



Er³⁺/Yb³⁺共掺杂 YPO₄ 上转换发光材料的制备与性能

李慧玲^{1,2}, 李蓝苹^{1,2}, 饶启亮^{1,2}, 张 玲^{1,2}, 陈雪羽^{1,2}, 邹海凤^{1,2}, 杨锦瑜^{1,2}

(1. 贵州师范大学 化学与材料科学学院, 贵阳 550001;
2. 贵州省功能材料化学重点实验室, 贵阳 550001)

摘 要: 利用共沉淀法制备了 Er³⁺/Yb³⁺共掺杂 YPO₄上转换发光材料, 采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、紫外可见漫反射光谱(UV-vis)和上转换发射光谱(UPL)对合成样品的物相结构、形貌、化学成分和光学性能进行研究, 并对 Er³⁺和 Yb³⁺的掺杂量(摩尔分数, %)对合成样品的物相结构及上转换发光性能的影响进行分析。结果表明: 制备样品为纯相四方晶系的 Er³⁺/Yb³⁺共掺杂 YPO₄晶体, Yb³⁺的掺杂量对产物的物相结构无显著影响。所制备产物在 980 nm 的近红外光激发下, 发射出 Er³⁺特征的上转换绿色光, 其绿色光色纯度达到 96% 以上, 色温接近日光。YPO₄: 1%Er³⁺/20%Yb³⁺样品具有相对更优的上转换发光性能; 过高浓度 Yb³⁺和 Er³⁺共掺杂导致样品出现浓度猝灭现象。此外, 对制备样品的上转换发光材料发光机制及能量跃迁机理进行了讨论。

关键词: YPO₄; Er³⁺/Yb³⁺共掺杂; 上转换发光性能; 共沉淀法; 色纯度; 发光机理

文章编号: 1004-0609(2020)-06-1349-09

中图分类号: TB383, O611.4

文献标志码: A

上转换发光(UCL)是一种吸收两个或多个长波长光子转换成短波长光子的辐射过程^[1], 其发光本质是反 Stokes 效应, 即辐射光的能量大于其吸收光的能量。稀土离子掺杂上转换发光材料由于其独特的光学特性使其在生物标签^[2-3]、防伪^[4]、太阳能电池^[5]、3D 显示^[6]、照明^[7]等领域具有潜在应用价值从而成为研究热点。稀土离子掺杂上转换发光材料研究结果证实掺杂离子及掺杂基质是影响稀土离子掺杂上转换发光材料性能的两个重要因素^[8-9]。在稀土离子掺杂上转换发光材料研究中发现^[10], Er³⁺可作为绿光上转换发光中心, 在近红外光的激发下上转换发射出强烈的绿色光。此外, Yb³⁺由于在近红外光区具较大吸收横截面可有效吸收近红外光并将能量传递给 Er³⁺发光, 故常用 Er³⁺/Yb³⁺共掺杂方式以提高上转换发光材料的发光性能^[11]。

稀土离子掺杂上转换发光材料的基质主要集中于氟化物^[12]、氧化物^[13]、铝酸盐^[14]、磷酸盐^[15]等。其中在磷酸盐体系基质中, YPO₄因具有较小的声子能量, 允许 Er³⁺/Yb³⁺电子之间发生有效的能量传递, 同时还有无毒性、高化学稳定性和高能量转换率等优点, 是

一种潜在的上转换发光基质材料^[16]。目前, 对稀土离子掺杂 YPO₄下转换发光材料的研究甚多^[17-18], 关于 YPO₄上转换发光材料的研究也有报道, 如 ZHANG 等^[19]和 GRZYB 等^[20]分别利用水热法、共沉淀法合成四方晶系的 YPO₄:Er³⁺/Yb³⁺上转换发光材料, 实验结果均显示为在 650 nm 附近有强烈的红光发射, 并分别对其发光机制进行了分析, 但未研究讨论其在色坐标中所表现的颜色以及色纯度。因此, 本文采用共沉淀法^[21]制备 Er³⁺/Yb³⁺共掺杂 YPO₄上转换发光材料, 并对其发光性能、色纯度以及发光机制进行研究, 以期 YPO₄上转换发光材料的应用提供理论和实验依据。

1 实验

1.1 实验步骤

实验所用稀土氧化物(纯度为 99.99%)购于阿拉丁试剂公司, 其余所用试剂均为分析纯级药品; 主要试剂使用前配制为溶液备用。溶液配制方法描述如下: 一定量的氧化钇(Y₂O₃)、氧化铒(Er₂O₃)、氧化镱(Yb₂O₃)

溶解在浓硝酸中,加热分解过量的硝酸后,分别配制成 0.50 mol/L 的硝酸钇($\text{Y}(\text{NO}_3)_3$)、0.10 mol/L 的硝酸铒($\text{Er}(\text{NO}_3)_3$)和 0.10 mol/L 的硝酸镱($\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$)溶液备用;称取一定量 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶于去离子水中配制成 1 mol/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液。

共沉淀法合成样品的具体步骤描述如下:按照实验设计的量分别准确移取一定体积的 0.50 mol/L $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、0.10 mol/L $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 、0.10 mol/L $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 转移于装有 30 mL 去离子水的 100 mL 烧杯中,搅拌均匀;按照原料中稀土和磷的物质的量比($n(\text{Y}+\text{Er}+\text{Yb}):n(\text{P})$)为 1:5 的比例量取一定体积的 1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液加入混合溶液中,搅拌均匀获得白色悬浮液;随后将混合溶液置于 25 °C 水浴恒温槽中磁力搅拌 30 min 后,用氨水调节溶液的 pH 为 7.5,继续磁力搅拌 2 h;分离收集白色沉淀,用去离子水和无水乙醇洗涤 2~3 次,将沉淀放入 80 °C 烘箱烘干 10 h,研磨获得前驱体;随后将前驱体置于马弗炉中,程序升温至 900 °C 煅烧 20 h,随炉冷却至室温,研磨获得待测粉体样品。

