

单颗粒稀土微/纳晶体上转换荧光行为的光谱学探究

张翔宇 马英翔 徐春龙 丁健 全红娟 侯兆阳 石刚 秦宁 高当丽

Spectroscopic exploration of upconversion luminescence behavior of rare earth-doped single-particle micro/nanocrystals

Zhang Xiang-Yu Ma Ying-Xiang Xu Chun-Long Ding Jian Quan Hong-Juan Hou Zhao-Yang Shi Gang Qin Ning Gao Dang-Li

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 183301 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20172191

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172191>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I18>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[基质材料对 Yb³⁺ 浓度调控的上转换荧光红绿比的影响](#)

Effect of host matrix on Yb³⁺ concentration controlled red to green luminescence ratio

物理学报.2018, 67(8): 084203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20171894>

[共掺杂 Ce³⁺ 调控 β-NaLuF₄:Yb³⁺/Ho³⁺ 纳米晶体的上转换荧光发射](#)

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

物理学报.2017, 66(20): 204206 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.204206>

[交流作用下电润湿液体透镜动态过程的测试与分析](#)

Test and analysis of the dynamic procedure for electrowetting-based liquid lens under alternating current voltage

物理学报.2016, 65(22): 224202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.224202>

[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>

单颗粒稀土微/纳晶体上转换荧光行为的光谱学探究*

张翔宇^{1)†} 马英翔²⁾ 徐春龙¹⁾ 丁健¹⁾ 全红娟¹⁾ 侯兆阳¹⁾
石刚¹⁾ 秦宁²⁾ 高当丽²⁾

1) (长安大学理学院, 西安 710064)

2) (西安建筑科技大学理学院, 西安 710055)

(2017年10月10日收到; 2017年12月28日收到修改稿)

利用激光共聚焦显微镜系统研究了系列单颗粒NaYF₄:Yb/Er微晶的上转换荧光强度、空间分布和动力学过程. 结果表明: 荧光强度和动力学过程不但依赖于样品的长径比, 而且依赖于样品的具体制备途径. 荧光强度和红色荧光寿命随样品长径比的增大而增大, 在具有相同长径比的NaYF₄:Yb/Er微米棒中, 相比于调柠檬酸的量, 调控pH制备的样品展示了更优异的上转换荧光特性. 更有趣的是: 不同样品的荧光图案展示了异向空间分布, 暗示了其在编码和显示等领域的应用优势. 荧光特性依赖于样品长径比和制备过程的物理机理被进一步研究和揭示: 在微米晶体内, 荧光强度主要依赖于样品的晶格内Na⁺缺陷的数量. 该研究为高效上转换荧光材料的合成积累了数据, 而NaYF₄:Yb/Er微晶中红色荧光寿命对晶格缺陷更加敏感的特性也可能使其成为晶格结晶度的探针.

关键词: 氟化物微/纳晶体, 水热反应, Na⁺缺陷, 荧光图案

PACS: 33.20.Kf, 42.70.-a, 78.55.-m, 78.67.-n

DOI: 10.7498/aps.67.20172191

1 引言

稀土微/纳上转换材料凭借其优良的荧光特性(如锐线发射、长荧光寿命和无背底荧光等), 在光发射装置、荧光标签和医学成像等领域具有广阔的应用前景^[1-6]. 为了进一步加快其产业化进程和扩展其应用, 实现稀土微/纳上转换材料的荧光增强显得至关重要. 众所周知, 晶相结构、缺陷、样品形貌和尺寸等对上转换光谱表现出了复杂的影响^[7-16]. 改变这些影响因素, 辐射弛豫概率、多声子无辐射弛豫概率和能量传递效率等会发生改变. 然而, 这些参数对荧光强度的调控总是耦合在一起, 表现出的调控结果甚至是随机和偶然的, 且依赖于样品的具体合成过程. 例如, Bai等研究表明, 随着尺寸减

小, 红色荧光增加^[13], 而另一报道则得出相反的结果^[14]. 事实上, 在这些报道中, 调控机理依然不清楚. 尺寸依赖的光谱调控一般与表面声子和缺陷相关, 然而依然缺乏直接的实验证据. NaYF₄晶体是迄今为止科研人员发现的具有最强上转换发光效率的基质材料之一^[17,18]. 近年来, 以NaREF₄(RE表示稀土元素)系列上转换纳米材料的可控制备为代表, 纳米技术的迅速发展进一步将上转换发光研究推向新的高潮^[13-19]. 尽管稀土掺杂上转换荧光材料的研究取得了一些进展, 但大多数上转换发光特性及应用的研究都集中在微/纳颗粒的群体性光学效应上. 群体的性质不仅体现了个体效应, 还存在协同效应, 因此仅研究群体性质可能导致发光过程中一些个体的本质特性不能体现出来, 而这恰好是制约荧光效率的关键因素. 微/纳材料作为器件

* 国家自然科学基金(批准号: 11604253, 51771033)、中央高校基本科研业务费(批准号: 310812171004, 301812172001)、陕西省自然科学基金基础研究计划(批准号: 2018JM1036)、陕西省青年科技新星项目(批准号: 2015KJXX-33)、中国博士后科学基金(批准号: 2015M570816)、2017年省级大学生创新创业训练计划(批准号: 1229)和西安建筑科技大学本科生科研训练(SSRT)计划资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xyzhang@chd.edu.cn

在应用的过程中,肉眼看似相同的微粒实际上具有不同的物理化学特性,而这些特性对于材料宏观性能的优化,乃至新性能的开发具有决定性意义.特别是单颗粒作为微/纳器件时,个体的性能表征极为重要.而早期的研究很少关注单个微/纳颗粒的光谱学行为^[20].近年来,单颗粒的光谱学行为研究逐渐引起学者们的重视^[21-25].然而,目前关于单颗粒样品的表征和荧光行为的研究仍处于初始阶段,甚至几乎没有关于单颗粒荧光的空间分布研究,而这些问题的探索将有望揭示长期隐藏的控制荧光强度的关键因素.

