

锰离子对镧基纳米晶体的荧光调控与增强*

何恩节¹⁾²⁾ 郑海荣^{1)†} 高伟¹⁾ 鹿盈¹⁾ 李俊娜¹⁾ 魏映¹⁾ 王灯¹⁾ 朱刚强¹⁾

1) (陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062)

2) (安徽科技学院理学院, 蚌埠 233100)

(2013年8月4日收到; 2013年8月25日收到修改稿)

通过调控 Mn^{2+} 的掺杂浓度, 在镧基纳米晶体成功地实现了六方、四方混合相到纯四方相的相位转变, 并详细讨论了其相变机理. 时域和频域光谱的分析表明, 立方相 $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$: 40% Mn^{2+} , 20% Yb^{3+} , 2% Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Er}^{3+}$, Ho^{3+}) 纳米晶体内的准纯红色荧光发射主要由 Mn^{2+} 和 Ln^{3+} 之间的两步能量转移引起. Mn^{2+} 掺杂后引起了发光离子附近局域对称性的降低, 使得电偶极跃迁的辐射速率明显增加, 进而导致了上转换、下转换荧光的极大增强. 该研究结果在生物荧光成像、太阳能电池效率的提高方面具备潜在的、广阔的应用前景.

关键词: 镧基纳米晶体, 电偶极跃迁, 两步能量转移, 局域对称性

PACS: 78.55.-m, 42.70.-a

DOI: 10.7498/aps.62.237803

1 引言

稀土离子掺杂的无机发光材料具有良好的光谱学性能, 在太阳能转换、生物成像、平板显示、医学诊疗等方面的应用前景十分广泛^[1-9]. 其中稀土离子掺杂的无机上转换纳米材料近年来在生物学方面的应用备受关注^[10]. 目前, 人们公认的最有效的近红外上转换基质为六方相的 NaLnF_4 ($\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Y}, \text{Gd}$ 等)^[11-13]. 实验研究中通常采用热分解法制备分散性良好的、纳米级别的六方相 NaLnF_4 , 但该方法通常需要复杂的回流装置、惰性气体保护装置和较高的反应温度^[3,10]. 而立方相的 NaLnF_4 纳米晶体则可由简单的溶剂热法在较低温度下获取^[14], 但在同等条件下, 以立方相 NaLnF_4 为基质的上转换材料的发光效率要比六方相 NaLnF_4 低一个量级左右^[15]. 因此, 如何利用简单的溶剂热法制得立方相的 NaLnF_4 显得尤为重要.

近几年, 关于稀土离子掺杂的上转换纳米晶体在体内成像方面的应用已见报道^[3,4,16]. 由于常用的上转换稀土离子 (Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} 等) 在

600 nm 以下的可见区内均存在较强的荧光发射带^[17,18], 而生物组织对 600 nm 以下的可见光具有强的吸收, 不利于发展该类材料在生物体内成像方面的应用^[18]. 由于在 600—700 nm 范围内生物组织的光吸收、光散射和自发荧光最弱^[19], 因此一般把 600—700 nm 范围内的红光和 700—1100 nm 范围内的近红外光称为生物组织的“光学窗口”. 为实现高效的深组织成像, 有必要将上转换纳米晶体的激发带和发射带调控在“光学窗口”之内. 文献[20]利用热分解法成功地制备了具有红色单带发射特征的 KMnF_3 : Yb^{3+} , Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Er}^{3+}$, Ho^{3+}) 纳米晶体, 并实现了猪肉组织内较深处的上转换荧光标定. Zhao 等也通过 Mn^{2+} 掺杂在立方相的 NaYF_4 : Yb^{3+} , Er^{3+} 纳米晶体内实现了 660 nm 左右的准纯红色荧光发射, 进一步的研究表明了该类材料在癌症治疗过程中的药物上载和传递方面的巨大潜力^[21]. 而关于 Mn^{2+} 诱导并增强纯红色荧光发射的物理机理未见讨论. 此外, NaLuF_4 作为一种更有效的上转换基质^[11,22,23], 在该方面的研究也未见报道.

