

固相法合成上转换荧光粉及光谱测量虚拟仿真实验

实验简介

上转换发光材料作为一种独特的发光物质，在激光防伪、显示、生物医学领域展现出诸多优点。面对上转换发光材料及相关器件的设计与开发需求，对材料进行光谱测量与分析是研究光与物质相互作用现象和规律的基本手段，也是领域内人员必须掌握的最基本技能。

固相法合成上转换荧光粉及光谱测量虚拟仿真实验采用 3D 建模、人机交互等技术，将实验工艺方法、基础理论、设备认知和使用整体呈现。既有荧光粉前驱体的称量和混料加工，又有设备操作、光路拆装及测量方法的学习和实训，让学生通过反复训练，充分掌握光谱测量技术及分析方法，弥补真实实验因高温危险、原材料和设备昂贵导致教学过程人机比不足的缺点，满足新工科对实践教学的新要求。

项目采用开放式教学模式，突破时间和空间限制，实现以学生为中心、自主学习为基础的线上线下相结合的实验、实践训练。实验环境真实感和临场感强，允许反复操作，方便学生快速掌握各类设备的使用技巧。有助于激发学生学习兴趣，挖掘学生创新潜能，提高学生的科学素养。

项目组正在完善虚拟仿真平台设备组成，组建多元模块化系列光谱测量虚拟仿真实验教学中心，进一步服务高校。同时，面向企业和研究所需要，为缩短人员培训时间，减少经费投入提供帮助。

实验内容

一、实验目的

1. 掌握固相法制备上转换荧光粉的步骤和仪器使用方法。
2. 熟悉激发光谱和发射光谱测量的参数设置和操作流程。
3. 掌握稀土离子上转换发光的基本原理及其荧光发射光谱测试分析方法。
4. 激发学生从事发光材料开发和应用等相关工作的激情和兴趣。

二、实验要求

根据组分要求，设计 $Y_2O_3:Er, Yb$ 红色上转换荧光粉。学习使用电子天平、烘箱、马弗炉和荧光光谱仪，完成荧光粉的合成以及上转换发光光谱的测量与分析。

三、预习提示

1. 什么是荧光粉？
2. 什么是上转换发光过程？
3. 什么是激发光谱和发射光谱？
4. 上转换发光光谱是怎么测量的？
5. 激发光功率对上转换发光的影响？

四、实验原理

1. 上转换发光现象

在光学领域，上转换也叫升频转换或频率上转换，是指把长波长的光转换成短波长的光。上转换发光是用长波长的光激发某种材料，而该材料产生短波长发光。发光是非平衡态辐射过程，因此并不是所有的上转换过程都是上转换发光过程，例如谐波产生（和频、倍频等）过程是平衡辐射过程，因此不是上转换发光过程。频率上转换是反斯托克斯过程，因此上转换发光也称为反斯托克斯荧光。还有一种特殊的上转换过程被称为光激励发光，它是类似长余辉材料中发生的一种过程。在该类材料中电子陷阱很深，因此通过短波长的光激发而进入陷阱的电子不能被室温热激发释放出来，而必须通过能量高于阱深的光（一般是红外光）把电子激发出来，然后传递给发光中心，发射可见光。

上转换发光在有机材料、半导体材料和稀土掺杂的无机材料中均已被观察到。一般来说，在有机材料中上转换发光常称为多光子过程，并且效率较高。然而有机物的稳定性较差，限制了其在很多领域的应用。稀土离子掺杂的无机材料上转换发光过程被研究得较广泛，主要是由于无机物比较稳定，可应用于许多领域，例如红外光探测、短波激光及生物荧光标记等。但是，到目前为止，在稀土掺杂的材料中实现的上转换发光效率最高仅有 4%。同时，还应该提到的是，实现稀土离子掺杂材料的上转换发光必须满足一定的激发密度，即使激发功率很

大，而没有足够的激发密度也不能实现上转换发光。而光激励发光材料的激发阈值低，在很低激发密度下就能实现强的发射。因此，光激励发光材料更适合于作为光辐射剂量探测应用。

