

单颗粒 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4$ 核壳微米盘的上转换红光发射增强机理*

严学文 张景蕾 张正宇 丁鹏 韩庆艳 张成云 高伟[†] 董军[‡]

(西安邮电大学电子工程学院, 西安 710121)

(2023 年 10 月 18 日收到; 2023 年 11 月 20 日收到修改稿)

本文借助外延生长及离子掺杂技术, 基于 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 微米晶体构建了多种不同的核壳微米盘, 通过降低材料的表面猝灭效应及增强离子间的能量传递效应, 实现了 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 微米晶体上转换红光发射的增强. 研究表明: 在 980 nm 近红外激光激发下, 构建的 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4$ 核-壳-壳微米盘的上转换红光发射强度相比于 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 微米盘增强了 4.6 倍, 红绿比由 6.3 提高至 8.1. 当少量 Ho^{3+} 离子引入到 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4:2\%\text{Ho}^{3+}@\text{NaYF}_4$ 核-壳-壳微米盘时, Er^{3+} 离子与 Ho^{3+} 离子间相互作用的发生使其上转换红光发射强度相比于 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 微米盘增强了近 6.7 倍, 且红绿比更是提高到 9.4. 通过对不同核壳微米盘光谱特性和发光动力学的研究, 表明 Er^{3+} 离子的红光发射增强主要源自于不同核壳结构中 Yb^{3+} 离子的高效的能量传递有效促进了 Er^{3+} 离子间的交叉弛豫、 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 离子间反向能量传递及 Ho^{3+} 离子向 Er^{3+} 离子间的能量传递的发生, 进而提高了红光发射能级的粒子数布居. 其研究可为构建具有高效红光发射的上转换微纳晶体提供新途径.

关键词: 上转换发光, 核壳结构, 能量传递, 交叉弛豫

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

DOI: 10.7498/aps.73.20231663

1 引言

具有光子转换特性的稀土掺杂上转换发光材料, 凭借其尖锐的发射峰及较长的激发态寿命及较高色纯度等优势, 在发光显示、防伪、光存储器以及生物学成像等领域展现出巨大的应用潜力^[1-7]. 然而, 由于敏化剂和激活剂离子的掺杂浓度相对较低, 且稀土离子本身的吸收截面较小, 使得稀土掺杂上转换发光材料的强度及上转换效率受到限制. 同时, 稀土离子丰富的能级结构使其发光材料

具有多彩的光学特性, 而多能级跃迁为获取色纯度高的单带发射也带来了巨大的挑战. 尤其是在生物医学、防伪及显示等领域中具有其他单色发光无法比拟优势的单带红光发射. 目前, 关于上转换红光发射的研究主要集中在 Er^{3+} 及 Ho^{3+} 发光离子中, 其中 Er^{3+} 离子凭借其丰富的能级结构及等间距的长寿命激发态, 一直是上转换红光发射的理想候选者^[8].

目前, 研究者们已经采用多种技术方法成功实现了 Er^{3+} 离子单带红光发射, 如提高 Yb^{3+} 离子的掺杂浓度, 引入 Mn^{2+} 离子及构建核壳结构等^[9-11].

* 国家自然科学基金 (批准号: 12274341, 12004304, 12104366)、陕西省重点研发计划 (批准号: 2022SF-333, 2023-YBGY-256)、陕西省自然科学基金重点项目 (批准号: 2022JZ-05)、陕西省自然科学基金青年项目 (批准号: 2022JQ-041)、陕西省教育厅服务地方专项计划 (批准号: 22JC-057) 和西安市高校院所人才服务企业项目 (批准号: 23GXFW0089) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: gaowei@xupt.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: dongjun@xupt.edu.cn

近期, Wang 等^[12]通过外延生长技术构建了一系列 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+} @ \text{NaYF}_4:x\%\text{Yb}^{3+}$ 核壳结构, 并借助离子掺杂技术调控外壳层的结构特性, 实现了 Er^{3+} 离子的红光发射增强, 为进一步增强材料发光强度提供新途径. 本课题组基于构建核壳结构增强机理, 在水热反应条件下, 成功制备多种不同微米核壳晶体, 通过包覆不同壳层结构及引入不同掺杂离子, 实现了微米晶体发光特性有效调控, 其研究为微米晶体光谱增强及调控提供了新方法^[13]. Sun 等^[14]通过构建 $\text{NaYF}_4:10\%\text{Er}^{3+}/0.5\%\text{Ho}^{3+}/30\%\text{Ca}^{2+} @ \text{NaYF}_4$ 核壳结构, 借助 Ho^{3+} 离子作为能量传递桥梁, 将 Er^{3+} 离子典型性的绿光发射转变为红光发射. 相似的实验结果在 $\text{BiOCl}:\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 材料中也被观测到, 其原因在于 Ho^{3+} 离子的 $^5\text{F}_3$ (20673 cm^{-1}), $^5\text{F}_4/^5\text{S}_2$ ($18612 \text{ cm}^{-1}/18354 \text{ cm}^{-1}$), $^5\text{F}_5$ (15519 cm^{-1}) 能级与 Er^{3+} 离子的 $^2\text{H}_{11/2}$ (19256

cm^{-1}), $^4\text{S}_{3/2}$ (18462 cm^{-1}) 和 $^4\text{F}_{9/2}$ (15245 cm^{-1}) 能级基本可完美重叠发生有效地能量传递^[15]. 当 Er^{3+} 离子与少量的 Ho^{3+} 离子共掺杂时, Ho^{3+} 离子便可借助能量传递将其获得的激发能传递给周围附近 Er^{3+} 离子, 实现其高能级粒子数布居. 因此, 通过结构的调控使得 Ho^{3+} 和 Er^{3+} 离子不仅可作激活离子, 且可借助其能量转移实现其离子发光的可控调节及增强.

为了进一步增强 Er^{3+} 离子的单带红光发射, 基于具有较高红光发射 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 微米晶体为核, 借助外延生长技术及离子掺杂技术构建 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+} @ \text{NaYbF}_4 @ \text{NaYF}_4$ 及 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+} @ \text{NaYbF}_4:2\%\text{Ho}^{3+} @ \text{NaYF}_4$ 微米核-壳-壳结构, 尝试通过包覆不同结构的特性壳层及引入少量 Ho^{3+} 离子实现 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 微米晶体红光发射增强. 图 1 为构建不同 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 微米核



图 1 基于 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 微米晶体构建的不同核壳结构模型及其相应的能量传递示意图

Fig. 1. Schematic diagram of different core-shell structures based on $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ micron crystals and their corresponding energy transfer.

壳机构及其发光增强示意图. 在近红外 980 nm 激光激发下, 借助共聚焦显微光谱测量系统, 以单颗粒 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 微米晶体及其相应核壳结构为研究对象, 基于不同核壳结构中 Er^{3+} 离子的光谱调控特性、激发功率依赖关系及其发光寿命对其增强机理进行讨论, 进一步证实不同结构中离子间相互作用的发生. 其研究可为构建具有高效红光发射的上转换微纳晶体提供新途径.