本研究中采用简单的溶剂热法, 通过有效调控 Mn^{2+} 的掺杂浓度, 成功地制备了各种稀土离子掺

* 国家自然科学基金(批准号: 11174190)和安徽省高等学校省级自然科学基金项目(批准号: KJ2011Z082)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: hrzheng@snnu.edu.cn

杂的立方相 $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$ 纳米晶体. 在 980 nm 近红外光的激发下, 与未掺杂 Mn^{2+} 的样品相比, 立方相 $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$: 20% Yb^{3+} , 2% Er^{3+} , 40% Mn^{2+} 内的绿色、红色荧光均得到了明显的增强, 且其红色和绿色荧光积分强度比由 2.4 提高至 33.7. 当激发光调至 532 nm 或将发光离子替换成 Ho^{3+} 时, 类似的现象亦被观察到. 研究分析表明 Mn^{2+} 诱导的荧光增强和调控主要归因于发光离子周边局域对称性的降低和 $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$) 的两步能量转移.

2 实验

2.1 试剂

实验所用 MnCl_2 (99.99%) 由阿拉丁化学试剂有限公司提供; 纯度均为 99.9% 的 Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , Er_2O_3 , Ho_2O_3 , Eu_2O_3 由 Sigma Aldrich 公司提供; 无水乙醇 (99.7%), 油酸 (比重 Y_4^{20} : 0.866—0.906), NaOH (96.5%), NaF (98%) 均为分析纯; 不同浓度的稀土硝酸盐的水溶液由硝酸与对应的氧化物反应而制得.

2.2 样品制备

含 Mn^{2+} 和不含 Mn^{2+} 的镱基纳米晶体均由经过改进的溶剂热法制得^[24]. 以立方相的 $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$: 20% Yb^{3+} , 2% Er^{3+} , 40% Mn^{2+} (文中所有样品的离子掺杂浓度均为名义上的掺杂浓度) 为例, 制备过程如下: 首先向含 0.4375 g NaOH , 2.2 mL 去离子水, 7 mL 无水乙醇, 14 mL 油酸的均匀混合液中依次加入 1.064 mL $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$, 1.12 mL MnCl_2 , 0.56 mL $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$, 0.056 mL $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ (浓度均为 0.5 mol/L); 然后将 3 mL 浓度为 1.0 mol/L 的 NaF 溶液缓慢滴加至上述溶液并持续搅拌 20 min; 最后将所得牛奶状混合液转移至容积为 40 mL 的聚四氟乙烯反应釜中, 在 200 °C 的环境中反应 9 h. 待反应釜冷却至室温后, 多次用无水乙醇和去离子水交替洗涤所得产物, 随后置于真空中在 70 °C 下干燥 4 h. 光谱测量过程中, 所有样品按 1.0 mg/mL 的浓度分散在无水乙醇中.

2.3 样品表征与荧光测试

样品的 X 射线衍射 (XRD) 谱由 Rigaku D/Max2550VB 型 X 射线衍射仪测定 (辐射源: Cu

靶 $K\alpha$, 40 kV, 100 mA, $\lambda = 0.15406$ nm, 扫描速度: 8°/min); 样品的形貌和粒径大小由 JEOL 2100 透射电子显微镜 (TEM, 加速电压: 200 kV) 观测; MnCl_2 溶液的紫外-可见-近红外吸收光谱由 Perkin Elmer Lambda 950 型光谱仪测得. 样品的能谱分析由配有能谱分析仪 (EDA) 的 Quanta 200 型扫描电子显微镜 (SEM, FEI) 完成. 上转换荧光测量时所用激发光由 532 nm Verdi-V10 (Coherent) 型激光器泵浦的 Mira900-F (Coherent) 型飞秒激光器提供 (波长调谐范围: 700—1000 nm), 所用滤波片为 10 SWF-950-B Newport 低通滤波片. 下转换荧光测量时所用激发光由 Quanta Ray Lab-170-Nd: YAG (Spectra Physics) 脉冲激光器提供 (输出波长 532 nm, 脉宽 2 ns; 频率 10 Hz), 所用滤波片为 Holographic Notch-Plus 532 nm 滤波片. 频域荧光信号的采集和记录由配有 PIXIS 100 型电荷耦合器 (CCD, ACTON) 和 PD471 光电倍增管 (PMT, ACTON)、焦长为 0.75 m 的 SP 2750i 型单色仪 (ACTON) 完成. Tektronix TDS 5000 B 型数字荧光示波器用于时间域荧光衰减过程的测量记录. 所有光谱学测量均在室温下进行.

