	$x_2(z_2)$	x_1x_2	x_1^2	x_2^2	
1	1	1	1	1	1	1	103074.268
2	1	1	-1	-1	1	1	82246.127
3	1	-1	1	-1	1	1	52874.380
4	1	-1	-1	1	1	1	59604.598
5	1	r	0	0	r^2	0	99703.531
6	1	$-r$	0	0	r^2	0	52894.450
7	1	0	r	0	0	r^2	102782.281
8	1	0	$-r$	0	0	r^2	92052.066
9	1	0	0	0	0	0	91641.231
10	1	0	0	0	0	0	119721.420
11	1	0	0	0	0	0	107477.062
12	1	0	0	0	0	0	102883.388
13	1	0	0	0	0	0	100900.284

2.2.3 二元三次正交多项式回归设计

Er³⁺/Yb³⁺ 共掺对 GdTaO₄ 荧光粉绿光发光强度的影响效应并不是简单的线性关系, 二次回归设计不能准确反应因素与指标间存在的真实关系, 因此考虑更高次的正交多项式回归设计. 试验假定各因素和指标成 3 次关系, 将均匀设计初步确定的 Er³⁺, Yb³⁺ 浓度范围进行 4 水平等间隔编码, 因素 z_1, z_2 需考虑其 1 次, 2 次, 3 次作用以及 1 次间的交互作用.

计算格式表如表所示, 第 4 列为 ψ_0 , 其后 7 列为因素 z_1, z_2 的 1 次, 2 次, 3 次多项式以及交互作用多项式, 最后一列为样品发射光谱绿光段积分强度. 同时列举等 4 水平的 16 组全面试验, 以及 4 组中心点试验, 共计 20 组具有正交性质的试验方案.

3 结果与讨论

3.1 数据分析与结果讨论

3.1.1 二次通用旋转组合设计结果数据

根据表 4 计算格式表以及对发光光谱中蓝光波段积分结果 y_{b_int} , 可计算各项回归系数, 并得到编码空间中的二元二次回归方程:

$$\hat{y}_{blue} = 104524.68 + 17378.68x_1 + 3658.81x_2 + 6889.59x_1x_2 - 17150.38x_1^2 - 6591.29x_2^2. \quad (1)$$

表 5 Er³⁺/Yb³⁺正交多项式回归设计试验方案及绿光积分结果

Table 5. Er³⁺/Yb³⁺ scheme of orthogonal polynomial regression design and green luminescence integrated results.

No.	scheme		ψ_0	X_1 (z_1)	X_2 (z_1)	X_3 (z_1)	X_1 (z_2)	X_2 (z_2)	X_3 (z_2)	X_1X_1 (z_1z_2)	y_{g_int} / (arb. unit)
	z_1	z_2									
1	5	12	1	-1	1	-1	-3	1	-1	3	38813.91
2	5	16.33	1	-1	1	-1	-1	-1	3	1	43767.25
3	5	20.67	1	-1	1	-1	1	-1	-3	-1	39883.01
4	5	25	1	-1	1	-1	3	1	1	-3	34969.53
5	7.33	12	1	0	-2	3	-3	1	-1	0	49578.38
6	7.33	16.33	1	0	-2	3	-1	-1	3	0	62691.10
7	7.33	20.67	1	0	-2	3	1	-1	-3	0	56730.83
8	7.33	25	1	0	-2	3	3	1	1	0	49814.24
9	9.67	12	1	1	1	-3	-3	1	-1	-3	39812.41
10	9.67	16.33	1	1	1	-3	-1	-1	3	-1	52462.51
11	9.67	20.67	1	1	1	-3	1	-1	-3	1	50272.68
12	9.67	25	1	1	1	-3	3	1	1	3	38264.82
13	12	12	1	3	1	1	-3	1	-1	3	54874.82
14	12	16.33	1	3	1	1	-1	-1	3	-9	56897.90
15	12	20.67	1	3	1	1	1	-1	-3	3	50154.07
16	12	25	1	3	1	1	3	1	1	9	48139.09
17	7.33	16.33	—	—	—	—	—	—	—	—	61723.89
18	7.33	16.33	—	—	—	—	—	—	—	—	58839.98
19	7.33	16.33	—	—	—	—	—	—	—	—	64899.02
20	7.33	16.33	—	—	—	—	—	—	—	—	63139.10

保留全部试验因素对试验指标的影响关系. 回归方程 (1) 的显著性和失拟性分析均采用 F 统计检验法, 可得表 5 和表 6. 结果表明, 显著性检验的统计量 $F_{回} = 10.72$, 大于临界值 $F_{0.01}(5, 7) = 7.46$, 回归方程 (1) 显著性水平为 0.01, 置信度为 99%. 失拟检验的统计量 $F_{f} = 0.73 \leq 1$, 且明显小于 $F_{f}(3, 4) = 2.05$, 回归方程 (1) 在试验误差范围内且不失拟.

表 6 旋转组合设计 F 方差检验和显著性分析

Table 6. Rotary unitized design F -variance test and significant analysis.