1.2 样品表征方法

采用德国布鲁克公司 D8 Advance 型 X 射线衍射仪对合成样品的物相与结构进行检测;采用美国 FEI 公司 Nova Nano SEM 450 型扫描电子显微镜对样品形貌及元素组成进行检测;通过日本岛津公司 UV-2450 型紫外-可见分光光度计检测样品的光吸收性质;采用 980 nm 激发波长激光器和日本日立 FL-4600 型荧光光谱仪组合进行上转换发光性能分析。

2 结果与分析

2.1 不同 Yb^{3+} 掺杂量对所制备样品的物相结构的影响

图 1 所示为不同掺杂量(摩尔分数,%) Yb^{3+} 共掺杂 $\text{YPO}_4:1\%\text{Er}^{3+}$ 样品的 XRD 谱。从图 1(a)可知,5%~30% Yb^{3+} 共掺杂 $\text{YPO}_4:1\%\text{Er}^{3+}$ 样品的衍射花样与标准卡片编号为 JCPDS No 84-0335 的 YPO_4 衍射花样完美吻合,且未发现源于其他物相的衍射峰,其中 2θ 角度为 19.58°、25.872°、35.034°、42.122° 和 51.804° 等处的衍射峰分别源自四方结构 YPO_4 晶体的(101)、(200)、(112)、(301)和(312)等衍射面,证实不同 Yb^{3+} 掺杂量条件下所合成样品均为纯相的四方晶系 Yb^{3+} 共掺杂 $\text{YPO}_4:1\%\text{Er}^{3+}$ 晶体。虽然 Yb^{3+} 掺杂量并未改变样品的物相结构,但影响着各样品衍射峰的半高宽。以 2θ 角度为 25.872° 附近的最强衍射峰为例,随 Yb^{3+}

掺杂量由 5% 增加至 30%,该衍射峰的半高宽由 $(0.171\pm 0.001)^\circ$ 增加至 $(0.212\pm 0.002)^\circ$,意味着样品的晶粒尺寸随 Yb^{3+} 掺杂量的增加而降低。此外,由图 1(b)可知,随着 Yb^{3+} 掺杂量由 5% 增加至 30%,样品中(200)衍射峰位置由 2θ 角度 25.842° 处移动至 25.906° 处,其原因可能是由于 Y^{3+} 离子半径(0.09 nm)略大于 Yb^{3+} 离子半径(0.087 nm),当 Yb^{3+} 取代 Y^{3+} 进入 YPO_4 晶格,晶格常数随着 Yb^{3+} 掺杂量的增大而减小^[22],也证实 Yb^{3+} 取代 Y^{3+} 进入 YPO_4 晶格中。

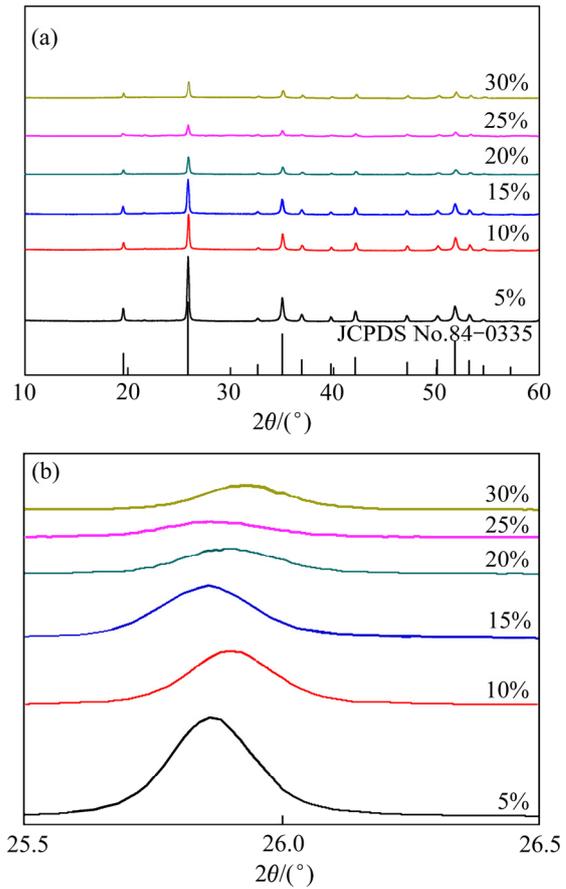


图 1 不同掺杂量 Yb^{3+} 共掺杂 $\text{YPO}_4:1\%\text{Er}^{3+}$ 样品的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of Yb^{3+} co-doped $\text{YPO}_4:1\%\text{Er}^{3+}$ samples with different Yb^{3+} doping amounts: (a) $2\theta=10^\circ\text{--}60^\circ$; (b) $2\theta=25.5^\circ\text{--}26.5^\circ$

2.2 所制备样品的形貌和元素分析

图 2 所示为所制备 $\text{YPO}_4:2\%\text{Er}^{3+}/25\%\text{Yb}^{3+}$ 样品的扫描电镜(SEM)、能谱分析(EDS)及能谱分析面扫描图。从图 2(a)可知,所制备样品为尺寸较均匀、约 100 nm 的不规则形貌颗粒构成且存在一定团聚现象。对图 2(b)中方框部分进行 EDS 分析,结果表明,样品中 O、Er、Yb、Y 和 P 的含量与 LnPO_4 ($\text{Ln}=\text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}$) 的元素组成基本一致(见图 2(c)),其中 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 相对于 Y 的