3 结果及讨论

3.1 相变机理

图 1 给出了采用溶剂热法制得的 20% Yb^{3+} , 2% Er^{3+} , $x\%$ Mn^{2+} ($x = 0, 5, 10, 20, 30, 40$) 掺杂的镱基纳米晶体的 XRD 衍射谱. 由图可知, 未掺杂 Mn^{2+} 时, 六方相的 NaLuF_4 (JCPDS: 27—0726) 和立方相的 $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$ (JCPDS: 27—0725) 共存于样品之中. 当 Mn^{2+} 的掺杂浓度由 5% 增加至 30% 时, 六方相 NaLuF_4 的衍射峰强逐渐减弱, 而立方相 $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$ 的衍射峰逐渐变强, 这表明样品中立方相 $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$ 所占比例相应升高. 当 Mn^{2+} 的掺杂浓度增至 40% 时, 六方相 NaLuF_4 的衍射峰完全消失, 意味着纯立方相 $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$ 纳米晶体的形成. 由图 2 中给出的无 Mn^{2+} 掺杂和 40% Mn^{2+} 掺杂的能谱图可知, 样品中除了含有由有机溶剂引入的少量 C 元素和 O 元素外, 其他所有出现的元素均与所期待的元素一致, 其中 40% Mn^{2+} 掺杂的样品中 Mn 元素的出现表明在 $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$ 内已形成 Ln-Mn ($\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Er}$) 固溶体^[25,26].