2. 稀土离子上转换发光的基本原理

上转换材料的发光机理是基于双光子或多光子过程。发光中心相继吸收两个或多个光子，再经过无辐射弛豫达到发光能级，由此跃迁到基态放出一可见光子。为了有效实现双光子或多光子效应，发光中心的亚稳态需要有较长的能级寿命。稀土离子能级之间的跃迁属于禁戒的 f-f 跃迁，因此有长的寿命，符合此条件。图 1 简略地表示出上转换过程的基本原理。图中 A 为基态能级，B 和 C 为激发态能级。能级 B 与 A 间的能量差与能级 C 与 B 间的能量差相等。当激发能量与上述能量差一致时，离子会从基态能级 A 激发到能级 B。如果能级 B 的寿命足够长，离子将被进一步激发到能级 C，最终产生能级 C 到 A 的发射。在发射过程中，如果对应的能级间能量差足够大，就会辐射出光子，光子波长与能级间能量差有关。如果能级间能量差太小就不会产生光子，能量会以热辐射的方式损失掉，即辐射产生声子。

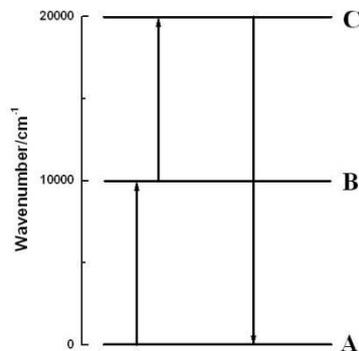


图 1. 上转换原理图

此过程是一种最为理想化的上转换情况，实际上存在着多种上转换过程，如图 2 所示：

(1) 能量传递：离子 A 将其激发能量传递给离子 B，接受能量后的离子 B 被激发到高能级，并由此辐射跃迁回基态，产生上转换发光。

(2) 两步吸收：此过程仅由 B 离子单独完成。B 离子通过两次吸收激发能量被激发到高能级，并辐射跃迁回基态，产生上转换发光。

(3) 协同敏化：两个处于激发态的 A 离子同时将它们的激发能量传递给 C 离子，使其激发到更高的能级，最后，由 C 的激发能级产生发射。在此过程中需要注意的是，在 A 离子的激发能级位置上 C 离子没有能级。

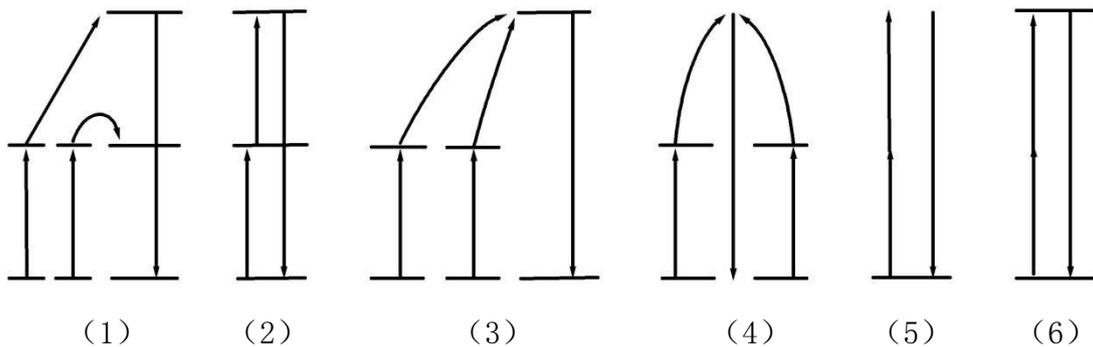


图 2. 几种上转换过程的能级示意图：（1）能量传递；（2）两步吸收；（3）协同敏化；（4）协同发光；（5）二阶谐波；（6）双光子吸收

（4）协同发光：将两个 A 离子的激发能量相结合，产生一个发射光子。在发射光子处没有真正的能级。

（5）二阶谐波（倍频）机理：辐射光频率被加倍，在此过程中，没有发生任何吸收跃迁。

（6）双光子吸收：在完全不借助任何真实存在的中间能级情况下，双光子被同时吸收。随后从激发能级产生一个发射光子。

3. 上转换发光过程所需吸收光子数量的判定

上转换发光强度与激发功率之间有如下关系：

$$I_{up} \propto I_p^n \quad (1)$$

其中 I_{up} 表示上转换荧光粉的发光强度， I_p 表示激发源的激发功率， $n=(1, 2, 3, \dots)$ 表示到达相应的激发态所需要的光子数量。根据上述关系式，如果能够获得上转换荧光粉在不同激发功率 I_p 下的发射光谱，做发射峰强度 I_{up} 随激发功率 I_p 的变化曲线，将横纵坐标均变换为对数坐标后进行直线拟合，所得拟合直线的斜率即为该发射峰对应的上转换过程所需吸收的激发光光子数量 n 。

