

Er³⁺/Yb³⁺ 共掺 NaYF₄/LiYF₄ 微米晶体的上转换荧光特性

高伟 董军 王瑞博 王朝晋 郑海荣

Upconversion fluorescence characteristics of Er³⁺/Yb³⁺ codoped NaYF₄ and LiYF₄ microcrystals

Gao Wei Dong Jun Wang Rui-Bo Wang Zhao-Jin Zheng Hai-Rong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 084205 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.084205

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.084205>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I8>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纳米 ZnO-SiO₂ 自清洁增透薄膜的制备及其性能

Preparation and characterization of self-cleaning and anti-reflection ZnO-SiO₂ nanometric films

物理学报.2016, 65(6): 064206 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.064206>

Gd³⁺/Y³⁺ 共掺对 Nd:CaF₂ 晶体光谱性能的影响

Effects of Gd³⁺/Y³⁺ codoping on the spectral properties of Nd:CaF₂ crystals

物理学报.2016, 65(5): 054207 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.054207>

Nd³⁺:SrY₂O₄ 粉体的制备、结构与光谱性能研究

Synthesis structure and spectroscopic properties of Nd³⁺:SrY₂O₄ phosphor

物理学报.2016, 65(1): 014211 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.014211>

C 掺杂金红石相 TiO₂ 的电子结构和光学性质的第一性原理研究

Electronic structure and optical properties of C doped rutile TiO₂: the first-principles calculations

物理学报.2015, 64(22): 224218 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.224218>

Nd³⁺ 掺杂 GdTaO₄ 的吸收光谱分析和晶场计算

Absorption spectrum analysis and crystal-field calculation of Nd³⁺ doped in GdTaO₄ crystal

物理学报.2015, 64(12): 124209 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.124209>

Er³⁺/Yb³⁺ 共掺 NaYF₄/LiYF₄ 微米晶体的 上转换荧光特性*

高伟¹⁾ 董军¹⁾²⁾ 王瑞博²⁾ 王朝晋²⁾ 郑海荣^{2)†}

1)(西安邮电大学电子工程学院, 西安 710121)

2)(陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710119)

(2015年11月13日收到; 2016年1月10日收到修改稿)

采用水热法成功制备了 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺杂的 NaYF₄ 和 LiYF₄ 微米晶体. 通过 X 射线衍射仪和环境扫描电子显微镜对样品的晶体结构及形貌进行表征. 实验结果表明: 六方相 NaYF₄ 微米晶体为棒状结构, 而四方相 LiYF₄ 微米晶体则为八面体结构. 在近红外光 980 nm 激发下, NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ 和 LiYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ 微米晶体均展现出很强上转换荧光发射. 且 NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ 微米晶体的荧光发射强度大约是 LiYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ 微米晶体的 2 倍, 但红绿比明显较低. 根据荧光光谱, 并借助激光光谱学及发光动力学深入探讨基质变化及表面修饰剂乙二胺四乙酸 (EDTA) 对荧光特性的影响. 实验结果发现: 影响荧光强度的主要因素是基质环境的局域对称性, 而导致不同红绿比则是由于样品表面较多的 EDTA 分子所引起. Er³⁺ 掺杂的 NaYF₄ 和 LiYF₄ 微米晶体呈现出很强的绿光发射可被应用于全色显示, 荧光粉和微光电子器件中.

关键词: NaYF₄ 晶体, LiYF₄ 晶体, 上转换发光, 局域对称性

PACS: 42.70.-a, 78.55.-m, 78.67.-n, 76.30.kg

DOI: 10.7498/aps.65.084205

1 引言

稀土发光材料由于其独特的光学特性被应用于荧光粉、光伏电池、激光器、光电器件及生物探针等领域^[1-7], 进而推动发光材料的快速发展. 对于三价稀土离子而言, 其荧光发射主要源自其 4f 电子的偶极跃迁, 然而其相应跃迁为禁戒的, 同时稀土离子自身的吸收截面较小, 进而导致发光效率较低. 如何提高稀土离子发光效率成为研究者们一直关注的焦点问题. 通过对大量实验结果的分析 and 讨论, 发现影响稀土离子荧光强度的主要因素包括: 基质的晶体结构、形貌、大小、局域环境及声子能量, 敏化离子的选择及构型等^[8-11]. 针对上述的影响因素, 研究者们已经发现多种提高荧光发射强度的方法, 如提高样品的结晶度, 引入不同的敏化离子及构建多种复合结构等^[4,5]. 目前, 人

们关注最多的是具有六方相晶体结构的 NaYF₄ 晶体, 被公认为是上转换发光效率较高的基质材料之一^[12,13]. NaYF₄ 晶体具有较低的声子能量、高的热及环境稳定性, 可有效减小无辐射弛豫概率, 提高荧光效率.

随着材料技术快速发展, 稀土发光材料的制备方法也逐渐多样化, 如已成熟的水热法、热分解法、熔盐法、高温固相等, 并且已成功制备出具有各种不同形貌及尺寸的稀土微纳发光材料, 如 NaYF₄ 微米棒、微米球、微米盘、纳米球、纳米棒及各种复合结构等^[14-18]. 同时稀土发光材料的形貌、尺寸及光学特性也得到了相应的调控, 目前其主要的调控方法包括: 控制反应温度及时间, 调控反应物的量, 添加不同的表面修饰剂, 引入不同的离子及改变其掺杂量等^[19-23]. 例如, Liang 等^[24] 通过掺杂 K⁺ 在六方相 NaYF₄ 纳米晶中, 发

* 国家自然科学基金 (批准号: 11304247, 11574190) 和陕西省科技新星项目 (批准号: 2015KJXX-40) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hrzheng@snnu.edu.cn