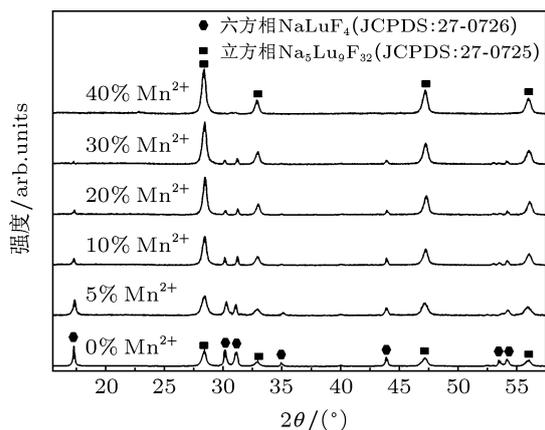


图1 20% Yb³⁺, 2% Er³⁺, x% Mn²⁺ (x = 0, 5, 10, 20, 30, 40) 掺杂的镱基纳米晶体的 XRD 衍射谱

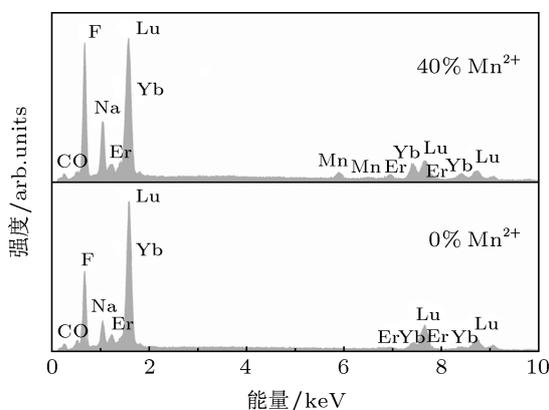


图2 掺有 20% Yb³⁺, 2% Er³⁺ 和 0%/40% Mn²⁺ 的镱基纳米晶体的能谱图

在由六方、立方混合相向纯立方相转变的过程中, 所得样品的形貌和粒径分布也发生了明显的改变. 如图 3 所示, 未掺杂 Mn²⁺ 的样品主要由长约几百纳米、表面粘附由少量小粒径纳米颗粒的粗纳米棒组成 (图 3(a)); 当 Mn²⁺ 掺杂浓度由 5% 增至 30% 时, 粗纳米棒逐渐演变成细而长的纳米杆, 且其数目不断降低 (图 3(a)—(e)). 与此同时, 小纳米颗粒不断增加并逐渐脱离纳米杆 (图 3(b)—(e)). 当 Mn²⁺ 掺杂浓度增至 40% 时, 样品变为分散性较好、粒径分布也比较均匀的立方体, 其平均粒径约为 25 nm (图 3(f)). 一般而言, 当替代离子半径小于基质离子半径时, NaLuF₄ 更趋向于形成立方相的晶体结构, 反之则更倾向于形成六方相的晶体结构 [12,27]. 本研究中所使用的 Mn²⁺ 半径 (80.0 pm) 小于 Lu³⁺ 半径 (84.8 pm), 故而在掺入 Mn²⁺ 后形成立方相结构. 与此同时, 当二价的 Mn²⁺ 取代三价的 Ln³⁺ (Ln = Lu, Yb, Er 等) 时, 晶种内的电荷平衡被打破, 为实现电荷平衡, 大量的 F⁻ 将会被吸附在晶种表面, 同时在表面形成大量由内向外的瞬间电偶极矩, 该电偶极矩诱导的局域电场对溶液中的 F⁻ 起排斥作用, 从而抑制晶种的进一步生长 [28]. 因此, 当 Mn²⁺ 掺杂浓度达到一定程度时, 样品演变成粒径较小的纯四方相结构 (图 3(f)).

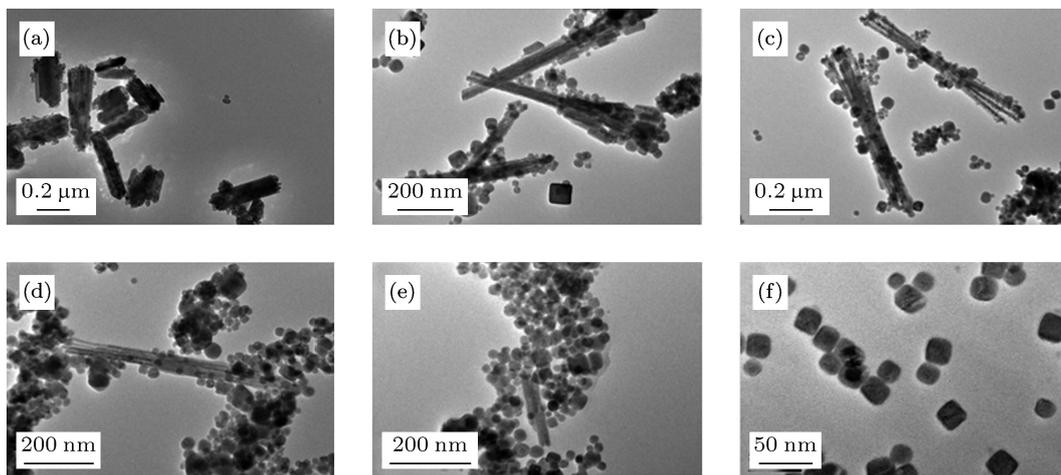


图3 (a) x = 0%, (b) x = 5%, (c) x = 10%, (d) x = 20%, (e) x = 30%, (f) x = 40% 的掺杂的 20% Yb³⁺, 2% Er³⁺, x% Mn²⁺ 镱基纳米晶体的 TEM 照片

3.2 荧光调控机理

图 4 为 980 nm 激光激发下, 含 20% 的 Yb³⁺ 和 2% 的 Er³⁺、不同 Mn²⁺ 掺杂浓度的镱基纳米晶体的上转换荧光光谱, 其中 520 nm, 540 nm, 650 nm 附近出现的三个荧光发射带依次属于 Er³⁺