本文在水热条件下合成了两个系列长径比可控的一维 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ 微/纳晶体.通过激光共聚焦显微镜系统研究了单颗粒 Yb/Er 掺杂的氟化物微/纳晶体的上转换荧光特性.光致发光结果表明,系列氟化物微/纳晶体均展现了强烈的上转换荧光现象,并显示出携带丰富信息的荧光空间分布图案,这在防伪和成像应用上是极其重要的.荧光动力学过程揭示,荧光强度强烈地依赖于样品的内在结晶度.和绿色荧光寿命相比,红色荧光寿命敏感于基质晶体的结晶质量,有望成为一种探测晶体质量的新型探针.

2 实验

2.1 实验原料

实验所用试剂 Y_2O_3 (4N, 99.99%)、 Er_2O_3 (3N, 99.9%)、 Yb_2O_3 (4N, 99.99%)、柠檬酸三钠二水 ($\text{CitNa}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, GR, 99.5%)、 NH_4F (GR, 96.0%)、氨水 (GR, 25.0%—28.0%)、 HNO_3 (GR, 65.0%—68.0%)均购于国药集团化学试剂有限公司.实验用水为去离子水.

2.2 样品制备

稀土硝酸盐溶液的配制:将 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 和 Er_2O_3 分别溶解在适量稀硝酸中,加热、搅拌,至溶液变成透明的胶状物时,加入定量的去离子水,继续搅拌,直至胶状物质变澄清,配成 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 硝酸盐溶液作为储备液备用.

不同形貌的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 微/纳晶体采用柠檬酸钠辅助的水热法合成^[12,26,27].制备过程如下:首先,取一定量配制好的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、

$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 溶液按照39:10:1的摩尔比于烧杯中混合均匀,再按照柠檬酸根(Cit^{3-})与稀土离子(RE^{3+})的摩尔比($\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+}$)为1:1, 2:1, 4:1和6:1逐滴加入不同量的 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CitNa_3 溶液,室温下磁力搅拌30 min.然后,加入6 mL的 NH_4F 溶液($1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)继续搅拌15 min,用氨水或稀硝酸调节溶液的pH,再加水到40 mL.最后,将混合均匀的溶液转入50 mL的反应釜内,在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下水热反应24 h.自然冷却至室温,取出反应釜,将溶液离心清洗、真空干燥得到样品.

2.3 样品表征

样品结构采用D/Max2550VB+/PC X射线衍射仪(XRD, Cu靶 K_α (40 kV, 40 mA), 波长 0.15406 nm)进行分析,扫描速度 $10 \text{ (}^\circ\text{)} \cdot \text{min}^{-1}$,步长 0.1° .粒子的形貌和尺寸通过日本日立公司(S-4800, Hitachi)型扫描电子显微镜(SEM)进行观察.能量色散X射线光谱仪(EDX)连接到场发射扫描电子显微镜上用来分析样品的化学成分.利用Quanta Ray Lab-170 YAG: Nd^{3+} 脉冲激光器(SHG: 532 nm , Spectra Physics)和钛宝石飞秒激光器(Mira 900-F, Coherent)作为共聚焦激发光源对上转换荧光材料进行光谱学表征.荧光信号通过光学显微镜聚焦系统(数值孔径 $NA = 1.40$, $1000 \times$, 油浸)输送到电荷耦合器件摄谱系统(ACTON, SP2750i, 0.008 nm)以及 0.75 m 单光栅单色仪和光电倍增管PD471 (PMT, ACTON),最后光谱信号输送到电脑分析完成. 980 nm 半导体激光器捆绑脉冲发生器(重复频率 1000 Hz , 脉冲宽度 $20\text{--}500 \text{ ns}$)和示波器(Tektronix, 响应时间 $< 10 \text{ ns}$)用于荧光衰减过程的测量记录.荧光照片通过共聚焦显微镜捆绑Canon 75 600D相机俘获.所有的光谱测量均在室温下进行.

3 实验结果与讨论

3.1 $\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+}$ 比值的影响

图1展示了当前驱液pH均为8时,在不同 $\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+}$ 比值下制备的系列氟化物微晶样品的XRD图谱.结果表明所有样品的XRD衍射谱均与六方相 $\beta\text{-NaYF}_4$ 的JCPDS标准卡#16-0334衍射谱一致,即制备的样品均为六方相 NaYF_4 结

构. 注意到, 随着前驱液中 $\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+}$ 比值的增加, 样品中 (101) 比 (110) 衍射峰的强度比值逐渐增加, 暗示了 $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (20%/2% mol) 晶粒沿 [100] 晶向的择优取向生长, 而同时沿 [001] 晶向的取向生长则被抑制 [8,28].

图 2 展示了当前驱液 pH 均为 8 时, 不同 $\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+}$ 比值下制备的 $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (20%/2% mol) 微晶的 SEM 照片. 由图 2(a) 可看出, 当前驱液中 $\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+}$ 比值为 1 时, 可以获得具有均一尺寸和形状的 $\beta\text{-NaYF}_4$ 微米棒, 直径和长径比分别约为 $2.0\ \mu\text{m}$ 和 2.5. 随着前驱液中 $\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+}$ 比值的增加, 样品的形貌依次演变为上下底面凹陷的微米棱柱、微米盘和不规则球形颗粒(图 2(b)—(d)). 微米棱柱直径和长径比分别约为 $3\ \mu\text{m}$ 和 1; 微米盘直径和长径比分别约为 $1.6\ \mu\text{m}$ 和 0.2; 不规则球形颗粒直径约为 $0.8\ \mu\text{m}$. 显然, 随着 $\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+}$ 比值的增加, 相比于直径, 制备样品的长径比减小得更为剧烈, 这与 XRD 表征结果一致.