现其形貌由球状转变为棱柱状,其原因主要是由于高浓度的 K^+ 有利于 $NaYF_4$ 纳米晶[0001]晶面的生长所致,此外其光谱特性也发生了明显变化. Yang等^[25]将 Li^+ 掺杂到 $Ba_5SiO_4Cl_6:Yb^{3+}, Er^{3+}$ 荧光粉中,通过降低晶体场的对称性有效地提高了其上转换发光强度.由此可见,掺杂不同的碱金属离子,不仅可调控样品的形貌,而且还可有效调控其荧光发射.在 $NaYF_4$ 晶体中,当其 Na^+ 的格位被 Li^+ 替代后,便出现一种新的晶体 $LiYF_4$,且其晶体结构和形貌均与 $NaYF_4$ 晶体不同^[26,27].与 $NaYF_4$ 晶体相比, $LiYF_4$ 晶体不仅展现出了很强的可见光发射,而且也展现出很强的深紫外到近红外的荧光发射^[28,29].Chen等^[30]发现,在红外光1490 nm激发下,四方相 $LiYF_4:Er^{3+}$ 晶体的量子效率是六方相 $NaYF_4$ 晶体的四倍.我们小组采用水热法也成功地制备了 Yb^{3+}/Pr^{3+} 共掺的 $LiYF_4$ 微米晶体,并实现 Pr^{3+} 的较强蓝光上转换荧光发射^[31].近期,Ding等^[32]采用熔盐法制备 $LiYF_4:Yb^{3+}/Ln^{3+}$ ($Ln=Er, Tm, Ho$)微米晶体,并对其形成机理进行详细探讨,同时也观测到 $LiYF_4$ 微米晶体较强的上转换荧光发射.由此可见, $LiYF_4$ 晶体具备较高的上转换发光效率,值得关注和研究.与稀土纳米发光材料相比,较大的稀土微米发光材料具有较高的荧光发射效率,原因在于其较高的结晶度及较少的表面缺陷,有利于减少表面猝灭效应和降低无辐射跃迁概率,增强荧光发射强度.凭借着较高的发光强度,稀土微米发光材料在全色显示,荧光粉和微光电子器件方面具有很好的应用前景.

本文主要是采用水热合成法制备具有六方相 $NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ 微米棒和四方相 $LiYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ 微米八面体,并以表面修饰剂乙二醇四乙酸(EDTA)调控微米晶的形貌及尺寸.在近红外光980 nm激发下,系统研究 Er^{3+} 在这两种不同微米晶体中的上转换荧光发射特性及其影响因素,同时借用激光光谱学及发光动力学理论对其上转换发光机理及引起荧光特性差异的主要影响因素进行详细探讨.

2 实验

2.1 样品的制备和表征

2.1.1 实验原料

Y_2O_3 (99.99%), Yb_2O_3 (99.99%), Er_2O_3 (99.99%), NaF (98.00%), LiF (98.00%), NH_4F

(98.00%), NH_4HF_2 (98.00%), $LiOH \cdot H_2O$ (98.00%), $NaOH$ (60.00%), $EDTA$ (98.00%) 和 HNO_3 (60.00%) 等,以上化学试剂均由国药集团生产,且均为分析纯.实验过程中加入的稀土硝酸盐溶液均由稀土氧化物和硝酸反应后的产物加入一定量的去离子水配置而成.

2.1.2 $NaYF_4/LiYF_4:20\%Yb^{3+}/2\%Er^{3+}$ 微米晶体的制备

本实验主要采用水热合成法制备 $NaYF_4/LiYF_4:20\%Yb^{3+}/2\%Er^{3+}$ 微米晶体^[33].具体操作如下:首先,在50.00 mL的烧杯中加入20.00 mL去离子水进行搅拌,并控制好搅拌速度,谨防液体溅出,用微量移液器将0.78 mL $Y(NO_3)_3$ (0.50 M (1 M = 1 mol/L)), 0.20 mL $Yb(NO_3)_3$ (0.50 M), 0.02 mL $Er(NO_3)_3$ (0.50 M)缓慢加入到上述水溶液中,充分搅拌5 min.随后将1.00 mL $EDTA$ (0.50 M)溶液缓慢加入,充分搅拌30 min,待 $EDTA$ 完全溶解后,再将6.00 mL NH_4HF_2 (1.00 M) 和4.00 mL NaF (1.00 M)混合溶液加入烧杯中搅拌15 min,并调节其pH至3.0左右,得到白色乳状混浊液,最后将反应液缓慢加入到50.00 mL的反应釜内,拧紧釜盖,放入电热鼓风干燥箱内,在200 °C恒温条件下反应24 h.待反应结束后,用去离子水和无水乙醇将冷却的反应物交替洗涤并离心4—5次之后,再将其在60 °C条件下干燥,最后收集到的白色粉末即为 $NaYF_4:20\%Yb^{3+}/2\%Er^{3+}$ 微米晶体.在制备 $LiYF_4:20\%Yb^{3+}/2\%Er^{3+}$ 微米晶体时,其制备方法及流程与 $NaYF_4:20\%Yb^{3+}/2\%Er^{3+}$ 微米晶体几乎相同,只是将 NH_4HF_2 改换成 NH_4F , NaF 改换成 LiF 便可,所加反应物的量均保持不变.

2.2 样品表征和光谱测量

样品的晶体结构及形貌分别采用X射线衍射仪(XRD, Rigaku/Dmax-rB, $Cu K_\alpha$ irradiation, $\lambda = 0.15406$ nm)表征和环境扫描电子显微镜(SEM, FEI Quanta 200型)进行观测.荧光测量所用激发光源为飞秒激光器(Mira 900-F, 波长范围700—1000 nm), 532 nm的固体激光器,频域信号的采集和记录由焦距为0.75 m的三光栅单色仪(SE 2750i), 电荷耦合器系统(ACTON, EIXIS/00)及多个光学器件组成,所有光谱学测量均在室温下进行.

3 实验结果与讨论

3.1 样品的形貌和结构

图1展示了NaYF₄:20% Yb³⁺/2% Er³⁺与LiYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺微米晶体的SEM图及XDR图谱. 从图1(a)和图1(b)可清楚地观察到, NaYF₄微米晶体的形貌均为统一的棒状结构, 其长约为12 μm, 直径约为3.5 μm, 纵横比大约为3.4, 而LiYF₄微米晶体则是由八个三角面组成的

八面体结构, 其对角线长平均约为12 μm, 各三角边的边长约为5 μm. 从图1(c)和图1(d)中可见, 尖锐的衍射峰被清楚地观察到, 其各个峰的相应位置与标准卡JCPDS card 28-1192和77-0816相一致, 并且没有观测到其他杂峰, 表明这两种晶体的结构分别为纯相六方相晶体结构和四方相晶体结构, 且具有较高的结晶度, 其相应的晶格参数分别为 $a = 5.924 \text{ \AA}$, $c = 3.523 \text{ \AA}$ 和 $a = 5.157 \text{ \AA}$, $c = 10.692 \text{ \AA}$.