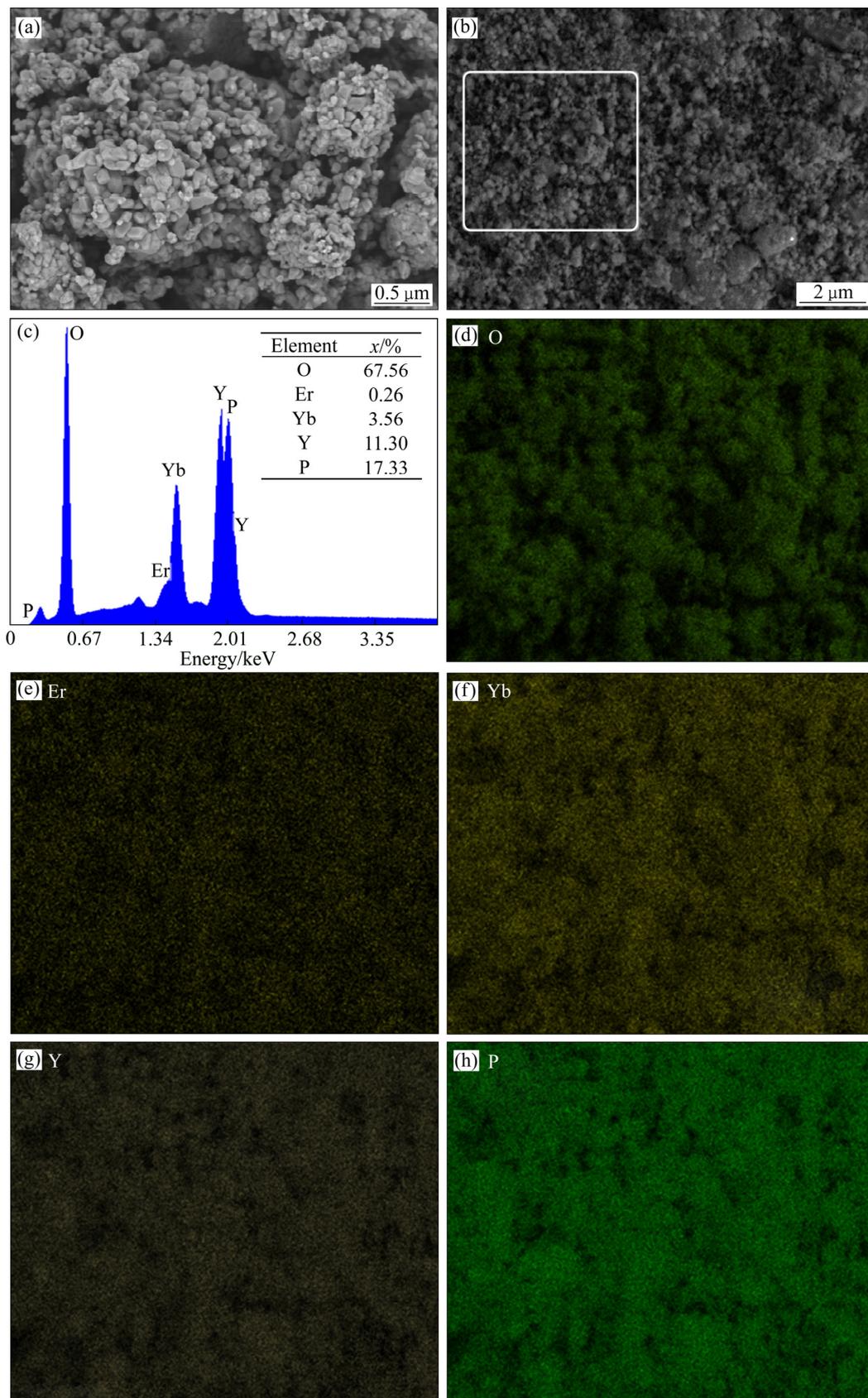


图2 $\text{YPO}_4:2\%\text{Er}^{3+}/25\%\text{Yb}^{3+}$ 样品的SEM像、EDS谱和EDS面扫描图

Fig. 2 SEM images((a), (b)), EDS spectrum(c) and EDS elemental mapping images((d)-(h)) for $\text{YPO}_4:2\%\text{Er}^{3+}/25\%\text{Yb}^{3+}$ sample

掺杂量分别为 1.7%和 23.5%，与理论掺杂量相近；由图 2(d)~(h)可知，组成样品的各元素在样品中分布均匀，说明所制备样品为化学成分均匀的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 YPO_4 晶体。

2.3 所制备样品的紫外可见漫发射光谱分析

图 3 所示为所制备不同掺杂量的 Yb^{3+} 共掺杂 $\text{YPO}_4:1\%\text{Er}^{3+}$ 样品的紫外-可见漫反射光谱。在可见光区位于 379、488、525、549 和 656 nm 等处出现的吸收峰分别对应 Er^{3+} 离子的 $^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ， $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ， $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ， $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁，与文献[23]报道一致，意味着 Er^{3+} 成功掺杂至 YPO_4 基质中。

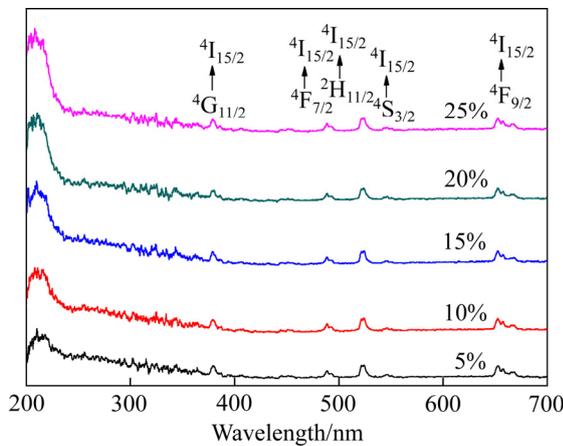


图 3 不同掺杂量 Yb^{3+} 共掺杂 $\text{YPO}_4:1\%\text{Er}^{3+}$ 样品的紫外-可见漫发射光谱图

Fig. 3 UV-visible diffuse reflectance spectra of Yb^{3+} co-doped $\text{YPO}_4:1\%\text{Er}^{3+}$ samples with different Yb^{3+} doping amounts