2 实验

2.1 实验材料

本实验所需化学药品均为分析纯, $\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Ho}$) (99.99%), $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.00%), NH_4F (96.0%) 和 NaF (98.0%) 由上海麦克林生化科技有限公司提供. NaNO_3 (98.0%) 和 NH_4OH (25.0%—28.0%) 等皆采购于国药集团化学试剂有限公司.

2.2 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 核微米晶体的制备

本实验采用柠檬酸钠辅助水热法制备 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 微米晶体^[16]. 首先, 称量 0.891 g $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 放置于烧杯中, 倒入 22.0 mL 去离子水使其充分搅拌溶解. 接着将 2.0 mL $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 与 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 溶液按照一定比例添加到烧杯中, 并继续搅拌 30 min. 待充分混合后, 将 2.0 mL NH_4OH 与 6.0 mL NH_4F 溶液加入到烧杯中搅拌 20 min. 最后, 将所得到的前驱液倒入 50.0 mL 聚四氟乙烯内衬高压釜中, 使其在 200 °C 的高温中反应 24 h. 待反应结束后, 所生成的白色沉淀物变为 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 微米晶体.

2.3 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 核壳及核-壳-壳结构微米晶体的制备

首先, 在含有 17.0 mL 去离子水的烧杯中将称量的 0.891 g $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 以及 2.0 mL $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{RE} = \text{Yb}, \text{Y}, \text{Ho}$) 水溶液充分溶解并充分搅拌 10 min, 随后, 将上述合成的 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 微米盘加入到前驱溶液中搅拌 20 min. 最后, 在反应溶液中再加入 6.0 mL NaNO_3 水溶液以及 0.504 g NaF 并继续搅拌 30 min, 结束后将其倒入 50.0 mL 聚四氟乙烯内衬的高压釜中, 在 200 °C 下反应

24 h, 所得白色沉淀物便为所构建 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4$ 的微米核壳结构. 此外, $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4@\text{NaYF}_4$ 核-壳-壳结构微米盘的制备流程与上述基本相同^[17].

2.4 样品表征和光谱测试

借助 X-射线衍射仪 (XRD) 对微米晶体的晶体结构进行表征, 其扫描步长为 0.01°, 扫描范围为 10°—70°. 其样品的形貌尺寸和元素分布则通过扫描电子显微镜 (SEM) 进行表征分析. 其光谱测量主要借助共聚焦显微光谱测量装置, 主要包括 980 nm 半导体固体激光器, 光谱分析仪 (Ocean optics, QE65 pro) 及奥林巴斯光学共聚焦显微镜 (OLYMPUS-BX51). 发光寿命则使用 FLS 980 荧光分光光度计 (英国爱丁堡) 采集.

3 结果讨论

3.1 晶体结构及形貌

图 2 为 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 微米晶体及包覆不同壳层微米核壳结构的 XRD 图. 通过与六方相 NaYbF_4 标准卡 JCPDS No.27-1427 及 NaYF_4 的标准卡 JCPDS No. 16-0034 相对比, 发现所制备微米晶体及其核壳结构的衍射峰位置均与其相应标准卡一致, 且无其他杂峰, 表明所制备样品的

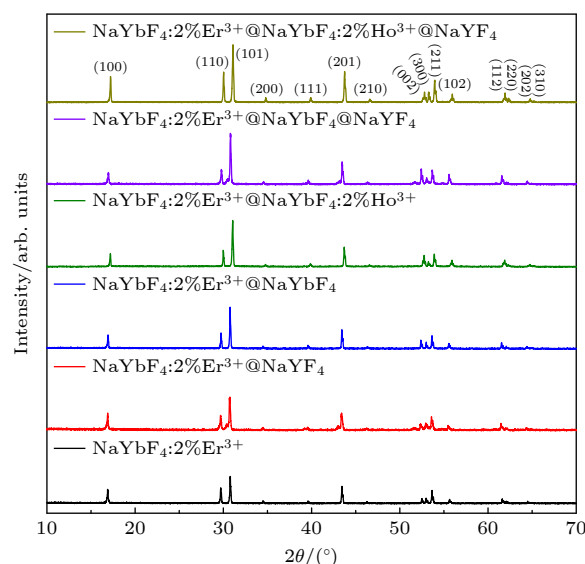


图 2 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 微米晶体及包覆不同核壳结构的 XRD 图

Fig. 2. The XRD patterns of $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ microcrystals and their coating with different core-shell (CS) structures.

晶体结构均为纯六方相结构. 值得注意的是, 当 $\text{NaYbF}_4: 2\% \text{Er}^{3+}$ 微米晶体包覆上不同核壳结构时, 其中 (100), (101) 与 (110) 晶面的衍射峰强度比值则明显增强, 其结果表明在晶体外延生长过程中, 微米核壳晶体沿 $\{10\bar{1}0\}$ 横轴方向生长速度明显快于 $[0001]$ 纵轴方向, 其原因主要是由于表面修饰剂柠檬酸钠抑制微米晶体的纵向生长^[18].

图 3 为所制备的 $\text{NaYbF}_4: 2\% \text{Er}^{3+}$ 微米晶体及其相应核壳结构的 SEM 图. 由图 3(a)–(f) 能够清楚地观察到, 不同结构微米晶体的形貌均为的六角盘, 其 $\text{NaYbF}_4: 2\% \text{Er}^{3+}$ 微米盘的直径尺寸约为 $3.4 \mu\text{m}$, 厚度约为 112.8 nm . 当包覆不同的壳层时, 相应的直径尺寸分别约为 $4.0, 5.3, 5.4, 5.6, 6.3 \mu\text{m}$, 则其厚度分别约为 $433.3, 222.2, 303.7, 649.1, 815.0 \text{ nm}$, 如图 3(b)–(f) 所示. 显然, 随着包覆不同的壳层结构, 其微米盘尺寸则明显增大, 尤其是其横向尺寸的增长速度更为突出, 表明微米盘优先沿 $\{10\bar{1}0\}$ 横向方向生长, 其结果与图 2 的 XRD 表征结果相一致. 同时, 通过对不同微米结构的元素映射分析可知, 如图 3(a1)–(f1) 所示, 当微米盘包覆 NaYbF_4 活性壳及 NaYF_4 惰性壳时, 其相应部位所含元素量也随之变化, 证实了不同结构的壳层已经成功包覆.