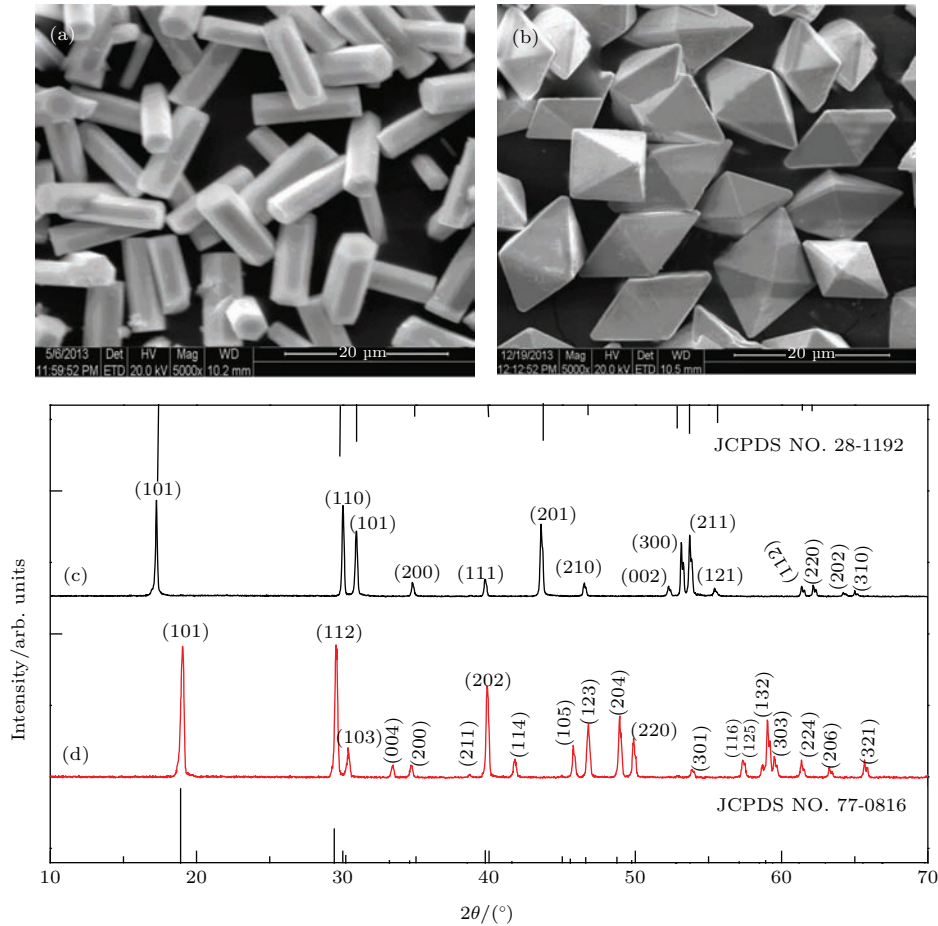


图1 (a), (c) NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺ 和 (b), (d) LiYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺ 微米晶体的SEM图和XRD图
 Fig. 1. The SEM images and XRD patterns of (a), (c) NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺ and (b), (d) LiYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺ microcrystals.

3.2 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺 NaYF₄ 和 LiYF₄ 微米晶体的上转换荧光发射

图2(a)展示了在近红外光980 nm激发下, 2%Er³⁺/20%Yb³⁺共掺杂NaYF₄和LiYF₄微米晶体的上转换荧光发射光谱. 从图2(a)中可见, Er³⁺在这两种不同的晶体中均展现出很强的绿光和红光发射, 其各个发射带相应的跃迁及峰值分别为²H_{11/2} → ⁴I_{15/2} (520.2 nm), ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}

(545.4 nm), ²H_{9/2} → ⁴I_{13/2} (551.1 nm), ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} (653.1 nm)^[16-18]. NaYF₄微米晶体的荧光发射强度大约是LiYF₄微米晶体的2倍, 同时在NaYF₄微米晶体中观察到较弱的蓝光发射, 而在LiYF₄微米晶体中却不明显. 通过对这两种不同微米晶体的红光发射强度与绿光发射强度进行比较, 其比值称红绿比(R/G). 结果发现: LiYF₄微米晶体中R/G = 0.98明显高于NaYF₄微米晶体

的 $R/G = 0.39$.

为了解释 Er^{3+} 离子在这两种不同微米晶体中的上转换发光过程及不同光谱现象, 我们对其上转换发射机理进行了分析和讨论. 图 3(b) 为 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的能级结构图及其相应的跃迁机理 [16-18]. 由于 Yb^{3+} 的掺杂量明显高于 Er^{3+} 的掺杂量, 且 Yb^{3+} 对近红外光具有较大的吸收截面, 激发态寿命长, 因此在 Er^{3+} 的上转换荧光发射过程中, 所需能量主要来自于 Yb^{3+} 与 Er^{3+} 之间的能量转移而不是其自身的激发态吸收. 在近红外光 980 nm 激发下, Yb^{3+} 直接获取能量后, 将能量源源不断地传递给周围附近的 Er^{3+} , 使 Er^{3+} 从基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级跃迁到激发态 $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{H}_{7/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$ 和 $^4\text{G}_{9/2}$ 能级. 当 $^2\text{H}_{11/2}$ ($^4\text{S}_{3/2}$) 与 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级分别辐射跃迁回到基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级时, 产生绿光和红光发射. 同

时, 根据图 4 Er^{3+} 的绿光和红光的上转换发光强度随其激发功率变化的依赖关系可知, 在非饱和状态下, 这两种不同的微米晶体的绿光和红光发射均为双光子激发过程 [16-18]. 从图 3(b) 中也可以发现, 蓝光发射主要来自 $^2\text{H}_{9/2}$ 能级向基态跃迁, 其粒子数布居可能来自两个不同辐射通道: 第一, 是 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级直接吸收 Yb^{3+} 能量跃迁到 $^2\text{H}_{9/2}$ 能级; 第二, 是处于 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级吸收周围 Yb^{3+} 的能量跃迁到 $^4\text{G}_{9/2}$ 能级, 再通过多声子无辐射弛豫过程实现 $^2\text{H}_{9/2}$ 能级粒子数布居.

