

Yb 浓度对功率依赖的上转换荧光色彩的敏感度调控

高当丽 李蓝星 冯小娟 种波 辛红 赵瑾 张翔宇

Regulation of sensitivity of Yb concentration to power-dependent upconversion luminescence colors

Gao Dang-Li Li Lan-Xing Feng Xiao-Juan Chong Bo Xin Hong Zhao Jin Zhang Xiang-Yu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 223201 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181167

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181167>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I22>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

低速  $Xe^{q+}$  ( $4=q=20$ ) 离子与 Ni 表面碰撞中的光辐射

Visible light emission from surface of nickel bombarded by slow  $Xe^{q+}$  ( $4 = q = 20$ ) ion

物理学报.2018, 67(8): 083201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172570>

Eu 原子  $4f^7 6s n l$  Rydberg 态的研究

Study of Eu  $4f^7 6s n l$  Rydberg states

物理学报.2017, 66(9): 093201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.093201>

He 原子体系中偶极子响应的周期性量子相位调控的理论研究

Theoretical study of the periodic quantum phase modulation of the dipole response in atomic He

物理学报.2015, 64(24): 243201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.243201>

低速  $^{84}Kr^{15+,17+}$  离子轰击 GaAs 单晶

Slow ions  $^{84}Kr^{15+,17+}$  bombardment on GaAs

物理学报.2014, 63(5): 053201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.053201>

# Yb浓度对功率依赖的上转换荧光色彩的 敏感度调控\*

高当丽<sup>1)†</sup> 李蓝星<sup>1)</sup> 冯小娟<sup>1)</sup> 种波<sup>1)</sup> 辛红<sup>1)</sup> 赵瑾<sup>1)</sup> 张翔宇<sup>2)</sup>

1) (西安建筑科技大学理学院, 西安 710055)

2) (长安大学理学院, 西安 710064)

(2018年6月13日收到; 2018年9月14日收到修改稿)

控制激发光功率密度是一种调控红绿荧光比率的简单方法. 然而, 大多数上转换系统对功率的调控并不敏感. 本文通过柠檬酸钠辅助的水热法, 合成了一系列具有不同Yb浓度掺杂的NaYF<sub>4</sub>:Yb/Ho微米棒. 通过激光共聚焦显微镜系统, 研究了Yb浓度和激发功率密度依赖的NaYF<sub>4</sub>:Yb/Ho微米棒的上转换荧光特性. 发射谱和同步荧光成像图案表明: 荧光红绿比率不仅敏感于激发功率, 而且敏感度依赖于Yb浓度. 随着Yb浓度的增加, 功率调控的红绿比率的敏感度增加, 这暗示了功率调控的红绿比率的敏感度可以作为一种度量和评估Yb掺杂浓度的有效途径和方法. 通过上/下转换发射谱、激发谱和功率依赖关系, 揭示了功率调控红绿比率的机理, 并提出了荧光色彩敏感于功率调控的上转换系统具有的特征和判据. 本研究为设计和合成高敏感度的功率调控的上转换材料提供了理论基础和实验数据.

**关键词:** Yb浓度, 上转换, 荧光色彩, 敏感度调控**PACS:** 32.30.Jc, 42.70.-a, 78.55.-m, 78.67.-n**DOI:** 10.7498/aps.67.20181167

## 1 引言

稀土上转换发光是指两个或多个长波长低能光子转换成一个短波长高能光子的过程. 早在20世纪60年代中期, Auzel<sup>[1]</sup>就证实Yb<sup>3+</sup>和Er<sup>3+</sup>配对能显著提高上转换效率, 并提出了能量转移上转换机理. 同时, 伴随着纳米科技的发展, 稀土微/纳上转换材料凭借其优良的荧光特性如锐线发射和无背底荧光等被广泛应用于生物诊断、温度传感、医学成像和光子器件等领域<sup>[2-7]</sup>. 然而, 无人工干预的稀土离子发光一般表现为其特征发射, 很难满足各种实际应用. 例如: 长波近红外或红色荧光适于医学领域深层生物组织成像<sup>[8,9]</sup>; 短波长紫外或蓝色光子有利于触发光化学反应<sup>[10]</sup>; 高纯度单色

多带光谱适用于多路成像和编码技术<sup>[11]</sup>; 而热耦合双色带发射则在温度探针领域独具优势<sup>[12-14]</sup>. 为了适应各种应用, 人工光谱调控技术随之产生. 常见的光谱调控手段主要包括掺杂、构造核-壳结构、改变晶相、颗粒尺寸和外界抽运激光参数(包括功率密度和波长)等. 掺杂是以牺牲荧光能量效率为前提的调控, 而核-壳结构虽然有效地避免了离子共掺杂导致的浓度淬灭问题, 但制备过程繁琐冗长且产量低, 难以推广和满足商业应用. 颗粒尺寸对光谱的调控仅限于微调, 而晶相调控受制于材料的内在结构. 功率调控虽然是一种常见的光谱调控方法, 但由于缺少相关的调控理论和判据, 不能提前预测哪些上转换系统对功率调控敏感, 这使实验充满了随机和偶然. 同时, 也严重制约了功率敏感型上转换材料的人工设计. 因此, 研究功率对光谱

\* 国家自然科学基金(批准号: 11604253)、陕西省自然科学基金(批准号: 2018JM1036)、中央高校基本科研业务费(批准号: 310812171004, 310812161001)、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项目(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: gaodangli@163.com

调控的内在机理和判据迫在眉睫。

众所周知, 基质在上转换过程中扮演着重要角色, 为了获得有效的上转换过程, 基质材料要求具有低的声子能量和高的稀土离子溶解度.  $\text{NaYF}_4$  是目前公认的具有低声子能量和最佳上转换效率的基质材料之一<sup>[15-23]</sup>. 本文通过柠檬酸钠辅助的水热法, 合成了一系列具有不同 Yb 浓度掺杂的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Ho}$  微米棒. 通过激光共聚焦显微镜系统研究了入射光功率密度依赖的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Ho}$  微米棒的上转换光谱特性. 结果表明, 不同 Yb 掺杂浓度的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Ho}$  微米棒均展现了强烈的上转换荧光和携带了丰富信息的荧光空间分布图案, 这在显示、防伪和成像等领域具有重要的应用价值. 发射谱和荧光图案也清楚地表明荧光红绿比率不仅依赖于 Yb 浓度, 而且敏感于激发光功率. 通过上/下转换光谱、激发谱和功率依赖关系, 研究了功率调控的红绿比率变化的内在机理, 并提出了荧光色彩敏感于功率调控的上转换材料具有的特征和判据, 为合成和设计敏感型功率调控上转换材料提供了理论基础和指导思想.