2.4 样品上转换性能分析

2.4.1 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂量对发光强度的影响

图 4 和 5 所示为不同 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂量共掺 YPO_4 样品在 980 nm 激发下的上转换发射光谱图。从图 4 和 5 中可以观察到，在 980 nm 近红外光激发下，不同掺杂量的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 YPO_4 样品的上转换发射光谱组成基本相似，由 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (525 nm)、 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (549 nm) 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (656 nm) 等典型的 Er^{3+} 发射带组成^[24]；其中位于 549 nm 附近的绿光发射带强度大于 656 nm 处的红光发射带强度，其原因可能是由于存在 $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ 与 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ 间的交叉弛豫导致红光发射强度减弱，而 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ 的激发态吸收(ESA)以及 Yb^{3+} ($^2\text{F}_{5/2}$) 到 Er^{3+} ($^4\text{F}_{7/2}$) 的合作能量转移成为主导机制^[19]， Yb^{3+} 共掺杂使大量激发能量聚集在 Er^{3+} 的 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级，因此， Er^{3+} 的 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁几率增

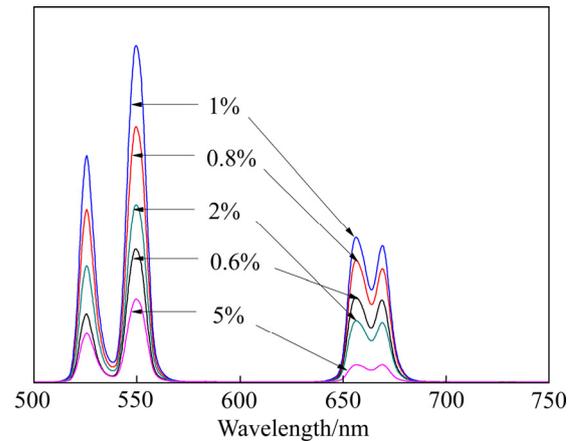


图 4 不同掺杂量的 Er^{3+} 共掺杂 $\text{YPO}_4:25\%\text{Yb}^{3+}$ 样品在 980 nm 激发的上转换发射光谱图

Fig. 4 Up-conversion emission spectra of Er^{3+} co-doped $\text{YPO}_4:25\%\text{Yb}^{3+}$ samples with different Er^{3+} doping amounts under 980 nm light excitation

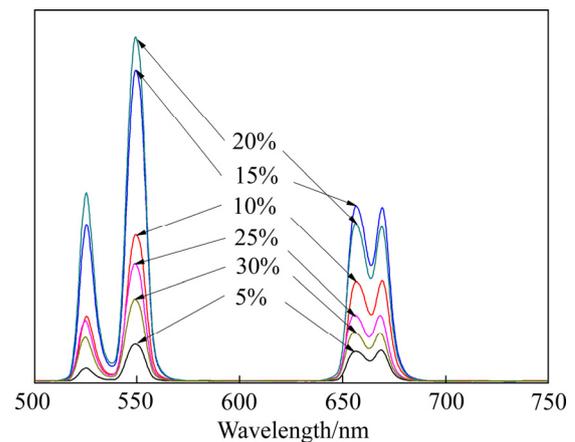


图 5 不同掺杂量的 Yb^{3+} 共掺杂 $\text{YPO}_4:1\%\text{Er}^{3+}$ 样品在 980 nm 激发下的上转换发射光谱图

Fig. 5 Up-conversion emission spectra of Yb^{3+} co-doped $\text{YPO}_4:1\%\text{Er}^{3+}$ samples with different Yb^{3+} doping amounts under 980 nm light excitation

加，使样品上转换发光中的绿光区发光强度大于红光区。

从图 4 还可以观察到， $\text{YPO}_4:x\text{Er}^{3+}/25\%\text{Yb}^{3+}$ 样品的上转换发光强度随着 Er^{3+} 掺杂量的增加先增加后降低，当 Er^{3+} 掺杂量为 1% 时，具有相对最强的上转换发光强度，意味着 Er^{3+} 掺杂量大于 1% 将出现浓度猝灭现象。这是因为随 Er^{3+} 掺杂量增加，晶格中激活中心 Er^{3+} 浓度随之增加，使其上转换发光强度随之增加；同时，随 Er^{3+} 掺杂浓度增大，晶格中 Er^{3+} 间距也随之降低，使 Er^{3+} 对间的非辐射交叉弛豫几率上升。当 Er^{3+} 掺杂

浓度高于 1%时, 样品中激活能以非辐射交叉弛豫为主的方式而消耗, 导致上转换发光强度整体减弱而发生浓度猝灭现象^[19]。

图 5 所示为 YPO₄:1%Er³⁺/yYb³⁺样品在 980 nm 激发下的上转换发射光谱图。由图 5 可知, 样品的上转换发光强度随着 Yb³⁺掺杂量的增加先增加后减小递增, 且在 Yb³⁺掺杂量为 20%时其上转换发光强度达到最大值; Yb³⁺掺杂量超过 20%时, 样品的上转换发光强度随之降低, 表明 Yb³⁺掺杂量大于 20%时将出现浓度猝灭现象。这是由于 Yb³⁺能吸收 980 nm 近红外光并传递能量激活 Er³⁺发光。当 Yb³⁺掺杂量增加, 晶格中 Yb³⁺浓度随之增加, 吸收并传递给 Er³⁺发光的能量也增加, 使上转换发光强度增加; 而当晶格中 Yb³⁺浓度过高(Yb³⁺掺杂量高于 20%时)将诱导 Er³⁺向 Yb³⁺进行反向能量转移, 且 Yb³⁺浓度越大, 从 Er³⁺到 Yb³⁺的能量反向转移比例就越高, 同时 Yb³⁺之间的交叉弛豫也随之增强, 导致浓度猝灭现象发生从而降低 Er³⁺的上转换发光强度^[20]。

2.4.2 Yb³⁺掺杂量对样品色纯度及色温的影响

发射颜色纯度(色纯度)^[25]、发射颜色坐标(CIE)^[26]和色温^[27]是发光材料性能的重要指标。发光材料的色纯度(P_c)可通过其色坐标依据式(1)^[28]计算得到:

$$P_c = \frac{\sqrt{(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2}}{(x_d-x_i)^2 + (y_d-y_i)^2} \times 100\% \quad (1)$$