3.2 不同核壳结构微米盘的上转换发光特性

图 4 为在近红外 980 nm 激光激发下, 单颗粒 $\text{NaYbF}_4: 2\% \text{Er}^{3+}$, $\text{NaYbF}_4: 2\% \text{Er}^{3+} @ \text{NaYbF}_4$ 及 $\text{NaYbF}_4: 2\% \text{Er}^{3+} @ \text{NaYbF}_4 @ \text{NaYF}_4$ 微米盘的上转换发射光谱, 红绿比及增强倍数. 由图 4(a) 可知, 不同结构特性的微米盘均展现出较强的红光 (654 nm) 发射, 其源于 Er^{3+} 离子的 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 辐射跃迁. 同时伴随着 Er^{3+} 离子 ${}^2\text{H}_{11/2}/ {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 能级辐射跃迁微弱的绿光 ($525\text{--}550 \text{ nm}$) 发射^[19,20]. 通过对不同结构发光特性对比, 发现当 $\text{NaYbF}_4: 2\% \text{Er}^{3+}$ 微米盘包覆 NaYF_4 惰性壳层及 NaYbF_4 活性壳层时, 其红光上转换发射强度均明显增强, 且包覆 NaYbF_4 活性壳层增强效果优于包覆其 NaYF_4 惰性壳层的增强, 同时其红绿比 (R/G) 由 6.3 提高至了 7.7 , 如图 4(b) 所示. 然而, 当继续在 $\text{NaYbF}_4: 2\% \text{Er}^{3+} @ \text{NaYbF}_4$ 核壳结构中包覆一层 NaYF_4 惰性壳时, 发现 $\text{NaYbF}_4: 2\% \text{Er}^{3+} @ \text{NaYbF}_4 @ \text{NaYF}_4$ 核壳-壳结构微米盘的红光发射强度相比于 $\text{NaYbF}_4: 2\% \text{Er}^{3+}$ 微米盘增强了近 4.6 倍, 且 R/G 比也进一步提高至 8.1 , 如图 4(b) 和图 4(c) 所示.

为了进一步调控 $\text{NaYbF}_4: 2\% \text{Er}^{3+}$ 微米盘的上转换发光特性, 将具有能级结构相近的少量的 Ho^{3+}

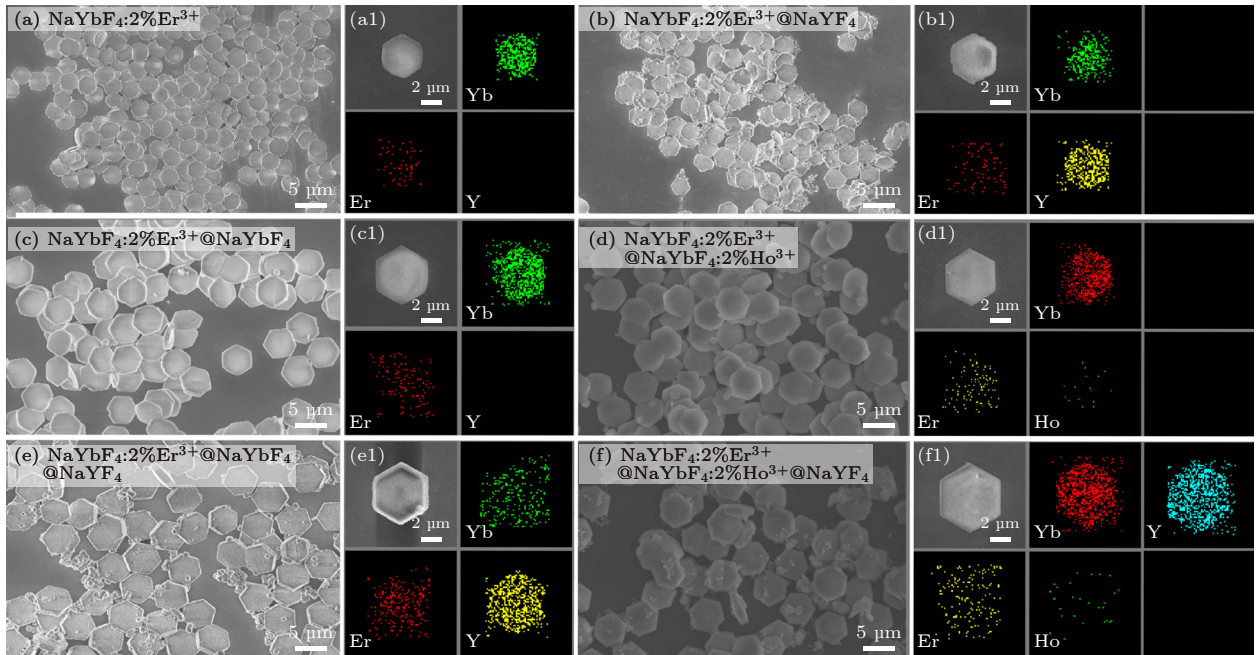


图 3 (a)–(f) $\text{NaYbF}_4: 2\% \text{Er}^{3+}$ 微米晶体及其包覆不同壳层核壳结构的 SEM 图, (a1)–(f1) 为其相应的元素映射图
 Fig. 3. (a)–(f) SEM image of $\text{NaYbF}_4: 2\% \text{Er}^{3+}$ microcrystals and coating with different CS structures. (a1)–(f1) The corresponding element maps.

离子引入到 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 微米盘中. 在 980 nm 激光激发下, 其不同微米盘及其核壳结构的的上转换发射光谱, R/G 比及增强倍数如图 5 所示. 由图 5(a) 可清楚地发现, 不同结构的微米盘均展现出了较强的红光发射. 然而, 当 2% Ho^{3+} 离子掺杂

到 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 微米盘时, $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ 微米盘红光发射强度相比于 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 微米盘反而有所减弱, 如图 5(b) 所示. 但当 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 微米盘包覆上 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Ho}^{3+}$ 壳层时, 该核壳结构的的上转换红光发射强度得到了极大提升,

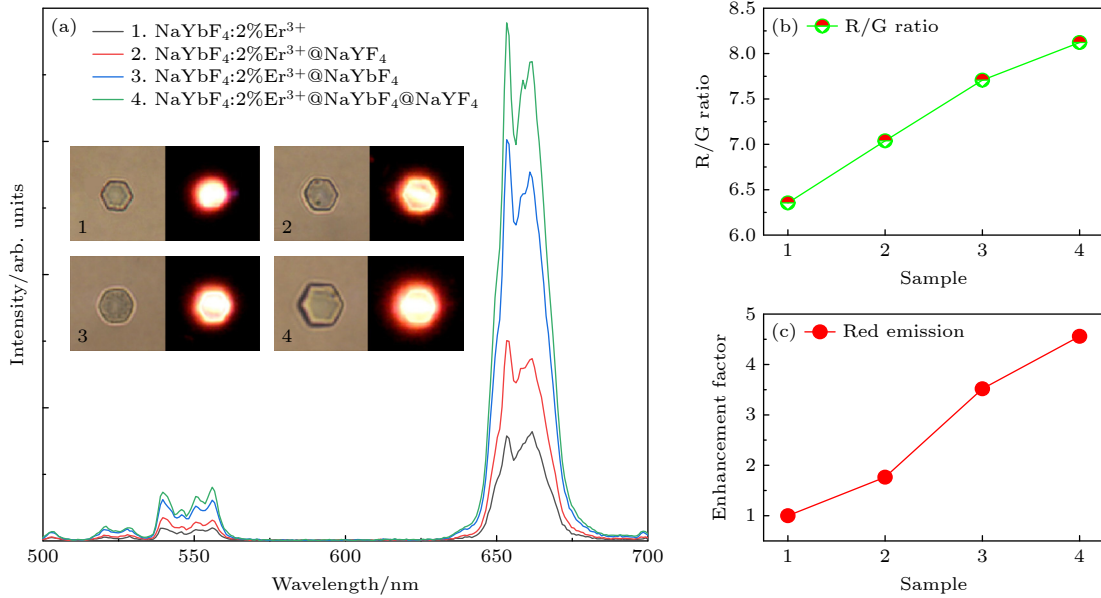


图 4 在 980 nm 激发下, 单个 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 微米盘及其包覆不同壳层微米盘的 (a) 上转换发射光谱 (插图为对应发光图案), (b) 红绿比及 (c) 红光发射强度的增强倍数

Fig. 4. (a) The UC emission spectra (the insert is corresponding optical micrographs), (b) R/G ratio and (c) enhancement factor of the red emission of the $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ microcrystals and coating with different CS structures under the excitation of a 980 nm NIR laser.