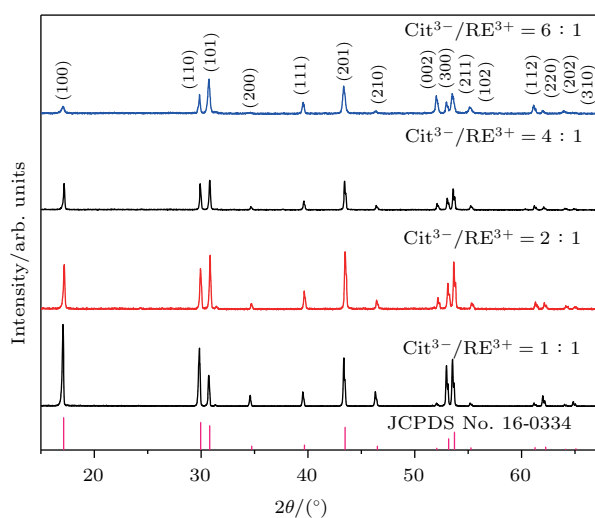


图 1 不同 $\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+}$ 比值下制备的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 微晶的 XRD 图谱

Fig. 1. XRD patterns of the as-synthesized $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ microcrystals with different $\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+}$ values.

结构决定性能和深层次的应用. 为了进一步探究其荧光性能, 本文首先采用共聚焦显微镜系统研究了不同长径比的单颗粒 NaYF_4 微米晶体的上转换荧光特性. 图 3 展示了在 $980\ \text{nm}$ 红外激光激发下, 系列 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 掺杂 NaYF_4 样品的上转换荧光光谱及荧光空间分布图案. 图 3(a) 中所有光谱均源自于 Er^{3+} 的特征发射, 各发射谱峰分别源于 Er^{3+} 的 ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$

($410\ \text{nm}$), ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($520\ \text{nm}$), ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($550\ \text{nm}$) 和 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($630\text{--}670\ \text{nm}$) 的跃迁 [29–33]. 从图 3(b) 可清楚地看出, 随着样品尺寸和长径比的减小, 总体荧光强度减小. 图 3(b) 中红绿比率似乎没有明显变化. 图 3(c) 显示荧光空间分布图案强烈地依赖于样品形貌和结构, 在一维棒中基于波导效应 [21,22], 显示了有趣的糖果状绿色图案. 但在棱柱样品中心, 红色荧光光线从绿色棱柱的上下底面穿出, 这种荧光空间分布图案形成的原因还不清楚, 很可能是棱台侧面六边形横截面构成戒指型谐振腔, 和 c 轴垂直的荧光光线基于谐振腔波导效应沿六边形横截面周边传播, 没有明显的侧面泄露. 而沿 [001] 晶向的荧光基于一维波导效应沿棒长方向的输出, 以及耦合介质对各种波长荧光的散射和吸收效应, 导致从上下底面输出的荧光主要为长波长的红色荧光.

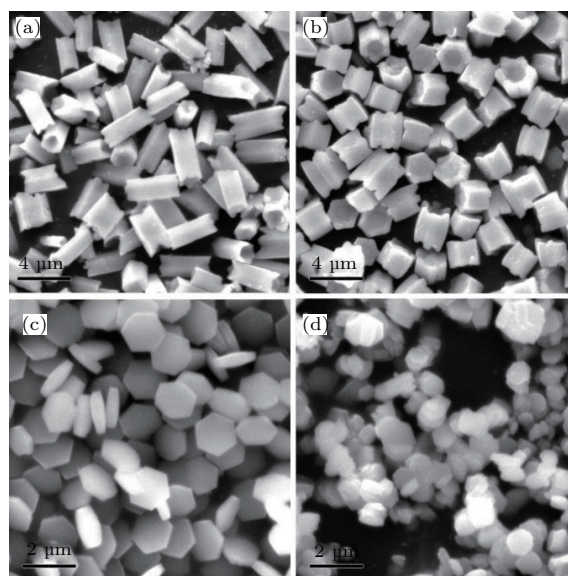


图 2 不同 $\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+}$ 比值下制备的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 微晶的 SEM 照片 (a) $\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+} = 1 : 1$; (b) $\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+} = 2 : 1$; (c) $\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+} = 4 : 1$; (d) $\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+} = 6 : 1$

Fig. 2. SEM images of the as-synthesized $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ microcrystals with different $\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+}$ values: (a) $\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+} = 1 : 1$; (b) $\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+} = 2 : 1$; (c) $\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+} = 4 : 1$; (d) $\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+} = 6 : 1$.

时域荧光的测量为探测掺杂离子的局域环境提供了一种理想的途径. 源自于一系列不同 $\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+}$ 比值下制备的氟化物微/纳晶体的 Er^{3+} 发光中心的红光和绿光的荧光寿命如图 4 所示. 系列荧光寿命曲线均表现出了明显的两部分: 上升部分和下降部分. 上升部分暗示了上转换

机理为能量转移过程, 下降部分暗示了荧光的衰减过程, 衰减部分能用单指数很好地拟合. 红色荧光寿命随着颗粒尺寸和长径比的减小从 193 μs 减小到 92 μs , 而绿色荧光寿命除了 $\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+} = 1:1$

条件下制备的样品的荧光寿命为 67 μs , 其他样品的荧光寿命均约为 50 μs . 荧光寿命的减小相关于尺寸变化导致了无辐射弛豫的增强^[34-36]. 即红色荧光对表面缺陷更加敏感.

