

文章编号: 1000-7032(2021)02-0131-05

基于上转换荧光粉的紫外光源设计

陈 凤¹, 陈 璐¹, 刘 峰^{1*}, 张亮亮²,
武华君², 吴 昊², 王笑军³, 张家骅^{2*}

(1. 东北师范大学 紫外光发射材料与器件教育部重点实验室, 吉林 长春 130024;

2. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 发光学及应用国家重点实验室, 吉林 长春 130033;

3. Department of Physics, Georgia Southern University, Statesboro, GA 30460, USA)

摘要: 提到荧光粉光转化(Phosphor-converted, PC)类型的光源,人们熟悉的是白光照明或近红外波段的光源,而对紫外波段PC光源的概念比较陌生。本文基于蓝光激发的上转换发光现象,提出了一个新型PC紫外光源的概念。首先选取 $\text{Lu}_2\text{Pr}_{0.01}\text{Gd}_{0.99}\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ 上转换荧光粉为展示材料,该材料在450 nm激光辐照下发射位于313 nm的紫外线。随后,采用刮涂工艺将该荧光粉材料制备成荧光陶瓷薄膜。通过蓝光远程激发荧光粉层的方法对荧光薄膜的紫外发射进行了成像演示。目前来看,尽管这个PC设计的光转换效率并不高,但光谱和成像实验显示了其作为紫外光源的可行性。该设计可以为明亮环境下的紫外示踪或指示等应用提供选择。

关键词: 荧光粉光转化; PC紫外光源; Pr^{3+} 离子上转换; Gd^{3+} 发射; 荧光陶瓷薄膜

中图分类号: O482.31; O432

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20200347

Upconverting Phosphor-based Ultraviolet Light Source

CHEN Feng¹, CHEN Lu¹, LIU Feng^{1*}, ZHANG Liang-liang², WU Hua-jun²,
WU Hao², WANG Xiao-jun³, ZHANG Jia-hua^{2*}

(1. Key Laboratory for UV-emitting Materials and Technology of Ministry of Education,

Northeast Normal University, Changchun 130024, China;

2. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

3. Department of Physics, Georgia Southern University, Statesboro, GA 30460, USA)

* Corresponding Authors, E-mail: fengliu@nenu.edu.cn; zhangjh@ciomp.ac.cn

Abstract: When it mentions phosphor-converted(PC) light source, people would think of white or near-infrared light sources. In contrast, attention on the PC light sources at the other end of the spectrum—the shorter-wavelength ultraviolet region is absent. Taking into account the potential applications of ultraviolet light, the investigation of PC design as an alternative ultraviolet light source will be interesting. Here we introduce a concept of ultraviolet PC light source, in which the ultraviolet emission can be achieved upon a blue-light upconversion excitation. As a proof of concept, we demonstrate the PC design using an ultraviolet-B phosphor, $\text{Lu}_2\text{Pr}_{0.01}\text{Gd}_{0.99}\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$. Upconversion emission at 313 nm appears from the phosphor upon illumination with a 450 nm laser. Subsequently, we prepare a composite film using the phosphor, and build a transmissive remote

收稿日期: 2020-11-12; 修订日期: 2020-11-26

基金项目: 国家自然科学基金(11774046, 11874055, 11974346, 12074373); 吉林省科技发展计划国际科技合作项目(20180414082GH)资助

Supported by National Natural Science Foundation of China(11774046, 11874055, 11974346, 12074373); Department of Science and Technology of Jilin Province(20180414082GH)

phosphor light source. According to the emission and excitation features of the PC light source, we present an ultraviolet imaging demonstration. This study brings the PC light source to the ultraviolet region, which may offer a unique opportunity for some applications of optical tagging or indicator in bright environments.

