



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115557528 A

(43) 申请公布日 2023.01.03

(21) 申请号 202211203272.2

(22) 申请日 2022.09.29

(71) 申请人 广州工程技术职业学院

地址 510000 广东省广州市越秀区环市东路465号

(72) 发明人 臧国风 王婕 袁宁宁 覃锦兰
陈颖 黎珍

(74) 专利代理机构 广州广典知识产权代理事务所(普通合伙) 44365

专利代理师 曾银凤

(51) Int. Cl.

C01F 17/265 (2020.01)

C09K 11/85 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

稀土掺杂上转换发光粉及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种稀土掺杂上转换发光粉及其制备方法。其制备方法包括如下步骤：将Gd(NO₃)₃、Er(NO₃)₃、Yb(NO₃)₃和水配制成稀土离子混合溶液；取NaF加入所述稀土离子混合溶液中，调节pH至2~5，搅拌均匀，得反应物混合溶液；将所述反应物混合溶液在密闭以及温度为160℃-200℃的条件下保温反应，即得。本发明的稀土掺杂上转换发光粉的制备选择特定的NaF作为氟源配合简单的水热合成法，使所得上转换发光粉只需低能量的980nm泵浦光源激发，即可发射出高能量高强度的红光和绿光，其潜在生物毒性低，具有非常丰富的应用前景，能够用于生物成像、荧光示踪、太阳能电池转换、防伪、3D成像等方面。

1. 一种稀土掺杂上转换发光粉的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:
将 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 和水配制成稀土离子混合溶液;
取 NaF 加入所述稀土离子混合溶液中,调节 pH 至2~5,搅拌均匀,得反应物混合溶液;
将所述反应物混合溶液在密闭以及温度为 160°C - 200°C 的条件下保温反应,即得。
2. 根据权利要求1所述的稀土掺杂上转换发光粉的制备方法,其特征在于,所述 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 的摩尔比为81.4-87.6:0.4-0.6:12-18。
3. 根据权利要求2所述的稀土掺杂上转换发光粉的制备方法,其特征在于,所述 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 的摩尔比为84-85:0.5:14.5-15.5。
4. 根据权利要求1所述的稀土掺杂上转换发光粉的制备方法,其特征在于,所述 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 的总物质的量与所述 NaF 的物质的量之比为1:3-5。
5. 根据权利要求4所述的稀土掺杂上转换发光粉的制备方法,其特征在于,所述 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 的总物质的量与所述 NaF 的物质的量之比为1:3-3.5。
6. 根据权利要求1-5任一项所述的稀土掺杂上转换发光粉的制备方法,其特征在于,所述稀土离子混合溶液的浓度为 0.08mol/L - 0.12mol/L ;和/或,
所述调节 pH 是用体积比为1:0.8-1.2的水和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液调节;和/或,
调节 pH 至2.5-3.5;和/或,
所述搅拌均匀的搅拌时间为25分钟-35分钟;和/或,
所述保温反应的温度为 170°C - 190°C ;和/或,
所述保温反应的时间为5小时-36小时。
7. 根据权利要求6所述的稀土掺杂上转换发光粉的制备方法,其特征在于,
所述保温反应的温度为 178°C - 182°C ;和/或,
所述保温反应的时间为22小时-26小时。
8. 根据权利要求1-5任一项所述的稀土掺杂上转换发光粉的制备方法,其特征在于,所述制备方法还包括如下后处理的步骤:保温反应后,将反应混合物冷却至室温,将沉淀物离心,用蒸馏水和无水乙醇洗涤,干燥,即得。
9. 根据权利要求8所述的稀土掺杂上转换发光粉的制备方法,其特征在于,所述干燥的温度为 55°C ~ 65°C 。
10. 由权利要求1-9任一项所述的制备方法制备得到的稀土掺杂上转换发光粉。

稀土掺杂上转换发光粉及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于材料领域,特别是涉及一种稀土掺杂上转换发光粉及其制备方法。

背景技术

[0002] 荧光粉,通常分为光致储能夜光粉和带有放射性的夜光粉两类。光致储能夜光粉是荧光粉在受到自然光、日光灯光、紫外光等照射后,把光能储存起来,在停止光照射后,再缓慢地以荧光的方式释放出来,所以在夜间或者黑暗处,仍能看到发光,持续时间长达几小时至十几小时。

[0003] 目前,市场上主打的荧光物质是以紫外光激发的下转换材料,下转换发光材料是指能够在吸收一个高能光子的紫外光后,发射两个或多个低能光子的材料,其存在荧光物质性能要求高、价格昂贵等问题。并且下转换材料是受到高能量的光激发,发射出低能量的光,这会造成能量耗费高,无法应用于高精密发光仪器。

[0004] 而上转换发光则与下转换发光材料相反,指的是材料受到低能量的光激发,发射出高能量的光,即经波长长、频率低的光激发后,材料发射出波长短、频率高的光。稀土掺杂上转换发光材料是一类能够吸收长波长近红外光子而发射短波长紫外可见光子的新型发光材料、具有生物毒性低、化学稳定性高、光稳定性强、荧光寿命长、无光闪烁和光漂白等优点。