在上述的讨论中, 已经对 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂时的可能跃迁机理进行分析. 在此基础上, 就图 2(a) 中基质材料变化对荧光强度的影响进行探讨. 根据 Judd-Ofelt(J-O) 理论可知 [34,35], 电偶极辐射跃迁概率由下式决定:

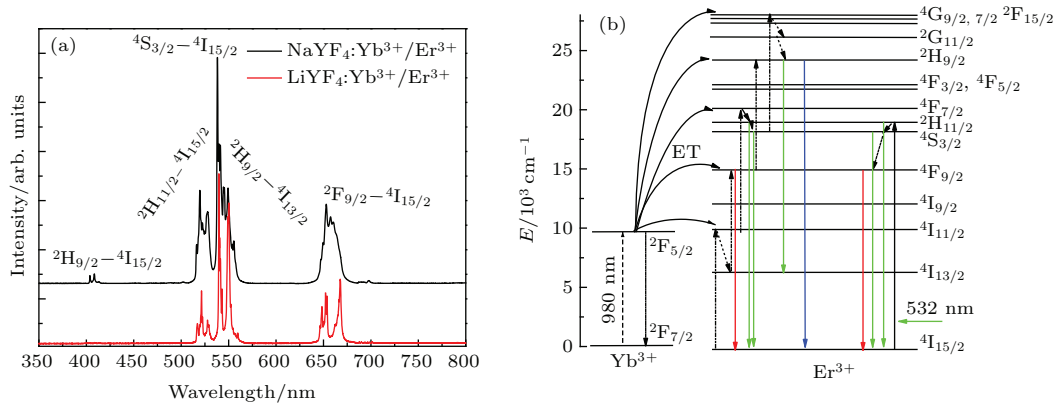


图 2 (网刊彩色) (a) 在 980 nm 近红外光的激发下, $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 和 $\text{LiYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 微米晶体的上转换荧光光谱图; (b) Er^{3+} 和 Yb^{3+} 相应的能级及可能的能量传递机理图
Fig. 2. (color online) (a) The upconversion luminescence spectra of $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ and $\text{LiYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ microcrystals under 980 nm excitation; (b) the energy level diagram and proposed energy transfer mechanism of the Er^{3+} and Yb^{3+} ions.

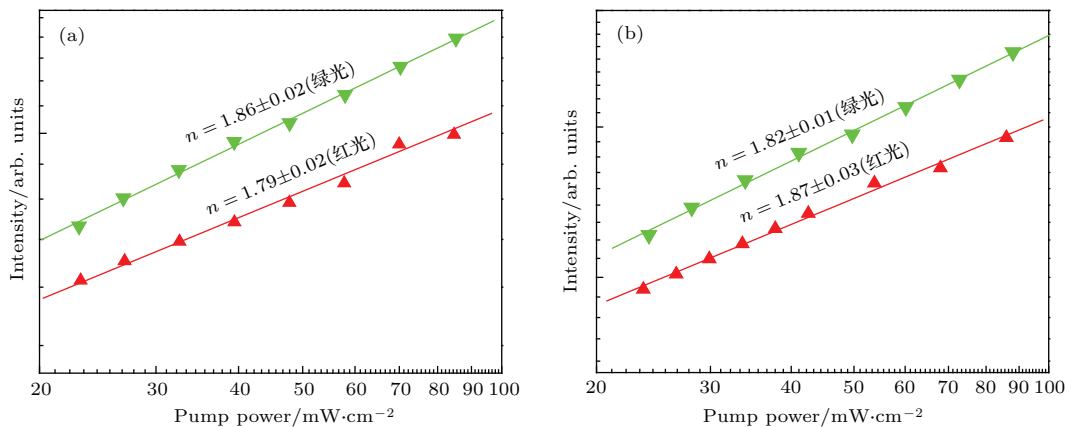


图 3 在 980 nm 激光激发下, (a) $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 和 (b) $\text{LiYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 微米晶体的上转换荧光强度和激发功率之间的依赖关系
Fig. 3. Pump power dependences of (a) $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ and (b) $\text{LiYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ microcrystals.

$$\begin{aligned}
 & W^R(\psi J, \psi' J') \\
 &= \left[\frac{64\pi^4 (\Delta E)^3}{3h(2J+1)} \right] e^2 \frac{1}{9n(n^2+2)^2} \\
 & \times \sum_{2,4,6} \Omega_t \left| \langle \psi J \| U^{(t)} \| \psi' J' \rangle \right|^2, \quad (1)
 \end{aligned}$$

其中, ΔE 表示能级间距, $|\langle \psi J \| U^{(t)} \| \psi' J' \rangle|$ 是跃迁矩阵元, Ω_t ($t = 2, 4, 6$) 称作 J-O 强度参数, 取决于离子所处局域环境和对称性. 对于三价稀土离子, 一般可忽略基质特性对跃迁矩阵元的影响, 辐射跃迁概率主要与发光离子所处晶体的局域环境和对称性密切相关. 对此我们采用对环境极其敏感的三价 Eu^{3+} 作为局域环境探针, 研究 NaYF_4 和 LiYF_4 微米晶体中发光离子的局域环境对称性^[36]. 图 4(a) 是在 532 nm 激

光的激发下, $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{LiYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Eu}^{3+}$ 微米晶体中三价 Eu^{3+} 的发射光谱. 源自 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 为电偶极跃迁, 对环境极其敏感; 而 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 则为磁偶极跃迁基本不受基质变化的影响, 因此 $I_{{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1} / I_{{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2}$ 比值 η 便可清楚地反映稀土离子所处局域环境对称性的高低, 比值越小, 表明掺杂稀土离子所处的局域环境对称性越低, 相应的电偶极跃迁概率就越大. 根据图 4(a) 所示结果可知, 在 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Eu}^{3+}$ 晶体中, η 值为 0.75; 而在 $\text{LiYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶体中, η 值约为 1.33. 显然, NaYF_4 微米晶体中离子所处的局域对称性较低, 电偶极辐射跃迁概率较大, 荧光较强.