## 2 实验

### 2.1 实验原料

实验所用试剂  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (4N, 99.99%)、 $\text{Ho}_2\text{O}_3$  (4N, 99.99%)、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (4N, 99.99%)、二水合柠檬酸钠 ( $\text{CitNa}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , GR, 99.5%)、 $\text{NH}_4\text{F}$  (GR, 96.0%) 和氨水 (GR, 25.0%—28.0%) 均购于国药集团化学试剂有限公司. 实验中所用水为去离子水.

### 2.2 样品制备

稀土硝酸盐溶液的配制: 将  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  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  $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$  硝酸盐溶液作为储备液备用.

$\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  微米棒采用柠檬酸钠辅助的水热方法合成<sup>[23,24]</sup>. 制备过程如下: 取一定量配制好的  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$  溶液按照  $x : (0.995 - x) : 0.005$  ( $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.4$  和  $0.6$ ) 的摩尔配比于烧杯中混合均匀, 再按照柠檬

酸根 ( $\text{Cit}^{3-}$ ) 与稀土离子 ( $\text{RE}^{3+}$ ) 的摩尔比为  $1 : 1$  的比值逐滴加入不同量的  $0.4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{CitNa}_3$  溶液, 室温下磁力搅拌 30 min. 然后加入 6 mL 的  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液 ( $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 继续搅拌 15 min, 用氨水调节溶液的 pH 值约为 8.5, 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  $220\text{ }^\circ\text{C}$  条件下水热反应 18 h. 自然冷却至室温, 取出反应釜离心清洗、真空干燥得到样品.

### 2.3 样品的表征方法

样品结构采用 D/Max2550VB+/PC X 射线衍射仪 (XRD, Cu 靶  $K\alpha$  ( $40\text{ kV}$ ,  $40\text{ mA}$ ), 波长  $0.15406\text{ nm}$ ) 进行分析, 扫描速度  $10^\circ/\text{min}$ , 步长  $0.1^\circ$ . 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. 能量色散的 X-射线 (EDX) 分析仪连接到场发射扫描电镜上用来分析样品的化学成分. 下转换光谱和激发谱采用氙灯作为光源 (波长范围  $300\text{—}900\text{ nm}$ ) 进行测量. 利用波长为  $980\text{ nm}$  的连续激光器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 ( $NA = 1.40, 1000\times$ , 油浸) 输送到 CCD 摄谱系统 (CCD, ACTON, SP2750i,  $0.008\text{ nm}$ ) 以及  $0.75\text{ m}$  单光栅单色仪和光电倍增管 PD471 (PMT, ACTON), 最后输送到电脑分析完成. 同步荧光图案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

图 1 展示了在  $\text{Cit}^{3-}/\text{RE}^{3+}$  比值为  $1 : 1$ , 前驱物溶液 pH 为 8.5 的条件下制备的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  (20%/0.5%) 和  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  (60%/0.5%) 微米晶体的 SEM 照片及相应的 XRD 图谱. 由图 1(a) 和图 1(b) 可看出, 所有样品形状均为微米棒, 在不同 Yb 掺杂浓度的样品中, 形貌和尺寸基本保持不变, 均展示了棒状结构, 棒的直径和长度分别为  $1\text{—}2\text{ }\mu\text{m}$  和  $15\text{—}20\text{ }\mu\text{m}$ . 所有样品的 XRD 衍射谱均与六方相  $\beta\text{-NaYF}_4$  的标准谱一致, 即制备的样品均为六方相  $\text{NaYF}_4$  结构 (图 1(c)). 仔细观察发现, 和图 1(c) 底部的标准 XRD 谱相比, 谱峰向高角度偏移, 暗示了 Yb 和 Ho 的掺杂导致了晶胞的收缩.

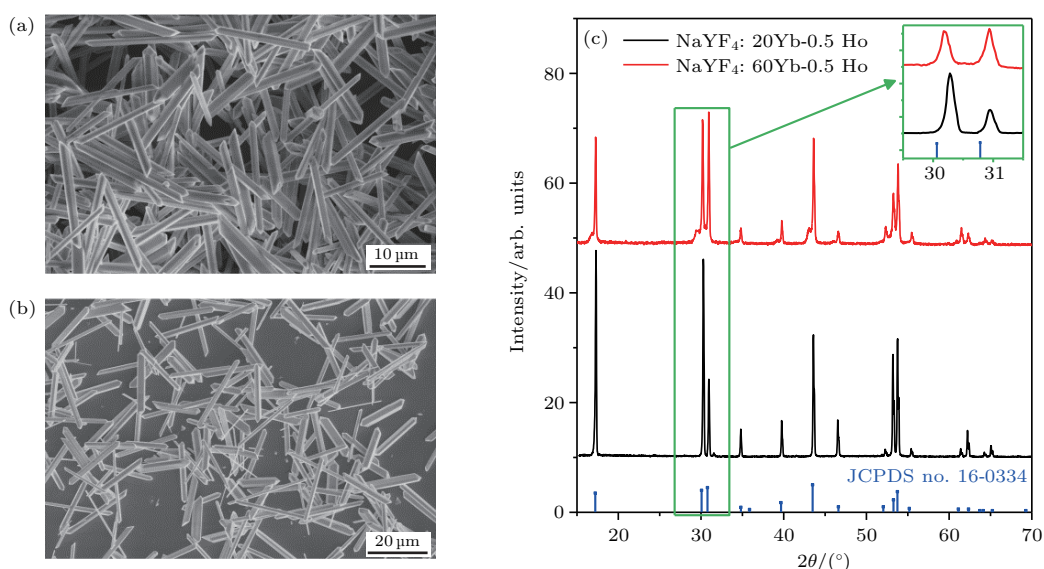


图1 (a), (b)  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  (20%/0.5%) 和  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  (60%/0.5%) 微米棒的 SEM 照片及 (c) XRD 图谱, 图 (c) 中内插图为选区放大的 XRD 衍射谱

Fig. 1. SEM micrographs (a), (b) and XRD patterns (c) of the as-synthesized  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  (20%/0.5%) and  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  (60%/0.5%) microrods. Inset in (c) is the enlarged XRD patterns.

