

共掺杂 Ce^{3+} 调控 $\beta\text{-NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 纳米晶体的上转换荧光发射

高伟 董军

Tuning upconversion fluorescence emission of $\beta\text{-NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ nanocrystals through codoping Ce^{3+} ions

Gao Wei Dong Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 204206 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.204206

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.204206>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I20>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

$\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{NaYF}_4/\text{LiYF}_4$ 微米晶体的上转换荧光特性

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

物理学报.2016, 65(8): 084205 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.084205>

纳米 ZnO-SiO_2 自清洁增透薄膜的制备及其性能

Preparation and characterization of self-cleaning and anti-reflection ZnO-SiO_2 nanometric films

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

C 掺杂金红石相 TiO_2 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 TiO_2 : the first-principles calculations

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

Nd^{3+} 掺杂 GdTao_4 的吸收光谱分析和晶场计算

Absorption spectrum analysis and crystal-field calculation of Nd^{3+} doped in GdTao_4 crystal

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

高浓度 Er^{3+} 掺杂 $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ 晶体的吸收光谱与晶体场模型研究

Absorption spectra and crystal-field modeling of Er^{3+} doped in $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ crystal

物理学报.2014, 63(14): 144205 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.144205>

共掺杂 Ce^{3+} 调控 $\beta-NaLuF_4:Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 纳米晶体的上转换荧光发射*

高伟[†] 董军

(西安邮电大学电子工程学院, 西安 710121)

(2017年3月17日收到; 2017年5月27日收到修改稿)

在 980 nm 近红外光激发下, 通过共掺杂 Ce^{3+} 离子调控六方相 $NaLuF_4:Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 纳米晶体的上转换荧光发射. 实验结果表明, 当掺杂 Ce^{3+} 离子浓度从 0 增加到 12.0% 时, Ho^{3+} 离子的上转换荧光发射实现了由绿光向红光的转变, 其红绿比提高了近 24 倍. 根据 Ho^{3+} 离子的能级结构发现, Ho^{3+} 离子的红光发射源自 5F_5 能级到 5I_8 能级的辐射跃迁, 因此要增强红光发射, 必须提高该能级粒子数布居. Ho^{3+} 与 Ce^{3+} 离子之间相近的能级差促使它们之间产生了共振交叉弛豫, 从而有效地提高了 Ho^{3+} 离子 5F_5 能级的粒子数布居, 增强了红光发射. 同时对 Ho^{3+} 离子的上转换调控机理进行讨论, 并借助不同的激发策略, 进一步证实了 Ho^{3+} 与 Ce^{3+} 离子之间相互作用的发生.

关键词: $\beta-NaLuF_4$ 纳米晶体, 上转换发光, 交叉弛豫, 荧光调控

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

DOI: 10.7498/aps.66.204206

1 引言

稀土掺杂的上转换氟化物材料因声子能量较低, 可有效降低无辐射跃迁概率, 提高发光效率, 因而被广泛应用于荧光粉、多色显示、光学储存、激光器、太阳能电池和生物医学等领域^[1-6]. 迄今为止, 研究人员已经采用多种不同的合成方法成功地制备了大量稀土掺杂上转换氟化物微纳材料, 例如 $NaYF_4$, $NaLuF_4$, LaF_3 , $LiYF_4$, K_2YbF_5 , $NaScF_4$ ^[6-12]. 尤其是六方相的 $NaYF_4(\beta-NaYF_4)$ 晶体, 已被公认为是最有效的上转换基质材料之一^[13,14]. 近期, 研究发现 $NaLuF_4$ 晶体同样具有优越的上转换发光特性, 性能甚至已经超越了 $NaYF_4$ 晶体^[15,16]. Qin 和 Li 研究小组发现, 与尺寸相同的 $NaYF_4$ 晶体相比, $NaLuF_4$ 晶体表现出了更高的上转换发射强度^[17,18]. 同时, 本课题组通过水热法也成功合成了 Yb^{3+}/Er^{3+} , Yb^{3+}/Tm^{3+} 和

Yb^{3+}/Ho^{3+} 掺杂的 $\beta-NaLuF_4$ 微米盘. 与相同掺杂量及形貌、尺寸的 $\beta-NaYF_4$ 微米盘相比, $NaLuF_4$ 微米盘也表现出较强的上转换发射强度^[19]. 因此, $NaLuF_4$ 基质受到了研究人员越来越多的关注, 并已被应用于生物医学等领域^[20].

调控稀土离子的荧光发射已经成为研究者们广泛关注的焦点, 尤其是获取高纯单带红色荧光发射. 红色荧光由于其独特的优势可广泛应用于防伪和颜色显示, 尤其是在生物医学成像及生物探针等领域. 众所周知, Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} 等常见的上转换发光离子均可实现可见光到近红外光的发射, 一般的生物组织对 600 nm 范围内的荧光吸收很强^[21], 对 600 nm 范围外荧光的吸收和散射则很弱, 所以, 将 600—1100 nm 范围内的光视为生物组织的“光学窗口”^[22]. 因此, 在掺杂稀土离子的氟化物纳米晶体中获得高强度、高纯度的单带红光上转换发射已经成为一种新的挑战.

* 国家自然科学基金(批准号: 11604262)、陕西省教育厅项目(批准号: 16JK1707)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: gaowei@xupt.edu.cn

稀土离子的能级非常丰富,且具有多种不同的辐射及无辐射跃迁通道,并随着基质的不同发生变化,因此,要实现单色荧光发射比较困难.目前,离子掺杂技术已经成为调控稀土发光特性的主要途径.例如,在 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶体中共掺杂 Mn^{2+} 和 Pb^{2+} 等金属离子,实现了很强的单带红光上转换发射,同时随着 Mn^{2+} 和 Pb^{2+} 离子浓度的增加, NaYF_4 纳米晶体的晶相、尺寸、形貌均发生改变,这也正是非稀土离子掺杂的不同之处^[23,24].与 Er^{3+} 离子相同, Ho^{3+} 离子同样可实现较强红光发射.近期Liu和Zhang研究小组通过共掺杂 Ce^{3+} 离子,在立方相和六方相 NaYF_4 纳米晶体中实现了 Ho^{3+} 离子上转换发射从绿光向红光转变^[25,26]. Ce^{3+} 与 Y^{3+} 离子均为镧系离子,其半径及化学特性非常相似, Ce^{3+} 离子进入纳米晶体中,往往替代 Y^{3+} 离子的格位,因此, NaYF_4 纳米晶体的晶相、尺寸及形态不会发生较为明显的变化.在 $\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺杂的六方相 $\text{NaY}(\text{Gd}_{0.4})\text{F}_4$ 及 LaF_3 晶体中也观测到了相似的实验结果^[27,28].然而,在六方相 NaLuF_4 纳米晶体中,调控 Ho^{3+} 离子的上转换发射的报道相对较少,尤其是引入 Ce^{3+} 离子的情况^[29].