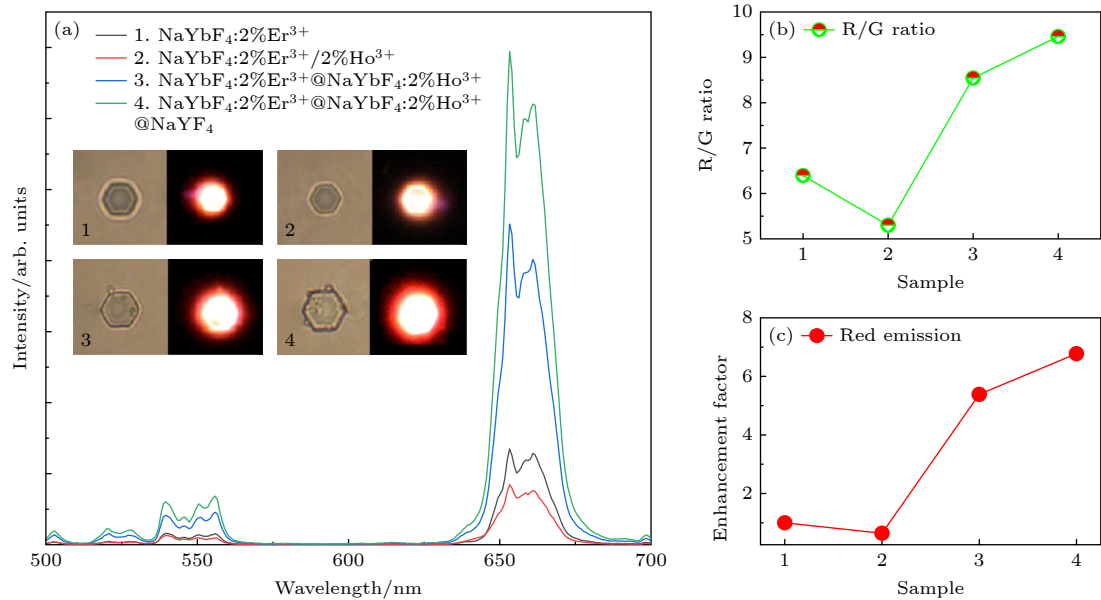


图 5 在近红外光 980 nm 激光激发下, 单个 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 微米盘及掺杂 2% Ho^{3+} 离子的不同核壳结构的 (a) 上转换发射光谱 (插图为对应发光图案), (b) 红绿比及 (c) 红光发射强度的增强倍数

Fig. 5. (a) The UC emission spectra (the insert is corresponding optical micrographs), (b) R/G ratio and (c) enhancement factor of the red emission of the $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ microcrystals and coating with different CS structures with doping 2% Ho^{3+} ions under the excitation of a 980 nm NIR laser.

相比于 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 微米盘发光增强近 5.3 倍, 且 R/G 比也增加到了 8.5. 随后, 在 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4:2\%\text{Ho}^{3+}$ 核壳结构中包覆 NaYF_4 惰性壳时, 发现其上转换红光发射强度再次得到增强, 其强度相比于 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 微米盘增强至 6.7 倍, 且 R/G 比增加到 9.4, 图 5(b) 和图 5(c) 所示.

3.3 上转换红光发射机理

图 6 所示为单颗粒 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$, $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4:2\%\text{Ho}^{3+}$ 与 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4$

$\text{NaYbF}_4@\text{NaYF}_4$ 核-壳-壳结构核壳微米盘在不同激发功率下的发射光谱及红、绿光发射与泵浦功率依赖关系. 由图 6(a) 可知, 随着近红外 980 nm 激光激发功率的增强, 这三种不同结构微米盘的上转换发射强度也随之增强. 在上转换过程中, 当未达到饱和吸收时, 发射强度 (I_{UC}) 与其激光泵浦功率 (P) 的关系满足 $I_{\text{UC}} \propto P^n$, 其中 n 为所需吸收的光子数^[21]. 通常情况下, Er^{3+} 离子的红光和绿光发射大多为双光子过程^[22]. 然而, 当 Yb^{3+} 离子浓度增加时, 发现其红光及绿光的 n 值减小且较大偏离 2, 如图 6(b) 所示, 其原因在于高浓度 Yb^{3+} 离子则可