计算项目	偏差平方和	自由度	$F_{比}$	显著性 α
$S_{回}$	4995616451.05	5	10.72	0.01
S_R	652160821.93	7		
S_{f}	230690012.89	3	0.73	0.01
S_e	421470809.04	4		
$S_{总}$	5647777272.99	12		

将表 3 中因素编码及中心化处理式代入回归方程 (1), 可得自然编码空间中的回归方程:

$$\hat{y}_{blue} = -52963.38 + 310624.97z_1 + 13804.67z_2 + 14496.84z_1z_2 - 949456.78z_1^2 - 527.14z_2^2. \quad (2)$$

研究 Tm^{3+}/Yb^{3+} 共掺浓度与发光强度规律, 将回归方程 (2) 在自然因素编码范围内做三维曲面, 如图 1, Tm^{3+} , Yb^{3+} 在各自二次关系的浓度范围内均存在顶点. 通过遗传算法可求出回归方程 (2) \hat{y}_{blue} 的极值点, 即最优发光强度对应的 Tm^{3+} , Yb^{3+} 的摩尔浓度分别为 0.29% 和 17.14%, 理论最优发

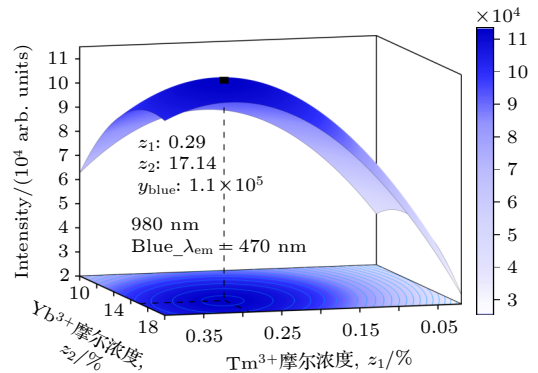


图 1 Tm^{3+}/Yb^{3+} 共掺浓度与蓝光发光强度关系图

Fig. 1. Relationship between Tm^{3+}/Yb^{3+} co-doped concentration and blue emission intensity.

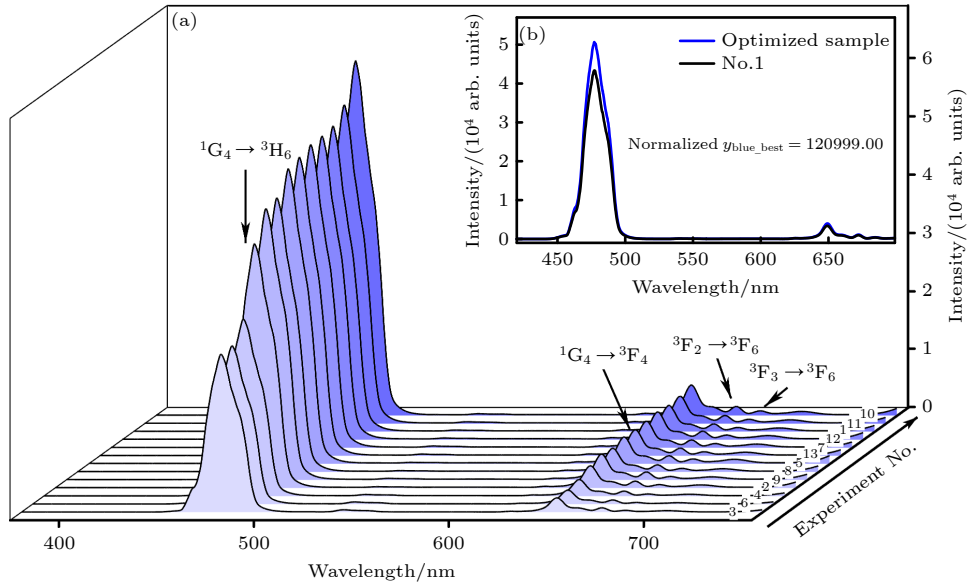


图 2 (a) 旋转组合设计实验点发射光谱图 (根据积分强度大小排序); (b) 序号 10 样品与最优样品同激发条件发射光谱图
 Fig. 2. (a) Emission spectra of rotary unitized design experimental point (sort by integrated results); (b) emission spectra of No. 10 and optimized sample under same excitation power.

蓝光强度积分为 $\hat{y}_{\text{blue}} = 111094.08$. 按此浓度制备最优发光样品, 980 nm 激发下测量发射光谱, 归一化强度对比得到发光强度积分为 $y_{\text{blue_best}} = 120999.00$.

图 2(a) 为 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺样品在 980 nm 激光激发下的发射光谱图, 依次对应发光强度由弱到强的试验序号, 可以看出零点试验发光更强, 且序号接近. 13 组样品均有较强的蓝光和较弱的红光发射, 对应波长为 470 nm 和 650, 673 nm, 相应的能级跃迁为 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 和 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_6$. 图 2(b) 为最优样品与第 10 组试验发射光谱对比, 最优样品明显优于零点试验样品亮度.

3.1.2 二元三次正交多项式回归设计结果数据

由表 5 设计试验方案并得到发光光谱中绿光波段积分结果 $y_{\text{g_int}}$. 考虑自然因素 z_1 与 z_2 的一次交互作用, 按照表 5 构造方程:

$$\begin{aligned} \hat{y}_{\text{green}} = & b_0 + b_{31}X_3(z_1) + b_{21}X_2(z_1) + b_{11}X_1(z_1) \\ & + b_{32}X_3(z_2) + b_{22}X_2(z_2) + b_{12}X_1(z_2) \\ & + b_{12}^{(11)}X_1(z_1)X_1(z_2). \end{aligned} \quad (3)$$

通过 Fisher 递推式计算各次因素影响效应, 令 $X_j(z) = \lambda_j \psi_j(z)$, 其中 $\lambda_j|_{j=1,2,3}$ 分别取 2, 1, 10/3. 计算出常数项, 一次项, 二次项和三次项, 得到 \hat{y}_{green} 关于编码空间中的二元二次回归方程:

$$\begin{aligned} \hat{y}_{\text{green}} = & -467855.86 + 555.16z_1^3 - 14527.72z_1^2 \\ & + 122432.19z_1 + 23.11z_2^3 - 1480.43z_2^2 \\ & + 30145.08z_2 - 36.25z_1z_2. \end{aligned} \quad (4)$$

保留各次因素的回归系数, 仍通过 F 统计检验对回归方程 (4) 的拟合情况做显著性和失拟检验, 如表 7 所示. $F_{\text{回}} = 12.06 > F_{0.01}(7, 8) = 6.19$, 方程在 0.01 水平下显著, 置信度为 99%, 回归方程 (4) 对试验指标有显著影响. $F_{\text{f}} = 0.38 \ll 1$ 说明方程不失拟, 回归模型能有效预测并调优浓度与绿光发光强度间的关系.