本文采用溶剂热法合成 $\beta\text{-NaLuF}_4:20.0\%\text{Yb}^{3+}/2.0\%\text{Ho}^{3+}$ (百分数为离子掺杂原子数分数,即掺杂浓度,下同)纳米晶体,通过掺杂 Ce^{3+} 离子调控 Ho^{3+} 离子的荧光发射特性,争取实现其荧光发射的可控调节及单带红色荧光发射.借助X射线衍射仪和透射电子显微镜(TEM)对 $\beta\text{-NaLuF}_4$ 纳米晶体的晶体结构及形貌进行表征,观测掺杂离子浓度变化对晶体的影响,并进一步探讨 Ho^{3+} 离子上转换发射机理以及 Ho^{3+} 和 Ce^{3+} 离子之间的相互作用.同时,由于 NaLuF_4 纳米晶体的上转换发射效率比 NaYF_4 纳米晶体更高,因此希望实现更强的红光发射,为进一步扩大其在生物医学成像、防伪和颜色显示中的应用提供实验依据.

2 实验

2.1 样品制备

2.1.1 实验原料

实验中使用的所有化学品均为分析纯, $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%), $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.99%), $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.99%) 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

$\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%)均由Sigma-Aldrich 化学公司提供, NaOH (98.0%), NH_4F (98.0%),油酸 (90.0%),乙醇 (99.7%) 和 NaF (98.0%)均购买自国药集团化学试剂有限公司.

2.1.2 Ce^{3+} 共掺杂 $\beta\text{-NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 纳米晶体的制备^[27]

首先,将0.60 g氢氧化钠、10.0 mL乙醇和12.0 mL油酸加入6个烧杯中,将其混合液快速剧烈搅拌30 min,然后将1.0 - x mL $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ (0.5 mol/L), 0.2 mL $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ (0.5 mol/L), 0.02 mL $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ (0.5 mol/L), x mL $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (0.5 mol/L, $x = 0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.12$) 溶液缓慢滴加到上述6个烧杯的混合溶液中并持续剧烈搅拌20 min,随后每个烧杯均加入1.0 mL NH_4F (1.0 mol/L)和3.0 mL NaF (1.0 mol/L)溶液,并继续搅拌15 min,最后将形成的乳黄色溶液分别转移到6个50 mL聚四氟乙烯高压釜中,并放入电热鼓风箱中加热到200 °C反应2 h.待反应结束后,取出反应物,用去离子水和乙醇交替洗涤,离心2—3次之后便可得到一系列 $\beta\text{-NaLuF}_4:20.0\%\text{Yb}^{3+}/2.0\%\text{Ho}^{3+}/x\text{Ce}^{3+}$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.12$)样品,收集到的样品均在60 °C下持续干燥10 h.

2.2 样品表征和光谱测量

用X射线衍射仪(Rigaku/Dmax-rB, $\text{Cu K}\alpha$ irradiation, $\lambda = 0.15406$ nm)对样品的晶体结构进行表征,样品的形貌用透射电子显微镜(JEM 2100, 200 kV)进行观测.光谱测量:激发光源为Verdi 10抽运的钛宝石激光器(MBR-110, 波长范围700—1000 nm)和半导体固体激光器(波长532 nm).光谱采集和记录使用焦距为0.75 cm的三光栅单色仪(SP 2750i)与CCD系统(ACTON, PIXIS/00)共同完成.测量时根据光谱采集需要选用合适的滤波片,所有光谱学测试均在室温进行.

3 结果讨论

3.1 晶体结构及形貌

图1为共掺不同 Ce^{3+} 离子浓度的 $\beta\text{-NaLuF}_4:20.0\%\text{Yb}^{3+}/2.0\%\text{Ho}^{3+}$ 纳米晶体的X射线衍射

(XRD) 图谱. 与标准数据卡(JCPDS No. 77-2042) 比对发现, 制备的 $\beta\text{-NaLuF}_4:20.0\% \text{Yb}^{3+}/2.0\% \text{Ho}^{3+}/x \text{Ce}^{3+}$ 纳米晶体均为纯六方相结构, 没有探测到其他杂峰. 从图 1 可以看到, 随着掺杂 Ce^{3+} 离

子浓度的增加, 不同样品的衍射峰整体向小角方向发生微小的偏移, 原因可能是较大半径的 Ce^{3+} 离子(半径 $r = 0.128 \text{ nm}$)取代 Lu^{3+} ($r = 0.085 \text{ nm}$) 格位所导致的晶胞扩张^[30,31].

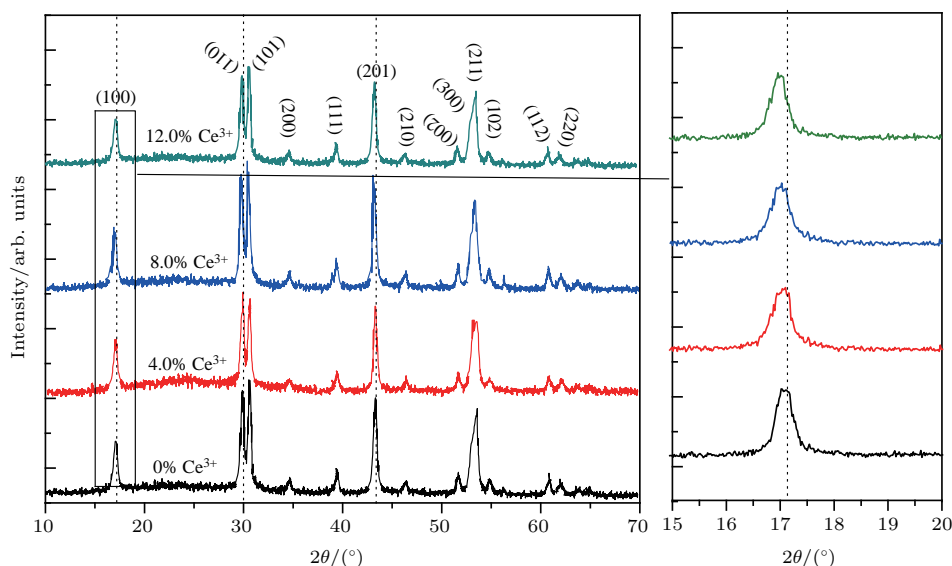


图 1 (网刊彩色) $\beta\text{-NaLuF}_4:20.0\% \text{Yb}^{3+}/2.0\% \text{Ho}^{3+}$ 纳米晶体掺杂不同 Ce^{3+} 浓度的 XRD 图谱

Fig. 1. (color online) XRD patterns of $\beta\text{-NaLuF}_4:20.0\% \text{Yb}^{3+}/2.0\% \text{Ho}^{3+}$ nanocrystals codoped with different Ce^{3+} concentrations.