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, 我们首先采用共聚焦显微镜系统研究了具有不同 Yb 掺杂浓度的单颗粒  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  微米棒晶体的上转换荧光特性. 注意, 图中单颗粒样品均采用波导激发方式(波导激发方式指入射激光光束和一维棒  $c$  轴方向成大于临界角的夹角入射时, 入射光线在管中发生全反射沿管轴方向传播而激发整个棒管的现象). 图 2 展示了在 980 nm 红外激光激发下, 一系列  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  掺杂  $\text{NaYF}_4$  样品的上转换荧光光谱及荧光空间分布图案. 图 2(a) 中所有光谱峰均源自于  $\text{Ho}^{3+}$  离子的特征发射, 分别源于  $\text{Ho}^{3+}$  离子的  $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$  (472—495 nm),  $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$  (525—555 nm),  $^3\text{K}_7$ ,  $^5\text{G}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$  (570—590 nm) 和  $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$  (630—670 nm) 的跃迁 [16,25—30]. 从图 2(a) 发射谱和图 2(b) 荧光强度信息雷达图可清楚地看出, 随着 Yb 浓度的增加, 总荧光强度和红色荧光强度均先增加后减小. 而绿色荧光强度随着 Yb 浓度的增加急剧减小. 当 Yb 浓度从 5% 增加到 60%, 红绿比率从 2 增加到 26. 容易理解在  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Ho}$  (60%/0.5%) 中, 由于 Ho 到 Yb 的能量反向传递(包括  $\text{Ho}:\text{H}_2\text{S}_2 + \text{Yb}:\text{F}_{7/2} \rightarrow \text{Ho}:\text{H}_2\text{I}_6 + \text{Yb}:\text{F}_{5/2}$  和  $\text{Ho}:\text{H}_2\text{F}_5 + \text{Yb}:\text{F}_{7/2} \rightarrow \text{Ho}:\text{H}_2\text{I}_7 + \text{Yb}:\text{F}_{5/2}$ ), 总荧光强度出现了一定程度的淬灭 [31,32]. 图 2(c)—(g) 中分别显示单颗粒和颗粒聚集体样品的荧光空间分布图案, 在相同条件激发下, 荧光图案的真实色彩随

着 Yb 浓度的增加, 从绿色变为红色. 在 Yb 掺杂浓度为 40% 及以上的样品中, 单颗粒样品荧光图案显示为红色哑铃状. 而在颗粒聚集样品中, 中间部分显示红色, 周围颗粒泛绿, 这可能是由于激发功率分布不均匀造成的 [16,26].

激发功率密度调控是一种常见的光谱调控方式 [18], 遗憾的是大多数上转换系统对激发功率密度调控并不敏感. 为了进一步调控红绿比率, 图 3 展示了激发功率密度变化对一系列不同 Yb 掺杂浓度的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Ho}$  聚集堆样品的红绿比率的调控. 对比图 3(a)—(e) 的发射谱, 可以明显地看出, 随 Yb 掺杂浓度的增大, 绿色荧光 (520—560 nm) 相对谱峰强度急剧减小, 而红色荧光的相对谱峰强度逐渐增加. 图 3(f) 进一步定量描述了红绿比率随 Yb 浓度的增加而升高. 图 3(g) 和图 3(h) 展示了各种 Yb 掺杂浓度样品中, 红色和绿色荧光强度对功率的依赖关系. 从图 3(g) 和图 3(h) 中可以看出, 功率导致的各色荧光强度增加的快慢程度即敏感度  $\Delta R_{\text{red/green}}/\Delta P$  依赖于 Yb 浓度. 为了定量描述, 我们定义功率调控的红绿比率的敏感度  $\Delta R_{\text{red/green}}/\Delta P$  为每升高或减少单位激发功率时红绿比率的变化量, 其中,  $\Delta P$  为功率的变化量,  $\Delta R_{\text{red/green}}$  为红绿荧光强度比率的变化量. 我们发现: 随着 Yb 浓度从 5% 增加到 60%, 敏感度从 0.1% 增加 13.0% (从图 3(f) 中计算获得), 这暗示了功率调控的红绿比率可以作为一种度量和评估 Yb 掺杂浓度量的途径和方

法. 总之, 以上实验现象表明, 在一系列不同Yb浓度掺杂的样品中, 红绿比率的敏感度强烈地依赖于Yb浓度.

我们知道, 在上转换过程中, 当激发功率比较低时, 荧光强度和激发功率密度遵从  $P \propto I^n$  [33-36], 其中,  $P$  为激发功率密度,  $I$  为荧光强度,

$n$  为光子数. 对于双光子和三光子激发,  $n$  值应当分别约为2和3. 然而, 当激发光功率密度比较大时, 荧光强度和激发光功率密度不再满足  $P \propto I^n$  关系,  $n$  值则依赖于具体的上转换机理和上转换过程中的电子能级的相对级别, 即该荧光能级是最高激发态还是中间激发态. 具体的  $n$  值见表 1 [33].

表 1 稳态激发时各能级在低功率限和高功率限激发下, 对应不同的上转换机理时, 各能级布居密度与激发功率遵守的函数关系 [33]  
Table 1. Double-logarithmic slopes of the steady-state excited-state population densities,  $N_i$  of levels  $i = 1, \dots, n$  and luminescence from the states for  $n$ -photon excitation. The investigated limits are: 1) small upconversion or 2) large upconversion by A) ETU or B) ESA, and decay predominantly i) into the next lower-lying state or ii) by luminescence to the ground state [33].