的²H_{11/2}, ⁴S_{3/2}, ⁴F_{9/2} 这三个激发态到基态⁴I_{15/2} 的跃迁. 如图 4(a) 所示, 与无 Mn²⁺ 掺杂的样品相比, 掺杂了 Mn²⁺ 的样品的荧光发射明显增强, 而且其强度随着 Mn²⁺ 掺杂浓度的增加不断上升. 值得一提的是, 红色和绿色荧光发射带的积分强度之比 (红绿比: R/G) 由无 Mn²⁺ 掺杂时的 2.4 逐渐增加至

40% Mn^{2+} 掺杂时的 33.7. 由图 4(b) 的插图可知, 40% Mn^{2+} 掺杂的立方相 $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$ 纳米晶体内的所发射的荧光属于强度很强的近单带红色荧光. 在进一步的实验中, 我们还发现, 40% Mn^{2+} 掺杂的 $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$ 纳米晶体的近单带红色发射特征基本不随 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 的掺杂浓度 (Yb^{3+} : 10%—30%, Er^{3+} : 1%—4%)、激发功率 (50—350 mW) 和激发波长 (950—1000 nm) 的变化而变化 (图 5). 此外, 立方相 $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$: 20% Yb^{3+} , 2% Er^{3+} , 40% Mn^{2+} 纳米晶体在 980 nm 的近红外光持续 6 h 的辐照下, 其红色荧光发射带的积分强度基本保持不变. 立方相镱基纳米晶体的这些光谱学特征意味着它很有可能成为一种高效稳定的新型生物荧光标签.

为研究 Mn^{2+} 对样品内 Er^{3+} 荧光发射的调控机理, 我们给出了 0% 和 40% 的 Mn^{2+} 掺杂的镱基纳米晶体的荧光积分强度和激发功率之间的对数依赖关系 (图 6(a)), 对无 Mn^{2+} 掺杂的样品, 与 ${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁相对应的拟合斜率分别为 1.95 和 1.83; 而对 40% Mn^{2+} 掺杂的样品, 相应的斜率值分别依次为 1.84 和 1.78. 这说明两个样品内的上转换均属于双光子过程 [29]. 对无 Mn^{2+} 掺杂的样品, 其公认的上转换机

理如下 [30] (图 6(b)): Yb^{3+} 在 980 nm 左右的吸收截面远大于 Er^{3+} , 忽略 Er^{3+} 对 980 nm 光子的吸收, ${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2}$ 能级的粒子数布居由 $({}^2\text{F}_{5/2}, {}^4\text{I}_{15/2}) \rightarrow ({}^2\text{F}_{7/2}, {}^4\text{I}_{11/2})$, $({}^2\text{F}_{5/2}, {}^4\text{I}_{11/2}) \rightarrow ({}^2\text{F}_{7/2}, {}^4\text{F}_{7/2})$ 这两个能量转移过程和 ${}^4\text{F}_{7/2}$ 态到 ${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2}$ 态的多声子弛豫过程完成. 随后 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 态到 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 态的多声子弛豫过程完成对 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 能级的布居, 该能级的另一种布居途径包含 $({}^2\text{F}_{5/2}, {}^4\text{I}_{15/2}) \rightarrow ({}^2\text{F}_{7/2}, {}^4\text{I}_{11/2})$, $({}^2\text{F}_{5/2}, {}^4\text{I}_{13/2}) \rightarrow ({}^2\text{F}_{7/2}, {}^4\text{F}_{9/2})$ 这两个能量转移过程和在这两个过程中间发生的由 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 态到 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 态的多声子弛豫过程. 最后, 从 ${}^4\text{F}_{9/2}$, ${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2}$ 激发态到基态 ${}^4\text{I}_{15/2}$ 的辐射跃迁产生红色和绿色的荧光发射. Mn^{2+} 的最低激发能级 ${}^4\text{T}_1$ 与 Er^{3+} 的 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 能级接近共振, 该能级处在亚稳态, 拥有毫秒级别的辐射寿命, 能在室温下维持可观的布居 [31—33]. 所以当晶格中掺入足量的 Mn^{2+} 时, 处在 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 激发态的 Er^{3+} 首先通过能量转移将激发能传递给邻近的 Mn^{2+} , 实现 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1$ 激发态的布居; 随后再次通过 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1$ 态到 Er^{3+} 的 ${}^4\text{F}_{7/2}$ 态的能量回移将能量返还给 Er^{3+} ; 最终在 Mn^{2+} 介入后使得 Er^{3+} 的 ${}^4\text{F}_{7/2}$ 态相对于 ${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2}$ 态的布居得到明显提