[0005] 但是,稀土掺杂上转换发光材料的现有制备方法存在以下缺点:制备方法复杂,并且污染严重,制备成本高,所得发光材料的发光强度不高。

发明内容

[0006] 基于此,本发明提供了一种稀土掺杂上转换发光粉的制备方法,其以NaF为氟源,采用水热法通过简单的步骤即可合成得到稀土掺杂 GdF_3 的上转换发光粉,并且所得发光粉的发光强度高。

[0007] 本发明包括如下技术方案。

[0008] 一种稀土掺杂上转换发光粉的制备方法,包括如下步骤:

[0009] 将 $Gd(NO_3)_3$ 、 $Er(NO_3)_3$ 、 $Yb(NO_3)_3$ 和水配制成稀土离子混合溶液;

[0010] 取NaF加入所述稀土离子混合溶液中,调节pH至2~5,搅拌均匀,得反应物混合溶液;

[0011] 将所述反应物混合溶液在密闭以及温度为160℃-200℃的条件下保温反应,即得。

[0012] 在其中一些实施例中,所述 $Gd(NO_3)_3$ 、 $Er(NO_3)_3$ 和 $Yb(NO_3)_3$ 的摩尔比为81.4-87.6:0.4-0.6:12-18。

[0013] 在其中一些实施例中,所述 $Gd(NO_3)_3$ 、 $Er(NO_3)_3$ 和 $Yb(NO_3)_3$ 的摩尔比为84-85:0.5:14.5-15.5。

[0014] 在其中一些实施例中,所述 $Gd(NO_3)_3$ 、 $Er(NO_3)_3$ 和 $Yb(NO_3)_3$ 的摩尔比为84.5:0.5:15。

[0015] 在其中一些实施例中,所述 $Gd(NO_3)_3$ 、 $Er(NO_3)_3$ 和 $Yb(NO_3)_3$ 的总物质的量与所述NaF的物质的量之比为1:3-5。

[0016] 在其中一些实施例中,所述 $Gd(NO_3)_3$ 、 $Er(NO_3)_3$ 和 $Yb(NO_3)_3$ 的总物质的量与所述NaF的物质的量之比为1:3-3.5。

[0017] 在其中一些实施例中,所述稀土离子混合溶液的浓度为0.08mol/L-0.12mol/L。

[0018] 在其中一些实施例中,所述稀土离子混合溶液的浓度为0.09mol/L-0.11mol/L。

[0019] 在其中一些实施例中,所述调节pH是用体积比为1:0.8-1.2的水和 $NH_3 \cdot H_2O$ 的混合溶液调节。

[0020] 在其中一些实施例中,调节pH至2.5-3.5。

[0021] 在其中一些实施例中,所述搅拌均匀的搅拌时间为25分钟-35分钟。

[0022] 在其中一些实施例中,所述保温反应的温度为170℃-190℃。

[0023] 在其中一些实施例中,所述保温反应的温度为178℃-182℃。

[0024] 在其中一些实施例中,所述保温反应的时间为5-36小时。

[0025] 在其中一些实施例中,所述保温反应的时间为22-26小时。

[0026] 在其中一些实施例中,所述制备方法还包括如下后处理的步骤:保温反应后,将反应混合物冷却至室温,将沉淀物离心,用蒸馏水和无水乙醇洗涤,干燥,即得。

[0027] 在其中一些实施例中,所述干燥的温度为55℃~65℃。

[0028] 本发明还提供了一种稀土掺杂上转换发光粉,包括如下技术方案。

[0029] 由上述制备方法制备得到的稀土掺杂上转换发光粉。

[0030] 本发明的稀土掺杂上转换发光粉及其制备方法具有以下有益效果:

[0031] 现有技术中制备 $GdF_3:Er, Yb$ 上转换发光材料常常选择 NH_4F 为氟源,但是其制备得到的上转换发光粉的发光强度并不理想,为了提高发光强度往往需要添加其它助剂,制备方法复杂。本发明的发明人通过大量实验研究发现,以NaF为氟源,在无需添加其它助剂的情况下,采用水热法通过简单的步骤即可合成得到 $GdF_3:Er, Yb$ 上转换发光粉,并且所得发光粉的发光强度高。

[0032] 本发明的稀土掺杂上转换发光粉的制备方法中以NaF为氟源,具有如下特点:(1)声子能量低,上转换效率高;(2)激活离子掺杂容易;(3)透光区域宽;(4)激活离子掺杂到氟化物中寿命较长,能级跃迁丰富等。

[0033] 本发明采用水热合成法制备,反应溶剂为水,绿色环保;具有操作步骤简单,反应温度较低,过程容易控制,利于完美的晶体的生成,并且能均匀进行掺杂,利于改善材料性能;无须煅烧和研磨,避免了晶粒团聚,减少了发光损失。