Key words: phosphor-converted (PC); PC ultraviolet light source; upconversion of Pr^{3+} ; emission of Gd^{3+} ; phosphor composition film

荧光粉光转化 (Phosphor-converted, PC) 类型的光源在我们的生活中随处可见。例如: 房间里的荧光灯或吸顶灯、明亮的手机屏幕和电脑显示器^[1-5]。此外, 蓝光半导体芯片激发的 PC 近红外光源也正吸引着相关科研工作者的目光^[6-40]。相比于可见光区和近红外光区开展的 PC 光源研究, 光谱区另一端的紫外光区的 PC 光源鲜有报道。紫外光技术已在灭菌消毒等技术领域得到了实际应用^[11-13]。目前在紫外光应用领域常见的光源主要是气体放电类型的灯具。这类传统光源自身存在一些不足, 例如, 光源体积较大、使用过程中灯具过热、使用寿命相对较短。这些缺点限制了一些具有特殊需求的紫外光技术应用。近些年出现的紫外发光二极管产品在某种程度上改进了传统气体放电类型光源的不足, 已展现出巨大的市场发展潜力^[14-16]。但是, 考虑到紫外发光二极管灯具目前复杂的制备工艺和成本, 开发新型的 PC 紫外光源或许能为紫外光技术的发展提供一种选择。

借鉴可见光区和近红外光区 PC 光源的研究思路, 在设计 PC 紫外光源时可能需要考虑如下两个基本因素: (1) 选取适合的紫外发射波长。荧光粉材料的发光波长通常取决于发光离子, 紫外发光材料的选取可考虑 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Pb^{2+} 或 Bi^{3+} 这几种离子掺杂的材料体系^[17-20]。(2) 选择可以简易获取的商用激发手段或设计。例如, 能否实现蓝光发光二极管或激光激发的紫外发射^[21-23]。考虑到以上因素, PC 紫外光源设计的关键是寻找具有适合发射和激发性质的荧光粉材料。

本文提出一种基于上转换发光设计的 PC 紫外光源概念。以 Pr^{3+} 和 Gd^{3+} 离子激活的 $\text{Lu}_2\text{Pr}_{0.01}\text{Gd}_{0.99}\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ 荧光粉为例, 通过蓝光激光激发, 对 PC 紫外光源的概念进行了谱学证明和成像演示。

测试材料选择了化学式为 $\text{Lu}_2\text{Pr}_{0.01}\text{Gd}_{0.99}\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (简称为 LuAGG: Pr, Gd) 的荧光粉。制备样品的原材料为 Lu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 和 Pr_6O_{11} 。按化学计量混合这些原料氧化物并对其进行充分研磨。经高温炉 1300 °C 煅烧 3 h, 得到粉末状样品^[24]。为了方便紫外成像演示, 我们利用二氧化硅溶胶作为无机粘结剂, 在高热导率的蓝宝石衬底上制备了 LuAGG: Pr, Gd 荧光粉陶瓷膜^[25]。

发光光谱的测量使用 StellarNet SILVER-Nova 光谱仪。上转换激发谱的测量使用光学参量振荡器 (Continuum sureLite, OPO) 控制脉冲激光光源 (Continuum sureLite II Nd: YAG) 的输出波长。紫外成像实验使用可调功率的 450 nm 二极管激光器对样品进行激发。通过激光远程激发荧光粉层的方法, 用 B 区紫外相机 (OFIL Scalar, 308 ~ 321 nm) 记录了样品在环境光照下的紫外发射信号。用光功率计 (Thorlabs PM320E) 结合紫外带通滤光片 (Hoya U-340) 测量了样品的紫外发射功率。