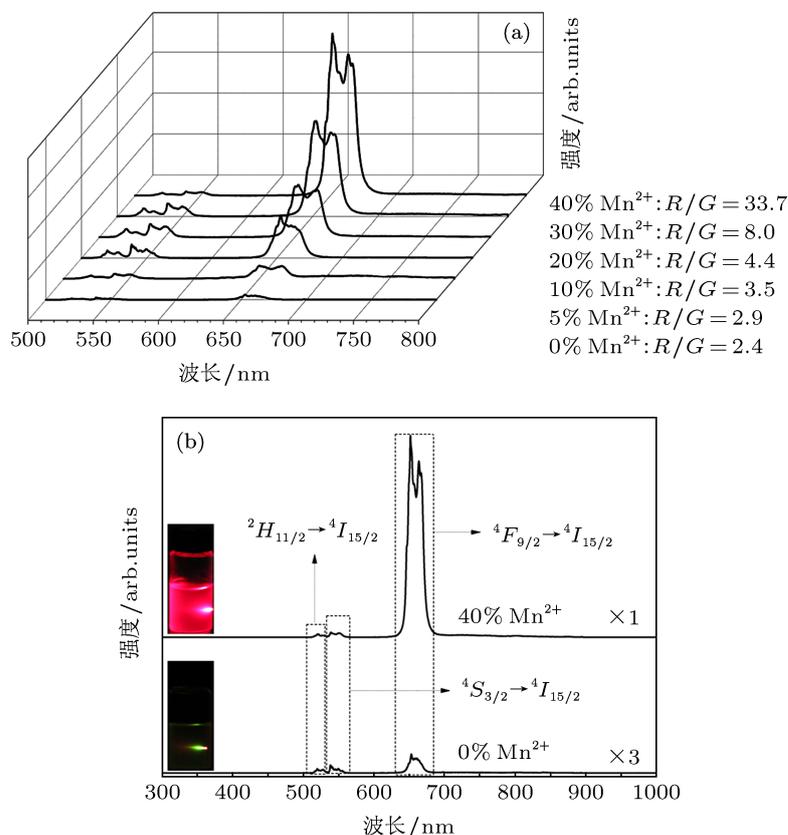


图 4 含 20% Yb^{3+} , 2% Er^{3+} 的镱基纳米晶体的上转换光谱 (a) 不同的 Mn^{2+} 掺杂浓度; (b) 0% 和 40% 的 Mn^{2+} 掺杂 (插图为对应样品的发光照片); $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$