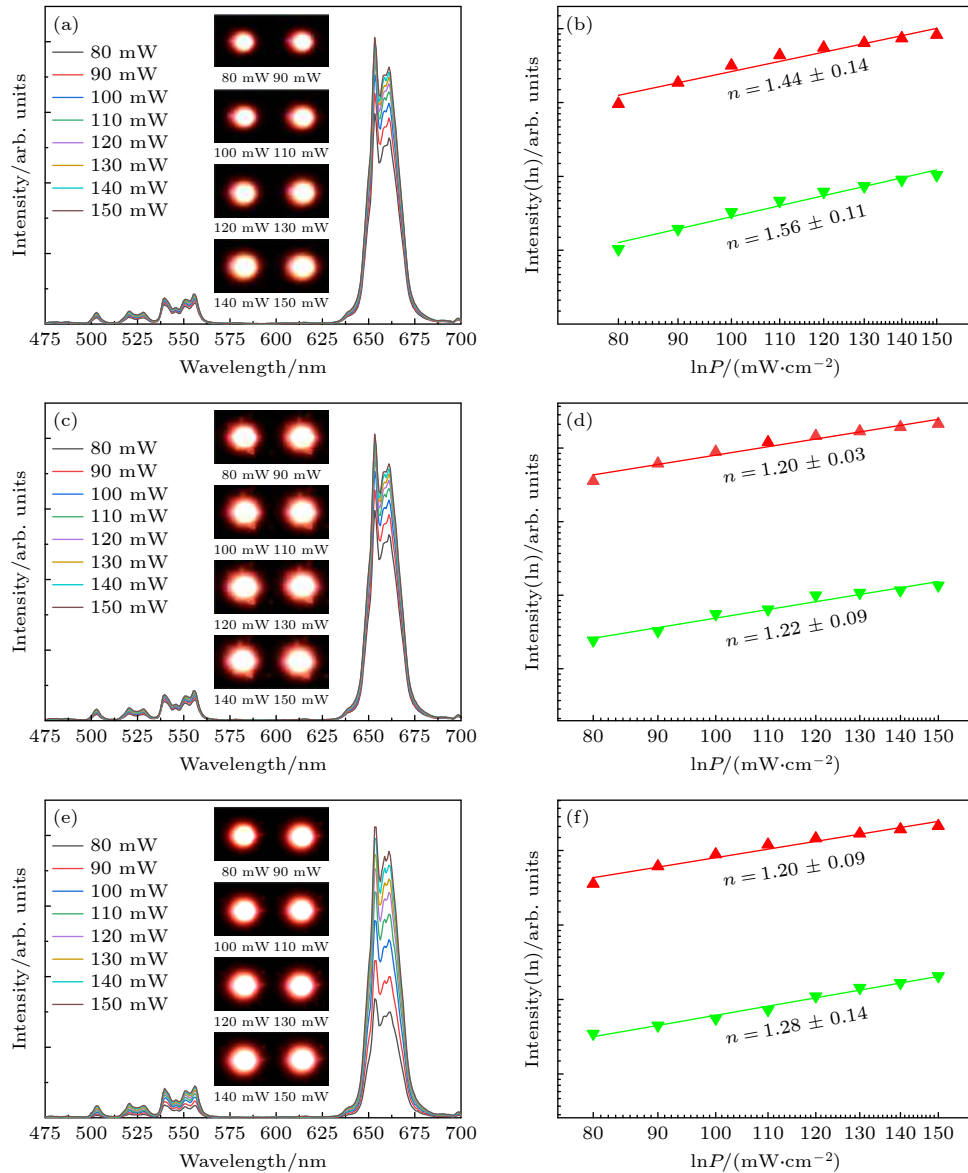


图 6 在 980 nm 不同泵浦功率激发下, 单颗粒 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$, $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4:2\%\text{Ho}^{3+}$ 与 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4@\text{NaYF}_4$ 核-壳-壳结构微米盘的上转换发射光谱 (插图为其对应发光图案) 及其红、绿光发射依赖关系

Fig. 6. Under different pump power excitation at 980 nm, the upconversion emission spectra of a single particle $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$, $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4:2\%\text{Ho}^{3+}$, and $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4@\text{NaYF}_4$ core-shell-shell micron disks (the corresponding luminescence pattern is inset) and their red and green emission dependencies.

有效促进 Er^{3+} 离子自身的交叉弛豫过程发生, 使得 Er^{3+} 离子的线性衰减和上转换过程之间发生明显的竞争所致^[23,24]. 由图 6(d)–(f) 可清楚地发现, $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4:2\%\text{Ho}^{3+}$ 与 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4@\text{NaYF}_4$ 核-壳-壳微米盘的红光和绿光的 n 值更是向 1 靠近, 其 n 值的进一步减小则表明包覆壳层中的 Ho^{3+} 离子已与核中的 Er^{3+} 离子发生了相互作用, 使其离子数布居得到了有效的调控.

图 7 为 980 nm 激光激发下, 不同结构体系中 Yb^{3+} , Er^{3+} 及 Ho^{3+} 离子间的能量传递、辐射及无辐射弛豫过程. 通常情况下, 在 Yb^{3+} 与 Er^{3+} 离子共

掺体系中, Er^{3+} 离子往往展现出强的绿光发射以及微弱的红光发射^[25], 其发光过程, 如图 7(a) 所示. Yb^{3+} 离子将获取的激发能通过能量传递给了周围 Er^{3+} 离子, 使其实现了 $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ 及 $^4\text{F}_{9/2}$ 激发态能级的粒子布居^[26]. 当 Er^{3+} 离子激发态能级上的电子辐射跃迁至基态能级, 便产生绿光及红光发射. 同时, 基于 Er^{3+} 离子的能级结构图可清楚发现 $^4\text{F}_{9/2}$ 激发态能级的粒子数布局主要源自于上能级无辐射弛豫过程. 根据多声子无辐射弛豫概率可知, $^4\text{S}_{3/2}$ 能级到 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级及 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级到 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的无辐射弛豫概率非常小, 所以其红光发射极其微弱^[18]. 然而, 当高浓度 Yb^{3+} 离子与 Er^{3+} 离子共

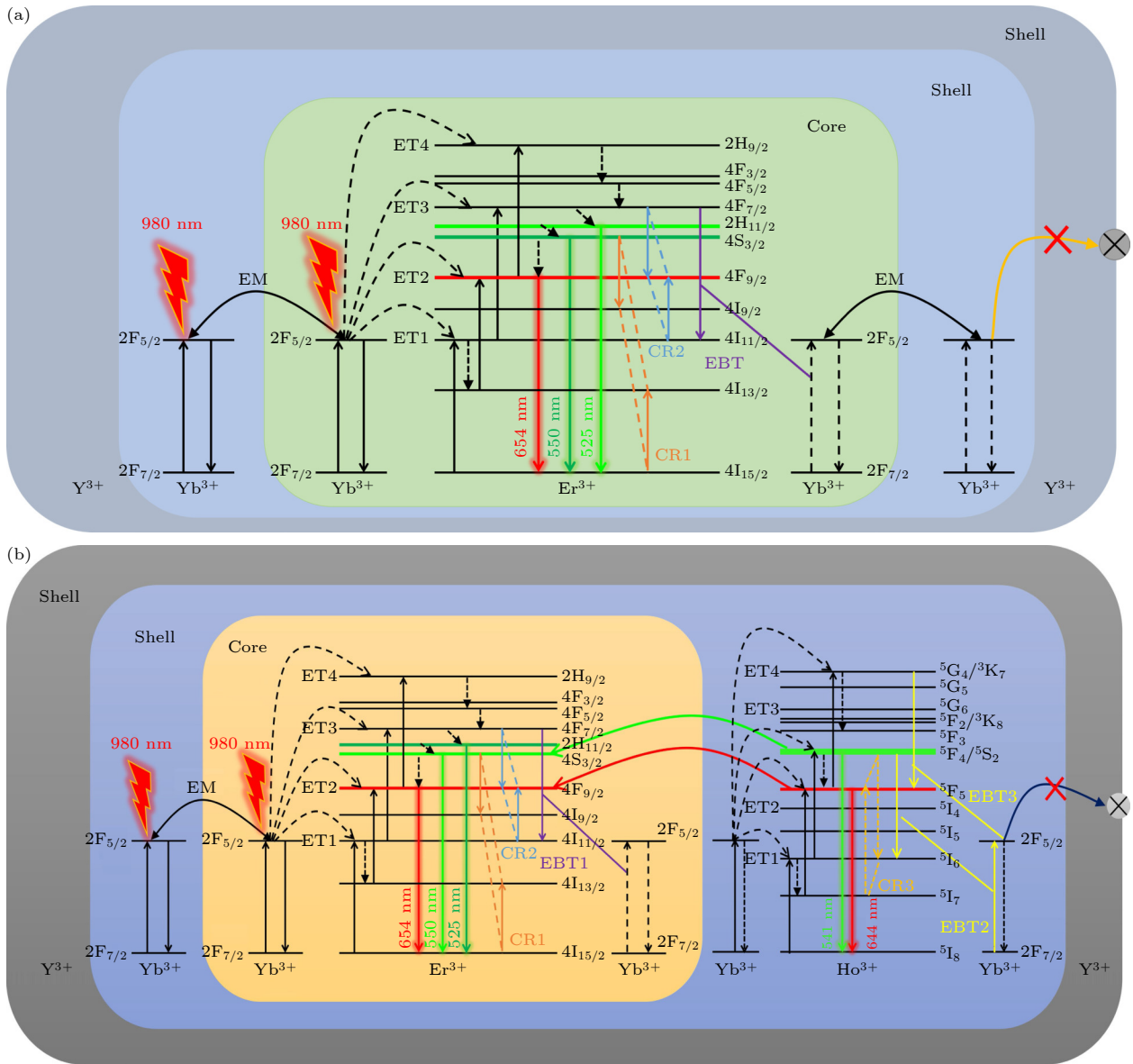


图 7 在 980 nm 激光激发下, 不同结构中 Yb^{3+} , Er^{3+} 及 Ho^{3+} 离子间的能量传递及其可能的跃迁机理图

Fig. 7. Diagram of energy transfer between Yb^{3+} , Er^{3+} and Ho^{3+} ions in different structures and their possible transition mechanisms under 980 nm laser excitation.