4. 荧光粉固相合成方法简介

固相法，也叫固相反应法，是合成荧光材料的重要方法之一。固相法也是工业生产荧光粉的主要方法。固相法合成荧光粉具有成本低，生产工艺简单，合成速度快等优点。该方法是利用固相粉末原材料，通过在高温下煅烧使原材料在固相条件下产生化学反应，实现稀土离子向基质材料中的掺杂，得到最终产物。本实验中，基质材料为 Y_2O_3 ，掺杂离子为 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 离子。

5. 上转换发光的测量

(1) 激发光谱和发射光谱

激发光谱和发射光谱是表征发光材料两个重要的性能指标。激发光谱是指发光材料在不同的波长激发下, 该材料的某一波长的发光谱线的强度与激发波长的关系。激发光谱反映了不同波长的光激发材料的效果。根据激发光谱可以确定使该材料发光所需的激发光的波长范围, 并可以确定某发射谱线强度最大时的最佳激发波长。发射光谱是指在某一特定波长激发下, 所发射的不同波长的光的强度和能量分布。激发光谱和发射光谱通常采用荧光分光光度计进行测量, 其基本结构包括光源, 单色器, 试样室和探测器。常用光源为氙灯, 单色器为光栅, 探测器主要用光电倍增管。激发光谱和发射光谱对分析材料的发光过程具有重要意义, 对荧光材料具有重要的应用价值。

(2) 上转换发射光谱的测量

上转换发光的测量一般需要激发源(红外半导体激光器或红外光纤激光器)、单色仪和探测器(也可以用荧光光谱仪)。测量过程中用激发源照射样品, 通过调整光路使样品发射的光汇聚到单色仪接收端(狭缝), 在单色仪出射端用探测器采集上转换荧光信号。

五、实验药品、工具及仪器

氧化钷、氧化铕、氧化镱、药勺、称量纸、玛瑙研钵、刚玉坩埚、托盘、橡胶手套、样品盒、高精度天平、烘箱、马弗炉、荧光光谱仪、980nm 光纤输出激光器、固体样品架、酒精棉、样品池。

六、实验步骤

1. 准备前躯体材料

- (1) 在药品柜中选择需要的各类化学药品, 送至样品制备间。
- (2) 选择所需要的实验工具, 玛瑙研钵、镊子、药勺、橡胶手套、坩埚等。
- (3) 戴上橡胶手套, 清洗各种工具, 并将洗好的工具放在干净的托盘中。
- (4) 将洗干净的工具放入烘箱中, 温度调至 45℃ 左右, 对清洗后的工具进行烘干。
- (5) 根据给定的样品的化学式, 计算合成 0.02 mol 最终产物荧光粉所需各

原材料的质量（参考附表 1）。

(6) 根据计算结果进行各药品的称量。药品的称量通过高灵敏度电子天平完成。首先，在电子天平的称量托盘上放上一张称量纸，去皮后（去除称量纸的重量），用药勺取出少量药品逐量倒在称量纸上称量，直至达到所需质量后，药品连同称量纸一起取出，将药品倒入玛瑙研钵，称量纸丢弃。按照上述步骤继续称量第二种药品，直至所有所需药品均称量完成为止。

(7) 对玛瑙研钵中的药品进行混合、研磨，直至达到均匀为止。

(8) 将混合试样分别装入刚玉坩埚。

2. 上转换荧光粉的制备

(1) 将盛有试样的刚玉坩埚送入高温马弗炉，将马弗炉按要求的升温曲线进行设定，并启动马弗炉对试样进行煅烧。升温程序：室温经 2 小时升温至 800℃，之后 800℃ 恒温 2 小时。