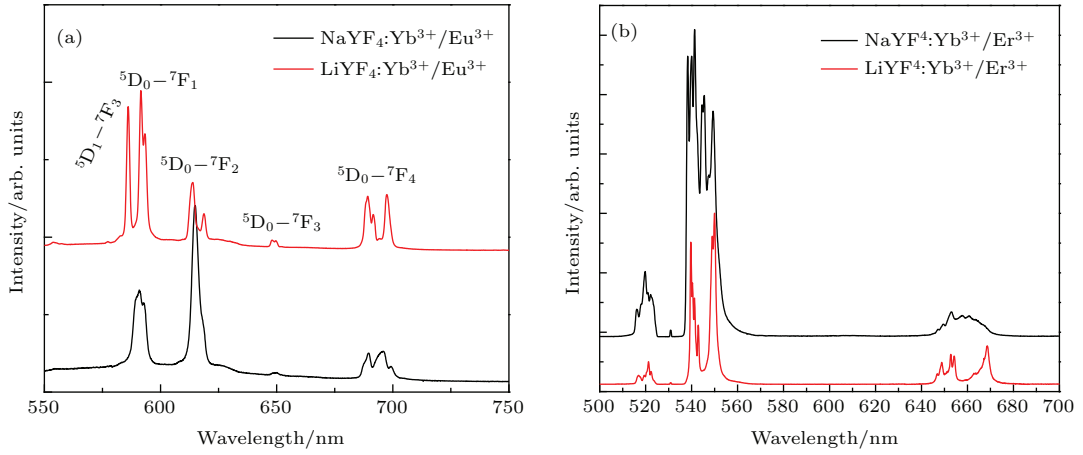


图 4 (网刊彩色) 在 532 nm 激光激发下, (a) $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{LiYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Eu}^{3+}$; (b) $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 和 $\text{LiYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 的发射光谱

Fig. 4. (color online) The downconversion emission spectra of (a) $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ and $\text{LiYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$; (b) $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ and $\text{LiYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ microcrystals under 532 nm excitation.

由图 3(a) 可见, 除了这两种微米晶体之间的荧光强度不同之外, R/G 也相差较大. 为进一步探究 Er^{3+} 在这两种微米晶体中不同的 R/G , 我们采用 532 nm 激光直接激发 Er^{3+} , 使其从基态直接跃迁到激发态 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 能级, 通过对下转换光谱特性研究, 讨论不同 R/G 的影响因素. 图 4(b) 为 532 nm 激光激发下, Er^{3+} 在这两种不同微米晶体中的下转换荧光发射光谱. 这两种不同的微米晶体均展现出很强的绿光发射及较弱的红光发射, 且 R/G 明显不同. 在 $\text{LiYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 微米晶体中, 其 $R/G = 0.32$, 而在 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 微米晶体中, 其 $R/G = 0.12$, 明显较小. 在 532 nm 激光的直接激发下, 由图 3(b) 可见, 其红光发射所需

的粒子数主要源自于上能级 ${}^2\text{H}_{11/2}$ (${}^4\text{S}_{3/2}$) 的无辐射弛豫过程来实现. 由此可见, LiYF_4 微米晶体具有较高的无辐射跃迁概率, 进而导致较高的 R/G .

根据上述讨论的结果, 我们引出了多声子弛豫理论, 其多声子无辐射弛豫概率为^[37]

$$W_{\text{NR}} = A[1 - \exp^{-h\nu/(kT)}]^P, \quad (2)$$

其中, A 为常数, $P = \Delta E/(h\omega)$ 为声子阶数, ΔE 是稀土离子激发态能级到最邻近下能级间的能量差, $h\omega$ 为基质的声子能量. 通常情况下, 当离子掺杂浓度较低时, 离子之间的相互作用可忽略, 认为无辐射弛豫对荧光特性的影响主要来自于多声子弛豫. 可见, 当基质的声子能量较低时, 有利于减小无辐射弛豫概率, 提高荧光效率. 由文献^[38]可知,

NaYF₄ 晶体的声子能量大约是 360 cm⁻¹, LiYF₄ 晶体的声子能量大约是 570 cm⁻¹. 显然 NaYF₄ 晶体具有较高的上转换发光效率. 然而, 由图 3(b) 可知, Er³⁺ 的 ²H_{11/2} (⁴S_{3/2}) 能级到临近下能级 ⁴F_{9/2} 的间距大约为 3400 cm⁻¹, 明显高于这两种晶体的声子能量. 根据 (2) 式可知, 其相应的无辐射弛豫概率非常小, 可忽略不计. 因此, 影响 ⁴F_{9/2} 能级荧光发射强度的主要原因不应当归功于晶格弛豫.

众所周知, 晶体表面的有机配体的高频振动对上转换的发光特性有着重要的影响. 为了验证其晶体表面有机配体对样品发光特性的影响, 图 5 为 NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺ 和 LiYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺ 微米晶体的傅里叶红外变化光谱 (FTIR 光谱). 结果发现: LiYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺ 微米晶体的 FTIR 光谱的相对强度明显高于 NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺ 微米晶体, 其 1100 cm⁻¹ 处的吸收峰为 C—O 的伸缩振动峰, 1350—1700 cm⁻¹ 处的吸收峰属于 C=O 弯曲振动和伸缩振动峰, 2800—3050 cm⁻¹ 处的较弱吸收峰属于 CH₂ 弯曲振动和伸缩振动峰, 而这些所观测的振动峰均源自于 EDTA 分子 [39]. 位于 3400 cm⁻¹ 附近的宽吸收峰对应于 —OH 基团的伸缩振动主要源于 EDTA 和 H₂O 分子. 根据 (2) 式可知, 样品表面 EDTA 的 —OH 基团的高频振动可与 Er³⁺ 的 ⁴I_{11/2} → ⁴I_{11/2} 和 ²I_{11/2} → ⁴F_{9/2} 跃迁发生多声子弛豫过程, 进而导致红光的增强和绿光的减弱. 因此可推断, LiYF₄ 微米晶体较高的 R/G 很可能是由于其表面较多 —OH 基团所引起的.