掺时, 即为 NaYbF₄:2%Er³⁺微米晶体材料时, 其主要展现较强红光发射及微弱的绿光发射, 其原因主要是在于高浓度 Yb³⁺离子可将更多激发能传递周围 Er³⁺离子, 促使 Er³⁺离子间交叉弛豫 (cross relaxation, CR) CR1(⁴S_{3/2}+⁴I_{15/2}→⁴I_{9/2}+⁴I_{13/2}) 和 CR2(⁴F_{7/2}+⁴I_{11/2}→⁴F_{9/2}+⁴F_{9/2}) 的发生^[27]. 与此同时, Er³⁺的过饱和吸收, 也将加急 Er³⁺离子与 Yb³⁺离子之间的反向能量传递 (energy back transfer, EBT) 的发生, 即 EBT (⁴F_{7/2}+²F_{7/2}→⁴I_{11/2}+²F_{5/2})^[28]. 上述的交叉弛豫及其 EBT 过程的发生均可有效地改变 Er³⁺离子的不同能级上粒子数布局, 实现了⁴F_{9/2}激发态能级粒子数布局有效增加, 进而导致红光发射的增强.

为了进一步增强微米盘中 Er³⁺离子的上转换红光发射, 在 NaYbF₄:2%Er³⁺微米盘表面包覆 NaYF₄ 惰性壳层及 NaYbF₄ 活性壳层, 通过抑制表面猝灭效应及增强激发方式实现其红光发射增强. 由图 7(a) 可知, NaYbF₄:2%Er³⁺微米盘表面包覆 NaYbF₄ 活性壳层时, Er³⁺离子则可通过两种不同途径: Yb³⁺(壳)→Yb³⁺(核)→Er³⁺(核) 和 Yb³⁺(核)→Er³⁺(核) 能量传递实现其激发态能级的布局^[29]. 同时, 基于壳层间 Yb³⁺离子的能量迁移则可为核中 Er³⁺离子提供更多激发能, 进一步促进 Er³⁺离子间的交叉弛豫及 Er³⁺离子到 Yb³⁺离子的反向能量传递过程的发生, 增强其红光发射. 为了有效抑制 NaYbF₄:2%Er³⁺@NaYbF₄ 微米盘核壳结构外壳中 Yb³⁺离子的部分激发能被其表面缺陷捕获所导致的表面猝灭效应, 再次为其包覆了一层 NaYF₄ 惰性壳层, 发现 NaYbF₄:2%Er³⁺@NaYbF₄@NaYF₄ 核-壳-壳结构微米盘红光发射得到了显著增强, 如图 4 所示, 其结果进一步表明上述交叉弛豫及能量反向传递过程再次被增强.

当引入少量的 Ho³⁺离子到 NaYbF₄:2%Er³⁺微米盘, 发现 Er³⁺离子的发光相比于单掺杂时明显减弱, 其原因是 Yb³⁺离子与 Er³⁺离子间的相互作用被 Ho³⁺离子干扰, 且部分激发能被 Ho³⁺离子吸收, 进而影响 Er³⁺离子间交叉弛豫过程的发生, 使得发光减弱. 然而, 当 NaYbF₄:2%Er³⁺微米盘包覆 NaYbF₄:2%Ho³⁺活性壳层时, 该结构可有效地将 Ho³⁺离子与 Er³⁺离子分布在不同的空间结构中, 降低彼此间的竞争. 同时壳层中高浓度的 Yb³⁺离子, 不仅可将部分激发能传递给核中 Yb³⁺离子促进 Er³⁺离子的发光, 且可同时激发 Ho³⁺离子实现

其发光. 当 Ho³⁺离子获取更多激发能时, Ho³⁺离子间的交叉弛豫 CR3(⁵I₇+⁵F₄/⁵S₂→⁵F₅+⁵I₆), 以及 Ho³⁺离子与 Yb³⁺离子之间的反向能量传递 EBT3 (²F_{7/2}+⁵G₄/³K₇→²F_{5/2}+⁵F₅) 也可被有效增强, 进而促使其红光发射增强^[30], 如图 7(b) 所示. 此外, 基于 Ho³⁺离子的⁵F₄/⁵S₂ 和⁵F₅ 激发态能级与 Er³⁺离子的²H_{11/2}/⁴S_{3/2} 和⁴F_{9/2} 激发态能级具较高的能级匹配度, 可为相邻区域间离子发生有效的能量传递建立桥梁, 使得 Er³⁺离子的红光发射增强.

为了进一步证实 NaYbF₄:2%Er³⁺微米盘晶体包覆不同壳层及引入少量 Ho³⁺离子后对 Er³⁺离子红光发射增强机理及不同壳层离子之间的相互作用. 在近红外 980 nm 脉冲激光激发下, 获取了 NaYbF₄:2%Er³⁺微米盘及不同核壳结构中 Er³⁺离子⁴F_{9/2} 激发态能级的发光寿命, 如图 8 所示, 其平均衰减寿命可表示为^[31]