表 7 正交多项式回归设计 F 方差检验和显著性分析
 Table 7. Orthogonal polynomial regression design F -variance test and significant analysis.

计算项目	偏差平方和	自由度	$F_{\text{比}}$	显著性 α
$S_{\text{回}}$	900041174.40	7	12.06	0.01
S_{R}	85273837.77	8		
S_{e}	20165233.95	3	0.38	0.01
$S_{\text{总}}$	985315012.10	15		
\hat{y}_0	61434.84			
\bar{y}_0	63027.40			

将回归方程 (4) 在因素水平范围内的三维曲面图如图 3. Yb^{3+} 在试验范围内呈三次关系但存在唯一顶点, Er^{3+} 在试验范围内呈 3 次关系, 这说明在确定 Yb^{3+} 浓度下, Er^{3+} 存在多个猝灭浓度, 即二次曲面有多个极值点. 实验排除其他浓度范围内的

试验点后, 通过遗传算法对回归方程 (4) 求解对应水平范围内的 \hat{y}_{green} 最值点, 即最优发光强度对应的 Er^{3+} , Yb^{3+} 摩尔浓度分别为 7.01%, 16.37%, 最优绿光强度积分值为 $\hat{y}_{green} = 61709.93$. 在同样实验条件下按最优浓度制备样品, 测量 980 nm 激发下的发射光谱, 在归一化的光谱图中得到最优样品发光强度积分为 $y_{green_best} = 65282.42$.

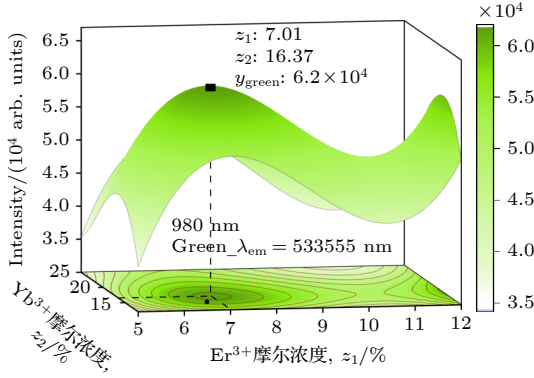


图 3 Er^{3+}/Yb^{3+} 共掺浓度与绿光发光强度关系图

Fig. 3. Relationship between Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped concentration and green emission intensity.

图 4(a) 给出 Er^{3+}/Yb^{3+} 共掺样品在 980 nm 激光激发下的发射光谱图, 将发光强度由弱到强排序. 可以看出预估最优重复试验序号均有较强的发光, 且接近中心试验点. 发射光谱中有极强的绿光发射和较弱的红光发射, 发光中心波长为 555 nm, 533 nm 和 673 nm, 分别对应能级跃迁 $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$

$H_{11/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ 和 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$. 图 4(b) 为最优样品与第 20 组中心试验点样品发光强度对比, 最优样品发光更强, 进一步说明优化模型符合实际.

3.2 最优样品的晶体结构表征

对 $GdTaO_4:RE/Yb(RE = Tm, Er)$ 粉末做 XRD 晶体结构表征, 图 5(a) 为标准 X 射线粉末衍射 PDF 卡片 JCPDS#24-0441. 图 5(b) 为不掺杂的基质样品图谱, 衍射峰与标准数据卡片基本一致. 图 5(c) 为摩尔浓度 6% Li^+ 助熔剂掺杂样品图谱, Li^+ 的掺杂未形成 Li_2O 等杂相, 并能有效抑制其他反应前驱物产生. 图 5(d) 为 Tm^{3+}/Yb^{3+} 共掺最优样品图谱, 图 5(e) 为 Er^{3+}/Yb^{3+} 共掺最优样品图谱, Tm^{3+} , Er^{3+} 和 Yb^{3+} 与 Gd^{3+} 离子半径接近, 掺杂离子可顺利取代 Gd^{3+} 并存在于 $GdTaO_4$ 晶格中, 形成 $Gd_{0.94-x-y}TaO_4:xRE^{3+}, yYb^{3+}$ ($RE = Tm^{3+}, Er^{3+}$) 晶格粉末. 从 $(-121), (121)$ 两个主衍射峰可以看出衍射角度向大偏移, 晶面间距值不变, 是由于掺杂离子略小于被取代的 Gd^{3+} , 使晶格缩小导致, 也能说明掺杂离子成功掺入 $GdTaO_4$ 晶格中.