上转换的影响	机理	主控衰减路径	功率依赖关系	能级
1) Small	ETU or ESA	Next lower state or ground state	$N_i \propto p^i$	$i = 1 \dots n$
2) Large	A) ETU	i) Next lower state	$N_i \propto p^{i/n}$	$i = 1 \dots n$
		ii) Ground state	$N_i \propto p^{1/2}$	$i = 1 \dots n - 1$
	B) ESA	i) Next lower state	$N_i \propto p^1$	$i = 1 \dots n$
			$N_i \propto p^i$	$i = 1 \dots n$
		ii) Ground state	$N_i \propto p^1$	$i = 1 \dots n - 1$
			$N_i \propto p^0$	$i = 1 \dots n - 1$

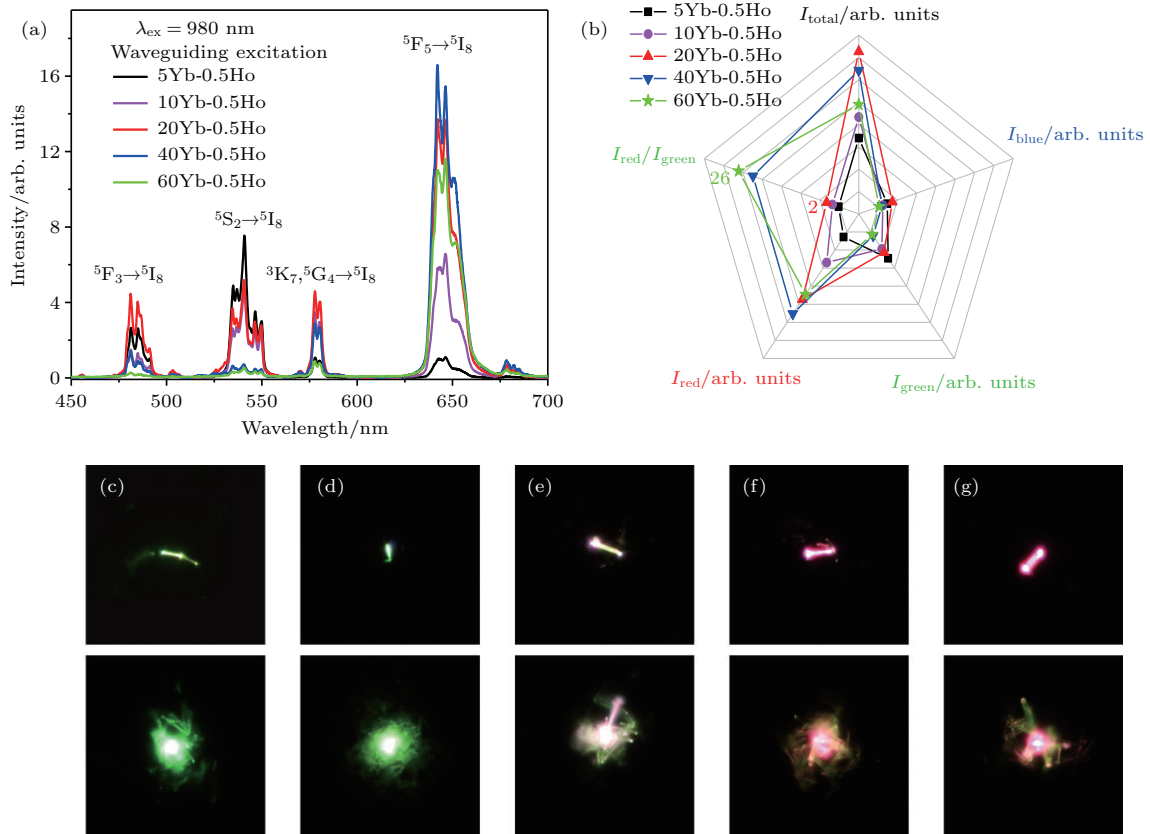


图 2 (a) 980 nm 激发下, 不同 Yb 掺杂浓度的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  单颗粒微米棒的荧光发射谱; (b) 不同 Yb 掺杂浓度的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  单颗粒微米棒的总荧光强度, 红色、绿色和蓝色荧光强度及红绿比率的对比图; (c)–(g) 相应的单颗粒和聚集堆样品的暗场显微镜照片 (所有的单颗粒样品均采用激光共聚焦波导激发方式, 激发功率密度均为  $40 \text{ W}/\text{cm}^2$ )

Fig. 2. (a) Upconversion emission spectra of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  microcrystals with various  $\text{Yb}^{3+}$  doping concentrations under waveguiding excitation approach of 980 nm laser with the power density of  $40 \text{ W}/\text{cm}^2$ ; (b) the comparison of the integrated intensities of total luminescence, blue, green and red luminescence of a series of samples with different  $\text{Yb}^{3+}$  concentrations; (c)–(g) the real-color dark-field luminescence photographs of a series of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  microrod samples at single particle and clustering states, respectively.