图 2 为掺杂不同 Ce^{3+} 浓度的 $\beta\text{-NaLuF}_4:20.0\% \text{Yb}^{3+}/2.0\% \text{Ho}^{3+}$ 纳米晶体的 TEM 图和能量色散 X 射线 (EDX) 图谱. 可见所得样品均为棒状结构, 其棒长平均约为 170 nm, 平均直径约为 30 nm, 纵横比约为 5.6. 同时也可以看出, 当 Ce^{3+} 离子的掺杂浓度增加时, $\beta\text{-NaLuF}_4:20.0\% \text{Yb}^{3+}/2.0\% \text{Ho}^{3+}$ 纳米晶体的尺寸和形貌并没有发生明显的变化, 原因可能是几种离子的半径相近^[30,31]. 根据相应的 EDX 图谱可以看出, 样品主要由 F, Na, Lu, Yb, Ho 和 Ce 元素组成. 根据 Lu 元素的峰强度变化, 可进一步证实 Ce^{3+} 离子进入 $\beta\text{-NaLuF}_4$ 晶格中并代替了 Lu^{3+} 离子的格位.

3.2 上转换荧光发射

图 3 为在近红外 980 nm 激光激发下, 掺杂不同浓度 Ce^{3+} 的 $\beta\text{-NaLuF}_4:20.0\% \text{Yb}^{3+}/2.0\% \text{Ho}^{3+}$ 纳米晶体的上转换发射光谱、相对发光强度、红绿比及 CIE1931 色度坐标图. 在图 3(a) 中可以清楚地观察到 $\beta\text{-NaLuF}_4$ 纳米晶体 Ho^{3+} 离子的两个主要发射峰, 分别为源自 $^5\text{S}_2/^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 能级跃

迁的绿光发射 (540 nm) 以及 $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 能级跃迁的红光发射 (654 nm)^[25-29]. 还可观测到较弱的 484 nm 蓝光及 750 nm 近红外光荧光发射, 分别源自 $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 及 $^5\text{S}_2/^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_7$ 能级跃迁^[25-29]. 通常情况下, Ho^{3+} 离子的荧光发射往往表现出较强的绿光发射并伴有微弱的红光发射, 几乎很难观测到蓝光发射, Ho^{3+} 离子在 $\beta\text{-NaLuF}_4$ 纳米晶体中表现出更高的发射效率, 表明 $\beta\text{-NaLuF}_4$ 晶体是很好的上转换发光基质. 随着 Ce^{3+} 离子的掺杂浓度从 0 增加到 12.0%, Ho^{3+} 离子的两个主要发射峰的相对强度发生了明显的变化, 红光发射渐进增强, 绿光则减弱. 从拍摄的发光照片可清楚看到 Ho^{3+} 离子荧光发射实现了绿光向红光的转变, 其整体发射强度则有所降低, 如图 3(b) 所示. 由图 3(c) 可以看出, 当 Ce^{3+} 的浓度增加到 12.0% 时, 其 Ho^{3+} 离子发射强度的红绿比由起初的 0.34 增加到 8.44, 增强近 24 倍. 图 3(d) 为 CIE 色坐标图, 表明其光谱颜色由绿光区域向红光区域转变, 相应的色度坐标如表 1 所示.