为了进一步证实上述的结论, 图 6 为不添加表面修饰剂 EDTA 时, 采用与上述相同的水热合成法制备的 NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺

和 LiYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺ 微米晶体的 SEM 图. NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺ 微米棒的形貌及尺寸极其不规则, 且表面附有一些微小的颗粒, 其尺寸也明显大于添加 EDTA 时所制备的 NaYF₄ 微米棒. 而 LiYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺ 微米八面体表面存有大量缺陷, 呈现出类似坑状的结构. 由此可得出: EDTA 对样品的形貌及尺寸具有重要的调节作用. 图 7 为这两种不同微米晶体的 XRD 图. 从图 7(a) 中可见, 在纯水相的情况下, 制备的 NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺ 微米棒并非纯六方晶体结构, 含有一些微弱立方相的衍射峰被观测到, 其可能是 NaYF₄ 微米棒表面没有完全相变的立方相小颗粒的衍射峰. 而 LiYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺ 微米八面体则没有观察到其他的杂峰, 保持原有的纯四方相结构, 其相似的结果在我们以前的工作中已经证实, 具体可见文献 [40].

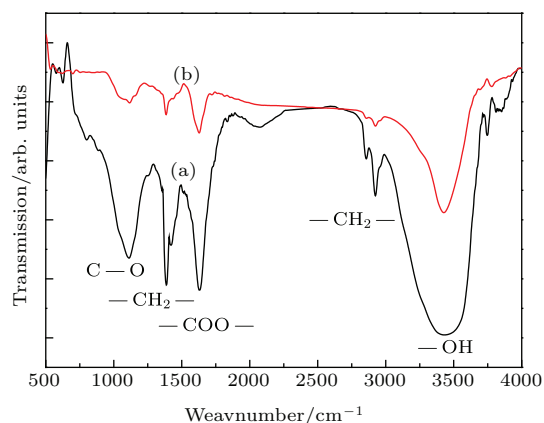


图 5 (a) NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺ and (b) LiYF₄ 20%Yb³⁺/2%Er³⁺ 微米晶的 FTIR 光谱
Fig. 5. FTIR spectra of the (a) NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺ and (b) LiYF₄ 20%Yb³⁺/2%Er³⁺ microcrystals.

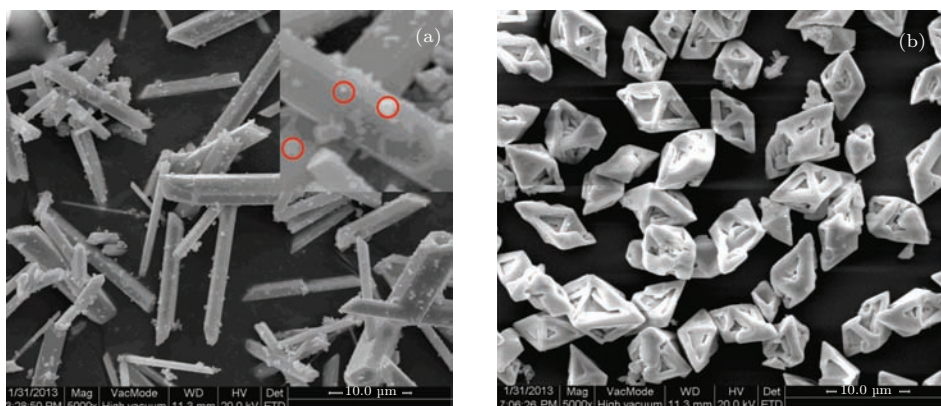


图 6 在样品制备过程中, 没有添加 EDTA 所得的 (a) NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺ 和 (b) LiYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺ 微米晶体的 SEM 图
Fig. 6. The SEM images of the (a) NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺ and (b) LiYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺ microcrystals without EDTA.

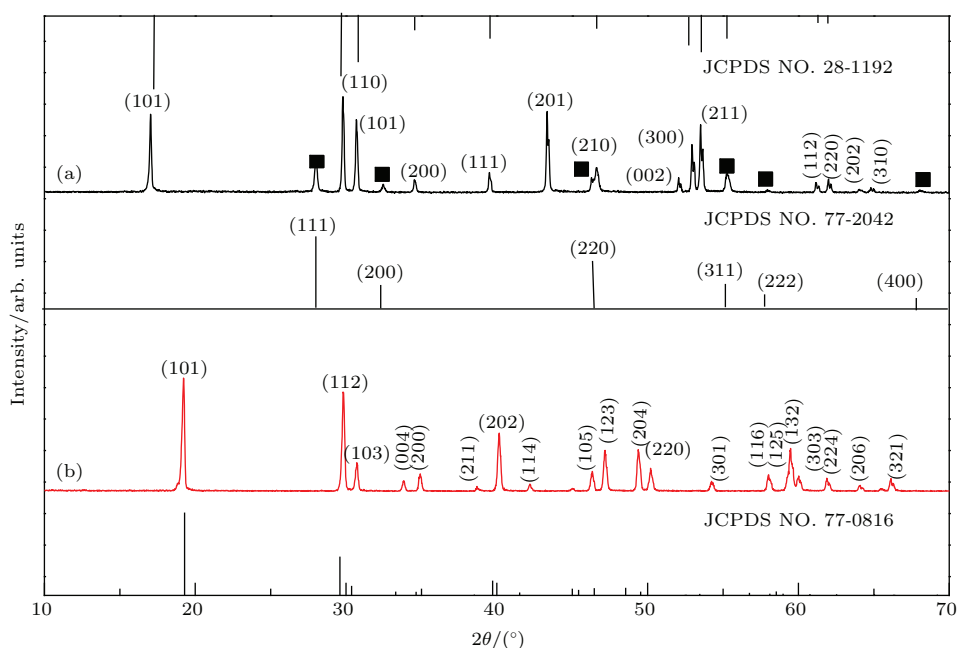


图7 在样品制备过程中, 没有添加EDTA所得的 (a) $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 和 (b) $\text{LiYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 微米晶体的 XRD 图

Fig. 7. The XRD patterns of the (a) $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ and (b) $\text{LiYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ microcrystals without EDTA.

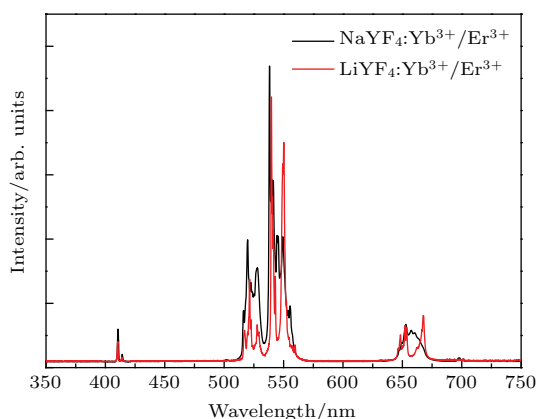


图8 (网刊彩色) 在 980 nm 激光激发下, 没有添加 EDTA 时所得的 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 和 $\text{LiYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 微米晶的上转换发射光谱

Fig. 8. (color online) The upconversion luminescence spectra of of $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ and $\text{LiYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ microcrystals under 980 nm excitation without EDTA.