LuAGG: Pr, Gd 样品在蓝光激发下可产生主峰位于 313 nm 的锐线发射。图 1(a) 是该样品在 450 nm 激发下所展示的上转换发射谱, 图 1(b) 是样品的上转换激发发射等高线图, 图 1(c) 是监测 313 nm 的上转换激发谱。如图所示, 450、458、473、486 nm 的蓝光辐照可以有效地产生 313 nm 紫外发射。从离子的能级结构判断, 这几个激发峰不属于 Gd^{3+} 离子的能级跃迁, 而是对应于 Pr^{3+} 离子的 $^3\text{H}_4$ 基态向 $^3\text{P}_2$ 、 $^1\text{I}_6$ 、 $^3\text{P}_1$ 、 $^3\text{P}_0$ 激发态的跃迁^[24]。这种低能量激发光子转化成高能量发射光子的现象是典型的光子上转换发光。

为了进一步确认上转换发光, 我们通过改变激光功率密度 (P) 记录了样品相应的紫外发射强度 (I)。图 2(a) 中的插图显示, 当 $P > 30 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 样品开始产生上转换发光信号, 且 I 随着 P 的增加而增大。在图 2(a) 的双对数坐标下, 拟

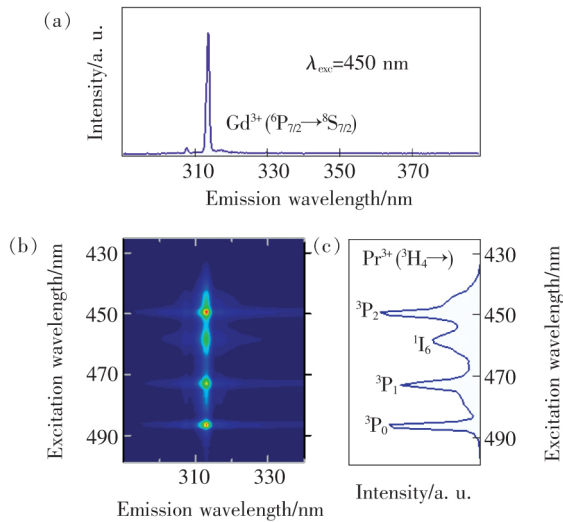


图1 (a) LuAGG:Pr,Gd 材料的上转换发射谱,激发源为 450 nm 激光; (b) 上转换发射谱和激发谱的等高线图,激发源为 OPO 激光; (c) 上转换激发谱,监测波长为 313 nm。

Fig. 1 (a) Upconversion luminescence (UCL) spectrum of LuAGG:Pr,Gd upon 450 nm excitation. (b) Contour plot of UCL spectra under excitations with a pulsed laser with tunable wavelengths (420–500 nm). (c) Upconversion excitation spectrum of the phosphor by monitoring 313 nm emission.

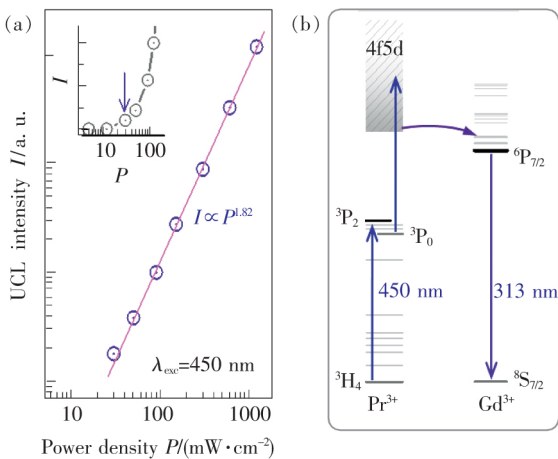


图2 (a) 不同功率的 450 nm 激光辐照 LuAGG:Pr,Gd 在双对数坐标下绘制的上转换发射强度曲线,插图中箭头指示了上转换发光对应的激发阈值; (b) 上转换发光机制图。

Fig. 2 (a) Double-logarithmic plot of the UCL emission intensity (I) versus the power density of the 450 nm laser (P). The straight line is a fit of the plot. The inset shows the threshold of excitation power density for the UCL. (b) Schematic representation of the UCL process.