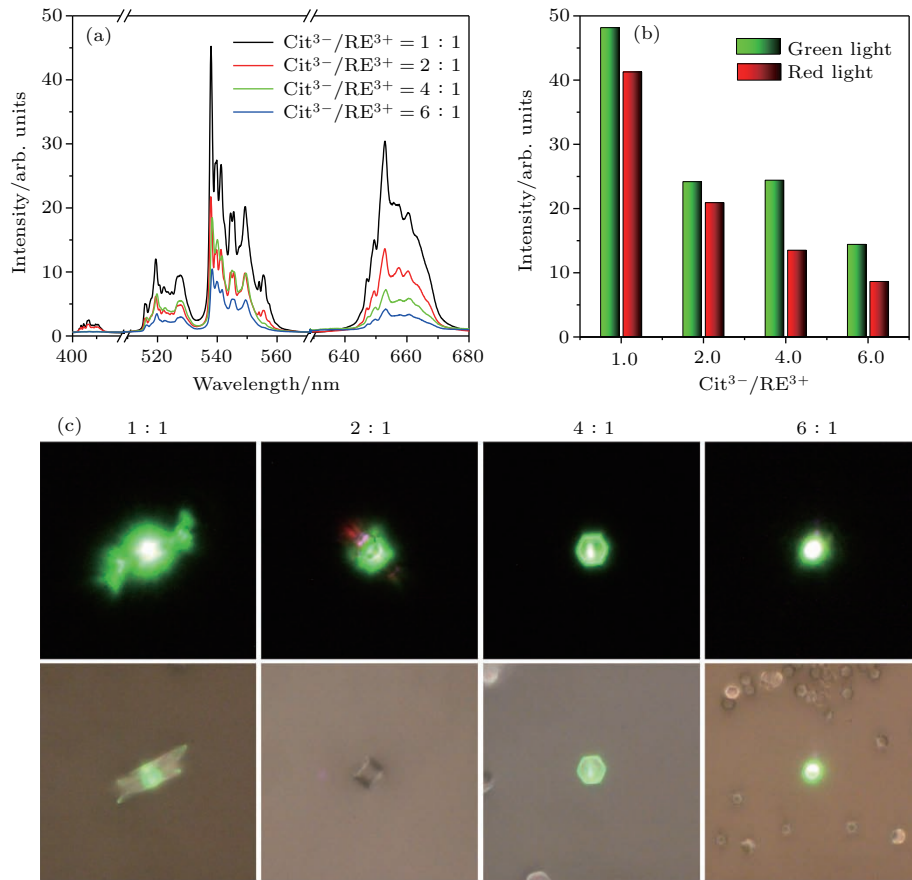


图3 (a) 980 nm 激光激发下 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 微晶的荧光发射谱; (b) 上转换绿红荧光的积分强度; (c) 不同 $\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+}$ 比值下制备样品的单颗粒显微暗场和明场荧光照片

Fig. 3. (a) Luminescence emission spectra of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ microcrystals under local excitation at 980 nm; (b) integrated upconversion intensity of green and red emissions; (c) real-color luminescence photographs of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ microcrystals with different $\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+}$ values in the dark-field and bright-field.

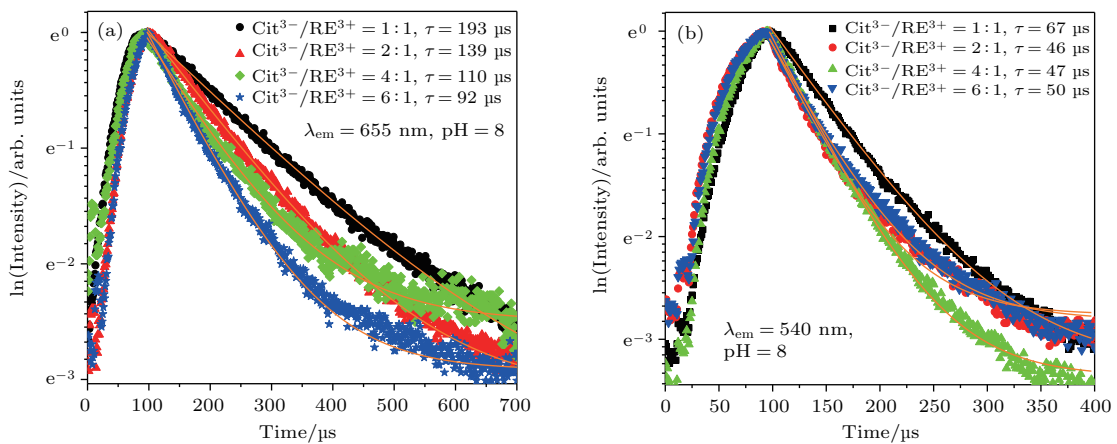


图4 不同 $\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+}$ 比值下制备的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 样品的上转换红色荧光(激发波长 $\lambda_{em} = 655$ nm) (a) 和绿色荧光(激发波长 $\lambda_{em} = 540$ nm) (b) 的衰减曲线

Fig. 4. Red (a) and green (b) upconversion luminescence decay curves for a series of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ microtubes prepared with different $\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+}$ values.

3.2 pH的影响

图5展示了在不同pH下获得样品的XRD图谱, $\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+}$ 比值固定为2:1. 结果发现在不同pH下获得的氟化物产物具有两种不同的晶体结构. 当前驱物溶液的pH为2时, 样品的XRD图谱的所有衍射峰与标准正交相 YF_3 完全匹配. 当 $\text{pH} > 4$ 时, 所制备的所有样品的衍射峰可标识为纯六方相的 NaYF_4 (空间群 $P63/m$), 与文献值(JCPDS No. 16-0334)完全符合. 值得指出的是, XRD图谱还表明, 随着pH的增加, 对于系列 NaYF_4 样品, (101)峰对(110)峰的相对强度增加, 暗示沿[001]晶向的优先取向生长随着pH增加而减小.

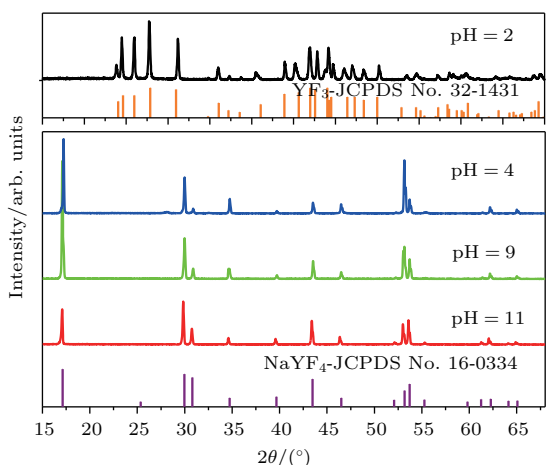


图5 不同pH下制备的 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 掺杂的 YF_3 和 NaYF_4 产物的XRD图谱

Fig. 5. XRD patterns of the as-synthesized $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ doped YF_3 and NaYF_4 microcrystals with different pH.