3.3 最优样品的上转换发光机制

分析最优掺杂样品的上转换发光机制, 需研究泵浦功率与发光强度之间的关系. 为降低激光对样品的热影响, 并使上转换过程不超过饱和值, 激光器工作电流应不超过 1.4 A. 激光器工作电流与输

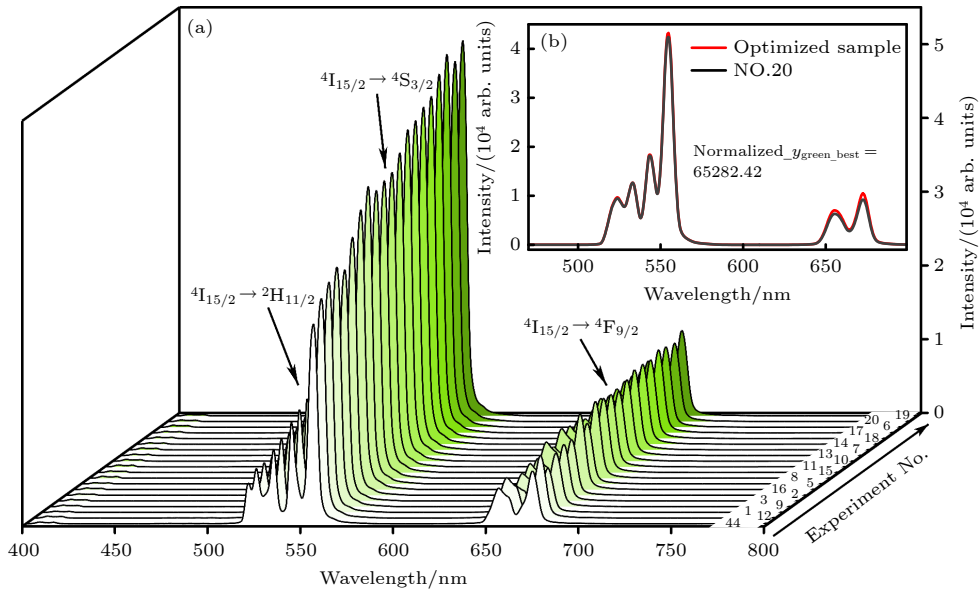


图 4 (a) 正交多项式回归设计实验点发射光谱图 (根据积分强度大小排序); (b) 序号 20 样品与最优样品同激发条件发射光谱图

Fig. 4. (a) Emission spectra of orthogonal polynomial regression design experimental point (sort by integrated results). (b) emission spectra of No. 20 and optimized sample under same excitation power.

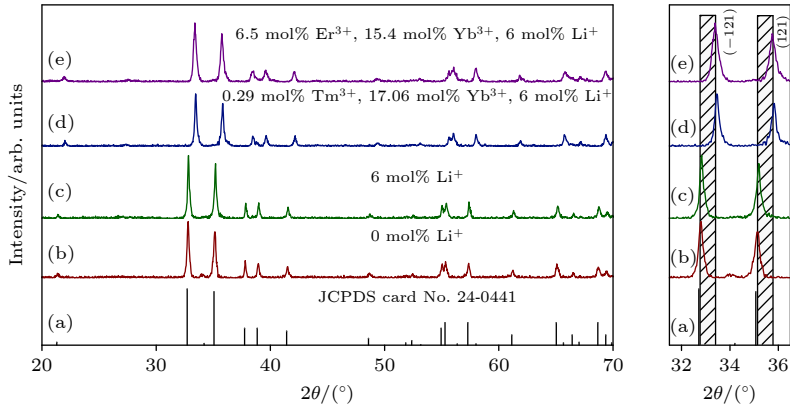


图 5 GdTaO₄ 系列样品 XRD 图谱与标准 JCPDS#24-0441

Fig. 5. XRD patterns of GdTaO₄ series samples and standard JCPDS#24-0441.

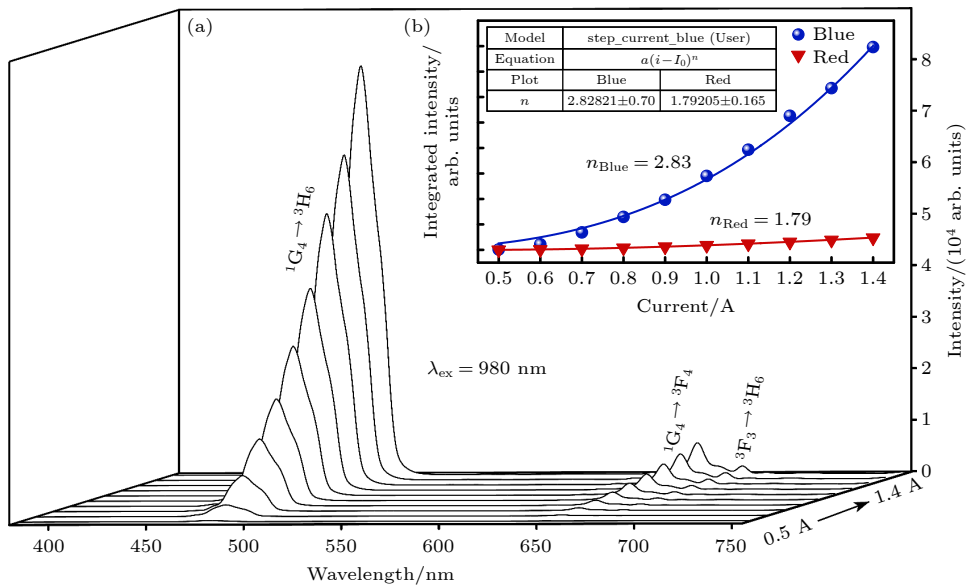


图 6 (a) Tm³⁺/Yb³⁺共掺最优样品变激发功率发射光谱图; (b) 蓝光波段和红光波段积分与工作电流拟合曲线

Fig. 6. (a) Emission spectra of Tm³⁺/Yb³⁺ co-doping optimized sample for variable excitation power; (b) curves fitted between the integral of the blue, red bands and the operating current.