图8是在样品制备过程中没有添加EDTA时所得 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 和 $\text{LiYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 微米晶体的上转换发射光谱. 从图中可清楚地发现, NaYF_4 和 LiYF_4 微米晶体均展现出很强的绿光发射, 并伴有微弱红光发射. 与图2(a)对比可见, 没有添加EDTA时所得 NaYF_4 和 LiYF_4 微米晶体的 R/G 均明显降低. 该结果可进一步证实 LiYF_4 微米晶体较高的 R/G 主要是由于其表面较多 EDTA 分子的高频振动所引起. 相

似的实验现象在 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶中也被观测到^[41].

4 结 论

本文采用水热法成功制备了 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺杂的六方相 NaYF_4 微米棒和四方相 LiYF_4 微米八面体. 在近红外光 980 nm 激发下, Er^{3+} 在 NaYF_4 和 LiYF_4 微米晶体均展现出很强的上转换荧光发射. NaYF_4 微米晶体的荧光发射强度明显高于 LiYF_4 微米晶体, 大约是其的 2 倍, 而 R/G 却相对较小. 通过对光谱分析和讨论, 得出影响荧光强度的主要因素是晶场环境的局域对称性及其声子能量, 而不同的 R/G 则是由样品表面不同量的 EDTA 分子所致. 通过与制备过程中没有添加 EDTA 的样品相比较, 进一步证实该结论的正确性. Er^{3+} 掺杂的 NaYF_4 和 LiYF_4 微米晶体均呈现出很强的绿光发射, 可被应用于全色显示、荧光粉和微光电子器件中.

感谢陕西师范大学物理学与信息技术学院郑海荣教授课题组全体成员的大力支持.

参考文献

- [1] Danielson E, Devenney M, Giaquinta D M, Golden J H, Haushalter R C, McFarland E W, Poojary D M, Reaves

- C M, Weinberg W H, Wu X D 1998 *Science* **279** 837
- [2] Zhao C, Meng Q Y, Sun W J 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 107803 (in Chinese) [赵聪, 孟庆裕, 孙文军 2015 物理学报 **64** 107803]
- [3] Shalav A, Richards B S, Trupke T, Krämer K W, Güdel H U 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 13503
- [4] Dong H, Sun L D, Yan C H 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 1608
- [5] Zheng W, Huang P, Tu D T, Ma E, Zhu H M, Chen X Y 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 1379
- [6] Wang L, Yan R, Huo Z Y, Wang L, Zeng J H, Bao J, Wang X, Peng Q, Li Y D 2005 *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** 6054
- [7] Lima M E, Lee Y L, Zhang Y, Chu J J H 2012 *Biomaterials* **33** 1912
- [8] Gao D L, Zhang X Y, Gao W 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 033505
- [9] Gao D L, Zheng H R, Tian Y, Lei Y, Cui M, He E J, Zhang X S 2010 *Sci. Sin. Phys. Mech. Astron.* **40** 287 (in Chinese) [高当丽, 郑海荣, 田宇, 雷瑜, 崔敏, 何恩节, 张喜生 2010 中国科学: 物理学 力学 天文学 **40** 287]
- [10] Fu J, Fu X, Wang C M, Yang X F, Zhuang J L, Zhang G G, Lai B Y, Wu M M, Wang J 2013 *Eur. J. Inorg. Chem.* **8** 1269
- [11] Mai H X, Zhang Y W, Sun L D, Yan C H 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 13721
- [12] Sun L D, Dong H, Zhang P Z, Yan C H 2015 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **66** 619
- [13] Zhang F, Wan Y, Yu T, Zhang F Q, Shi Y F, Xie S H, Li Y G, Xu L, Tu B, Zhao D Y 2007 *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** 7976
- [14] Ma D K, Yang D P, Cai P, Huang S M 2010 *Cryst. Eng. Comm.* **12** 1650
- [15] Zhuang J L, Wang J, Yang X F, Williams I D, Zhang W, Zhang Q Y, Feng Z M, Yang Z M, Liang C L, Wu M M, Su Q 2009 *Chem. Mater.* **21** 160
- [16] Sun Y J, Chen Y, Tian L J, Yu Y, Kong X G, Zhao J W, Zhang H 2007 *Nanotechnology* **18** 275609
- [17] Zhang F, Che R C, Li X M, Yao C, Yang J P, Shen D K, Hu P, Li W, Zhao D Y 2012 *Nano. Lett.* **12** 2852
- [18] Wang Y, Tu L P, Zhao J W, Sun Y J, Kong X H, Zhang H 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 7164
- [19] Song J B, Ni Y R, Xu Z Z 2013 *J. Mater. Sci.* **48** 4989
- [20] Gao W, Zheng H R, Han Q Y, He E J, Wang R B 2014 *Cryst. Eng. Comm.* **16** 6697
- [21] Ma D K, Yang D P, Jiang J L, Cai P, Huang S M 2010 *Cryst. Eng. Comm.* **12** 1650
- [22] Wang Q, Qu J B, Song Z G, Zhou D C, Xu X H 2014 *Chin. Phys. B* **23** 064211
- [23] Yi J, Qu J B, Wang Y A, Zhou D C 2014 *Chin. Phys. B* **23** 0104224
- [24] Liang Z Q, Zhao S L, Cun Y, Tian L J, Zhang J J, Xu Z 2015 *Chin. Phys. B* **24** 037801
- [25] Yang J Z, Qiu J B, Yang Z W, Song Z G, Yang Y, Zhou D C 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 138101 (in Chinese) [杨健芝, 邱建备, 杨正文, 宋志国, 杨勇, 周大成 2015 物理学报 **64** 138101]
- [26] Dou Q Q, Zhang Y 2011 *Langmuir* **27** 13236
- [27] Zhang X Y, Wang M Q, Ding J J, Deng J P, Ran C X, Yang Z 2014 *Dalton Trans.* **43** 5453
- [28] Mahalingam V, Naccache R, Vetrone F, Capobianco J A 2009 *Chem.-Eur. J.* **15** 9660
- [29] Mahalingam V, Vetrone F, Naccache R, Speghini A, Capobianco J 2009 *Adv. Mater.* **21** 4025
- [30] Chen G Y, Ohulchanskyy T Y, Kachynski A, Ågren H, Prasa P N 2011 *ACS Nano* **5** 4981
- [31] Gao W, Zheng H R, Li J, Gao D L, He E J, Tu Y X 2012 *Sci. Sin. Phys. Mech. Astron.* **42** 1003 (in Chinese) [高伟, 郑海荣, 李娇, 高当丽, 何恩节, 涂银勋 2012 中国科学: 物理学 力学 天文学 **42** 1003]
- [32] Ding M Y, Lu C H, Cao L H, Huang W J, Nia Y R, Xu Z Z 2013 *Cryst. Eng. Comm.* **15** 6015
- [33] Zhuang J L, Liang L F, Sung H H Y, Yang X F, Wu M M, Williams I D, Feng S H, Su Q 2007 *Inorg. Chem.* **46** 5404
- [34] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [35] Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511
- [36] Kirby A F, Richardson F S 1983 *J. Phys. Chem.* **87** 2544
- [37] Tsang W S, Yu W M, Mak C L, Tsui W L, Wong K H, Hui H K 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 1871
- [38] Chen X P, Zhang Q Y, Yang C H, Chen D D, Zhao C 2009 *Spectrochim. Acta A* **74** 441
- [39] Lu C H, Huang W J, Ni Y R, Xu Z Z 2011 *Mater. Res. Bull.* **46** 216
- [40] Gao W, Zheng H R, He E J, Lu Y, Gao F Q 2014 *J. Lumin.* **152** 44
- [41] Zhao J W, Sun Y J, Kong X G, Tian L J, Wang Y, Tu L P, Zhao J L, Zhang H 2008 *J. Chem. Phys. B* **112** 15666