[0034] 本发明的稀土掺杂上转换发光粉的制备选择特定的NaF作为氟源配合简单的水热合成法,使所得上转换发光粉只需低能量的980nm泵浦光源激发,即可发射出高能量高强度的红光和绿光。并且材料的潜在生物毒性低,具有非常丰富的应用前景,能够用于生物成像、荧光示踪、太阳能电池转换、防伪、3D成像等方面。

附图说明

[0035] 图1为以NaF为氟源在不同反应温度下所制备的 $GdF_3:Er, Yb$ 的XRD图。

[0036] 图2为以NaF为氟源在不同反应时间下所制备的 $GdF_3:Er, Yb$ 的XRD图。

- [0037] 图3为以NaF为氟源所制备的GdF₃:Er,Yb的SEM图。
- [0038] 图4为以NaF和NH₄F为氟源制备的GdF₃:Er,Yb的上转换发射光谱对比图。
- [0039] 图5为Er³⁺,Yb³⁺离子能级图。

具体实施方式

[0040] 下面通过具体实施例来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0041] 除非另有定义,本发明所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的,不用于限制本发明。

[0042] 本发明的术语“包括”和“具有”以及它们任何变形,意图在于覆盖不排他的包含。例如包含了一系列步骤的过程、方法、装置、产品或设备没有限定于已列出的步骤或模块,而是可选地还包括没有列出的步骤,或可选地还包括对于这些过程、方法、产品或设备固有的其它步骤。

[0043] 在本发明中提及的“多个”是指两个或两个以上。“和/或”,描述关联对象的关联关系,表示可以存在三种关系,例如,A和/或B,可以表示:单独存在A,同时存在A和B,单独存在B这三种情况。字符“/”一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

[0044] 以下为具体实施例。

[0045] 实施例1:水热法制备GdF₃:0.5%Er,15%Yb上转换发光粉。

[0046] 用去离子水将Gd(NO₃)₃、Er(NO₃)₃和Yb(NO₃)₃分别配制成浓度为0.1mol/L的Gd(NO₃)₃水溶液、浓度为0.05mol/L的Er(NO₃)₃水溶液和浓度为0.1mol/L的Gd(NO₃)₃水溶液,取Gd(NO₃)₃水溶液、Er(NO₃)₃水溶液和Yb(NO₃)₃水溶液按化学计量比(即Gd(NO₃)₃、Er(NO₃)₃与Yb(NO₃)₃的摩尔比为84.5:0.5:15)混合,得稀土离子混合溶液。

[0047] 按稀土离子(Gd³⁺、Er³⁺和Yb³⁺的总和)与NaF的摩尔比为1:3称取NaF0.3779g,在搅拌状态下加入按化学计量比混合的稀土离子混合溶液中,在搅拌状态下用体积比为1:1的去离子水与NH₃·H₂O的溶液将稀土离子混合溶液的pH调至pH=3,继续搅拌30min后,然后将反应物混合溶液转移到50mL的聚四氟乙烯容器中,填充至内衬的80%并盖好,放入不锈钢反应釜中,将其拧紧,置于烘箱中,170℃保温反应24h;然后自然冷却至室温,将沉淀物离心,用蒸馏水和无水乙醇洗涤2~3次后,在60℃烘箱中干燥,即得GdF₃:0.5%Er,15%Yb上转换发光粉末。

[0048] 实施例2:水热法制备GdF₃:0.5%Er,15%Yb上转换发光粉。

[0049] 用去离子水将Gd(NO₃)₃、Er(NO₃)₃和Yb(NO₃)₃分别配制成浓度为0.1mol/L的Gd(NO₃)₃水溶液、浓度为0.05mol/L的Er(NO₃)₃水溶液和浓度为0.1mol/L的Gd(NO₃)₃水溶液,取Gd(NO₃)₃水溶液、Er(NO₃)₃水溶液和Yb(NO₃)₃水溶液按化学计量比(即Gd(NO₃)₃、Er(NO₃)₃与Yb(NO₃)₃的摩尔比为84.5:0.5:15)混合,得稀土离子混合溶液。

[0050] 按稀土离子(Gd³⁺、Er³⁺和Yb³⁺的总和)与NaF的摩尔比为1:3称取NaF0.3779g,在搅拌状态下加入按化学计量比混合的稀土离子混合溶液中,在搅拌状态下用体积比为1:1的去离子水与NH₃·H₂O的溶液将稀土离子混合溶液的pH调至pH=3,继续搅拌30min后,然后将反应物混合溶液转移到50mL的聚四氟乙烯容器中,填充至内衬的80%并盖好,放入不锈钢

反应釜中,将其拧紧,置于烘箱中,180℃保温反应24h;然后自然冷却至室温,将沉淀物离心,用蒸馏水和无水乙醇洗涤2~3次后,在60℃烘箱中干燥,即得GdF₃:0.5%Er,15%Yb上转换发光粉末。