输出功率为线性关系, 通过改变 980 nm 激光器工作电流, 可得到一系列发射光谱图. 研究泵浦功率与发光强度之间的关系, 可通过 (5) 式关系式拟合, 其中 a 为常数, i_0 为激光器阈值电流, n 即为实现上转换发光所需光子数^[19,20]:

$$I_{uc} = a(i - i_0)^n. \quad (5)$$

图 6(a) 为 Tm³⁺/Yb³⁺共掺最优样品在 980 nm 激光激发下的发射光谱图, 随着泵浦功率的增加, 发光强度有明显的上升趋势. 图 6(b) 为激光器工作电流与发光强度积分之间的关系, 其中蓝光部分增幅较快, 拟合得到的 n 值为 2.83, 与理论得到的三光子过程较符, 能量传递如图 7(a) 所示, Yb³⁺不断吸收 980 nm 光子能量, 首先传递给 Tm³⁺使电

子从基态跃迁到 ³H₅ 激发态, 随后无辐射弛豫到 ³F₄ 能级. 然后 Yb³⁺继续传递能量将 ³F₄ 电子激发到 ³F_{2,3} 能级, 该能级的电子又会无辐射弛豫到 ³H₄ 能级. 最后再次吸收 Yb³⁺能量将 ³H₄ 电子激发到 ¹G₄ 能级, ¹G₄ 布居的电子会直接跃迁回基态完成三光子吸收过程, 并实现蓝光发射. 红光部分增幅略慢与蓝光, 其 n 值为 1.79, 说明每个红光发射需要两个光子参与. 如图 8(b) 所示, 650 nm 的红光发射是两次 Yb³⁺能量传递实现的 ¹G₄ 到 ³F₄ 跃迁, 673 nm 红光发射是 ³F₃ 到基态能级跃迁, 同样为两次能量吸收过程.

图 7(a) 为 Er³⁺/Yb³⁺共掺最优样品在 980 nm 激光激发下的发射光谱图, 可以看出改变激发功率

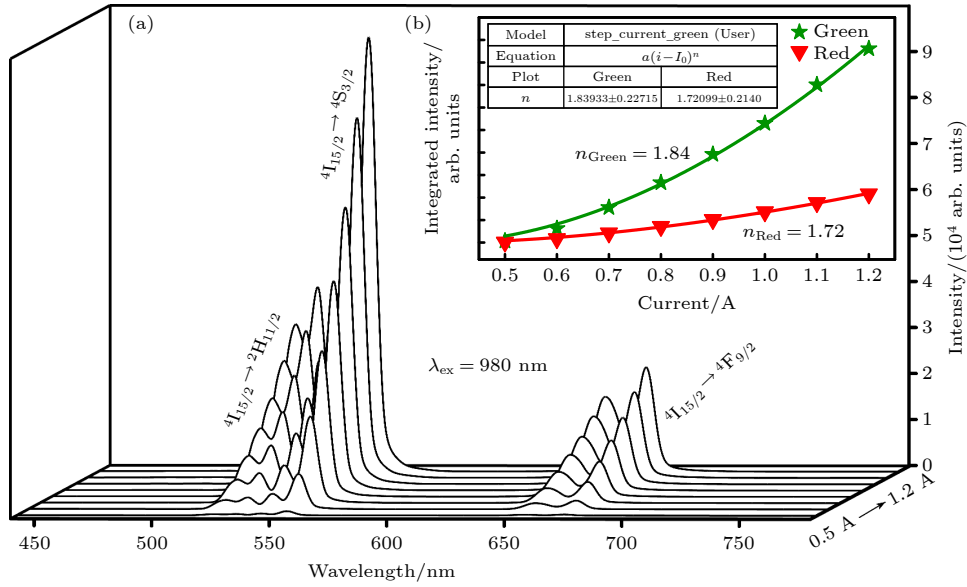


图 7 (a) $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺最优样品变激发功率发射光谱图; (b) 绿波段和红光波段积分与工作电流拟合曲线
 Fig. 7. (a) Emission spectra of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doping optimized sample for variable excitation power; (b) curves fitted between the integral of the green, red bands and the operating current.