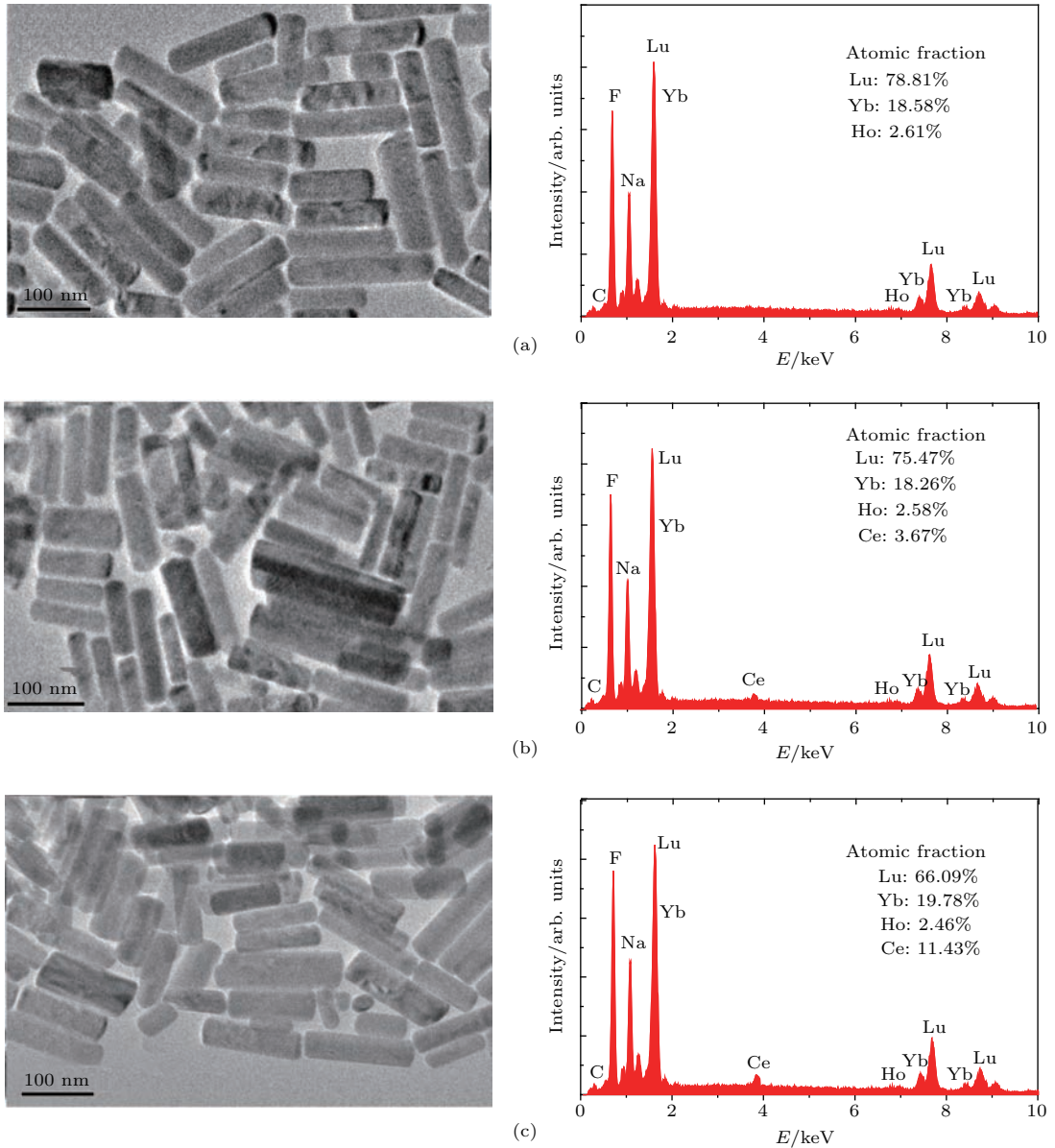


图2 β -NaLuF₄:20.0% Yb³⁺/2.0% Ho³⁺ 纳米晶体掺杂不同 Ce³⁺ 浓度的 TEM 图及相应 EDX 图谱 (a) 未掺杂 Ce³⁺; (b) Ce³⁺ 掺杂浓度为 3.67%; (c) Ce³⁺ 掺杂浓度为 11.43%

Fig. 2. TEM images and EDX spectra of β -NaLuF₄:20.0% Yb³⁺/2.0% Ho³⁺ nanorods with different Ce³⁺ concentrations: (a) No Ce³⁺ doping; (b) Ce³⁺ doping concentration is 3.67%; (c) Ce³⁺ doping concentration is 11.43%.

表1 掺杂不同 Ce³⁺ 浓度 NaLuY₄:Yb³⁺/Ho³⁺ 纳米晶体的 CIE 色坐标

Table 1. The calculated CIE chromaticity coordinates (x, y) of NaLuY₄:Yb³⁺/Ho³⁺ nanocrystals with different Ce³⁺ concentrations.

| Sample | CIE chromaticity coordinates | |
|--|------------------------------|--------|
| | x | y |
| β -NaLuF ₄ :20.0% Yb ³⁺ /2.0% Ho ³⁺ | 0.3107 | 0.6072 |
| β -NaLuF ₄ :20.0% Yb ³⁺ /2.0% Ho ³⁺ /4.0% Ce ³⁺ | 0.3723 | 0.5328 |
| β -NaLuF ₄ :20.0% Yb ³⁺ /2.0% Ho ³⁺ /8.0% Ce ³⁺ | 0.4162 | 0.4217 |
| β -NaLuF ₄ :20.0% Yb ³⁺ /2.0% Ho ³⁺ /12.0% Ce ³⁺ | 0.5706 | 0.3542 |

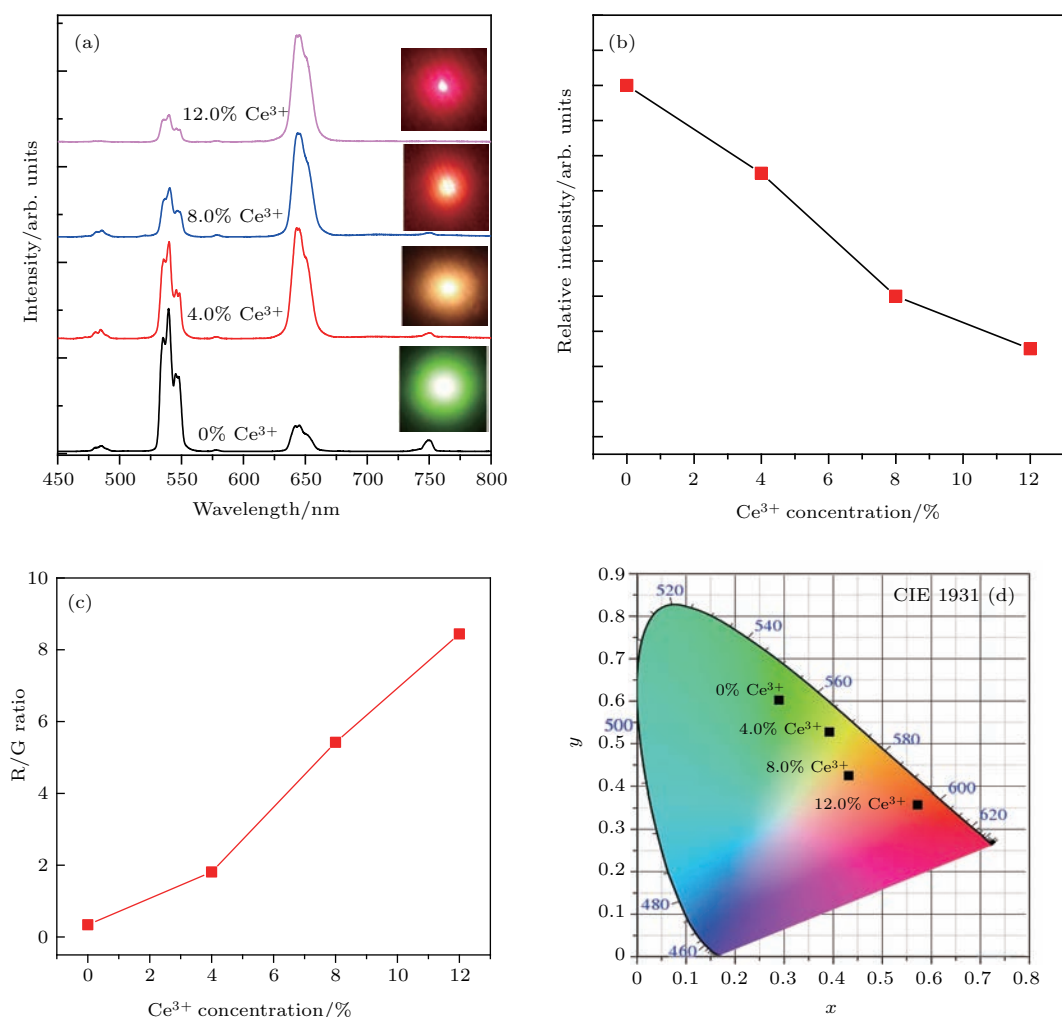


图3 (网刊彩色) 980 nm 激光激发下 β -NaLuF₄:Yb³⁺/Ho³⁺ 纳米晶体掺杂不同 Ce³⁺ 浓度的 (a) 上转换发射光谱 (插图是相应的发光照片), (b) 相对强度, (c) 红绿比和 (d) 色度坐标图

Fig. 3. (color online) (a) Up-conversion emission spectra (the insets are corresponding luminescence photographs), (b) relative intensity of overall up-conversion emission, (c) R/G ratio, and (d) CIE chromaticity coordinate graph of β -NaLuF₄:Yb³⁺/Ho³⁺ nanocrystals with different Ce³⁺ concentrations excited by 980 nm laser.