$$\bar{\tau} = \frac{A_1 t_1^2 + A_2 t_2^2}{A_1 t_1 + A_2 t_2}, \quad (1)$$

其中 t_1 和 t_2 分别为拟合过程中的短寿命和长寿命; A_1 和 A_2 为常数. 经计算得到不同核壳结构微米盘中 Er³⁺离子⁴F_{9/2} 激发态能级的发光寿命. 对于上转换发光材料而言, 长的发光寿命表明具备较高的上转换发射强度^[32]. 如图 8(a) 所示, 当 NaYbF₄:2%Er³⁺微米盘包覆 NaYF₄ 惰性壳, 发现 NaYbF₄:2%Er³⁺@NaYF₄ 核壳结构中 Er³⁺离子的红光发射寿命相比于 NaYbF₄:2%Er³⁺微米盘的寿命提高了 21 μs, 表明惰性壳的包覆可有效抑制表面猝灭效应. 而当 NaYbF₄:2%Er³⁺微米盘包覆 NaYbF₄ 活性壳层, 其红光发射寿命更是延长到 163.3 μs, 其结果表明⁴F_{9/2} 激发态能级通过不同途径获取了更多粒子数. 图 8(b) 为 NaYbF₄:2%Er³⁺微米盘及其核壳机构中引入 2%Ho³⁺离子后 Er³⁺离子⁴F_{9/2} 激发态能级的发光寿命. 发现 NaYbF₄:2%Er³⁺/2%Ho³⁺微米盘中 Er³⁺离子红光发射寿命相比 NaYbF₄:2%Er³⁺微米盘明显缩短, 其结果表明部分激发能被 Ho³⁺离子吸收导致 Er³⁺离子⁴F_{9/2} 激发态能级粒子数降低. 然而, 当 2%Ho³⁺离子通过构建核壳结构掺杂到 NaYbF₄:2%Er³⁺@NaYbF₄:2%Ho³⁺核壳结构, 发现 Er³⁺离子红光发射寿命增加到 194.5 μs, 其结果证实了壳层中的 Ho³⁺离子与核内的 Er³⁺离子发生了能量传递促使其发光能级粒子数明显增加. 同时, 根据 Er³⁺离子的能级结构可知, ⁴F_{9/2} 激发态粒子数布局主要是源自于²H_{11/2}/⁴S_{3/2}

能级的无辐射跃迁,且可借助交叉弛豫及能量反向传递增强该过程的发生.因此,当 ${}^4F_{9/2}$ 激发态粒子数增加时,相反 ${}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2}$ 能级的粒子数将会减少,导致R/G比增加.此外,发现再次包覆 NaYF_4 惰性壳后, $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}@ \text{NaYbF}_4@ \text{NaYF}_4$ 与 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}@ \text{NaYbF}_4:2\%\text{Ho}^{3+}@ \text{NaYF}_4$ 核壳壳微米盘的红光的发射寿命均得到再次增加,如图8(b)所示,进一步证实了 NaYF_4 惰性壳的构建降低材料无辐射跃迁概率.

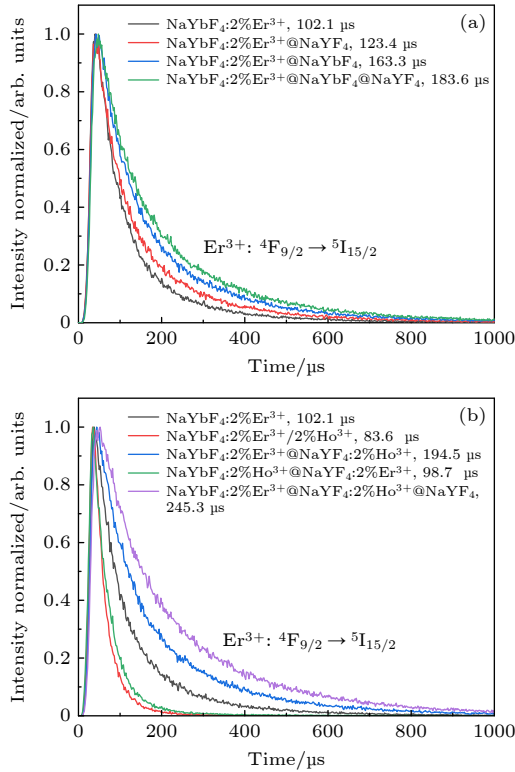


图8 在近红外光980 nm脉冲激光激发下, $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 微米盘及不同核壳结构中 Er^{3+} 离子在 ${}^4F_{9/2}$ 激发态能级(654 nm)处的发光寿命衰减曲线

Fig. 8. Luminescence lifetime attenuation curve of Er^{3+} ions at ${}^4F_{9/2}$ excited state level (654 nm) in $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ microdisks and different core-shell structures under near-infrared 980 nm pulsed laser excitation.

4 结论

本文采用水热法和外延生长技术构建了 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}@ \text{NaYbF}_4@ \text{NaYF}_4$ 与 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}@ \text{NaYbF}_4:2\%\text{Ho}^{3+}@ \text{NaYF}_4$ 六方相核-壳-壳结构微米盘,并借助不同离子间的相互作用实现了 Er^{3+} 离子红光发射增强.实验结果表明,在近红外980 nm激光激发下, $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}@ \text{NaYbF}_4$

$@ \text{NaYF}_4$ 与 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}@ \text{NaYbF}_4:2\%\text{Ho}^{3+}@ \text{NaYF}_4$ 核-壳-壳结构微米盘红光发射相比, $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 微米盘的红光发射分别增强了4.6倍与6.7倍.通过对其不同光谱特性的研究,发现其不同结构中 Er^{3+} 离子红光发射增强主要是因为核中 Er^{3+} 离子通过不同能量传递途径获得更多激发能,促进 Er^{3+} 离子间的交叉弛豫及 Er^{3+} 离子与 Yb^{3+} 离子间的反向能量传递的发生,使得其红光发射得到明显增强.同时, Er^{3+} 离子借助具有较高能级匹配度的 Ho^{3+} 离子作为能量传递桥梁,使得可多通道继续填充 Er^{3+} 离子的红光能级,实现其发射的共振增强.因此,本文通过构建核壳结构为合成具有较高红光发射微纳晶体材料提供新途径,该类材料可在红光显示、防伪及微纳光电子器件等领域中展现出巨大的应用潜力.

参考文献

- [1] Suo H, Zhu Q, Zhang X, Chen B 2021 *Mater. Today Phys.* **21** 100520
- [2] Liu S B, Yan L, Li Q Q, Huang J S, Tao L L, Zhou B 2020 *Chem. Eng. J.* **397** 125451
- [3] Zhang C Y, Ji M, Zhou X L, Mi X H, Chen H, Zhang B B, Fu Z K, Zhang Z L 2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2208561
- [4] Zhuang Y X, Chen D R, Chen W J, Zhang W X, Su X, Deng R R, An Z F 2021 *Light-Sci. Appl.* **10** 132
- [5] Xiang Y, Zheng S S, Yuan S S, Wang J, Wu Y H, Zhu X H 2022 *Mikrochim. Acta* **189** 120
- [6] Zhang Z J, Han Q Y, Lau J W, Xing B G 2020 *ACS Mater. Lett.* **2** 1516
- [7] Chihara T, Umezawa M, Miyata K 2019 *Sci. Rep.* **9** 12806
- [8] Jiang T, Qin W P, Zhou J 2014 *J. Alloys Compd.* **593** 79
- [9] Venkataraman Mahalingam, Chanchal Hazra, Rafik Naccache, Fiorenzo Vetroneb 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 6536
- [10] 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]
- [11] Sheng W, Yan L, Tan Y Y, Zhao Y, Huang H Z, Zhou B 2023 *Adv. Photonics Res.* **4** 2300172
- [12] Wang Z J, Lin S B, Liu Y J, Hou J, Xu X Y, Zhao X 2022 *Nanomaterials* **12** 3288
- [13] Gao W, Sun Z Y, Han Q Y, Han S S, Cheng X T, Wang Y K, Yan X W, Dong J 2021 *J. Alloys Compd.* **857** 157578
- [14] Sun Y Z, Bi H F, Wang T, Li Z X, Song H N, Sun F L, Zhou G J 2020 *Mater. Sci. Eng., C* **261** 114674
- [15] Peng Y H, Peng J C, Han J J, Wang T H, Yin Z Y, Qiu J B, Wang Q, Yang Z W 2020 *J. Rare Earths* **38** 577
- [16] Gao D L, Zhang X Y, Gao W 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 9732
- [17] Gao W, Zhang C X, Han Q Y, Lu Y R, Yan X W, Wang Y K, Yang Y, Liu J H, Dong J 2022 *J. Lumin.* **241** 118501
- [18] Zhao J Y, Sun Y J, Kong X G, Tian L J, Wang Y, Tu L P, Zhao J L, Zhang H 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 15666
- [19] Chen Y S, Zhou J P, Jiao Y C, He W, Wang H H, Hao X L, Lu J X, Yang S E 2013 *J. Lumin.* **134** 504
- [20] Zhou Z Q, Xue J B, Zhang B P, Wang C, Yang X C, Fan W,