式中: (x, y) 为样品色度坐标; (x_i, y_i) 是等能量光源的 CIE 坐标(0.3333, 0.3333); (x_d, y_d) 是光源主波长对应的色度坐标。

发光材料的色温(T_c)可依据式(2)^[29]计算:

$$T_c = -437 \times n^3 + 3601 \times n^2 - 6861 \times n + 5514.31 \quad (2)$$

表 1 不同掺杂量的 Yb³⁺共掺杂 YPO₄:1%Er³⁺样品及文献报道样品的 CIE 色度坐标、主波长、色纯度和色温计算结果

Table 1 CIE chromaticity coordinates, main wavelengths, color purities and color temperatures of Yb³⁺ co-doped YPO₄:1%Er³⁺ samples with different Yb³⁺ doping amounts, KY(WO₄)₂:0.04Er³⁺/0.20Yb³⁺ and Sr₂Gd₈(SiO₄)₆:0.02Er³⁺

Sample	Chromaticity coordinate	Dominant wavelength/nm	Color purity/%	Color temperature/K
a	(0.3447, 0.6426)	556.0	96.96	5326
b	(0.3266, 0.6592)	553.4	96.76	5593
c	(0.3127, 0.6718)	551.5	96.49	5792
d	(0.3009, 0.6825)	549.8	96.28	5958
e	(0.3321, 0.6524)	554.0	96.26	5513
f	(0.3098, 0.6737)	551.0	96.24	5834
KY(WO ₄) ₂ :0.04Er ³⁺ /0.20Yb ³⁺ ^[30]	(0.2120, 0.7500)	536.0	95.00	7140
Sr ₂ Gd ₈ (SiO ₄) ₆ :0.02Er ³⁺ ^[25]	(0.2930, 0.6770)	550.0	93.60	6081

式中: $n = (x-x_a)/(y-y_a)$, (x_a, y_a) 为等温线的交点坐标(0.3320, 0.1858)。

图 6 所示为不同掺杂量的 Yb³⁺共掺杂 YPO₄:1%Er³⁺样品的 CIE 色度坐标图。由图 6 可知, 不同掺杂量的 Yb³⁺共掺杂 YPO₄:1%Er³⁺样品及 KY(WO₄)₂:0.04Er³⁺/0.20Yb³⁺^[30]和 Sr₂Gd₈(SiO₄)₆:0.02Er³⁺^[25]两种绿色上转换发光材料的 CIE 色度坐标、主波长、色纯度和色温等计算结果如表 1 所示。不同掺杂量的 Yb³⁺共掺杂 YPO₄:1%Er³⁺样品色坐标位于绿光区, 其主波长在 549.8~556.0 nm 范围内, 色纯度高达 96.96%, 优于文献报道的两种绿色上转换发光材料^[25, 30]。样品的

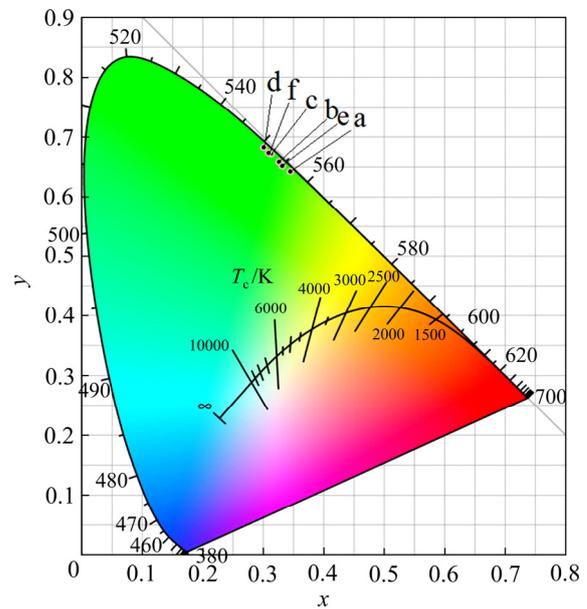


图 6 YPO₄:1%Er³⁺/yYb³⁺样品的 CIE 坐标图

Fig. 6 CIE chromaticity coordinates of YPO₄:1%Er³⁺/yYb³⁺ samples: (a) 5%; (b) 10%; (c) 15%; (d) 20%; (e) 25%; (f) 30%

色温位于 5326~5958 K 间,接近标准日光,意味着 Yb^{3+} 共掺杂 $\text{YPO}_4:1\%\text{Er}^{3+}$ 绿色发光材料在显示和照明中具潜在应用价值。

2.4.3 样品 $\text{YPO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的上转换效率分析

图 7 所示为 980 nm 光激发下 $\text{YPO}_4:1\%\text{Er}^{3+}/20\%\text{Yb}^{3+}$ 样品的上转换发射强度与泵浦功率的对数积分关系图。由图 7 可知,位于 525、549 和 656 nm 波长处发射峰的相对强度与泵浦功率的对数积分值的斜率分别为 1.87、1.58 和 1.36,意味着这些发光带同属于双光子吸收发光机制。各发射带相对强度随泵浦功率的变化不同,其原因可能是位于 549 nm 的绿色发射谱带由于 ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ 和 ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ 交叉弛豫过程而损失 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 能级能量,而 656 nm 的红色发射谱带则通过 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 、 ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ 多声子弛豫获得到 656 nm 的红色发射谱带^[31],使该两处发射带的其斜率均明显小于 2。