为了更好地解释观察到的光谱现象, 我们首先对绿光和红光上转换发光机理进行讨论. 图4为 β -NaLuF₄:20.0% Yb³⁺/2.0% Ho³⁺ 纳米晶体和 β -NaLuF₄:20.0% Yb³⁺/2.0% Ho³⁺/12.0% Ce³⁺ 纳米晶体绿光和红光上转换发射强度与激发抽运功率依赖关系图. 众所周知, 在非饱和状态下, 发光离子的上转换发光强度 I 与其相应的激发光功率 P 满足 $I \propto P^n$ 幂指数关系, 其中所得 n 值就是上转换发光过程中所需的光子数目^[32]. 根据图4结果可以看出, β -NaLuF₄:20.0% Yb³⁺/2.0% Ho³⁺ 和 β -NaLuF₄:20.0% Yb³⁺/2.0% Ho³⁺/12.0% Ce³⁺ 纳米晶体中绿光和红光上转换发射所得 n 值均接

近2, 表明绿光和红光上转换发射均为双光子激发过程^[25-29]. 但同时也发现在 β -NaLuF₄:20.0% Yb³⁺/2.0% Ho³⁺/12.0% Ce³⁺ 纳米晶体中所得 n 值略小于 β -NaLuF₄:20.0% Yb³⁺/2.0% Ho³⁺ 纳米晶体所得值, 原因可能是 Ce³⁺ 离子的引入导致 Ho³⁺ 离子中间过渡能级的粒子数布居发生变化, 进而导致红色荧光发射增强而绿光强度减弱^[26,27].

图5所示为 Yb³⁺, Ho³⁺ 和 Ce³⁺ 离子相应的能级图及可能的辐射跃迁和能量传递过程. 与 Ho³⁺ 离子相比, Yb³⁺ 离子对近红外光的吸收截面更大, 激发态寿命更长, 因此, Ho³⁺ 离子所需的激发能主要源自 Yb³⁺ 离子的能量传递, 而非自身的

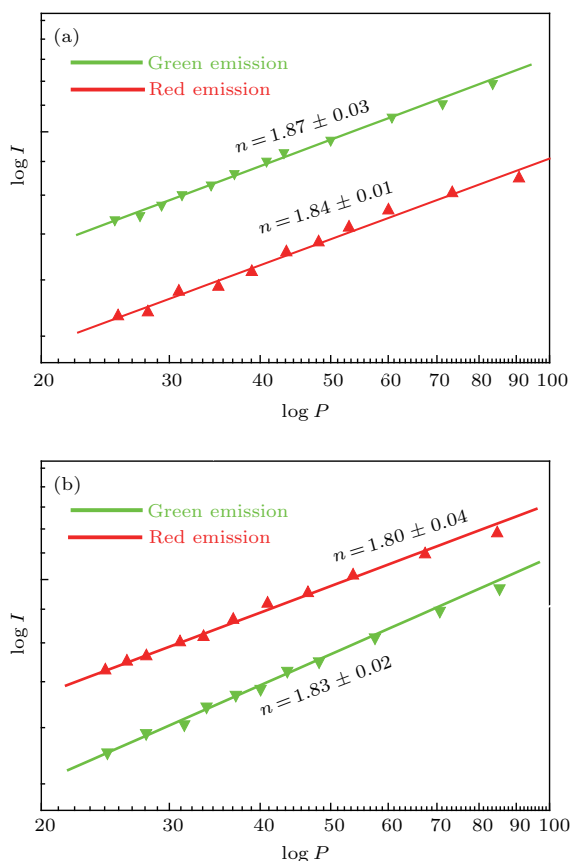


图4 (网刊彩色) (a) β -NaLuF₄:20.0% Yb³⁺/2.0% Ho³⁺ 和 (b) β -NaLuF₄:20.0% Yb³⁺/2.0% Ho³⁺/12.0% Ce³⁺ 纳米晶体的上转换荧光强度和激发功率之间的关系

Fig. 4. (color online) Plots (log-log) of green and red emission intensity versus excitation power in (a) β -NaLuF₄:20.0% Yb³⁺/2.0% Ho³⁺ 和 (b) β -NaLuF₄:20.0% Yb³⁺/2.0% Ho³⁺/12.0% Ce³⁺ nanocrystals.

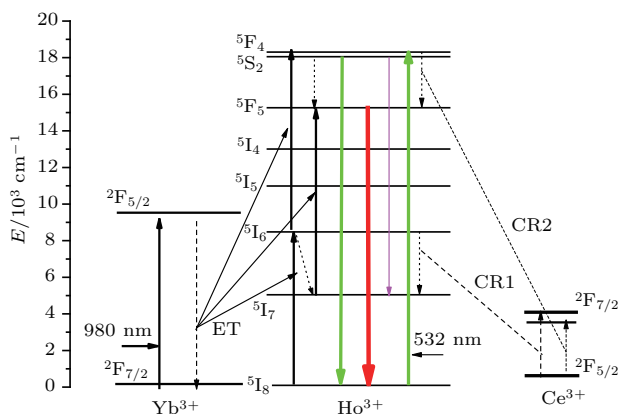


图5 (网刊彩色) Ho³⁺, Yb³⁺ 和 Ce³⁺ 离子三者之间的能级图和可能的上转换跃迁机理

Fig. 5. (color online) Energy level diagrams of Ho³⁺, Yb³⁺ and Ce³⁺ ions as well as proposed up-conversion mechanisms.