[0051] 实施例3:水热法制备GdF₃:0.5%Er,15%Yb上转换发光粉。

[0052] 用去离子水将Gd(NO₃)₃、Er(NO₃)₃和Yb(NO₃)₃分别配制成浓度为0.1mol/L的Gd(NO₃)₃水溶液、浓度为0.05mol/L的Er(NO₃)₃水溶液和浓度为0.1mol/L的Gd(NO₃)₃水溶液,取Gd(NO₃)₃水溶液、Er(NO₃)₃水溶液和Yb(NO₃)₃水溶液按化学计量比(即Gd(NO₃)₃、Er(NO₃)₃与Yb(NO₃)₃的摩尔比为84.5:0.5:15)混合,得稀土离子混合溶液。

[0053] 按稀土离子(Gd³⁺、Er³⁺和Yb³⁺的总和)与NaF的摩尔比为1:3称取NaF0.3779g,在搅拌状态下加入按化学计量比混合的稀土离子混合溶液中,在搅拌状态下用体积比为1:1的去离子水与NH₃·H₂O的溶液将稀土离子混合溶液的pH调至pH=3,继续搅拌30min后,然后将反应物混合溶液转移到50mL的聚四氟乙烯容器中,填充至内衬的80%并盖好,放入不锈钢反应釜中,将其拧紧,置于烘箱中,190℃保温反应24h;然后自然冷却至室温,将沉淀物离心,用蒸馏水和无水乙醇洗涤2~3次后,在60℃烘箱中干燥,即得GdF₃:0.5%Er,15%Yb上转换发光粉末。

[0054] 实施例4:水热法制备GdF₃:0.5%Er,15%Yb上转换发光粉。

[0055] 用去离子水将Gd(NO₃)₃、Er(NO₃)₃和Yb(NO₃)₃分别配制成浓度为0.1mol/L的Gd(NO₃)₃水溶液、浓度为0.05mol/L的Er(NO₃)₃水溶液和浓度为0.1mol/L的Gd(NO₃)₃水溶液,取Gd(NO₃)₃水溶液、Er(NO₃)₃水溶液和Yb(NO₃)₃水溶液按化学计量比(即Gd(NO₃)₃、Er(NO₃)₃与Yb(NO₃)₃的摩尔比为84.5:0.5:15)混合,得稀土离子混合溶液。

[0056] 按稀土离子(Gd³⁺、Er³⁺和Yb³⁺的总和)与NaF的摩尔比为1:3称取NaF0.3779g,在搅拌状态下加入按化学计量比混合的稀土离子混合溶液中,在搅拌状态下用体积比为1:1的去离子水与NH₃·H₂O的溶液将稀土离子混合溶液的pH调至pH=3,继续搅拌30min后,然后将反应物混合溶液转移到50mL的聚四氟乙烯容器中,填充至内衬的80%并盖好,放入不锈钢反应釜中,将其拧紧,置于烘箱中,180℃保温反应5h;然后自然冷却至室温,将沉淀物离心,用蒸馏水和无水乙醇洗涤2~3次后,在60℃烘箱中干燥,即得GdF₃:0.5%Er,15%Yb上转换发光粉末。

[0057] 实施例5:水热法制备GdF₃:0.5%Er,15%Yb上转换发光粉。

[0058] 用去离子水将Gd(NO₃)₃、Er(NO₃)₃和Yb(NO₃)₃分别配制成浓度为0.1mol/L的Gd(NO₃)₃水溶液、浓度为0.05mol/L的Er(NO₃)₃水溶液和浓度为0.1mol/L的Gd(NO₃)₃水溶液,取Gd(NO₃)₃水溶液、Er(NO₃)₃水溶液和Yb(NO₃)₃水溶液按化学计量比(即Gd(NO₃)₃、Er(NO₃)₃与Yb(NO₃)₃的摩尔比为84.5:0.5:15)混合,得稀土离子混合溶液。

[0059] 按稀土离子(Gd³⁺、Er³⁺和Yb³⁺的总和)与NaF的摩尔比为1:3称取NaF0.3779g,在搅拌状态下加入按化学计量比混合的稀土离子混合溶液中,在搅拌状态下用体积比为1:1的去离子水与NH₃·H₂O的溶液将稀土离子混合溶液的pH调至pH=3,继续搅拌30min后,然后将反应物混合溶液转移到50mL的聚四氟乙烯容器中,填充至内衬的80%并盖好,放入不锈钢反应釜中,将其拧紧,置于烘箱中,180℃保温反应15h;然后自然冷却至室温,将沉淀物离心,用蒸馏水和无水乙醇洗涤2~3次后,在60℃烘箱中干燥,即得GdF₃:0.5%Er,15%Yb上转换发光粉末。

[0060] 对比例:水热法制备 $\text{GdF}_3:0.5\%\text{Er}, 15\%\text{Yb}$ 上转换发光粉。

[0061] 用去离子水将 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 分别配制成浓度为 0.1mol/L 的 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液、浓度为 0.05mol/L 的 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液和浓度为 0.1mol/L 的 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液,取 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液、 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液和 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液按化学计量比(即 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 与 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 的摩尔比为 $84.5:0.5:15$)混合,得稀土离子混合溶液。