合强度数据得到函数关系 $I \propto P^{1.82}$,证实了该上转换发光是双光子激发过程^[26]。

图2(b)绘制了 Pr^{3+} 和 Gd^{3+} 的离子能级图以及该材料体系上转换发光的过程。在强蓝光辐照下,两步激发主导了上转换过程。第一步激发将 Pr^{3+} 离子由基态带到了 $^3\text{P}_J/{}^1\text{I}_6$ 激发态。接着,在中间态的荧光衰减周期内, Pr^{3+} 离子由中间态被激发到能量更高的 $4\text{f}5\text{d}$ 态^[27-28]。经由 Pr^{3+} 向 Gd^{3+} 的能量传递,产生 Gd^{3+} 离子的特征发射^[24]。根据上面的发光描述,上转换激发是通过 Pr^{3+} 离子实现的,而 313 nm 发射峰源自 Gd^{3+} 离子。

上面的光谱表征证明了 LuAGG:Pr,Gd 样品可以在蓝光激发下产生紫外发射。这种上转换发光性质为 PC 紫外光源的设计提供了思路。图3(a)给出一个激光远程激发荧光粉的透射式光源设计演示。用光纤输出的 450 nm 激光照射 LuAGG:Pr,Gd 荧光粉陶瓷膜,在样品的另一端面产生 313 nm 紫外发射。B 区紫外相机可以有效地探测该发射,并以红色斑标识了位置。图3(b)为荧光粉陶瓷膜透射端记录的发射谱,光谱包含了 313 nm 的荧光粉紫外发射线(源自 Gd^{3+} 的发射)、透过荧光粉层的 450 nm 激光线和 470~520 nm

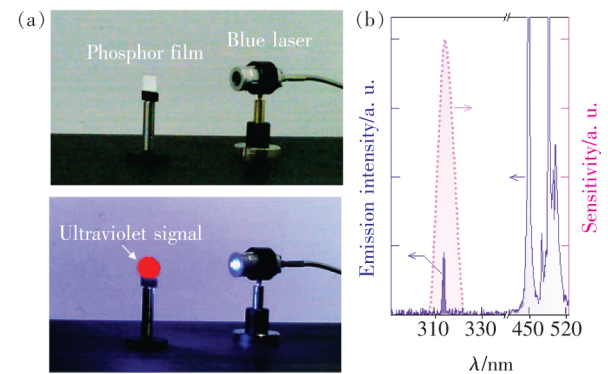


图3 (a) 激光远程激发荧光粉的透射式发光设计演示,上图:荧光粉涂片和光纤输出激光二极管 450 nm 发射波长的位置,下图:激光开启后,在荧光粉涂片背面方向观察到紫外发射,照片中的紫外发射信号由相机生成的红斑标识; (b) 激光照射下,荧光粉涂片透射面收集的发射光谱,虚线阴影所示区域是紫外相机的敏感区间。

Fig. 3 (a) Demonstration of transmissive remote phosphor light source. The ultraviolet signal is represented by the red pattern. (b) Output spectrum of the light source. The sensitivity curve of the ultraviolet camera is also presented.

的荧光粉发射(源自 Pr^{3+} 的发射)。其中 313 nm 发射位于紫外相机的敏感范围内。该光源的发射谱形取决于荧光粉本身的发光性质、陶瓷膜的制备工艺和陶瓷膜的厚度等因素。对于图 3 展示的光源设计,在 450 nm 激光输出功率为 1 W 时,其紫外发光功率是 33 μW (光斑面积约为 0.5 cm^2)。从实际应用的角度来看,目前的光转换效率并不高。其原因一方面来自于荧光材料的上转换发光过程本身,另一方面也受到材料器件制备过程的影响。尽管该设计的光转换效率不高,但