激发态吸收. 在 980 nm 近红外光激发下, Ho³⁺ 离子的激发态 ⁵I₆, ⁵F₅ 和 ⁵S₂/⁵F₄ 能级的粒子数布居

主要通过邻近 Yb³⁺ 离子的能量传递实现. 当激发态 ⁵S₂/⁵F₄ 和 ⁵F₅ 辐射跃迁到基态 ⁵I₈ 能级时, 分别产生绿光和红光发射. 从图 5 可以看出, 红光上转换发射主要源于激发态 ⁵F₅ 能级的辐射跃迁, 而实现该能级布居可能有两种不同的途径: 第一种途径是由 Ho³⁺ 离子的激发态 ⁵S₂/⁵F₄ 直接通过无辐射跃迁过程进行布居; 第二种途径则是通过 Yb³⁺ 离子的能量传递过程获取能量后直接由 ⁵I₇ 能级跃迁到 ⁵F₅ 能级, 而 ⁵I₇ 能级的粒子数布居则可通过 ⁵I₆ 能级的无辐射弛豫过程完成. 因此, Ho³⁺ 离子的红光上转换强度主要依赖于 ⁵S₂/⁵F₄ → ⁵F₅ 和 ⁵I₆ → ⁵I₇ 两个无辐射弛豫过程. 多声子无辐射弛豫速率公式为 $W_{NR} = A \exp(-BP)$, 其中 A 和 B 均为常数, $P = \Delta E/(h\nu)$ 为声子阶数, ΔE 为两个相邻能级的能级差, $h\nu$ 为基质的最大声子能量 [33]. 根据该速率公式, 多声子无辐射跃迁速率主要依赖于基质晶格或表面配体的声子能量, 且当 $P < 5$ 时, 多声子无辐射弛豫过程才有可能发生. Ho³⁺ 离子的 ⁵S₂/⁵F₄ → ⁵F₅ 和 ⁵I₆ → ⁵I₇ 能级差大约为 3000—3400 cm⁻¹, 氟化物的声子能量一般在 350 cm⁻¹ 左右 [34], 则声子阶数约为 8, 明显大于 5. 由此, 在 β -NaLuF₄:20.0% Yb³⁺/2.0% Ho³⁺ 纳米晶体中, Ho³⁺ 离子 ⁵S₂/⁵F₄ 能级到 ⁵F₅, ⁵I₆ 到 ⁵I₇ 能级间的无辐射弛豫过程是很难发生的, 所以没有掺杂 Ce³⁺ 离子时, Ho³⁺ 离子呈现出较强绿光发射及微弱红光发射, 如图 3(a) 所示. 在 β -NaLuF₄:20.0% Yb³⁺/2.0% 纳米晶体中共掺杂 Ce³⁺ 离子后观察到了不同的光谱现象, Ho³⁺ 离子的上转换发射开始由绿光向红光转变. 当 Ce³⁺ 离子的浓度增加到 12.0% 时, Ho³⁺ 离子的荧光发射呈现出较强红光发射. 由此可见, Ce³⁺ 离子的介入有效地调控了 Ho³⁺ 离子的辐射跃迁过程. 原因在于 Ce³⁺ 离子的能级结构非常简单, 且激发态 ⁵F_{7/2} 和基态 ²F_{5/2} 的能级差大约为 3000 cm⁻¹, 与 Ho³⁺ 离子的 ⁵S₂/⁵F₄ 到 ⁵F₅, ⁵I₆ 到 ⁵I₇ 的能级差非常接近 [26]. 根据能量守恒可知, 相邻的 Ho³⁺ 和 Ce³⁺ 离子之间可发生相互作用, 即 ⁵S₂(⁵F₄) (Ho³⁺) + ²F_{5/2} (Ce³⁺) → ⁵F₅ (Ho³⁺) + ²F_{7/2} (Ce³⁺) 和 ⁵I₆ (Ho³⁺) + ²F_{5/2} (Ce³⁺) → ⁵I₇ (Ho³⁺) + ²F_{7/2} (Ce³⁺) 共振交叉弛豫过程. 该过程的发生可有效地增加 ⁵F₅ 能级的粒子数布居, 进而导致红光发射增强, 绿光发射猝灭.

图6(a)是在532 nm半导体激光器激发下,掺杂不同Ce³⁺浓度的β-NaLuF₄:20.0% Yb³⁺/2.0% Ho³⁺纳米晶体的下转换发射光谱,可进一步证实Ho³⁺与Ce³⁺离子间交叉弛豫过程的发生.由图5可知,在532 nm激光的直接激发下, Ho³⁺离子可被激发到⁵S₂/⁵F₄能级,并辐射跃迁到⁵I₈能级产生绿光发射.而下能级⁵F₅的粒子数布居主要由上能级⁵S₂/⁵F₄无辐射弛豫过程来完成.因此,要实现⁵F₅能级更多的粒子数布居,⁵S₂/⁵F₄能级到⁵F₅能级的无辐射弛豫至关重要.根据光谱发现在没有掺杂Ce³⁺离子时, Ho³⁺离子的荧光发射主要表现为较强绿光发射及极其微弱的红光发射.随着Ce³⁺掺杂浓度的增加,绿光开始逐渐减弱,红光发射强度则渐渐增大,红绿比从0.23增加到0.81,增加了3.5倍.同时绿光的发射强度减小至原来的66.7%.由此可见, Ce³⁺离子的引入有效改变了Ho³⁺离子数布居,进而证实了Ho³⁺与Ce³⁺离子间交叉弛豫过程⁵S₂(⁵F₄)(Ho³⁺) + ²F_{5/2}(Ce³⁺) → ⁵F₅(Ho³⁺) + ²F_{7/2}(Ce³⁺)的发生.图6(b)是在980 nm激光激发下,共掺不同Ce³⁺浓度β-NaLuF₄:20.0% Yb³⁺/2.0% Ho³⁺纳米晶体中Ho³⁺离子的近红外下转换发射光谱,即⁵I₆ → ⁵I₈荧光发射.众所周知,稀土离子荧光发射强度主要归因于辐射弛豫和无辐射弛豫之间的竞争.由图6(b)可知, Ce³⁺离子掺杂浓度从0增加到12.0%时,近红外光的发射强度逐渐减弱,其强度减弱至原来的13.3%,表明辐射跃迁概率减小,而无辐射弛豫概率增加.这证实了Ho³⁺和Ce³⁺离子之间交叉弛豫过程⁵I₆(Ho³⁺) + ²F_{5/2}(Ce³⁺) → ⁵I₇(Ho³⁺) + ²F_{7/2}(Ce³⁺)的发生.上述结果表明,随着Ce³⁺离子掺杂浓度的增加,⁵I₆ → ⁵I₈无辐射弛豫概率的增加倍数明显大于⁵S₂/⁵F₄ → ⁵F₅无辐射弛豫概率的增加倍数,因此,交叉弛豫过程⁵I₆(Ho³⁺) + ²F_{5/2}(Ce³⁺) → ⁵I₇(Ho³⁺) + ²F_{7/2}(Ce³⁺)对Ho³⁺离子荧光调控的影响更为明显,起主导作用.相同的结论在立方相NaYF₄:Yb³⁺/Ho³⁺/Ce³⁺纳米晶体中也得到了证实^[26].

本文研究的这种具有较强红光发射的纳米晶体在防伪技术、颜色显示、生物医学等领域中具有较为广泛的应用前景.尽管制备的不是超小的纳米球,可能无法应用于生物医学中,但是这种通过掺杂调控荧光的方法是值得借鉴的.后期的工作中将

通过其他合成方法制备超小纳米颗粒并再次引入Ce³⁺离子,希望可实现Ho³⁺离子高强红光,为其在生物医学等领域的应用提供新的标记材料及实验依据.