[0062] 按稀土离子(Gd^{3+} 、 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的总和)与 NH_4F 的摩尔比为 $1:3$ 称取 $\text{NH}_4\text{F}0.3335\text{g}$,在搅拌状态下加入按化学计量比混合的稀土离子混合溶液中,在搅拌状态下用体积比为 $1:1$ 的去离子水与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的溶液将稀土离子混合溶液的 pH 调节至 $\text{pH}=3$,继续搅拌 30min 后,将反应物混合溶液转移到 50mL 的聚四氟乙烯容器中,填充至内衬的 80% 并盖好,放入不锈钢反应釜中,将其拧紧,置于烘箱中, 180°C 保温反应 24h ;然后自然冷却至室温,将沉淀物离心,用蒸馏水和无水乙醇洗涤 $2\sim 3$ 次后,在 60°C 烘箱中干燥,即得 $\text{GdF}_3:0.5\%\text{Er}, 15\%\text{Yb}$ 上转换发光粉末。

[0063] 实施例6上转换发光粉的性能表征

[0064] 对实施例1-5和对比例制备的上转换发光粉末样品进行结构、形貌和发光性质等性能表征和分析。进行分析的仪器和条件分别为:以 CuK_α 线($\lambda=0.15406\text{nm}$)为辐射源的德国Bruker公司D8 Advance型X-ray衍射仪;德国LEO公司的SUPRA35场发射扫描电子显微镜;以 980nm 半导体激光器为激发光源,激发功率密度范围 $28\text{-}63\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$,采用Acton2758单色仪收集,探测器为LN/CCD-1100PB。

[0065] 实验结果如图1-图4所示。

[0066] (1) 实施例和对比例制备的上转换发光粉的XRD图如图1-图2所示。

[0067] 其中,图1为采用水热法制备的 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 与 NaF 比例为 $1:3$, $\text{pH}=3$,反应时间为 24h ,不同反应温度下的发光粉的XRD图。由图可以看到,所制备的样品衍射峰与 GdF_3 标准卡片(JCPDS12-0788)对比均相吻合,说明所得的样品为立方结构 GdF_3 相。虽然反应温度不同,样品衍射峰的 2θ 值的位置不变,但是峰值间的相对强度不同,样品形貌尺寸发生变化,随着反应温度的升高,样品衍射峰的半高宽逐渐减小,其平均晶粒尺寸逐渐增大。与标准卡片相比,反应温度为 180°C 时样品的衍射峰的相对强度更为符合。

[0068] 图2为采用水热法制备的 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 与 NaF 比例为 $1:3$, $\text{pH}=3$,反应温度为 180°C ,不同反应时间下发光粉的XRD图。由图可以看到,所制备的样品的衍射峰与 GdF_3 标准卡片(JCPDS12-0788)对比均相吻合,说明所得的样品均为立方结构的 GdF_3 相。虽然反应时间不同,样品衍射峰的 2θ 值的位置不变,但是峰值间的相对强度不同,样品形貌尺寸发生变化。与标准卡片相比,反应时间为 24h 时,样品的衍射峰的相对强度更为符合。

[0069] (2) 实施例2制备的上转换发光粉的SEM图如图3所示。

[0070] 由图可知,以 NaF 为氟源制备的上转换发光粉由棒状物和颗粒状物组成,边界清晰,长短不均,分散性较好。

[0071] (3) 实施例2和对比例制备的上转换发光粉的上转换发射光谱对比图如图4所示。

[0072] 本发明的上转换发光粉的发光原理为受到低能量的光激发,发射出高能量的光。 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 离子共掺体系中,能量传递过程可以描述为,第一步: ${}^4\text{I}_{15/2}(\text{Er}) + {}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}) \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}) + {}^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb})$,第二步: ${}^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}) + {}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}) \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}(\text{Er}) + {}^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb})$,或

${}^4I_{11/2}(\text{Er}) \xrightarrow{\text{弛豫}} {}^4I_{13/2}(\text{Er})$, 第三步: ${}^4F_{7/2}(\text{Er}) \xrightarrow{\text{弛豫}} {}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2}(\text{Er})$, 或 ${}^4I_{13/2}(\text{Er}) + {}^2F_{5/2}(\text{Yb}) \rightarrow {}^4F_{9/2}(\text{Er}) + {}^2F_{7/2}(\text{Yb})$ 。 Er^{3+} 离子 ${}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2}(\text{Er}) \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 的跃迁发出绿光, ${}^4F_{9/2}(\text{Er}) \rightarrow {}^4I_{15/2}(\text{Er})$ 的跃迁发出红光。 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 离子能级图如图5所示。