Upconversion fluorescence characteristics of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped NaYF_4 and LiYF_4 microcrystals*

Gao Wei¹⁾ Dong Jun¹⁾²⁾ Wang Rui-Bo²⁾ Wang Zhao-Jin²⁾ Zheng Hai-Rong^{2)†}

1) (School of Electronic Engineering, Xi'an University of Post and Telecommunications, Xi'an 710121, China)

2) (School of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China)

(Received 13 November 2015; revised manuscript received 10 January 2016)

Abstract

Lanthanide-doped upconverting fluoride nano- and micro-materials have aroused much research interest due to their potential applications in phosphors, color displays, optical storages, solid-state lasers, solar cells and biomedical imaging. In order to synthesize Ln^{3+} doped crystals with favorable optical properties, such as high upconversion (UC) efficiency and controllable emission profile, the two major parameters that affect luminescence processes including host materials and lanthanide activator ions should be selected appropriately in the synthesis process. Majority of scientists deem that lanthanide doped fluoride nano- and micro-materials with low phonon energy are currently the efficient UC host materials. In this work, Yb^{3+} and Er^{3+} ions codoped NaYF_4 and LiYF_4 microcrystals are synthesized by a facile hydrothermal method with ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA) as a chelator. The $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ and $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ microcrystals are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and the photo-luminescence spectra method. The influences of EDTA on the crystal phase, shape and upconversion luminescence are explored in detail. According to the results of XRD and SEM, the pure hexagonal phased $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ rod-like microcrystals each with smooth surface are all around 12 μm in the length. While the pure tetragonal phased $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ microcrystals each with smooth surface are octahedral in shape, and their average size is around 12 μm . Under near infrared (NIR) 980 nm excitation, the two dominant emission peaks of Er^{3+} ions at 544 nm and at 650 nm are observed in NaYF_4 and LiYF_4 microcrystals, which can be assigned to the transitions of (${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2}$) \rightarrow ${}^4\text{I}_{15/2}$ and ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow$ ${}^4\text{I}_{15/2}$, respectively. It is found that the upconversion luminescence intensity of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ microcrystals is about two times that of $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ microcrystals under the same excitation conditions. The ratio of red-to-green emission of Er^{3+} ions in LiYF_4 microcrystals is higher than that of the $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ microcrystals. The changes of the spectra in the different hosts could stem from two sources: one is that the nonradiation relaxation probability relative to phonon energy of matrix, the other is that the radiative transition probability relative to the site symmetry of the crystal field acting on the ion. The ratios between ${}^5\text{D}_0 \rightarrow$ ${}^7\text{F}_1$ and ${}^5\text{D}_0 \rightarrow$ ${}^7\text{F}_2$ transitions of Eu^{3+} ions in $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ and $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ microcrystals are employed to compare and elucidate the site symmetry of the crystal field for Ln^{3+} ions. Note that the ratio of ${}^5\text{D}_0 \rightarrow$ ${}^7\text{F}_1$ and ${}^5\text{D}_0 \rightarrow$ ${}^7\text{F}_2$ transitions in $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ microcrystals is smaller than that of the $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ microcrystals, which indicates a much higher radiative relaxation rate in NaYF_4 microcrystals than in LiYF_4 microcrystals. The organic ligands of EDTA on the surface of microparticles affect the properties of luminescence through changing the nonradiative relaxation rate, resulting in the different R/G ratios in NaYF_4 and LiYF_4 microcrystals. This result can be further supported by the comparison between NaYF_4 and LiYF_4 microcrystals without EDTA added in the preparation process. The micro-sized luminescence materials usually present stronger upconversion luminescence because of their higher degree of crystallinity and less surface quenching centers. Thus, the Er^{3+} codoped NaYF_4 and LiYF_4 microcrystals exhibit strong green upconversion emission, which has potential applications in full-color displays and microelectronic devices.

Keywords: NaYF_4 crystals, LiYF_4 crystals, upconversion luminescence, local symmetry

PACS: 42.70.-a, 78.55.-m, 78.67.-n, 76.30.kg

DOI: 10.7498/aps.65.084205

* Project supported by the National Science Foundation of China (Grant Nos. 11304247, 11574190) and the Shaanxi Provincial Research Plan for Young Scientific and Technological New Stars, China (Grant No. 2015KJXX-40).

† Corresponding author. E-mail: hrzheng@snnu.edu.cn