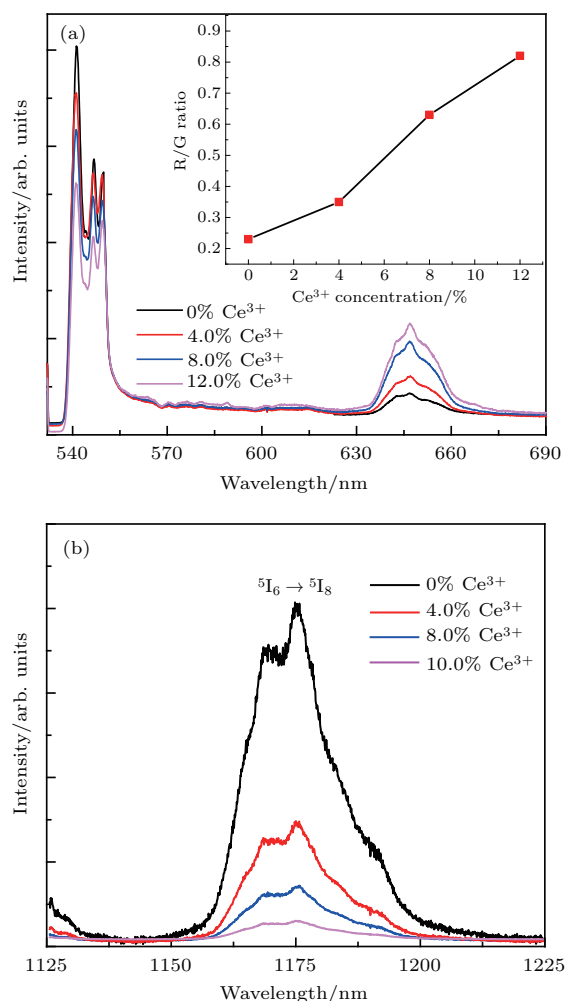


图6 (网刊彩色) (a) 532 nm 和 (b) 980 nm 激光激发下掺杂不同Ce³⁺浓度的β-NaLuF₄:20.0% Yb³⁺/2.0% Ho³⁺纳米晶体的下转换发射光谱

Fig. 6. (color online) Down-conversion emission spectra of (a) 532 nm and (b) 980 nm laser excited β-NaLuF₄:20.0% Yb³⁺/2.0% Ho³⁺ nanocrystals with different Ce³⁺ concentrations.

4 结 论

本文通过溶剂热法成功制备纯六方相NaLuF₄:20.0% Yb³⁺/2.0% Ho³⁺纳米棒.通过调控掺杂Ce³⁺离子的浓度,在980 nm近红外光激发下,实现了Ho³⁺离子荧光发射由绿光向红光的转变.当Ce³⁺离子浓度增加到12.0%时, Ho³⁺离子的红绿比增加近24倍.根据Ho³⁺离子的发射光谱分析发现,两个无辐射跃迁过程⁵S₂/⁵F₄ → ⁵F₅和

$^5I_6 \rightarrow ^5I_7$ 是增强红光发射的主要跃迁途径. Ce^{3+} 与 Ho^{3+} 离子间的两个交叉弛豫过程 5S_2 (5F_4) (Ho^{3+}) + $^2F_{5/2}$ (Ce^{3+}) \rightarrow 5F_5 (Ho^{3+}) + $^2F_{7/2}$ (Ce^{3+}) 和 5I_6 (Ho^{3+}) + $^2F_{5/2}$ (Ce^{3+}) \rightarrow 5I_7 (Ho^{3+}) + $^2F_{7/2}$ (Ce^{3+}) 的发生有效调控 Ho^{3+} 离子中间能级的粒子数布居, 导致红光的增强和绿光的减弱. 为了进一步证实上述实验结果, 我们对 Ho^{3+} 离子的下转换发射也进行了研究, 根据其光谱现象证实了 Ce^{3+} 与 Ho^{3+} 离子间两个交叉弛豫过程的发生. 该研究制备的具有较强红光发射的 $NaLuF_4:20.0\% Yb^{3+}/2.0\% Ho^{3+}$ 纳米棒可应用于防伪编码、多色显示等领域.

参考文献

- [1] Menyuk N, Dwight K, Pinaud F 1972 *Appl. Phys. Lett.* **21** 159
- [2] Stockman M 2004 *Nat. Mater.* **3** 423
- [3] Cheben P, Monte F, Worsfold D, Carlsson D, Grover C, Mackenzie J 2000 *Nature* **408** 64
- [4] Rumbles G 2001 *Nature* **409** 572
- [5] Huang X, Han S, Huang W, Liu X G 2013 *Chem. Soc. Rev.* **42** 173
- [6] Lim M E, Lee Y L, Zhang Y, Chu J H 2012 *Biomaterials* **33** 1912
- [7] Gao W, Dong J, Wang R B, Wang Z J, Zheng H R 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 084205 (in Chinese) [高伟, 董军, 王瑞博, 王朝晋, 郑海荣 2016 物理学报 **65** 084205]
- [8] Zeng S J, Xiao J J, Yang Q B, Hao J H 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 9870
- [9] Gao D L, Zheng H R, Tian Y, Lei Y, Cui M, He E J, Zhang X S 2010 *Scientia Sinica 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] Chen G Y, Ohulchanskyy T Y, Kachynski A, Ågren H, Prasad P N 2011 *ACS Nano* **5** 4981
- [11] Ding M Y, Chen D Q, Wan Z Y, Zhou Y, Zhong J S, Xi J H, Ji Z G 2015 *J. Mater. Sci.* **50** 6779
- [12] Ai Y, Tu D Y, Zheng W, Liu Y S, Kong J T, Hu P, Chen Z, Huang M D, Chen X Y 2013 *Nanoscale* **5** 6430
- [13] Heer S, Kompe K, Gudel H U, Haase M 2004 *Adv. Mater.* **16** 2102
- [14] Mai H X, Zhang Y W, Sun L D, Yan C H 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 13721
- [15] Zeng S J, Xiao J J, Yang Q B, Hao J H 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 9870
- [16] Wang L L, Lan M, Liu Z Y, Qin G S, Wu C F, Wang X, Qin W P, Huang W, Huang L 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 2485
- [17] Shi F, Wang J S, Zhai X S, Zhao D, Qin W P 2011 *Cryst. Eng. Comm.* **13** 3782
- [18] Yang T S, Sun Y, Liu Q, Feng W, Yang P Y, Li F Y 2012 *Biomaterials* **33** 3733
- [19] He E J, Zheng H R, Gao W, Tu Y X, Lu Y, Li G A 2013 *Mater. Res. Bull.* **48** 3505
- [20] Liu Q, Sun Y, Yang T S, Feng W, Li C G, Li F Y 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 17122
- [21] Boyer J C, Vetrone F, Cuccia L A, Capobianco J A 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 7444
- [22] Chang J, Liu Y, Li J, Wu S L, Niu W B, Zhang S F 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 1168
- [23] He E J, Zheng H R, Gao W, Lu Y, Li J N, Wei Y, Wang D, Zhu G Q 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 237803 (in Chinese) [何恩节, 郑海荣, 高伟, 鹿盈, 李俊娜, 魏映, 王灯, 朱刚强 2013 物理学报 **62** 237803]
- [24] Li Y, Wang G F, Pan K, Fan N Y, Liu S, Feng L 2013 *RSC Adv.* **3** 1683
- [25] Deng R R, Qin F, Chen R F, Huang W, Hong M H, Liu X G 2015 *Nat. Nanotech.* **10** 237
- [26] Chen G Y, Liu H C, Somesfalean G, Liang H J, Zhang Z G 2009 *Nanotechnology* **20** 385704
- [27] Gao W, Zheng H R, Han Q Y, He E J, Gao F Q, Wang R B 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 5327
- [28] Gao W, Dong J, Liu J H, Yan X W 2016 *J. Lumine.* **179** 562
- [29] Zhu W, Zhao S L, Liang Z Q, Yang Y X, Zhang J J, Xu Z 2016 *J. Alloy Compd.* **659** 146
- [30] Shannon R D 1976 *Acta Crystallogr. A* **32** 751
- [31] Dou Q Q, Zhang Y 2011 *Langmuir* **27** 13236
- [32] Gilliland G D, Powell R C 1988 *Phys. Rev. B* **38** 9958
- [33] Schmidt T, Müller G, Spanhel L 1998 *Chem. Mater.* **10** 65
- [34] Wang F, Liu X G 2009 *Chem. Soc. Rev.* **38** 976