- Ying L Y, Zheng Z W 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 173301
- [21] Zhang G, Dong H, Wang D, Sun L D, Yan C H 2017 *J. Rare Earths* **35** 1
- [22] 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]
- [23] Gao D L, Zhang X Y, He E J 2013 *J. Alloys Compd.* **554** 395
- [24] M Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Lüthi, H. U. Güdel, M. P. Hehlen 2000 *Phys. Rev. B* **61** 3337
- [25] Xu F, Luo W, Li A H, Sun Z J 2023 *J. Lumin.* **253** 119487
- [26] Shang Y F, Hao S W, Lv W Q, Chen T, Tian L, Lei Z T, Yang C H 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 3869
- [27] Lee C, Park H, Kim W 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 24026
- [28] Lin H, Xu D K, Chen Z Y, Li Y J, Xu L Q, Ma Y, Yang S H 2020 *Appl. Surf. Sci.* **514** 146074
- [29] Gao W, Xing Y, Chen B H, Shao L, Zhang J J, Yan X W, Han Q Y, Zhang C Y, Liu L, Dong J 2023 *J. Alloys Compd.* **936** 168371
- [30] Gao W, Wang B Y, Han Q Y, Gao L, Wang Z J, Sun Z Y, Zhang B, Dong J 2020 *J. Alloys Compd.* **818** 152934
- [31] Luwang M N, Ningthoujam R S, Srivastava S K, Vatsa R K 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 5326
- [32] Cheng X W, Ge H, Wei Y, Huang L 2018 *ACS Nano* **12** 10992

Enhancement mechanism of red up-conversion emission in single $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}@ \text{NaYbF}_4$ micron core-shell structure*

Yan Xue-Wen Zhang Jing-Lei Zhang Zheng-Yu Ding Peng
Han Qing-Yan Zhang Cheng-Yun Gao Wei[†] Dong Jun[‡]

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

(Received 18 October 2023; revised manuscript received 20 November 2023)

Abstract

The construction of core-shell structure can effectively reduce the quenching effect on the surface of material and regulate ion-ion interaction, which has become one of the effective ways to enhance and regulate the spectral characteristics of rare-earth upconversion luminescent materials. In this paper, a variety of $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ micron core-shell structures are constructed with the help of epitaxial growth technology, effectively improving the red up-conversion emission of Er^{3+} ions. The prepared microcrystals with core-shell structures are of hexagonal phase microdisks, and their sizes are relatively uniform. In order to better obtain the material spectral data, a confocal microscopic spectroscopy is used to study spectral properties. Under 980 nm near-infrared laser excitation, the red emission intensity of single $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}@ \text{NaYbF}_4@ \text{NaYF}_4$ core-shell-shell microdisk is 4.6 times higher than that of $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ micron disk, and the red-to-green ratio increases from 6.3 to 8.1. Meanwhile, Ho^{3+} ions are introduced into the $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}@ \text{NaYbF}_4:2\%\text{Ho}^{3+}@ \text{NaYF}_4$ core-shell-shell microdisk, and the red emission intensity is nearly 6.7 times higher than that of single $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ microdisk, and the red-to-green ratio increases from 6.3 to 9.4 through the interaction between ions. The microcrystal spectral characteristics and luminescence kinetics of different core-shell structures are studied, showing that the red emission enhancement of Er^{3+} ions is mainly derived from the construction of different core-shell structures, which can effectively enhance the cross-relaxation between Er^{3+} ions, the energy back transfer between Yb^{3+} and Er^{3+} ions, and the energy transfer from Ho^{3+} ions to Er^{3+} ions. The micron core-shell structures with efficient red emission in this study has great application prospects in the fields of luminescence, anti-counterfeiting and optoelectronic devices.

Keywords: upconversion luminescence, core-shell structure, energy transfer, cross-relaxation

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

DOI: 10.7498/aps.73.20231663

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12274341, 12004304, 12104366), the Key R & D Plan of Shaanxi Province, China (Grant Nos. 2022SF-333, 2023-YBGY-256), the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (Grant No. 2022JZ-05), the Youth Program of the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (Grant No. 2022JQ-041), the Education Department Service Local Special Program of Shaanxi Province, China (Grant No. 22JC057), and the Xi'an University Talents Service Enterprise Project, China (Grant No. 23GXFW0089).

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

[‡] Corresponding author. E-mail: dongjun@xupt.edu.cn

单颗粒 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4$ 核壳微米盘的上转换红光发射增强机理

严学文 张景蕾 张正宇 丁鹏 韩庆艳 张成云 高伟 董军

Enhancement mechanism of red up-conversion emission in single $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4$ micron core-shell structure

Yan Xue-Wen Zhang Jing-Lei Zhang Zheng-Yu Ding Peng Han Qing-Yan Zhang Cheng-Yun Gao Wei Dong Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 054206 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231663

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231663>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Ho^{3+} 离子掺杂单颗粒氟化物微米核壳结构的上转换发光特性

Upconversion luminescence characteristics of Ho^{3+} ion doped single-particle fluoride micron core-shell structure

物理学报. 2022, 71(3): 034207 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211719>

热注射法合成用于生物成像的核壳上转换纳米晶

Hot injection synthesis of core-shell upconversion nanoparticles for bioimaging application

物理学报. 2020, 69(14): 147801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200347>

构建核壳结构增强 Ho^{3+} 离子在镱基纳米晶中的红光上转换发射

Enhanced red upconversion fluorescence emission of Ho^{3+} ions in NaLuF_4 nanocrystals through building core-shell structure

物理学报. 2019, 68(17): 174204 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190441>

单颗粒 NaYF_4 核壳结构的能量传递特性

Energy transfer characteristics of single-particle NaYF_4 core-shell structure

物理学报. 2022, 71(23): 234206 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221454>

构建 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Ce}^{3+}@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ 纳米核壳结构增强 Ho^{3+} 离子的上转换红光发射

Enhancing red upconversion emission of Ho^{3+} ions through constructing $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Ce}^{3+}@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ core-shell structures

物理学报. 2021, 70(15): 154208 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210118>

金薄膜衬底上介质-金属核壳结构的光学力调控

Tuning optical force of dielectric/metal core-shell placed above Au film

物理学报. 2020, 69(18): 184206 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200214>