(2) 待煅烧结束，马弗炉自然冷却到室温后，用坩埚钳将坩埚取出，将里面的试样倒入玛瑙研钵中进行研磨，然后收集试样并装入样品盒待用。

3. 荧光光谱仪的光路认知

(1) 激活荧光光谱仪光路模块，学习认知光谱仪光路中的光传输特性及变化，了解主要光学元件的功能。

(2) 将各个光学元件逐一拆解，了解各光学元件所处位置，结合光路演示分析元件的作用。

(3) 依据光谱仪光激发和荧光测量的基本原理和光路结构，将光学元件逐一安装到光谱仪光路暗室中的指定位置。

(4) 观察光激发与光测量过程的模拟演示，进一步学习光谱仪荧光测量的原理和光学元件的主要功能。

4. 氙灯激发下荧光粉激发光谱与发射光谱测量

(1) 将试样装入光谱仪的固体样品池中，并将样品池装入样品架，放入荧光光谱仪。

(2) 在光谱仪控制界面打开氙灯灯源，选择外接光源（Xe lamp），设置激发和发射端狭缝至 2.5 nm。

(3) 选择发射光谱测量功能。将激发光波长设置为 250–350 nm 任意值，发

射光谱扫描范围设定为 260-900 nm 之间，其中扫描范围的起始波长要大于所选激发波长 10 nm 以上。点击测量按钮进行粗略测试，获得当前条件下的发射光谱。

(4) 学习使用光谱仪的游标按钮，对光谱进行分析，寻找发射光谱中的发射峰峰位（中心波长），发射峰强度（最大强度值），做好记录。

(5) 选择激发光谱测量功能。依据上述发射光谱测量过程获得的发射光信息，将监测波长设置为上述最强发射光的中心波长大小，激发光谱扫描范围设定为 200 nm 到监测波长之前 10 nm。点击测量按钮，获得当前条件下的激发光谱。注意，激发光谱的扫描终点波长必须小于监测波长 10 nm 以上，以免损坏光谱仪探测器。

(6) 使用光谱仪的游标按钮，对光谱进行分析，寻找激发光谱中的激发峰峰位（中心波长），激发峰强度（最大强度值），做好记录。通过截屏软件将激发光谱输出，并标记激发峰峰位和强度。

(7) 再次选择发射光谱测试功能。将激发光波长设置为前步所获激发光谱的最强激发峰峰值，选择发射光谱扫描范围，并保证扫描范围的起始波长大于所选激发波长 10 nm 以上。点击测量按钮进行精细测试，获得当前条件下的发射光谱。

(8) 使用光谱仪的游标按钮，对发射光谱进行分析，记录发射峰峰位，发射峰强度。通过截屏软件将发射光谱输出，并标记发射峰峰位和强度。

(9) 上述过程可反复进行，逐步找到最佳的吸收光谱和发射光谱。

5. 上转换荧光粉发射光谱测量

(1) 在光谱仪控制界面关闭氙灯灯源，选择外接光源（CW laser），将出射光狭缝宽度调整为 2.5 nm。

(2) 将 980nm 光纤激光器固定在光谱仪的外接光源接口，打开激光器电源和保险开关，调节工作电流，使激光功率输出适中。

(3) 按照发射光谱测量的设置方法（激发波长无需选择），测量所制备样品的上转换发光光谱。发射光谱扫描范围设定为 200-900 nm。点击测量按钮，获得当前条件下的上转换发光光谱。

(4) 使用光谱仪的游标按钮，对光谱进行分析，记录发射光谱的发射峰峰位，发射峰强度。利用截屏软件将光谱输出，并标记发射峰峰位和强度。

(5) 改变 980nm 激光器的工作电流大小（改变激光器功率），研究激发功率对上转换发光的影响，包括发射峰峰位、发射强度。至少完成五组激光器工作电流下的发射光谱测量，并利用截屏软件输出光谱图，标记发射峰峰位和强度。

七、数据处理

(1) 对激发光谱和发射光谱图进行分析，标记发射峰峰位和强度，总结激发和发射光谱的测量与分析方法。

(2) 对任一激光器工作电流下的发射光谱进行分析，标注主要发射峰中心波长和发射强度信息。

(3) 根据不同激光器工作电流下的发射光谱数据，取红光（660nm 左右）为研究对象，作红光（最强峰）强度随激发光功率变化曲线，分析不同激发功率下的发光特性（功率参考附表 2）。