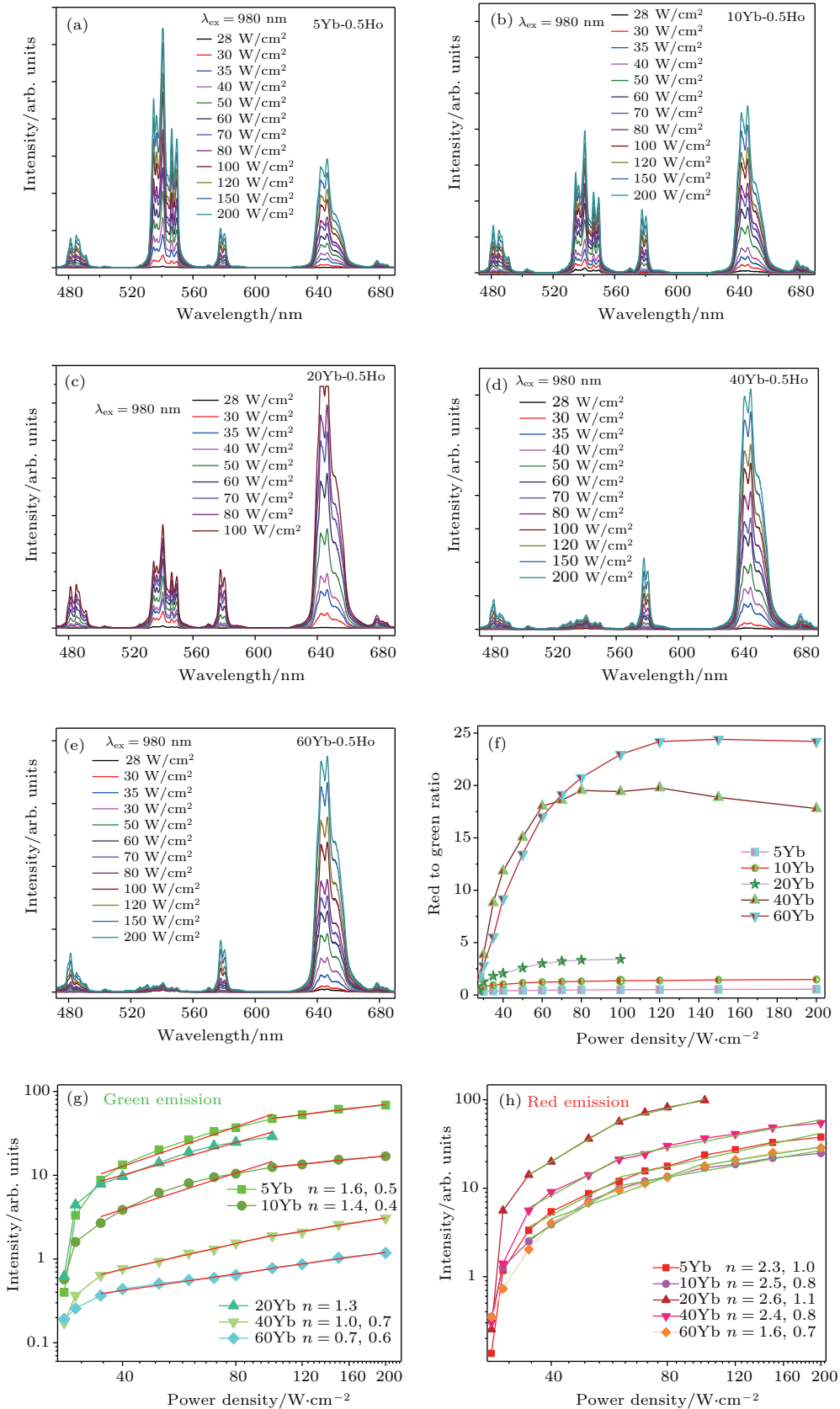
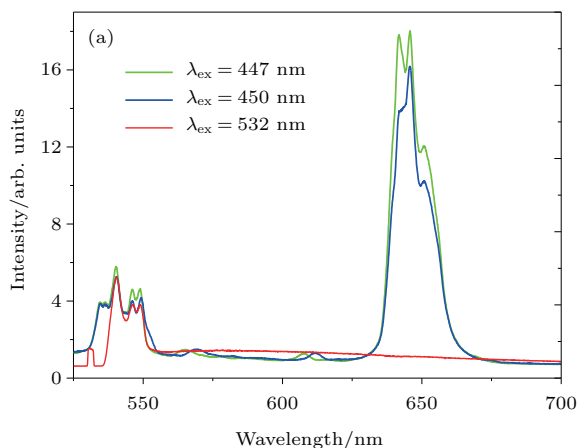


图3 在不同激发功率激发下, 各种Yb掺杂浓度的NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>聚集堆样品的上转换荧光发射谱 (a)–(e)、红绿比率 (f) 和荧光强度-功率的依赖关系 (g), (h)

Fig. 3. Upconversion luminescence spectra of a series of NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> aggregation samples with the varying of Yb concentrations under 980 nm focused laser excitation (a)–(e), the ratios of red to green luminescence (f) and the log-log plots of emission intensities as a function of excitation power densities (g), (h).

为了解红绿比率对功率调控的敏感度依赖于Yb浓度的深层物理机理, 进一步研究红绿荧光强度对功率的双对数依赖关系, 斜率 $n$ 值代表上转换过程中发射一个光子需要的光子数. 很显然, 荧光强度功率曲线展示了明显的弯曲, 表明荧光强度随功率变化不遵守简单的 $P \propto I^n$ 关系, 荧光达到饱和状态 [33–36]. 为此, 我们对荧光强度功率曲线分段拟合, 发现随着功率的增大,  $n$ 值越来越小, 直至 $n = 1$ 乃至小于1 (图3(g)和图3(h)中分段拟合值). 根据Yb<sup>3+</sup>和Ho<sup>3+</sup>离子的能级结构(图4), 单光子吸收显然不可能发射绿光, 这暗示绿色荧光为上转换荧光且处于饱和状态.  $n$ 值越小, 代表饱和程度越高 [36], 直至达到表1中所列的能量转移上转换机理的最高激发态饱和极限值 $n = 1$ 和次激发态极限值 $n = 0.5$ 附近 [34,35]. 正像期望的那样, 从图3(f)–(h)还可以发现,  $n$ 值的变化不但依赖于激发功率区间, 而且依赖于Yb浓度和激发方式. Yb浓度越高, 激发功率区间的功率值越大,  $n$ 值越小. 红色荧光在合适的Yb掺杂浓度下, 展示了三光子过程, 暗示在合适的Yb掺杂浓度和激发功率范围内, 红色荧光能级通过三光子过程布居. 和绿光 $n$ 值相比, 在同样激发条件和Yb掺杂浓度条件下, 红光 $n$ 值偏大, 暗示了绿色荧光能级可能是中间态能级(根据表1结论)或者是绿色荧光能级的中间态比红色荧光能级的中间态更容易饱和 [33–35]. 根据能级图和荧光强度功率关系的 $n$ 值, 提出的上转换机理如图4所示.

为了进一步确认提出的红色和绿色荧光的上



转换机理, 直接将电子激发到Ho<sup>3+</sup>离子<sup>5</sup>G<sub>4</sub>能级和<sup>5</sup>S<sub>2</sub>能级测量其荧光发射是必要的(Ho的能级结构见图4). 图5(a)展示了其荧光发射谱. 可以看出, 当532 nm激光直接激发进<sup>5</sup>S<sub>2</sub>能级时, 荧光被源自于<sup>5</sup>S<sub>2</sub>能级的绿光控制, 几乎没有红光发射, 暗示<sup>5</sup>S<sub>2</sub>能级到<sup>5</sup>F<sub>5</sub>能级的无辐射弛豫概率小到可以忽略. 当激光直接激发到<sup>5</sup>G<sub>6</sub>能级时, 荧光发射被红色荧光主控, 暗示了如果通过上转换布居三光子能级<sup>5</sup>G<sub>6</sub>将有利于红光发射布居, 这进一步被图5(b)的激发谱证实: 布居<sup>5</sup>G<sub>6</sub>能级时, 有利于迂回布居红色荧光能级而不是绿色荧光能级.