图6显示了各样品的 $\text{Cit}^{3-}/\text{Y}^{3+}$ 比均为2:1时, 在不同pH条件下制备的氟化物样品的SEM照片. 在 $\text{pH} = 2$ 时, 获得的图6(a)中的产物是具有约200 nm边长的均匀尺寸的削角八面体. 当pH从4增加到11时, 所有样品的SEM照片(见图6(b)—(d))显示为六棱柱, 变化依次为从棒到棱柱到盘. 这些样品的横截面直径分别为2.5, 2.0和5.0 μm . 长径比随着pH的增加从6降低到0.2. 这些结果暗示, 和调控表面活性剂的量相比, 调控前驱物溶液的pH, 是一种更有效的调控 NaYF_4 微/纳晶体长径比的途径.

图7(a)展示了在不同pH下制备的系列氟化物微/纳晶体的上转换荧光发射谱. 有趣的是, 对于 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 离子对掺杂的 NaYF_4 系列样品, 荧光强度随着长径比的增大(通过降低前驱液的pH控

制)而剧烈升高. 荧光增强可能源于表体比的减小. 图7(b)展示了通过两种途径(调pH或柠檬酸钠的量)制备的具有几乎相同尺寸和形貌的两组样品的荧光发射谱. 不难发现调控pH制备的样品展示了更强的上转换荧光强度. 显然, 相比于调柠檬酸钠的量制备的样品, 这种源于调pH制备的样品获得的荧光增强不应来源于样品的表体比.

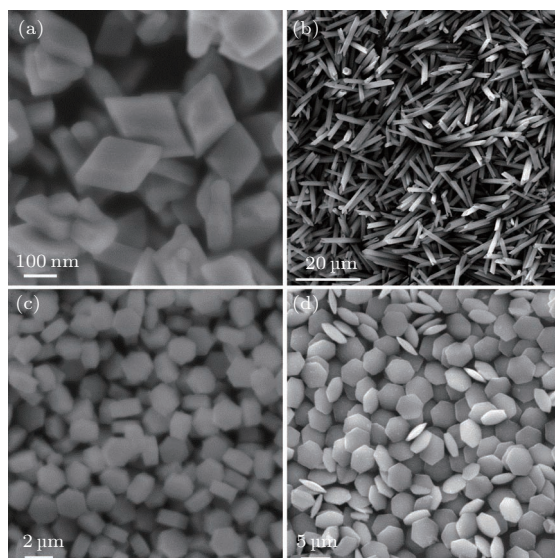


图6 不同前驱物溶液pH下制备的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 微晶的SEM照片 (a) $\text{pH} = 2$; (b) $\text{pH} = 4$; (c) $\text{pH} = 9$; (d) $\text{pH} = 11$

Fig. 6. SEM images of the as-synthesized $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ microcrystals with different pH of precursor solutions: (a) $\text{pH} = 2$; (b) $\text{pH} = 4$; (c) $\text{pH} = 9$; (d) $\text{pH} = 11$.

荧光的动力学过程能有效地揭示与尺寸效应相关的无辐射弛豫的贡献. 图7(c)和图7(d)展示了在980 nm激光激发下, 源自于调pH制备的 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 掺杂的 YF_3 和 NaYF_4 样品的红色和绿色荧光的衰减曲线. 显然, 荧光寿命强烈地依赖于制备样品的晶相和长径比. 在 YF_3 微米晶体中, 红色和绿色荧光寿命分别为298 μs 和99 μs . 在六方相的 NaYF_4 微米晶体中, 随着长径比的减小, 红色荧光寿命从749 μs 下降到92 μs , 绿色荧光寿命从176 μs 下降到47 μs . 注意, 所有荧光寿命均为单指数拟合. 对比图4在调控柠檬酸钠制备的样品中, 样品的长径比变化并没有导致荧光寿命的剧烈减小, 这和图7中荧光寿命随长径比减小而剧烈减小相矛盾. 为了探索荧光强度和荧光寿命随前驱液pH增加而剧烈变化的原因, 本文进一步测量了调节不同pH下获得的系列 NaYF_4 样品及 $\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+} = 4:1$ 的条件下制备的盘状 NaYF_4 样品的EDX能谱(图8).