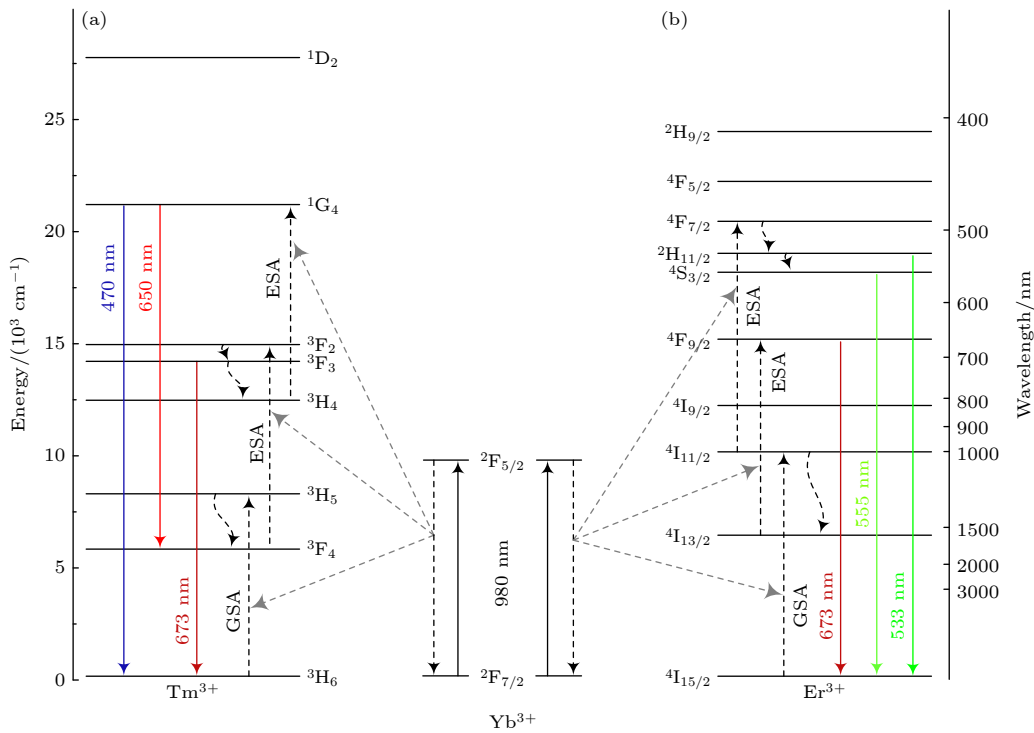


图 8 (a) $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 最优样品能级敏化关系图; (b) $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 最优样品能级敏化关系图
 Fig. 8. (a) $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ optimized sample energy level sensitization chart; (b) $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ optimized sample energy level sensitization chart.

均绿光与红光有较为明显的影响. 图 7(b) 中给出两波长各自关于抽运电流强度与积分强度的拟合情况, 绿光与红光的 n 值分别为 1.84 和 1.72, 均为双光子吸收过程. 能量传递如图 8(b) 所示, Er^{3+} , Yb^{3+} 之间的能量传递过程为 Yb^{3+} 首先吸收 980 nm

激发光能量, 并传递给 Er^{3+} 使基态能级电子跃迁到 $4\text{I}_{11/2}$ 能级, 该能级电子再次得到 Yb^{3+} 能量并跃迁到 $4\text{I}_{7/2}$ 能级, 实现两次光子吸收过程. 同时 $4\text{I}_{7/2}$ 能级电子会无辐射弛豫到 $2\text{I}_{11/2}$ 能级, 部分电子会直接跃迁回基态能级实现 533 nm 绿光发射, 另一部分

电子会继续无辐射弛豫到 $^4S_{3/2}$ 能级, 进而跃迁回基态实现 555 nm 绿光发射. 另外, 布居在 $^4I_{11/2}$ 能级的电子会无辐射弛豫到 $^4I_{13/2}$ 能级, 这些电子会再次被 Yb^{3+} 传递的能量激发到 $^4F_{9/2}$ 能级, 通过两次激发跃迁回基态能级实现 673 nm 红光发射.

3.4 温度对最优样品上转换发光的影响

荧光热稳定性是评价荧光粉发光性能的重要参数之一, 为了研究温度对 $GdTaO_4$ 荧光粉上转换发光的影响, 测试了 300 到 700 K 等温度变化步长的系列光谱数据, 所有温度梯度均在温度稳定后, 且短时间激光激发测量完成, 避免温度误差对测量结果的干扰. 图 9 表明温度升高, 两最优样品发光强度均有所下降, 这是因为样品温度升高使激发态电子热运动程度加剧而获得一定的活化能, 从而占据某波矢下的激发态能级, 位于此处的发光中心以无辐射形式弛豫回基态损失能量^[29], 导致发光效率降低. 根据温度猝灭理论, 发光强度与温度变化关系可由 Cross over 热猝灭公式拟合^[21,22]:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + B \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)}, \quad (6)$$

其中 I_0 为初始强度; B 为辐射跃迁频率因子; ΔE 为猝灭活化能. 图 9(a) 为 Tm^{3+}/Yb^{3+} 共掺样品的蓝光积分值与温度关系拟合图, 计算得到猝灭活化能为 0.18 eV. 图 9(b) 为 Er^{3+}/Yb^{3+} 共掺样品的绿光积分值与温度关系拟合图, 计算得到猝灭活化能

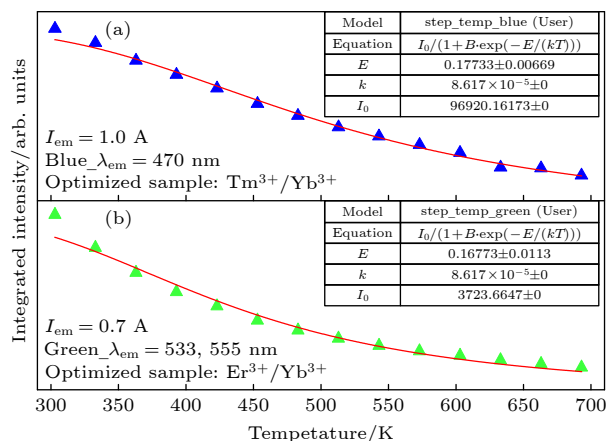


图 9 (a) Tm^{3+}/Yb^{3+} 最优样品发光积分强度与温度关系; (b) Er^{3+}/Yb^{3+} 最优样品发光积分强度与温度关系

Fig. 9. (a) Tm^{3+}/Yb^{3+} optimized sample dependence of integrated intensity on temperature; (b) Er^{3+}/Yb^{3+} optimized sample dependence of integrated intensity on temperature.

为 0.17 eV. 比较可知, 两样品激活能相近, 掺杂半径相近 $RE/Yb(RE = Tm, Er)$ 离子对 $GdTaO_4$ 基质晶体结构稳定性影响较小, 从而表现出相似的热猝灭特性.