Tuning upconversion fluorescence emission of β -NaLuF₄:Yb³⁺/Ho³⁺ nanocrystals through codoping Ce³⁺ ions*

Gao Wei[†] Dong Jun

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

(Received 17 March 2017; revised manuscript received 27 May 2017)

Abstract

Rare-earth-doped up-conversion (UC) fluoride materials have been widely used in phosphors, color displays, optical storages, solid-state lasers, solar cells and biomedical imaging, due to the fact that their low phonon energy can effectively suppress the nonradiative multiphonon relaxation process. In this work, the NaLuF₄:Yb³⁺/Ho³⁺ nanocrystals are successfully synthesized by a facile solvothermal method. The crystal structure and morphology of the NaLuF₄ nanocrystals are characterized by the X-ray diffraction (XRD) patterns and transmission electron microscopy (TEM) respectively. The diffraction peaks are well consistent with those of high-purity hexagonal NaLuF₄ (JCPDS No. 77-2042, *P*6₃/*m* space group). The TEM image reveals that the product is composed of monodisperse hexagonal rods with an average length of about 170 nm and an average diameter of 30 nm. The crystal structure and morphology do not present obvious change with the increasing Ce³⁺ ion concentration, which is due to the similarity in ion radius between Ce³⁺ and Lu³⁺. Under 980 nm excitation, the UC emissions of β -NaLuF₄:Yb³⁺/Ho³⁺ nanocrystals with different Ce³⁺ codoping concentrations are carefully studied. The strong green and red UC emissions of Ho³⁺ ions are observed in β -NaLuF₄ nanocrystals. It can be found that the UC emission of Ho³⁺ ions is tuned from green to red in β -NaLuF₄ nanocrystals through increasing Ce³⁺ ion concentrations from 0 to 12% , and the red-to-green (R/G) ratio is enhanced from 0.34 to 8.44. According to the level structure of Ho³⁺ ions, the red UC emission originates from the excited state ⁵F₅. However, the population of the ⁵F₅ excited state mainly depends on the two nonradiative relaxation processes of ⁵S₂/⁵F₄ → ⁵F₅ and ⁵I₆ → ⁵I₇ transitions. In fact, the two nonradiative relaxation processes are very difficult to occur according to multiphonon nonradiative relaxation rate. When Ce³⁺ ion is introduced into the system, the red UC emission intensity and R/G ratio of Ho³⁺ are increased, because the energy gap from the excited state ⁵F_{7/2} to the ground state ²F_{5/2} is about 3000 cm⁻¹ for Ce³⁺ ions, which is similar to the gaps of ⁵S₂/⁵F₄ → ⁵F₅ and ⁵I₆ → ⁵I₇ transitions of Ho³⁺ ions. According to the energy conservation law, the two inefficient nonradiative processes from the ⁵S₂/⁵F₄ and ⁵I₆ states of Ho³⁺ ions are substituted in order by resonant cross relaxation (CR) processes ⁵S₂ (⁵F₄) (Ho³⁺) + ²F_{5/2} (Ce³⁺) → ⁵F₅ (Ho³⁺) + ²F_{7/2} (Ce³⁺) and ⁵I₆ (Ho³⁺) + ²F_{5/2} (Ce³⁺) → ⁵I₇ (Ho³⁺) + ²F_{7/2} (Ce³⁺) between Ho³⁺ and Ce³⁺ ions. These two resonant CR processes can transfer populations from the ⁵S₂/⁵F₄ state and ⁵I₆ state to the ⁵F₅ state and its intermediate ⁵I₇ state, respectively. The resonant modality and the strong interaction between Ho³⁺ and Ce³⁺ ions are employed to enhance the red emission and suppress the green emission. The occurrence of CR process between Ho³⁺ and Ce³⁺ ions is further proved by the down-conversion emission spectra of Ho³⁺ ions under 532 and 980 nm laser excitation, respectively. We demonstrate that the highly efficient red UC emission of β -NaLuF₄:Yb³⁺/Ho³⁺/Ce³⁺ nanocrystals offers opportunities as desired optical materials for color displays, anticounterfeiting techniques and multiplexed labeling applications.

Keywords: β -NaLuF₄ nanocrystals, upconversion luminescence, cross relaxation, fluorescence regulation

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

DOI: 10.7498/aps.66.204206

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11604262), the Project of Shaanxi Provincial Education Department, China (Grant No. 16JK1707), and the Shaanxi Provincial Research Plan for Young Scientific and Technological New Stars, China (Grant No. 2015KJXX-40).

† Corresponding author. E-mail: gaowei@xupt.edu.cn