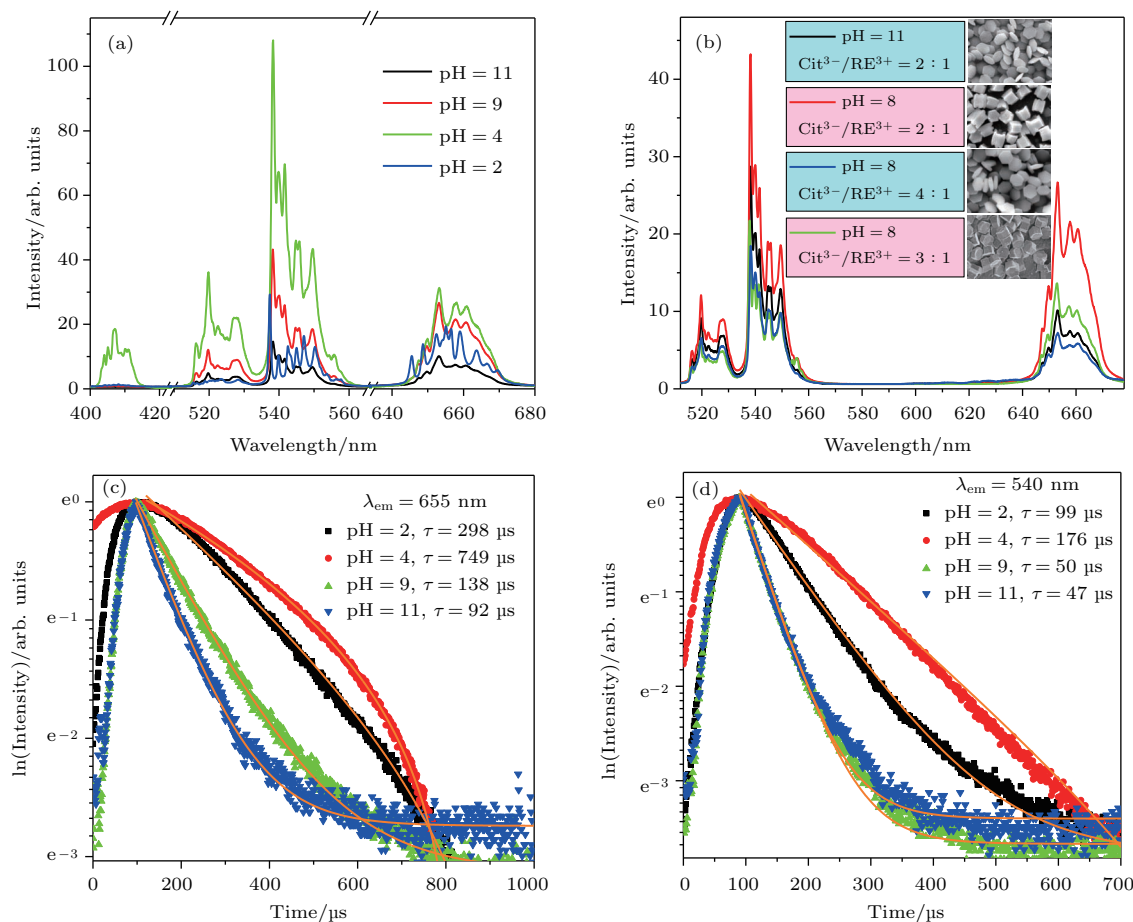


图7 (a) 980 nm 激光激发下, 不同 pH 下制备的系列 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 样品的荧光发射谱; (b) 不同方法获得的具有相同尺寸和形貌的盘状样品的发射谱; (c), (d) 相应的不同 pH 下制备样品的红色和绿色上转换荧光的衰减曲线

Fig. 7. (a) Luminescence emission spectra of a series of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ samples prepared with different pH under local excitation at 980 nm; (b) emission spectra of the same size and morphology discoid samples prepared with different methods; (c), (d) decay curves of red and green luminescence of samples prepared with different pH.

3.3 荧光强度分析

图 8(a)–(c) 展示了随着 pH 的升高, 样品中 Na/RE 的相对含量显著降低. 图 8(c) 和图 8(d) 展示了具备相似尺寸和形貌的分别通过调控 pH 制备的样品与调控 $\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+}$ 比值而制备的样品中, Na/RE 的比值依然不同. 事实上, 不同形貌的晶体的形成取决于晶核生长过程中各个方向晶面生长速率的竞争. 而某一方向生长速率的加速则可能形成大量的晶格缺陷. 各种晶格体系在不加干涉的情况下, 都有内在生长习性和天然形貌. 而通过添加各种表面活性剂或离子等手段可以促进或抑制某些晶面的生长而改变晶粒的形貌. 据报道, 在 NaYF_4 晶体中, 最常见的晶格缺陷是 Na^+ 缺陷 [7,27]. 在目前的六方相 NaYF_4 晶核生长体系内, 沿 [001] 晶向的一维生长为其六方相晶格的天然生长习性, 而低的 pH 溶液则进一步提高了 NaF 微

溶物的溶解度, 因此, 一方面, 六方相晶格生长习性和高的 Na^+ 溶液环境导致了 NaYF_4 晶核沿 [001] 晶向一维缓慢生长. 另一方面, 与调控 pH 制备的样品 (图 8(c)) 相比, 具备相似尺寸和形貌的通过调控 $\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+}$ 比值而制备的 NaYF_4 盘 (图 8(d)) 显示了更低的 Na/RE 比值. 这可能是由于高的柠檬酸根基团选择吸附在晶核的上下底面, 抑制了 Na^+ 扩散到晶格里, 且径向的快速生长导致了大量的 Na^+ 缺陷. 由此可见, 在微米晶体中, 晶格的内在缺陷是荧光淬灭的主要原因. 在相似尺寸和形貌的样品中, Na^+ 缺陷少的样品, 相对荧光强度大, 这就解释了前面荧光强度依赖于样品长径比和制备途径的原因. 总之, 相对于调控 $\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+}$ 比值调控样品形貌, 调控 pH 是更为有效的途径. 另外, 一个附加的好处是: 调控 pH 还可以获得发黄光的 YF_3 削角八面体微晶.