[0073] 由图4结果可知, 两组图中514-533nm, 533-565nm的绿光发射均来自 Er^{3+} 在 ${}^2H_{11/2}$ 和 ${}^4S_{3/2}$ 能级上的电子到 ${}^4I_{15/2}$ 能级的跃迁。640-677nm的红光发射则来自 Er^{3+} 在 ${}^4F_{9/2}$ 能级上的电子到 ${}^4I_{15/2}$ 能级的跃迁产生的, 红光强度均高于绿光。由图可看出, 氟源不同, 红光与绿光的发射强度受到一定影响, 以NaF为氟源制备的发光粉, 其发光强度远高于 NH_4F 为氟源制备发光粉的发光强度。

[0074] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合, 为使描述简洁, 未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述, 然而, 只要这些技术特征的组合不存在矛盾, 都应当认为是本说明书记载的范围。

[0075] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式, 其描述较为具体和详细, 但不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是, 对于本领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明构思的前提下, 还可以做出若干变形和改进, 这些都属于本发明的保护范围。因此, 本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

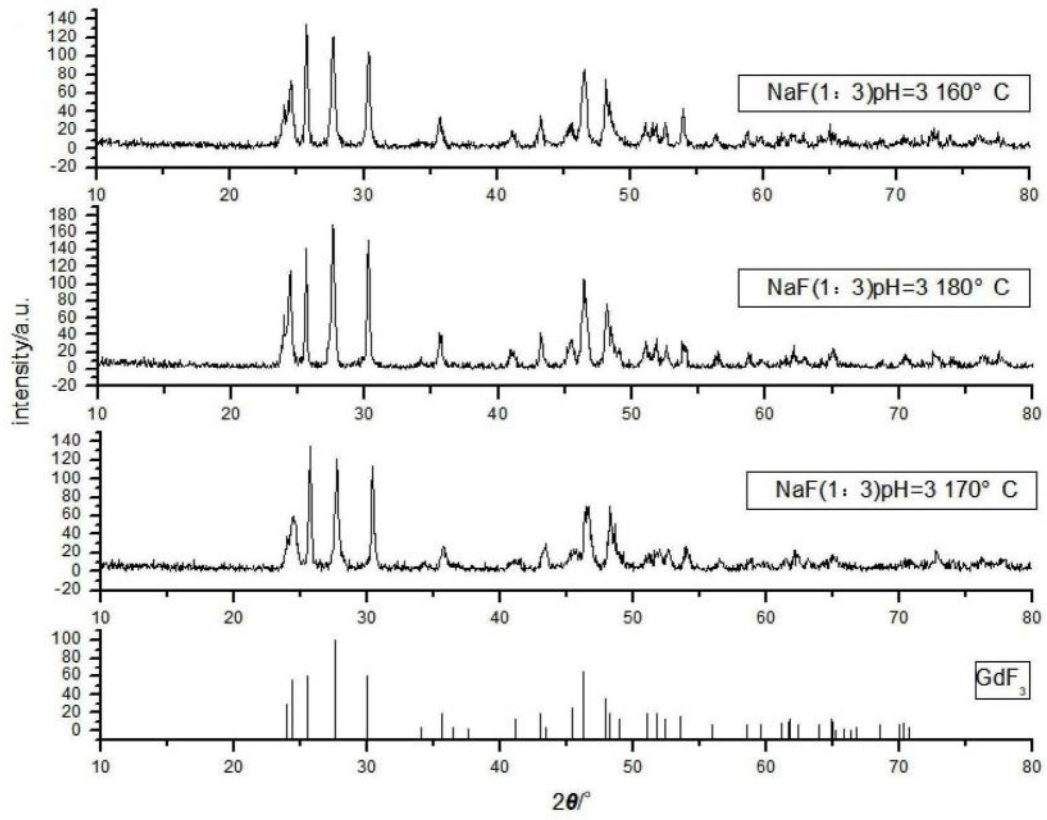


图1

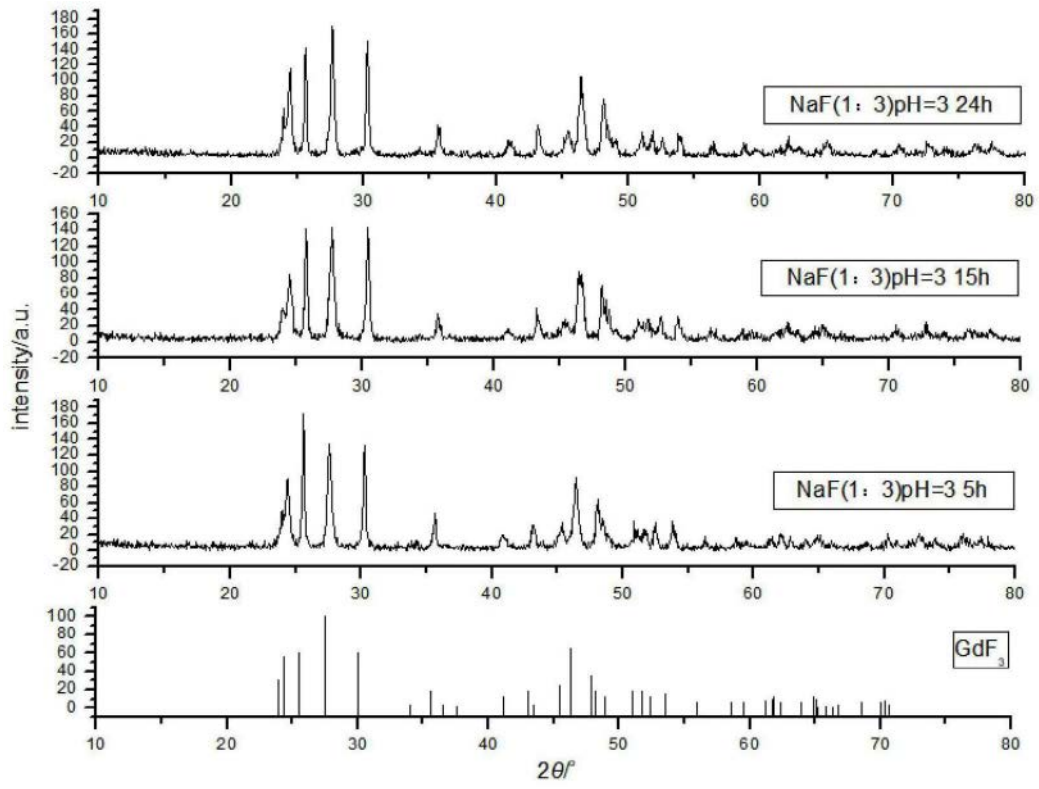


图2

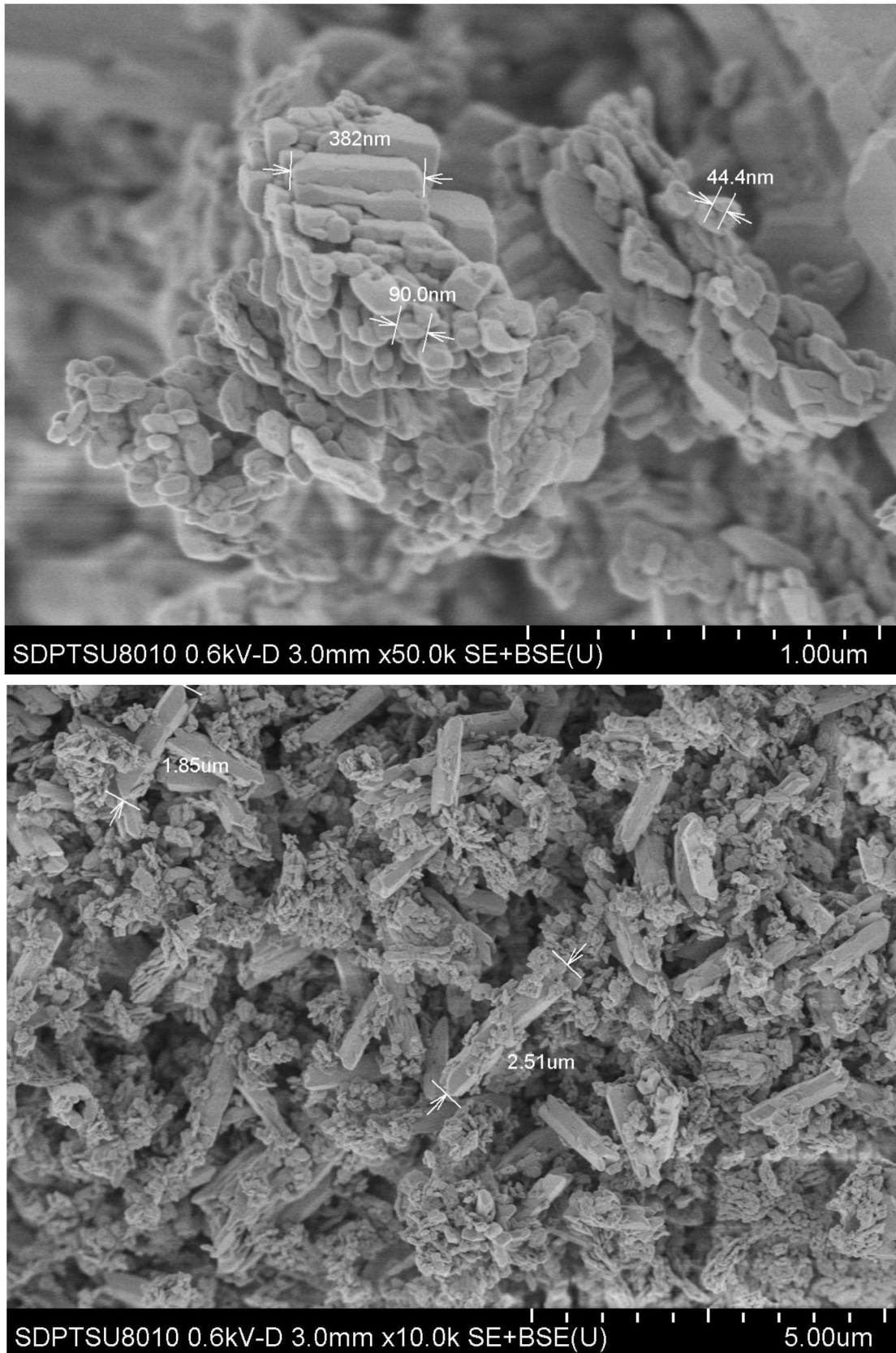


图3

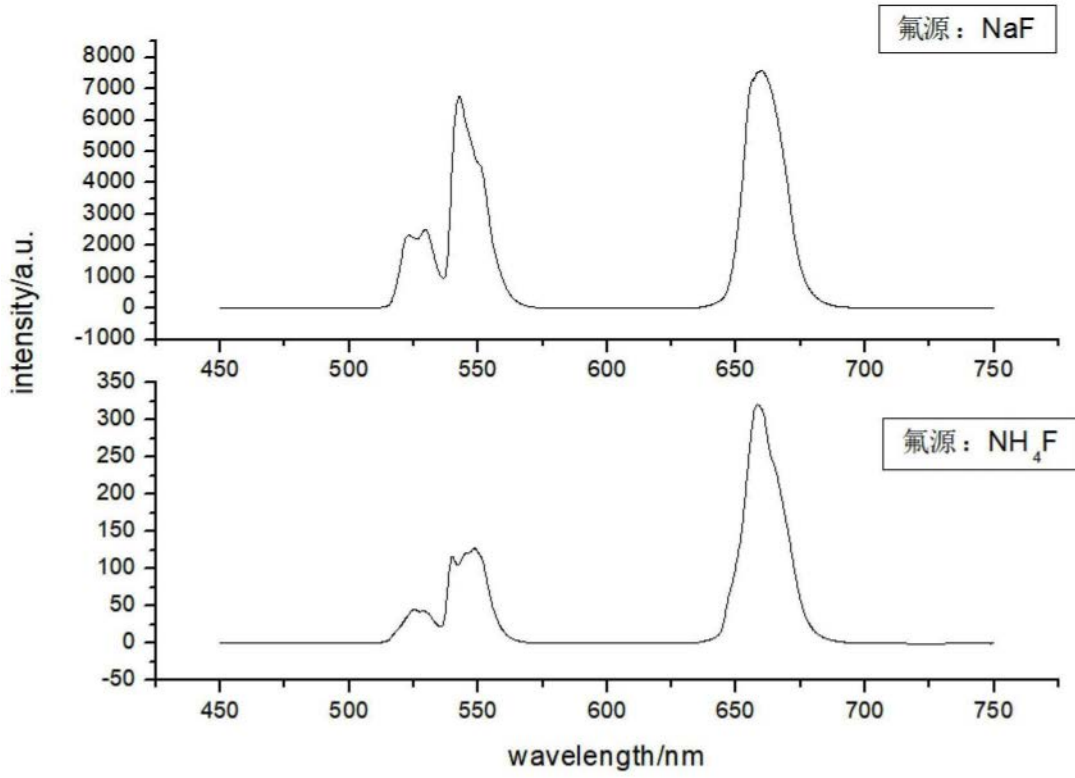


图4

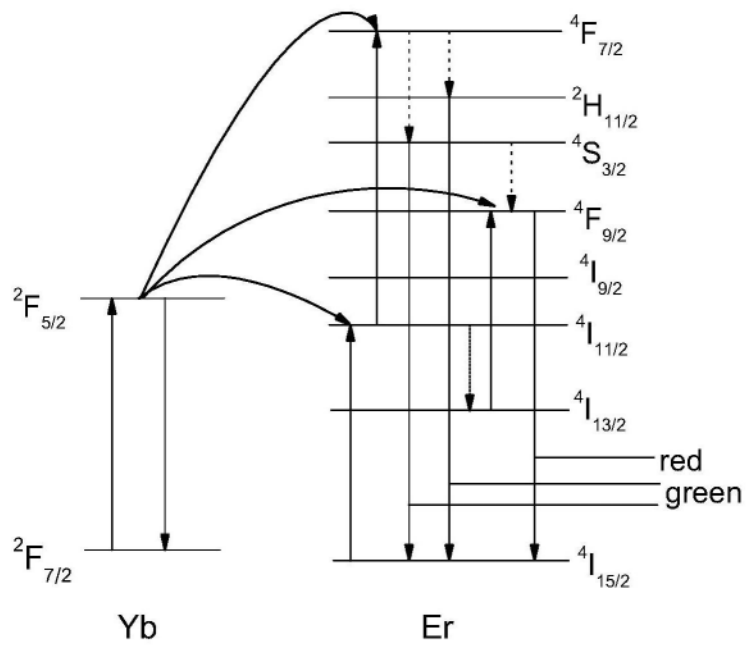


图5