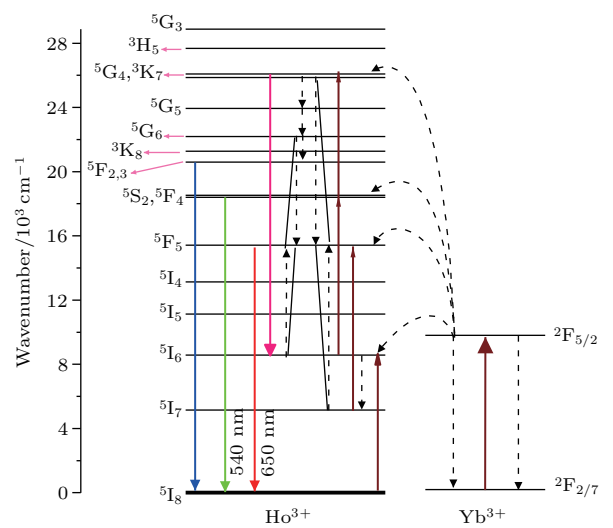


图4 Ho<sup>3+</sup>和Yb<sup>3+</sup>的相关能级结构图及建议的上转换机理  
Fig. 4. The energy level diagrams of Ho<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> ions and the proposed upconversion mechanism.

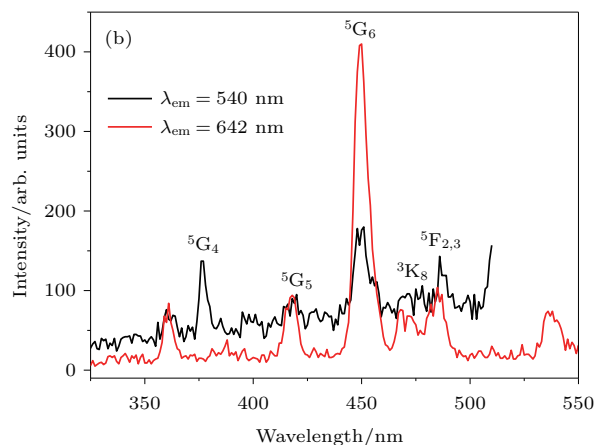


图5 NaYF<sub>4</sub>:Yb/Ho (20%/0.5%) 微米棒聚集堆样品的发射谱(a)和激发谱(b), 相应的激发波长和监控波长在图上已标出

Fig. 5. Emission spectra (a) and excitation spectra (b) of NaYF<sub>4</sub>:Yb/Ho (20%/0.5%) microrod samples. The corresponding excitation wavelengths and monitoring wavelengths have been shown in the figure.

在上转换过程中, 在 980 nm 激光激发下, 随着功率增大, 基于能级布居与功率的关系  $P \propto I^n$  [33–36] 可知, 高阶光子能级布居强度比低阶光子能级布居强度随功率增加得更快 [33]. 因此, 无论增加激发功率或者 Yb 浓度, 都能增强  $^5G_6$  能级的布居. 而  $^5G_6$  能级的消布居有可能通过两个交叉弛豫  $^5I_6 + ^5G_6 \rightarrow ^5F_5 + ^5F_5$  和  $^5I_7 + ^5G_4 \rightarrow ^5F_5 + ^5F_5$  而间接增强红色荧光能级布居, 随后增强红色荧光. 然而, 随着功率增大, 绿色荧光能级达到饱和, 绿色荧光能级通过上转换方式消布居, 这减弱并阻止了绿色荧光的增加, 建议的上转换机理如图 4 所示.

为了进一步证实交叉弛豫对红色荧光能级布居的贡献, 我们测量了不同 Ho 浓度掺杂的 NaYF<sub>4</sub>:Yb/Ho 微米棒的发射谱并展示于图 6. 正如预期的那样, 增大 Ho 的掺杂浓度, 源自于  $^5F_3$  能级的荧光 (472–495 nm) 和源自于  $^5G_4$  能级的荧光

(570–590 nm) 相对荧光强度均减小, 而红色相对荧光强度 ( $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ , 630–670 nm) 增加. 这支持了交叉弛豫布居红色荧光能级的结论. 而且随着 Ho 浓度的增加, 荧光强度与功率依赖关系的  $n$  值逐渐增大, 暗示了增加 Ho<sup>3+</sup> 离子浓度弱化了绿色荧光能级的饱和度和红色荧光能级的高阶光子布居. 这支持了前面上转换机理的讨论.

综上, 我们可以推断出功率敏感的上转换系统的判据: 1) 多色荧光源自于不同阶光子上转换过程, 且某种单色荧光能级上转换可以作为另一种单色荧光的中间能级, 在这种情况下, 光谱色彩调控对激发功率最为敏感; 2) 多色光荧光能级布居源自于不同独立布居通道, 且上转换光子阶数不同, 光色比较敏感于功率变化; 3) 各单色光源源自于不同或相同布居通道, 且上转换光子阶数相同, 则光色对激发功率变化最不敏感. 这个结论可以推广到一般的上转换系统.