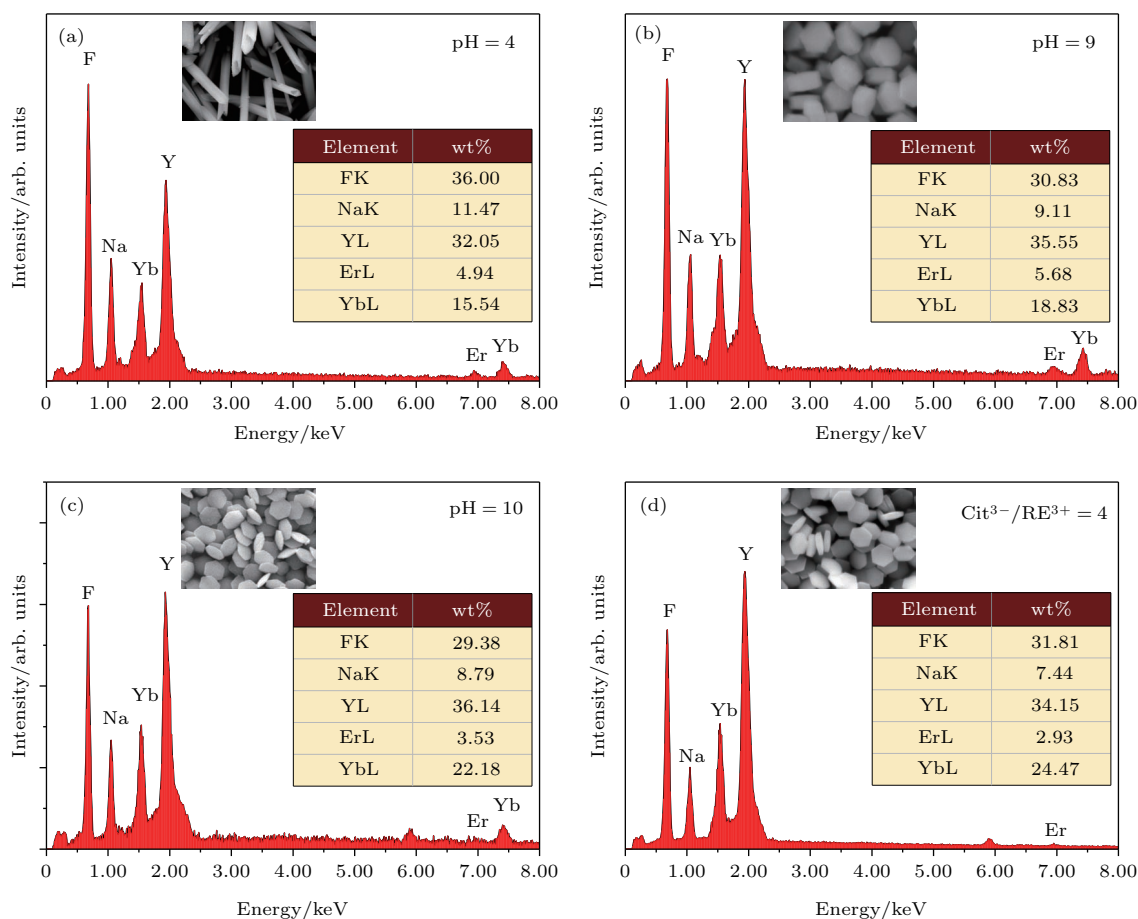


图8 (a)—(c)不同前驱液pH (pH = 4, 9和10)和(d) Cit³⁻/RE³⁺ = 4 : 1条件下制备的NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺微晶的EDX谱(插图为相应样品的SEM图片)

Fig. 8. EDX spectra of NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ microcrystals prepared under (a)–(c) different pH and (d) Cit³⁻/RE³⁺ = 4 : 1 (The insets are the SEM images of the corresponding samples).

4 结 论

本文采用水热法, 通过调控柠檬酸钠的量和pH合成了两个系列长径比可调控的NaYF₄:Yb/Er微/纳晶体. 通过激光共聚焦光谱法研究了单颗粒微晶的上转换荧光特性、动力学过程和荧光空间分布图案. 结果表明, 水热法合成的NaYF₄微晶拥有优良的上转换特性及有趣的荧光空间分布图案, 有望在光发射装置和防伪领域获得应用. 荧光动力学过程揭示其上转换荧光强度依赖样品的具体合成过程. 和控制表面活性剂含量相比, 通过pH调控不仅获得了YF₃和NaYF₄两种晶相结构, 而且获得了更强的上转换荧光. 能谱分析和荧光动力学过程揭示, 低pH和少量柠檬酸钠含量有利于晶核的缓慢生长和减少晶格的内在Na⁺缺陷, 从而提高结晶度而增强荧光. 该研究不仅丰富了氟化物微/纳材料的可控合成手段, 而且反过

来指导高效上转换荧光材料的合成, 加快和推进稀土微/纳材料的实际应用.

参考文献

- [1] Luo Z, Ruan Q, Zhong M, Cheng Y, Yang R, Xu B, Xu H, Cai Z 2016 *Opt. Lett.* **41** 2258
- [2] Zhou B, Shi B, Jin D, Liu X 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 924
- [3] Yao C, Wang P, Li X, Hu X, Hou J, Wang L, Zhang F 2016 *Adv. Mater.* **28** 9341
- [4] Sun L, Wang Y, Yan C 2014 *Acc. Chem. Res.* **47** 1001
- [5] Zhou J, Liu Q, Feng W, Sun Y, Li F 2015 *Chem. Rev.* **115** 395
- [6] Bhaumik J, Mittal A K, Banerjee A, Chisti Y, Banerjee U C 2015 *Nano Res.* **8** 1373
- [7] Fu J, Fu X, Wang C, Yang X, Zhuang J, Zhang G, Lai B, Wu M, Wang J 2013 *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013** 1269
- [8] Gao D, Zhang X, Gao W 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 033505
- [9] Ding M, Chen D, Yin S, Ji Z, Zhong J, Ni Y, Lu C, Xu Z 2015 *Sci. Rep.* **5** 12745
- [10] Gao D, Zhang X, Zhang J 2014 *CrystEngComm* **16** 11115