4 结 论

本文通过试验优化设计结合高温固相法制备出 $GdTaO_4:RE/Yb(RE = Tm, Er)$ 系列最优荧光粉样品. 其中 $GdTaO_4:Tm^{3+}/Yb^{3+}$ 样品通过二次通用旋转组合设计确定 Tm^{3+} , Yb^{3+} 掺杂浓度与蓝光 ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$) 发光强度呈二次关系, 存在唯一最优摩尔浓度解为 0.29%, 17.14%. $GdTaO_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ 样品通过二元三次正交多项式组合回归设计确定 Er^{3+} , Yb^{3+} 掺杂浓度与绿光 ($^2H_{11/2}/^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) 发光强度呈三次关系, 由于 Er^{3+} 存在多个浓度猝灭点, 且仅有唯一最优发光摩尔浓度解为 7.01%, 16.37%. 通过 XRD 检测分析可知, $RE/Yb(RE = Tm, Er)$ 的掺杂不影响 $GdTaO_4$ 晶格结构, Li^+ 助熔剂对反应前驱物有明显抑制作用, 且不带入其他杂相. 由激发功率与发光强度之间的依赖关系可知, Tm^{3+}/Yb^{3+} 共掺的蓝光发射为三光子吸收过程, 红光发射则为双光子吸收过程; 而 Er^{3+}/Yb^{3+} 共掺的绿光和红光发射均为双光子吸收过程. 由固定激发功率下温度与发光强度的依赖关系可知, 温度升高导致的晶格振动使 Tm^{3+}/Yb^{3+} 和 Er^{3+}/Yb^{3+} 共掺样品均变现出温度猝灭现象, 样品的猝灭活化能分别为 0.18 eV 和 0.17 eV, 两样品热稳定性相近. $GdTaO_4$ Tm^{3+}/Yb^{3+} 和 Er^{3+}/Yb^{3+} 共掺样品能实现红, 绿, 蓝三基色波长发射, 考虑到单一基质荧光粉色差漂移小以及相互光作用弱等特点, 实验对实现三基色上转换白光荧光粉的制备有较好的指导意义.

参考文献

- [1] Zhang W S, Gao Q, Zhou S, Li L J, Ma X Z 2021 *Opt. Laser Technol.* **114** 107368
- [2] Chen Y Z, Peng F, Zhang Q L, Liu W P, Dou R Q, Ding S J, Luo J Q, Sun D L, Sun G H, Wang X F 2017 *J. Lumin.* **192** 555
- [3] Dai T Y, Guo S X, Duan X M, Dou R Q, Zhang Q L 2019 *Opt. Express* **27** 34205
- [4] Issler S L, Torardi C C 1995 *J. Alloy Compd.* **229** 54
- [5] Li B, Gu Z N, Lin J H, Su M Z 2000 *Mater. Res. Bull.* **35** 1921
- [6] Siqueira K P F, Carmo A P, Bell M J V, Dias A 2013 *J.*

- Lumin.* **138** 133
- [7] Brixner L H, Chen H 1983 *J. Electrochem. Soc.* **130** 12
- [8] Roy A, Dwivedi A, Kumar D, Mishra H, Rai S B 2020 *Ceram. Int.* **46** 24893
- [9] Roy A, Dwivedi A, Mishra H, Kumar D, Rai S B 2020 *J. Alloy Compd.* **821** 2020
- [10] Sun G H, Zhang Q L, Luo J Q, Liu W P, Han S, Zheng L L, Li W M 2019 *J. Lumin.* **217** 116831
- [11] Ren L Q 2009 *Design of Experiment and Optimization* (Beijing: Science Press) p1 (in Chinese) [任露泉 2009 试验优化设计与分析 (北京: 科学出版社) 第1页]
- [12] Sun J S, Shi L L, Li S W, Li J J, Li X P, Zhang J S, Cheng L H, Chen B J 2016 *Mater. Res. Bull.* **80** 102
- [13] Liu S Y, Zhang J S, Sun J S, Chen B J, Li X P, Xu S, Cheng L H 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 053301 (in Chinese) [刘盛意, 张金苏, 孙佳石, 陈宝玖, 李香萍, 徐赛, 程丽红 2019 物理学报 **68** 053301]
- [14] Zhao Y, Yang F, Sun J S, Li X P, Zhang J S, Zhang X Z, Xu S, Cheng L H, Chen B J 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 213301 (in Chinese) [赵越, 杨帆, 孙佳石, 李香萍, 张金苏, 张希珍, 徐赛, 程丽红, 陈宝玖 2019 物理学报 **68** 213301]
- [15] 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]
- [16] He W, Xue W D, Tang B 2012 *The Method of Optimal Design of Experiment and Data Analysis* (Beijing: Chemical Industry Press) pp164–170 (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164—170页]
- [17] Yang F 2020 *M. S. Thesis* (Dalian: Dalian Maritime University) (in Chinese) [杨帆 2020 硕士学位论文 (大连: 大连海事大学)]
- [18] Ren L Q 2009 *Regression Design and Optimization* (Beijing: Science Press) p12 (in Chinese) [任露泉 2009 回归设计及其优化 (北京: 科学出版社) 第12页]
- [19] He C, Yang K S, Liu L, Si Z J 2013 *J. Rare Earths* **31** 790
- [20] Van U 1967 *J. Electrochem. Soc.* **114** 1048
- [21] 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 *CrystEngComm* **14** 1760
- [22] 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. Solids* **73** 1314
- [23] Liu X L, Han K, Gu M, Xiao L H, Ni C, Huang S M, Liu B 2007 *Solid State Commun.* **142** 680
- [24] Xiao L H, Gu M, Liu X L, Zhang R, Liu B J, Xu X 2007 *Spectrosc. Spectral Anal.* **27** 1054 (in Chinese) [肖莉红, 顾牡, 刘小林, 张睿, 刘冰洁, 徐昕 2007 光谱学与光谱分析 **27** 1054]
- [25] Fu S Y, Gu M, Liu X L, Ni C, Liu B, Huang S M 2010 *Spectrosc. Spectral Anal.* **30** 2317 (in Chinese) [傅尚怡, 顾牡, 刘小林, 倪晨, 刘波, 黄世明 2010 光谱学与光谱分析 **30** 2317]
- [26] Liu W J, Zhang W J, Liu R X, Li G J 2021 *New J. Chem.* **45** 9818
- [27] Yu H Q, Jiang P P, Chen B J, Sun J S, Cheng L H, Li X P, Zhang J S, Xu S 2020 *Appl. Phys. A* **126** 690
- [28] Jung K Y 2020 *RSC Adv.* **10** 16323
- [29] Zhang H J, Su Q 1988 *Chin. J. Appl. Chem.* **3** 28 (in Chinese) [张洪杰, 苏铮 1988 应用化学 **3** 28]