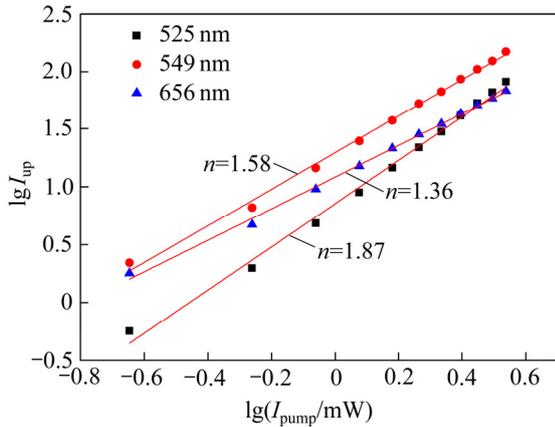


图 7 980 nm 光激发下 20% Yb^{3+} 共掺杂 $\text{YPO}_4:1\%\text{Er}^{3+}$ 样品各发射带的上转换发射强度与泵浦功率的对数积分关系

Fig. 7 Relationship between up-conversion emission bands intensity and pump power of 20% Yb^{3+} co-doped $\text{YPO}_4:1\%\text{Er}^{3+}$ sample

2.4.4 样品 $\text{YPO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的上转换发光机理分析

图 8 所示为在 980 nm 光激发下 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 YPO_4 样品上转换发光能级跃迁示意图。 Yb^{3+} 对 980 nm 近红外光的吸收截面比 Er^{3+} 大,使 Yb^{3+} 电子吸收 980 nm 光子由基态 ${}^2\text{F}_{7/2}$ 跃迁至激发态 ${}^2\text{F}_{5/2}$ 能级; ${}^2\text{F}_{5/2}$ 能级的 Yb^{3+} 电子除了通过无辐射弛豫回到 ${}^2\text{F}_{7/2}$ 基态外,还继续吸收 980 nm 光子并通过能量传递过程将能量传递给邻近的 Er^{3+} ,将 Er^{3+} 位于 ${}^4\text{I}_{15/2}$ 基态电子激发至 ${}^4\text{F}_{7/2}$ 激发态;同时位于 ${}^2\text{F}_{5/2}$ 能级的 Yb^{3+} 电子也能将能量传递给近邻 Er^{3+} 电子跃迁至 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 激发态;其次 Er^{3+} 吸收 980 nm 光子由基态 ${}^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁至激发态 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 能级,部分 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 激发态电子以无辐射跃迁方式跃迁至 ${}^4\text{I}_{13/2}$

低能级和 ${}^4\text{I}_{15/2}$ 基态,同时位于 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 激发态电子继续吸收 980 nm 光子跃迁至 ${}^4\text{F}_{7/2}$ 激发态;然后位于 ${}^4\text{F}_{7/2}$ 激发态的 Er^{3+} 电子以无辐射跃迁至 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 、 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 和 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 能级,随后跃迁至 ${}^4\text{I}_{15/2}$ 基态分别产生位于 525、549 和 656 nm 的发射。此外,由于 ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ 与 ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ 间存在交叉弛豫消耗部分激发能导致 656 nm 处红光发射强度减弱。

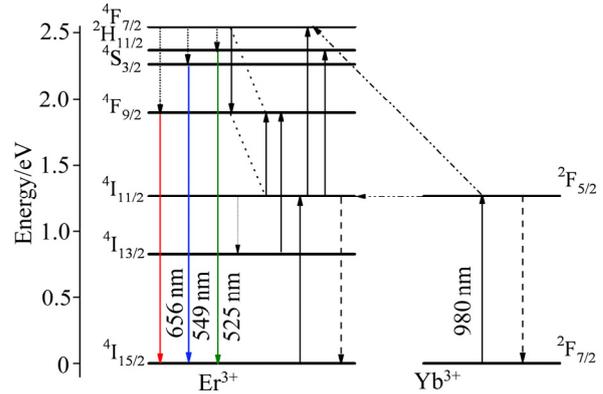


图 8 在 980 nm 近红外光激发下 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 YPO_4 样品的上转换发光能级跃迁示意图

Fig. 8 Energy level transition diagram of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped YPO_4 sample excited by 980 nm near-infrared light

3 结论

- 1) 采用共沉淀法合成了纯相四方晶系结构的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 YPO_4 上转换发光材料。
- 2) $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 YPO_4 上转换发光材料经 980 nm 近红外光激发,可发射出 Er^{3+} 特征的强绿光发射,且发光强度随着 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 共掺杂量的变化而变化;适宜的 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 共掺杂量分别为 20% 和 1%;过高浓度的 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 共掺杂导致样品出现浓度猝灭现象。
- 3) 在 980 nm 光激发下, $\text{YPO}_4:1\%\text{Er}^{3+}/5\% \sim 30\% \text{Yb}^{3+}$ 样品的上转换发光色纯度达到 96% 以上。
- 4) 在 980 nm 光激发下, $\text{YPO}_4:1\%\text{Er}^{3+}/20\%\text{Yb}^{3+}$ 样品的上转换发射谱带源于双光子过程。

REFERENCES

[1] YIN X M, WANG H, XING M M, FU Y, TIAN Y, JIANG T, LUO X X. High color purity red emission of $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ under 1550 and 980 nm excitation[J]. Journal of Luminescence, 2017, 182: 183–188.