- [11] Li S, Ye S, Chen X, Liu T, Guo Z, Wang D 2017 *J. Rare Earth* **35** 753
- [12] Gao D, Zhang X, Chong B, Xiao G, Tian D 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 4288
- [13] Bai X, Song H, Pan G, Lei Y, Wang T, Ren X, Lu S, Dong B, Dai Q, Fan L 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 13611
- [14] Schietinger S, de Menezes L S, Lauritzen B, Benson O 2009 *Nano Lett.* **9** 2477
- [15] Wang Z, Zeng S, Yu J, Ji X, Zeng H, Xin S, Wang Y, Sun L 2015 *Nanoscale* **7** 9552
- [16] Suo H, Zhao X, Zhang Z, Li T, Goldys E M, Guo C 2017 *Chem. Eng. J.* **313** 65
- [17] Kramer K W, Biner D, Frei G, Gudel H U, Hehlen M P, Luthi S R 2004 *Chem. Mater.* **16** 1244
- [18] Lu E, Pichaandi J, Arnett L P, Tong L, Winnik M A 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 18178
- [19] Zhang X Y, Wang J G, Xu C L, Pan Y, Hou Z Y, Ding J, Gao D L 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 204205 (in Chinese) [张翔宇, 王晋国, 徐春龙, 潘渊, 侯兆阳, 丁健, 高当丽 2016 物理学报 **65** 204205]
- [20] Zhou J, Qiu J 2016 *J. Inorg. Mater.* **31** 1023 (in Chinese) [周佳佳, 邱建荣 2016 无机材料学报 **31** 1023]
- [21] Gao D, Tian D, Zhang X, Gao W 2016 *Sci. Rep.* **6** 22433
- [22] Chen B, Sun T Y, Qiao X S, Fan X P, Wang F 2015 *Adv. Opt. Mater.* **3** 1577
- [23] Ostrowski A D, Chan E M, Gargas D J, Katz E M, Han G, Schuck P J, Milliron D J, Cohen B E 2012 *ACS Nano* **6** 2686
- [24] Mor F M, Sienkiewicz A, Forró L, Jeney S 2014 *ACS Photon.* **1** 1251
- [25] Ma C, Xu X, Wang F, Zhou Z, Liu D, Zhao J, Guan M, Lang C I, Jin D 2017 *Nano Lett.* **17** 2858
- [26] Gao D, Zhang X, Gao W 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 9732
- [27] Gao D, Gao W, Shi P, Li L 2013 *RSC Adv.* **3** 14757
- [28] Liang X, Wang X, Zhuang J, Peng Q, Li Y 2007 *Adv. Funct. Mater.* **17** 2757
- [29] Zhang X, Wang M, Ding J, Gao D, Shi Y, Song X 2012 *CrystEngComm* **14** 8357
- [30] Zheng W, Huang P, Tu D, Ma E, Zhu H, Chen X 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 1379
- [31] Gao D L, Tian D P, Chong B, Li L, Zhang X Y 2016 *J. Alloys Compd.* **678** 212
- [32] Tian D, Gao D, Chong B, Liu X 2015 *Dalton Trans.* **44** 4133
- [33] Zhang X Y, Wang D, Shi H W, Wang J G, Hou Z Y, Zhang L D, Gao D L 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 084203 (in Chinese) [张翔宇, 王丹, 石焕文, 王晋国, 侯兆阳, 张力东, 高当丽 2018 物理学报 **67** 084203]
- [34] Tu L, Liu X, Wu F, Zhang H 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 1331
- [35] Fischer S, Bronstein N D, Swabeck J K, Chan E M, Alivisatos A P 2016 *Nano Lett.* **16** 7241
- [36] Sun T, Ma R, Qiao X, Fan X, Wang F 2016 *ChemPhysChem* **17** 766

Spectroscopic exploration of upconversion luminescence behavior of rare earth-doped single-particle micro/nanocrystals*

Zhang Xiang-Yu^{1)†} Ma Ying-Xiang²⁾ Xu Chun-Long¹⁾ Ding Jian¹⁾ Quan Hong-Juan¹⁾
Hou Zhao-Yang¹⁾ Shi Gang¹⁾ Qin Ning²⁾ Gao Dang-Li²⁾

1) (College of Science, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

2) (College of Science, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(Received 10 October 2017; revised manuscript received 28 December 2017)

Abstract

In recent years, rare earth-doped upconversion (UC) micro/nanocrystals are useful for many applications, especially in biology because of their unique luminescent properties and specific geometry. The luminescence efficiency of lanthanide-doped UC nanoparticles is of particular importance for their applications. However, the unsatisfactory UC efficiency is still one of the main hurdles. In the present article, a series of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ doped NaYF_4 micro/nanoparticles with different ratios of length to diameter are successfully synthesized by a facile hydrothermal route. X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analyses, photoluminescence spectra, and the dynamic process of the luminescence are used to characterize the samples. The intrinsic structural feature of fluoride, the solution pH value, and organic additive Cit^{3-} account for the ultimate shape evolution of the final products. The ratio of length to diameter of NaYF_4 microrod can be tuned only by varying the value of pH or the amount of an organic additive (Cit^{3-}). The UC characteristics of a single $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ microrod obtained by tuning the value of pH or the amount of Cit^{3-} are investigated by laser confocal microscopy with a 980 nm laser. The two series of codoped fluoride crystals both exhibit the characteristic UC luminescence from Er^{3+} ions and display the rich luminescence patterns in space. The UC luminescence from a single $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ microrod obtained by tuning the value of pH is brighter than that from a single $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ microrod with the same size obtained by tuning the amount of Cit^{3-} . The EDX analysis indicates that the number of Na^+ defects depends on the specific synthesis conditions of the sample. The Na^+ defects of samples obtained by tuning the values of pH are lower than those of samples with the same size obtained by tuning the amount of Cit^{3-} . It conduces to reducing Na^+ defects at lower pH value. The parameters of the luminescence kinetics are found to be unambiguously dependent on the size of sample, which relates to higher energy phonon of surface and Na^+ defects. The mechanism of luminescence enhancement by pH controlling is explored, and a mechanism based on the reduced intrinsic defects of Na^+ is proposed. The investigation not only enriches the controllable synthesis approach of fluoride micro/nanomaterials, but also indicates the potential applications of rare earth materials with a rich luminescence pattern in the photonic devices and anti-counterfeiting devices.

Keywords: fluoride micro/nanocrystals, hydrothermal reaction, Na^+ defects, luminescence imaging

PACS: 33.20.Kf, 42.70.-a, 78.55.-m, 78.67.-n

DOI: 10.7498/aps.67.20172191

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11604253, 51771033), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant Nos. 310812171004, 301812172001), the Natural Science Foundation of Shaanxi Province of China (Grant No. 2018JM1036), the Plan Project of Youth Science and Technology New Star of Shaanxi Province, China (Grant No. 2015KJXX-33), the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2015M570816), the Provincial Undergraduate Training Program for Innovation and Entrepreneurship, China (Grant No. 1229), and the Undergraduate Scientific Research Training Plan (SSRT) of Xi'an University of Architecture and Technology, China.

† Corresponding author. E-mail: xyzhang@chd.edu.cn