Preparation and upconversion luminescence properties of GdTaO₄:RE/Yb(RE=Tm, Er) phosphor through experimental optimization design*

Chen Gui-Ling Ma Jia-Jia Sun Jia-Shi[†] Zhang Jin-Su

Li Xiang-Ping Xu Sai Zhang Xi-Zhen

Cheng Li-Hong Chen Bao-Jiu

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

(Received 16 March 2022; revised manuscript received 7 April 2022)

Abstract

In order to obtain the maximum characteristic intensities of the up-conversion luminescence in GdTaO₄:RE/Yb(RE = Tm, Er) series, we establish the regression equation between the luminescent intensity of the phosphors and the rare earth doping concentration upon the 980 nm laser excitation based on the experimental optimization design. The Tm³⁺/Yb³⁺ doping samples are combined with the uniform design and quadratic general rotation combination design, meanwhile the Er³⁺/Yb³⁺ doping samples are optimized by the uniform design and cubic orthogonal phosphor step by step. The relationship between concentration and luminous intensity is analyzed. The results show that the changes of concentration of RE³⁺ (RE = Tm, Er) and Yb³⁺ can exert a significant effect on luminous intensity, and there exist extreme points of luminescent intensity in the test space. By solving the regression equation, we obtain the optimal doping concentration. The optimal samples are also prepared by the high-temperature solid state method. The XRD diffraction patterns of the optimal samples are analyzed. The results show that the samples are of pure phase, the doping of Li⁺ flux will inhibit the generation of reaction impurity phase, and the doping of rare earth will shift the diffraction peak to a high angle, with the peak shape remaining unchanged. The relationship between excitation power and luminescent intensity is analyzed. The results show that the blue light emission of Tm³⁺/Yb³⁺ co-doped phosphor is a three-photon process, and the green light emission of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped phosphor is a two-photon process. The relationship between sample temperature and luminescent intensity is analyzed. The luminescent intensity of the sample decreases with the increase of the temperature, indicating temperature quenching. Finally, the quenching activated energy of the sample is calculated.

Keywords: up-conversion, quadratic general rotary unitized design, orthogonal polynomial regression design, GdTaO₄:RE/Yb(RE = Tm, Er)

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

DOI: 10.7498/aps.71.20220474

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52071048, 11774042), the Open Fund of the State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics Granted, China (Grant No. IOSKL2019KF06), the High-level Personnel in Dalian Innovation Support Program, China (Grant No. 2019RQ072), the Postgraduate Education and Teaching Reform Project of Dalian Maritime University, China (Grant No. YJG2021515), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant Nos. 3132022194, 3132021200, 3132019338).

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

试验优化设计GdTaO₄:RE/Yb(RE=Tm, Er) 荧光粉制备及上转换发光特性研究

陈葵伶 马佳佳 孙佳石 张金苏 李香萍 徐赛 张希珍 程丽红 陈宝玖

Preparation and upconversion luminescence properties of GdTaO₄:RE/Yb(RE=Tm, Er) phosphor through experimental optimization design

Chen Gui-Ling Ma Jia-Jia Sun Jia-Shi Zhang Jin-Su Li Xiang-Ping Xu Sai Zhang Xi-Zhen Cheng Li-Hong Chen Bao-Jiu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 163301 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220474

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220474>

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

试验优化设计Er³⁺/Yb³⁺共掺Ba₅Gd₈Zn₄O₂₁ 荧光粉及红光上转换发光性质研究

Experimental optimal design of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped Ba₅Gd₈Zn₄O₂₁ phosphor and red upconversion luminescence properties

物理学报. 2019, 68(21): 213301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191192>

构建垂直金纳米棒阵列增强NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ 纳米晶体的上转换发光

Building vertical gold nanorod arrays to enhance upconversion luminescence of β-NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺ nanocrystals

物理学报. 2020, 69(18): 184213 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200575>

改变激发环境调控Ho³⁺ 离子的上转换发光特性

Tuning upconversion emissions of Ho³⁺ through changing excitation conditions

物理学报. 2020, 69(3): 034207 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191333>

Ho³⁺ 离子掺杂单颗粒氟化物微米核壳结构的上转换发光特性

Upconversion luminescence characteristics of Ho³⁺ ion doped single-particle fluoride micron core-shell structure

物理学报. 2022, 71(3): 034207 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211719>

热注射法合成用于生物成像的核壳上转换纳米晶

Hot injection synthesis of core-shell upconversion nanoparticles for bioimaging application

物理学报. 2020, 69(14): 147801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200347>

半导体上转换单光子探测技术研究进展

Research progress of semiconductor up-conversion single photon detection technology

物理学报. 2018, 67(22): 221401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180618>