(4) 根据红光强度随激发光功率变化曲线，将其横、纵坐标进行对数变换，再进行直线拟合，分析多光子吸收过程。

(5) 依据上转换发光的基本原理，结合发射光谱发射峰位信息、多光子吸收结果和 Er-Yb 离子能级图，分析阐述能量传递过程和电子跃迁机理（参考附图 1）。

八、注意事项

(1) 原材料称量过程中，需按照高精密天平的操作规范进行，务必要先完成天平调平操作。药品称量要使用称量纸，经去皮后再称量。称量过程中，剩余的药品不可放回原药品，称量纸和药勺不可混用。

(2) 马弗炉最高设定温度勿超过 1300℃，否则程序会失控、炉子会过热烧毁。

(3) 在使用光谱仪进行光谱测量时，要注意光源的选择和开启，以免得不到光谱。测量不同功率激光器激发下的上转换发射光谱时，要在相同狭缝设置条件下完成，否则实验数据将无法用于上转换发光光子吸收数量的判定。

(4) 实验过程中，系统内置了操作扣分设置，请认真、仔细完成实验操作，并及时输出、保存图像和数据。

九、参考资料

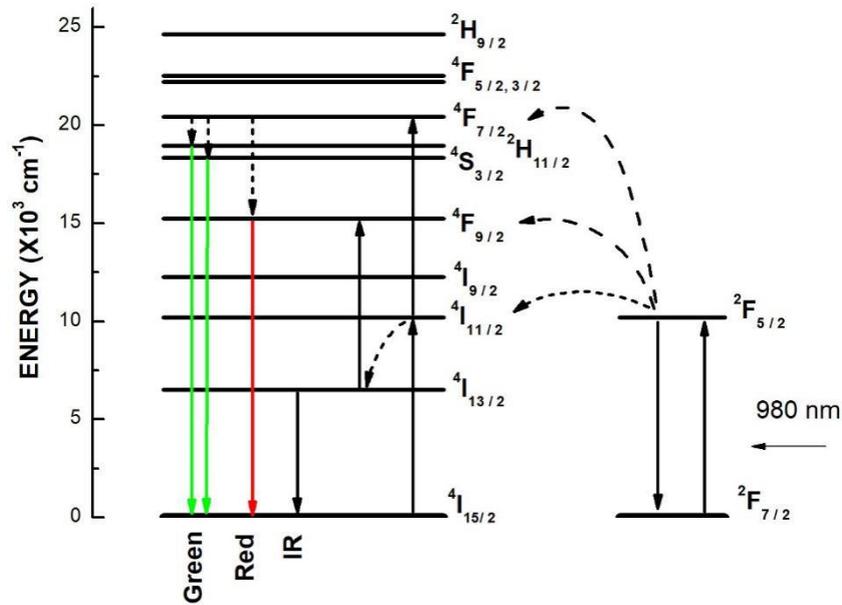
附表 1. $Y_2O_3:1\%Er,8\%Yb$ 上转换发光粉组分设计

内容	原料 1	原料 2	原料 3	产物
原材料名称	氧化钇	氧化铒	氧化镱	铒镱共掺杂的氧化钇荧光粉
原材料化学式	Y_2O_3	Er_2O_3	Yb_2O_3	$Y_2O_3:1\%Er,8\%Yb$

分子量	136.9	382.52	394.08	—
摩尔数 (mol)	0.0182	0.0002	0.0016	0.02
计算质量 (g)	2.4916	0.0765	0.6305	
实际称量质量	—	—	—	—

附表 2. 980nm 激光器输出功率与工作电流对应关系

工作电流 (mA)	输出功率 (mW)	工作电流 (mA)	输出功率 (mW)
0.23	17.3	0.45	249.5
0.25	33.1	0.47	282.8
0.27	44.0	0.49	293.0
0.29	82.1	0.51	315.0
0.31	83.0	0.53	348.0
0.34	132.7	0.56	384.0
0.36	163.6	0.58	406.0
0.38	187.6	0.60	435.0
0.40	209.5	0.62	452.0
0.42	217.3	0.64	481.0



附图 1. Er-Yb 掺杂离子组合在 980 nm 激发光激发下的跃迁原理图 (能级间的“实线”表示光子吸收或发射过程，“虚线”表示声子发射过程)