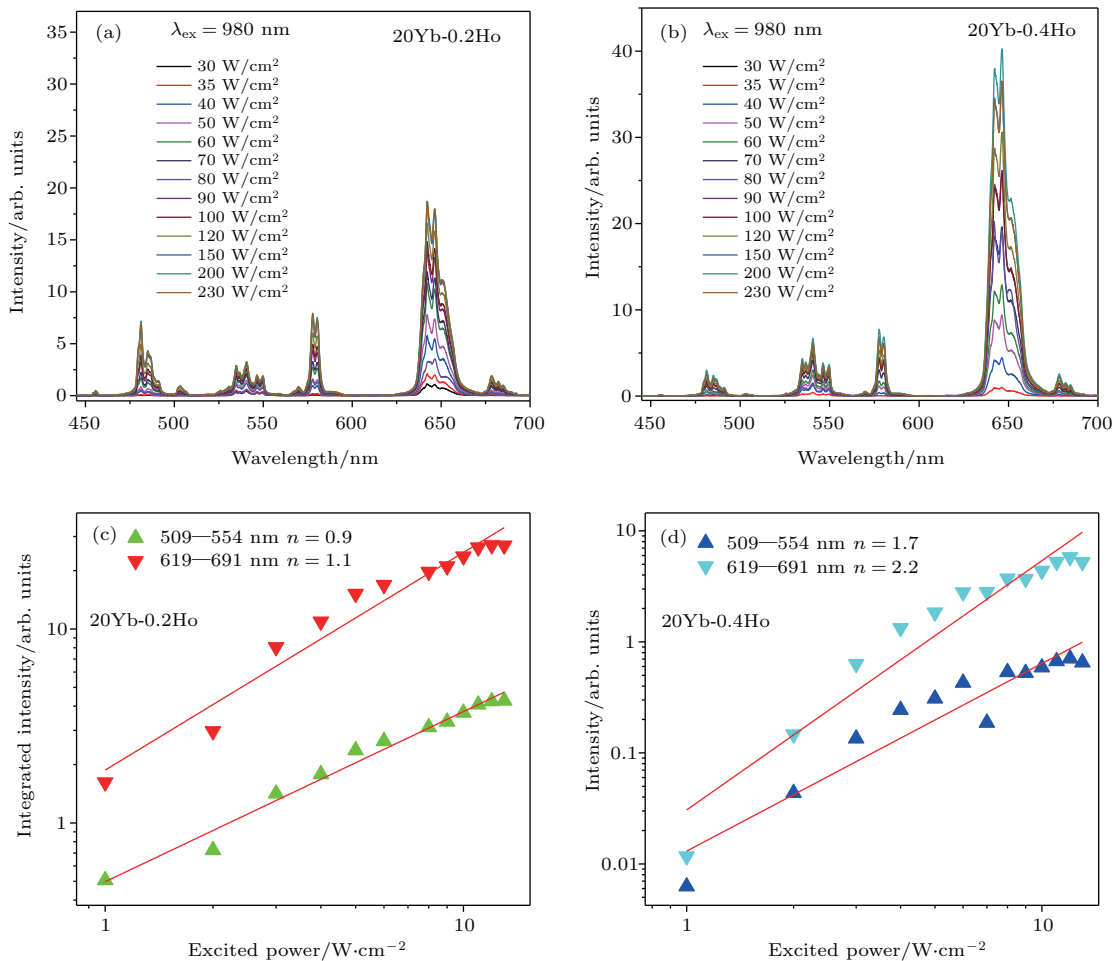


图 6 不同 Ho<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度的 NaYF<sub>4</sub>:Yb/Ho 微米棒聚堆样品的变功率发射谱 (a), (b) 和荧光强度依赖的功率关系 (c), (d)  
 Fig. 6. Variable power emission spectra (a), (b) and the dependence of upconversion luminescence on excitation power density, shown in double-logarithmic representation (c), (d) of NaYF<sub>4</sub>:Yb/Ho microrod stacking samples with different Ho<sup>3+</sup> ion doping concentrations.



## 4 结 论

本文通过柠檬酸钠辅助的水热法,合成了一系列Yb浓度变化的NaYF<sub>4</sub>:Yb/Ho微米棒.通过激光共聚焦显微镜系统波导激发模式,变功率激发了一维单颗粒微米棒.不同Yb掺杂浓度样品的发射谱和荧光图案清楚地表明:荧光红绿比不仅依赖于激发功率,而且其功率调控的红绿比率的敏感度依赖于Yb浓度,这可作为预测和评估Yb掺杂浓度的一种方法.通过上/下转换光谱、激发谱和功率依赖关系,研究了功率调控红绿比率的机理,并给出了敏感于功率调控上转换光谱的判据:1)多色荧光源自于不同阶光子上转换过程,且某种单色荧光能级上转换可以作为另一种单色光的中间能级,在这种情况下,光谱色彩调控对激发功率最为敏感;2)多色光荧光能级布居源自于不同独立布居通道,且上转换光子阶数不同,光色比较敏感于功率变化;3)各单色光源自于不同或相同布居通道,且上转换光子阶数相同,则光色对激发功率变化最不敏感.这个结论可以推广到一般的上转换系统.本研究为稀土微/纳材料的光谱剪裁设计提供了理论依据,并为稀土材料的推广应用奠定了基础.