[2] 冯爱玲, 徐 榕, 王彦妮, 张亚妮, 林社宝. 核壳型稀土

- 上转换纳米材料及其生物医学应用[J]. 材料导报, 2019, 33(7): 2252–2259.
- FENG Ai-Ling, XU Rong, WANG Yan-ni, ZHANG Ya-ni, LIN She-bao. Core-shell structured rare earth upconversion nanoparticles and their biomedical applications[J]. Materials Reports, 2019, 33(7): 2252–2259.
- [3] 孟宪福, 刘艳颜, 步文博. 用于医学磁共振影像的稀土上转换发光纳米材料[J]. 发光学报, 2018, 39(1): 69–91.
- MENG Xian-fu, LIU Yan-yan, BU Wen-bo. Rare-earth upconversion nanomaterials for medical magnetic resonance imaging[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2018, 39(1): 69–91.
- [4] 段思邈, 李敏, 夏宇, 江梦慈, 曾和平. 一种纳米颗粒上转换发光防伪编码方法[J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(12): 351–358.
- DUAN Si-miao, LI Min, XIA Yu, ZENG He-ping. An anti-counterfeiting encoding method based on nanoparticle upconversion luminescence[J]. Laser & optoelectronics progress, 2017, 54(12): 351–358.
- [5] GUO M, ZHANG M, LI R, ZHANG H Y, LU X Q. Nb_2O_5 coating on the performance of flexible dye sensitized solar cell based on TiO_2 nanoarrays/upconversion luminescence composite structure[J]. Journal of Inorganic Materials, 2019, 34(6): 590–598.
- [6] 陈晓波, 李美仙, 闻鸥, 张福初, 宋增福. $\text{Er}:\text{ZBLAN}$ 玻璃的一光束上转换立体显示的初步研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(3): 431–434.
- CHEN Xiao-bo, LI Mei-xian, WEN Ou, ZHANG Fu-chu, SONG Zeng-fu. Initial research of one-beam pumping up-conversion 3D volumetric display based on $\text{Er}:\text{ZBLAN}$ glass[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2003, 23(3): 431–434.
- [7] 崔三川, 陈国华, 姚乐琪, 袁昌来. 白光 LED 用新型 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 玻璃陶瓷的制备与发光性能[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(9): 1889–1895.
- CUI San-chuan, CHEN Guo-hua, YAO Le-qi, YUAN Chang-lai. Preparation and luminescent properties of new $\text{Ce}:\text{YAG}$ glass ceramics for white LED applications[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(9): 1889–1895.
- [8] 唐可云, 李萝园, 付立民, 艾希成, 张建平. 晶体基质对稀土上转换纳米材料中能量转换机理的影响[J]. 高等学校化学学报, 2018, 39(10): 2136–2142.
- TANG Ke-yun, LI Luo-yuan, FU Li-min, AI Xi-cheng, ZHANG Jian-ping. Effect of crystal matrix on energy transfer mechanism in rare-earth upconversion nanomaterials[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2018, 39(10): 2136–2142.
- [9] 张翔宇, 王丹, 石焕文, 王晋国, 侯兆阳, 张力东, 高当丽. 基质材料对 Yb^{3+} 浓度调控的上转换荧光红绿比的影响[J]. 物理学报, 2018, 67(8): 084203–084211.
- ZHANG Xiang-yu, WANG Dan, SHI Huan-wen, WANG Jin-guo, HOU Zhao-yang, ZHANG Li-dong, GAO Dang-li. Effect of host matrix on Yb^{3+} concentration controlled red to green luminescence ratio[J]. Acta Physica Sinica, 2018, 67(8): 084203–084211.
- [10] WANG J X, CHENG CH Y, DE G J H. Crystallinity effects and phase transition on upconversion emission of monodisperse NaGdF_4 : Yb, Er nanocrystals[J]. Optical Materials, 2019, 91: 419–424.
- [11] RESZCZYNSKA J, GRZYB T, SOBCZAK J W, LISOWSKI W, GAZDA M, OHTANI B, ZALESKA A. Visible light activity of rare earth metal doped (Er^{3+} , Yb^{3+} or $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) titania photocatalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 163: 40–49.
- [12] KUMAR D, VERMA K, VERMA S, CHAUDHARY, BABULALSOM S, SHARMA V, KUMAR V. Recent advances in enhanced luminescence upconversion of lanthanide-doped NaYF_4 phosphors[J]. Physica B: Condensed Matter, 2018, 535: 278–286.
- [13] SINGH P, SHAHI P K, SINGH S K, RAI S B. Photoluminescence, upconversion and quantum-cutting emission in Tm/Tb/Pr and Yb co-doped oxide phosphor: A comparative study[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 681: 477–485.
- [14] CHOUDHARY A K, DWIVEDI A, BAHADUR A, RAI S B. Enhanced upconversion emission and temperature sensor sensitivity in presence of Bi^{3+} ions in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped MgAl_2O_4 phosphor[J]. Ceramics International, 2018, 44(8): 9633–9642.
- [15] HASSAIRI M A, DAMMAK M, ZAMBON D, CHADEYRON G, MAHIOU R. Red-green-blue upconversion luminescence and energy transfer in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ doped YPO_4 ultraphosphates[J]. Journal of Luminescence, 2017, 181: 393–399.
- [16] RIVERA S I, CARRILLO F J, GARCÍA A, OLIVA J. Up-conversion of luminescence in $\text{YPO}_4:\text{Er}^{3+}$ powders[J]. A new technique[J]. Materials Letters, 2017, 187: 83–85.
- [17] 金叶, 王庆平. 荧光粉 $\text{MPO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ ($M=\text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$)的结构及发光性能研究[J]. 发光学报, 2014, 35(1): 61–65.