图 3 中的成像实验显示了其作为 PC 紫外光源的可行性。这种荧光粉光转化设计可以为紫外光源的开发提供选择,用于明亮环境下的紫外示踪和指示等领域。

本文以 LuAGG:Pr,Gd 荧光粉为例,提出了 PC 紫外光源的概念设计。荧光粉材料是该设计的核心,其主要作用是将蓝色激光转换成紫外光发射。随着新兴应用领域对紫外技术需求的增加,PC 紫外光源概念的提出或许能为紫外光技术的发展提供一些新的思路。

参 考 文 献:

- [1] 刘行仁. 白光 LED 固态照明光转换荧光体 [J]. 发光学报, 2007, 28(3): 291-301.
LIU X R. Phosphors for white LED solid state lighting [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2007, 28(3): 291-301. (in Chinese)
- [2] LIN C C, LIU R S. Advances in phosphors for light-emitting diodes [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, 2(11): 1268-1277.
- [3] XIA Z G, XU Z H, CHEN M Y *et al.*. Recent developments in the new inorganic solid-state LED phosphors [J]. *Dalton Trans.*, 2016, 45(28): 11214-11232.
- [4] 刘峰, 潘正伟, 张家骅, 等. 基于荧光粉光转换的白光 LED 固态照明 [J]. 中国稀土学报, 2017, 35(2): 171-182.
LIU F, PAN Z W, ZHANG J H *et al.*. White LED-based solid state lighting using phosphors as spectral converters [J]. *J. Chin. Soc. Rare Earths*, 2017, 35(2): 171-182. (in Chinese)
- [5] 解荣军, 李淑星. 氮化物荧光粉的前世今生: 材料探索和应用的新启示 [J]. 发光学报, 2020, 41(6): 646-650.
XIE R J, LI S X. Past and present of nitride phosphors: new inspirations on materials discovery and applications [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(6): 646-650. (in Chinese)
- [6] RAJENDRAN V, CHANG H, LIU R S. (Invited) Recent progress on broadband near-infrared phosphors-converted light emitting diodes for future miniature spectrometers [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 2(11): 1268-1277.
- [7] ZHANG L L, WANG D D, HAO Z D *et al.*. Cr^{3+} -doped broadband NIR garnet phosphor with enhanced luminescence and its application in NIR spectroscopy [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(12): 1900185-1-8.
- [8] 张亮亮, 张家骅, 郝振东, 等. Cr^{3+} 掺杂的宽带近红外荧光粉及其研究进展 [J]. 发光学报, 2019, 40(12): 1449-1459.
ZHANG L L, ZHANG J H, HAO Z D *et al.*. Recent progress on Cr^{3+} doped broad band NIR phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(12): 1449-1459. (in Chinese)
- [9] QIAO J W, ZHOU G J, ZHOU Y Y *et al.*. Divalent europium-doped near-infrared-emitting phosphor for light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 5267-1-7.
- [10] JIA Z W, YUAN C X, LIU Y F *et al.*. Strategies to approach high performance in Cr^{3+} -doped phosphors for high-power NIR-LED light sources [J]. *Light Sci. Appl.*, 2020, 9: 86-1-9.
- [11] BINTSIS T, LI TOPOULOU-TZANETAKI E, ROBINSON R K. Existing and potential applications of ultraviolet light in the food industry—a critical review [J]. *J. Sci. Food Agric.*, 2000, 80(6): 637-645.
- [12] 李梦凯, 强志民, 史彦伟, 等. 紫外消毒系统有效辐射剂量测试方法研究进展 [J]. 环境科学学报, 2012, 32(3): 513-520.
LI M K, QIANG Z M, SHI Y W *et al.*. Research progress on the effective dose measurement methods for UV disinfection facilities [J]. *Acta Sci. Circumst.*, 2012, 32(3): 513-520. (in Chinese)
- [13] LIU C, KONG D S, HSU P C *et al.*. Rapid water disinfection using vertically aligned MoS_2 nanofilms and visible light [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2016, 11(12): 1098-1104.
- [14] SHUR M S, GASKA R. Deep-ultraviolet light-emitting diodes [J]. *IEEE Trans. Electron Dev.*, 2010, 57(1): 12-25.