## 参考文献

- [1] Auzel F 1966 *CR Acad. Sci. Paris* **263** 819
- [2] Wang F, Banerjee D, Liu Y, Chen X, Liu X 2010 *Analyst* **135** 1839
- [3] Ai X Z, Ho C J H, Aw J X, Attia A B E, Mu J, Wang Y, Wang X Y, Wang Y, Liu X G, Chen H B, Gao M Y, Chen X Y, Yeow E K L, Liu G, Olivo M, Xing B J 2016 *Nat. Commun.* **7** 10432
- [4] Zheng S H, Chen W B, Tan D Z, Zhou J J, Guo Q B, Jiang W, Xu C, Liu X F, Qiu J R 2014 *Nanoscale* **6** 5675
- [5] Wickberg A, Mueller J B, Mange Y J, Fischer J, Nann T, Wegener M 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 133103
- [6] Dey R, Rai V K 2014 *Dalton Trans.* **43** 111
- [7] Azam M, Rai V K 2017 *Solid State Sci.* **66** 7
- [8] Chen G Y, Shen J, Ohulchanskyy T Y, Patel N J, Kutikov A, Li Z P, Song J, Pandey R K, Ågren H, Prasad P N, Han G 2012 *ACS Nano* **6** 8280
- [9] Hong G, Antaris A L, Dai H 2017 *Nat. Biomed. Engineer.* **1** 0010
- [10] Pepin P A, Diroll B T, Choi H J, Murray C B, Vohs J M 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 11488
- [11] Erogbogbo F, Yong K T, Roy I, Hu R, Law W C, Zhao W, Prasad P N, Ding H, Wu F, Kumar R, Swihart M T 2010 *ACS Nano* **5** 413
- [12] Yang Y, Mi C, Jiao F Y, Su X Y, Li X D, Liu L L, Zhang J, Yu F, Liu Y Z, Mai Y H 2014 *J. Am. Ceram. Soc.* **97** 1769
- [13] Zhang Z Y, Suo H, Zhao X Q, Sun D, Fan L, Guo C F 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 14570
- [14] Suo H, Zhao X, Zhang Z, Shi R, Wu Y, Xiang J, Guo C 2018 *Nanoscale* **10** 9245
- [15] Wang L, Li Y 2007 *Chem. Mater.* **19** 727
- [16] Gao D L, Wang D, Zhang X Y, Feng X Y, Xin H, Yun S N, Tian D P 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 622
- [17] 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** 84203 (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** 84203]
- [18] Gao D L, Zhang X Y, Chong B, Xiao G Q, Tian D P 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 4288
- [19] Zhou B, Shi B, Jin D, Liu X 2015 *Nat. Nanotech.* **10** 924
- [20] Gao D L, Zhang X Y, Zheng H R, Shi P, Li L, Ling Y W 2013 *Dalton Trans.* **42** 1834
- [21] Gao D L, Zhang X Y, Zheng H R, Gao W, He E J 2013 *J. Alloys Compd.* **554** 395
- [22] Shao W, Chen G, Kuzmin A, Kutscher H L, Pliss A, Ohulchanskyy T Y, Prasad P N 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 16192
- [23] Gao D L, Zhang X Y, Gao W 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 9732
- [24] Gao D L, Tian D P, Zhang X Y, Gao W 2016 *Sci. Rep.* **6** 22433
- [25] Yi G S, Chow G M 2005 *J. Mater. Chem.* **15** 4460
- [26] Chen B, Liu Y, Xiao Y, Chen X, Li Y, Li M Y, Qiao X S, Fan X P, Wang F 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 4916
- [27] Gao W, Wang R, Han Q, Dong J, Yan L, Zheng H 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 2349
- [28] Gao D, Zhang X, Pang Q, Zhao J, Xiao G, Tian D 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 8011
- [29] Deng K, Gong T, Hu L, Wei X, Chen Y, Yin M 2011 *Opt. Exp.* **19** 1749
- [30] Wang L, Lan M, Liu Z, Qin G, Wu C, Wang X, Qin W, Huang W, Huang L 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 2485
- [31] Wang M Y, Tian Y, Zhao F Y, Li R F, You W W, Fang Z L, Chen X Y, Huang W, Ju Q 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 1537
- [32] Zhang J H, Hao Z D, Li J, Zhang X, Luo Y S, Pan G H 2015 *Light: Sci. Appl.* **4** e239
- [33] Gamelin D R, Gudel H U 2001 *Transition Metal and Rare Earth Compounds* (Vol. 214) (Berlin, Heidelberg: Springer) p1
- [34] Luthi S R, Pollnau M, Gudel H U, Hehlen M P 1999 *Phys. Rev. B* **60** 162
- [35] Pollnau M, Gamelin D R, Luthi S R, Gudel H U, Hehlen M P 2000 *Phys. Rev. B* **61** 3337
- [36] Yang Y M, Jiao F Y, Su H X, Li Z Q, Liu Y F, Li Z Q, Yang Z P 2012 *Spectrosc. Spect. Anal.* **32** 2637 (in Chinese) [杨艳民, 焦福运, 苏红新, 李自强, 刘云峰, 李志强, 杨志平 2012 光谱学与光谱分析 **32** 2637]

# Regulation of sensitivity of Yb concentration to power-dependent upconversion luminescence colors\*

Gao Dang-Li<sup>1)†</sup> Li Lan-Xing<sup>1)</sup> Feng Xiao-Juan<sup>1)</sup> Chong Bo<sup>1)</sup> Xin Hong<sup>1)</sup>  
Zhao Jin<sup>1)</sup> Zhang Xiang-Yu<sup>2)</sup>

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

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

( Received 13 June 2018; revised manuscript received 14 September 2018 )

## Abstract

Controlling the power density of exciting light is a widely applied technological approach to dynamically tuning emission spectra to yield desirable luminescence properties, which is essential for various applications in laser devices, cancer cell imaging, biomarker molecule detections, thermometers and optoelectronic devices. However, most of upconversion systems are insensitive to power regulation. In this study, a series of Yb/Ho doped NaYF<sub>4</sub> microrods with different Yb concentrations was synthesized by using a sodium citrate-assisted hydrothermal method. The dependence of upconversion characteristics of NaYF<sub>4</sub>:Yb/Ho microrods on Yb concentration and excitation power density are investigated in detail by a laser confocal microscopy system. The emission spectra exhibit discrete upconversion emission characteristic peaks that can easily be assigned to <sup>5</sup>F<sub>3</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub> (at about 488 nm), <sup>5</sup>F<sub>4</sub>, <sup>5</sup>S<sub>2</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub> (at about 543 nm), <sup>3</sup>K<sub>7</sub>, <sup>5</sup>G<sub>4</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub> (at about 580 nm) and <sup>5</sup>F<sub>5</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub> (at about 648 nm) transitions of Ho, respectively. The upconversion spectra and synchronous luminescence imaging patterns show that the luminescence ratio of red to green is not only dependent on the Yb concentration, but also sensitive to the excitation power. With Yb concentration increasing from 5% to 60%, the sensitivity of the power-controlled red to green luminescence ratio largely increases from 0.1% to 13.0%, corresponding to a clear luminescent color modification from green to red. These results indicate that the power-tuned red-to-green-luminescence ratio can be used as a method of measuring and evaluating Yb doping concentration. We attribute the sensitivity tuned by Yb concentration to the differences in population approach and upconversion mechanism for the red and green luminescence. By recording the slope of luminescence intensity versus exciting power density in a double-logarithmic presentation, we detect a small slope for the green emission relative to that for the red emission, especially at a high Yb concentration. These results indicate that the red upconversion process may be a three-photon process. The exciting power induced color adjusting is therefore explained by preferential three-photon population of the red emission due to the high <sup>5</sup>S<sub>2</sub> → <sup>5</sup>G<sub>4</sub> excitation rate, which is verified by down-conversions of emission spectra. Our present study provides a theoretical basis for the spectral tailoring of rare-earth micro/nano materials and supplies a foundation for the applications in rare-earth materials.

**Keywords:** Yb concentration, upconversion, luminescence color, sensitivity regulation

**PACS:** 32.30.Jc, 42.70.-a, 78.55.-m, 78.67.-n

**DOI:** 10.7498/aps.67.20181167

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11604253), the Natural Science Foundation of Shaanxi Province of China (Grant No. 2018JM1036), the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant Nos. 310812171004, 310812161001), 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: [gaodangli@163.com](mailto:gaodangli@163.com)