- JIN Ye, WANG Qin-ping. Crystal structure and photoluminescence properties of $\text{MPO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Bi}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ ($\text{M}=\text{La}$, Gd , Y) phosphors[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2014, 35(1): 61–65.
- [18] 张萍, 蒋春东. 橙红色荧光粉 $\text{YPO}_4:\text{Gd}^{3+}$, Eu^{3+} 的合成及发光特性[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(12): 3824–3828.
- ZHANG Ping, JIANG Chun-dong. Synthesis and luminescence properties of reddish-orange phosphors $\text{YPO}_4:\text{Gd}^{3+}$, Eu^{3+} [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(12): 3824–3828.
- [19] ZHANG X T, FU Z L, SUN ZH, LIU G F, Jeong Jung H, Wu, ZH J. Temperature-induced phase transition and temperature sensing behavior in Yb^{3+} sensitized Er^{3+} doped YPO_4 phosphors[J]. Optical Materials, 2016, 60: 526–532.
- [20] GRZYB T, GRUSZECZKA A, LIS S. Up-conversion luminescence of Yb^{3+} and Er^{3+} doped YPO_4 , LaPO_4 and GdPO_4 nanocrystals[J]. Journal of Luminescence, 2016, 175: 21–27.
- [21] 欧娅, 付兵, 朱莉萍, 陈雪羽, 杨锦瑜. 共沉淀法制备 Eu^{3+} 掺杂 La_3PO_7 荧光材料及其性能[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(5): 974–980.
- OU Ya, FU Bing, ZHU Li-ping, CHEN Xue-yu, YANG Jin-yu. Co-precipitation synthesis and optical properties of Eu^{3+} doped La_3PO_7 phosphors[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(5): 974–980.
- [22] ONISHI T, HATADA N, KURAMITSU A, UDA T. Synthesis of Sr-doped LaP_3O_9 single crystals and dense polycrystalline membranes in condensed phosphoric acid solutions[J]. Journal of Crystal Growth, 2013, 380: 78–84.
- [23] HU ZH H, GUO P, LI J Y, ZHEN X H. Structure and optical damage resistance of $\text{In}:\text{Yb}:\text{Er}:\text{LiNbO}_3$ crystals[J]. Crystal Research and Technology, 2007, 42(5): 488–492.
- [24] 陈猛, 殷俊, 郑伊娜. 稀土 Er/Nb 共掺 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 高温铁电陶瓷的上转换发光及电性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(4): 499–504.
- CHEN Meng, YIN Jun, ZHENG Yi-na. Up-conversion emission and electric properties of Er/Nb co-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ high temperature ferroelectric ceramics[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2018, 46(4): 499–504.
- [25] RAJU G, SEETA R, PAVITRA E, RAO G M, JEON T J, JEON S W, HUH Y S, HAN Y K. Optical temperature sensing properties of Stokes fluorescence-based high color-purity green-emitting $\text{Sr}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Er}^{3+}$ phosphors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 756: 82–92.
- [26] LI Y, ZHENG J H, LI Z, YANG X, CHEN J C, CHEN C. Luminescence properties of $\text{NaSrPO}_4:\text{Tm}^{3+}$ as novel blue emitting phosphors with high color purity[J]. Optik, 2018, 169: 257–263.
- [27] 周晓明, 陈亮, 曾伟森, 周彝. 生物节律因子的调光计算[J]. 发光学报, 2018, 39(7): 1008–1015.
- ZHOU Xiao-ming, CHEN Liang, ZENG Wei-sheng, ZHOU Ben. Dimming and calculation of biological rhythm factor[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2018, 39(7): 1008–1015.
- [28] SEETA R R G, PARK J Y, JUNG H C, PAVITRA E, MOON B K, JEONG J H, YU J S. Blue and green emissions with high color purity from nanocrystalline $\text{Ca}_2\text{Gd}_8\text{Si}_6\text{O}_{26}:\text{Ln}$ ($\text{Ln}=\text{Tm}$ or Er) phosphors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(27): 7537–7542.
- [29] LI Y, CHEN J C, CHEN C. Tunable correlated color temperature of NaSrPO_4 phosphors via Dy^{3+} and Eu^{3+} co-doping for warm white light-emitting diodes[J]. Optik, 2018, 174: 1–6.
- [30] BARRERA E W, MADUENO Q, NOVEGIL F J, SPEGHINI A, BETTINELLI M. Luminescence upconversion of $\text{Er}:\text{Yb}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ green phosphor with high color purity[J]. Optical Materials, 2018, 84: 354–359.
- [31] NANNURI S H, SAMAL A R, SUBASH C K, SANTHOSH C, GEORGE S D. Tuning of structural, laser power-dependent and temperature dependent luminescence properties of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$, Er ($\text{Y}:\text{88}\%$, $\text{Yb}:\text{10}\%$ and $\text{Er}:\text{2}\%$) submicron crystals using Cr^{3+} ion doping[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 777: 894–901.

Synthesis and properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped YPO_4 up-conversion luminescence materials

LI Hui-ling^{1,2}, LI Lan-ping^{1,2}, RAO Qi-liang^{1,2}, ZHANG Ling^{1,2}, CHEN Xue-yu^{1,2}, ZOU Hai-feng^{1,2}, YANG Jin-yu^{1,2}

(1. School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China;

2. Key Laboratory for Functional Materials Chemistry of Guizhou Province, Guiyang 550001, China)

Abstract: The $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped YPO_4 up-conversion luminescence materials were synthesized by co-precipitation method. The phase structures, morphologies, element components, and optical properties of the as-synthesized samples were characterized by X-ray diffractometry(XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), UV-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-vis) and up-conversion emission spectroscopy (UPL). The effects of Er^{3+} and Yb^{3+} doping amounts on the up-conversion luminescence properties and phase structures of the as-prepared samples were analyzed. The results show that the samples are pure phase $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped YPO_4 sub-micron crystals with tetragonal structure, and the Yb^{3+} doping contents have less influence on the phase structure of the samples. The obtained $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped YPO_4 samples emit the characteristic up-conversion green emissions of Er^{3+} . The color purity of the green up-conversion emission from $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped YPO_4 samples is above 96%. The color temperature of the $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped YPO_4 samples is similar to daylight. The doping contents (mole fraction) of the Er^{3+} and Yb^{3+} exhibit great influence on the up-conversion luminescence performance of the as-prepared samples. The $\text{YPO}_4:1\%\text{Er}^{3+}/20\%\text{Yb}^{3+}$ sample displays excellent up-conversion luminescence property. The concentration quenching phenomena will occur for $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped YPO_4 samples when the doping content of Yb^{3+} is above 20% or the doping content of Er^{3+} is above 1%. In addition, the up-conversion luminescence mechanism and energy transition mechanism of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped YPO_4 samples were discussed.

Key words: YPO_4 ; $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped; up-conversion luminescence properties; co-precipitation method; color purity; luminescence mechanism

Foundation item: Projects(213610007, 51776046) supported by the Natural Science Foundation of China; Project (J-[2019]1229) supported by the Guizhou Provincial Science and Technology Foundation, China

Received date: 2019-08-01; **Accepted date:** 2019-12-30

Corresponding author: YANG Jin-yu; Tel: +86-851-83227341; E-mail: jinyuyang@gmail.com

(编辑 何学锋)