- [15] CHEN J ,LOEB S ,KIM J H. LED revolution: fundamentals and prospects for UV disinfection applications [J]. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* ,2017 3(2):188-202.
- [16] KNEISSL M ,SEONG T Y ,HAN J *et al.* . The emergence and prospects of deep-ultraviolet light-emitting diode technologies [J]. *Nat. Photonics* ,2019 13(4):233-244.
- [17] BLASSE G ,BRIL A. Investigation of some Ce^{3+} -activated phosphors [J]. *J. Chem. Phys.* ,1967 47(12):5139-5145.
- [18] 刘峰,王笑军. 基质中非4f组态的电子态对 Pr^{3+} 离子发光的影响 [J]. *发光学报* ,2017 38(1):1-6.
LIU F ,WANG X J. Effects of non-4f states on Pr^{3+} luminescence in phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.* ,2017 38(1):1-6. (in English)
- [19] CAO C Y ,QIN W P ,ZHANG J S *et al.* . Ultraviolet upconversion emissions of Gd^{3+} [J]. *Opt. Lett.* ,2008 33(8):857-859.
- [20] LAUBE M ,DEN ENGELSEN D ,JANSEN T *et al.* . On the photo- and cathodoluminescence of $\text{LaB}_3\text{O}_6:\text{Gd}$, Bi , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Gd}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$ and $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Gd}$ [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* ,2018 7(12):R206-R214.
- [21] SCHUBERT E F ,KIM J K. Solid-state light sources getting smart [J]. *Science* ,2005 308(5726):1274-1278.
- [22] KRAMES M R ,SHCHEKIN O B ,MUELLER-MACH R *et al.* . Status and future of high-power light-emitting diodes for solid-state lighting [J]. *J. Disp. Technol.* ,2007 3(2):160-175.
- [23] GEORGE N C ,DENAULT K A ,SESHADRI R. Phosphors for solid-state white lighting [J]. *Annu. Rev. Mater. Res.* ,2013 43:481-501.
- [24] YAN S Y ,LIU F ,ZHANG J H *et al.* . Persistent emission of narrowband ultraviolet-B light upon blue-light illumination [J]. *Phys. Rev. Appl.* ,2020 13(4):044051-1-8.
- [25] WU H J ,HAO Z D ,PAN G H *et al.* . Phosphor- SiO_2 composite films suitable for white laser lighting with excellent color rendering [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.* ,2020 40(6):2439-2444.
- [26] POLLNAU M ,GAMÉLIN D R ,LÜTHI S R *et al.* . Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems [J]. *Phys. Rev. B* ,2000 61(5):3337-3346.
- [27] HU C H ,SUN C L ,LI J F *et al.* . Visible-to-ultraviolet upconversion in $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ crystals [J]. *Chem. Phys.* ,2006 ,325(2-3):563-566.
- [28] WU J H ,SONG Y J ,HAN B N *et al.* . Synthesis and characterization of UV upconversion material $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+},\text{Li}^+/\text{TiO}_2$ with enhanced the photocatalytic properties under a xenon lamp [J]. *RSC Adv.* ,2015 5(61):49356-49362.



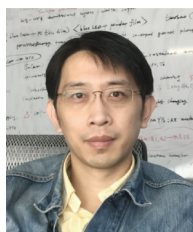
陈凤(1997-),女,吉林四平人,硕士研究生,2019年于东北师范大学获得学士学位,主要从事紫外发光材料的合成和表征的研究。

E-mail: chen484@nenu.edu.cn



张家骅(1965-),男,黑龙江呼兰人,博士,研究员,1997年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位,主要从事发光材料与物理方面的研究。

E-mail: zhangjh@ciomp.ac.cn



刘峰(1978-),男,吉林长春人,博士,教授,2007年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事发光材料与物理方面的研究。

E-mail: fengliu@nenu.edu.cn