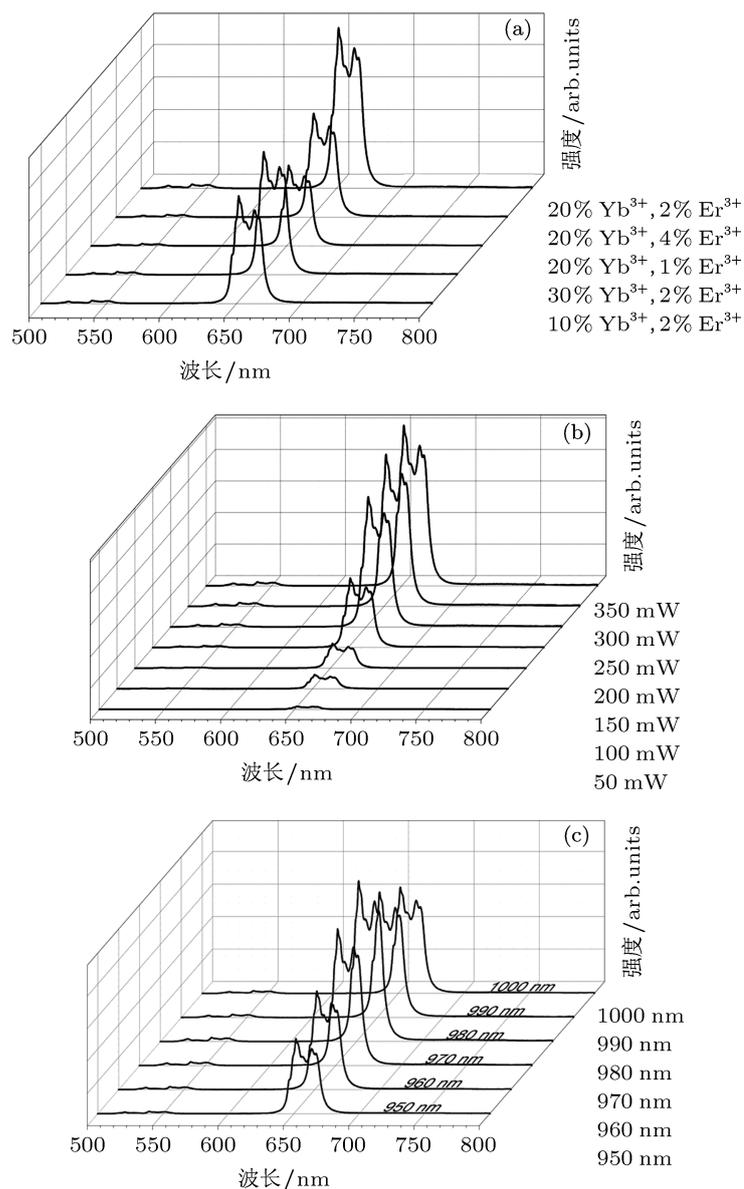


图5 40%的Mn²⁺掺杂的立方相Na₅Lu₉F₃₂的上转换光谱 (a)不同的Yb³⁺(10%—30%),Er³⁺(1%—4%)浓度(激发波长:980 nm);(b)不同的激发功率(50—350 mW,20% Yb³⁺,2% Er³⁺,激发波长:980 nm);(c)不同的激发波长(950—1000 nm,20% Yb³⁺,2% Er³⁺)

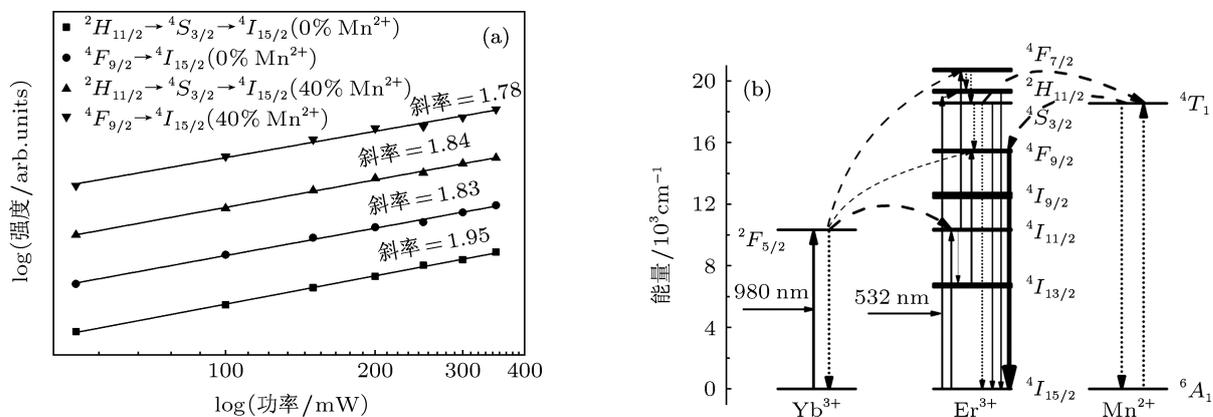


图6 (a)波长为980 nm的激光激发下0%和40%的Mn²⁺掺杂的镱基纳米晶体的荧光积分强度和激发功率之间的对数依赖关系(Yb³⁺:20%,Er³⁺:2%);(b)Yb³⁺,Er³⁺,Mn²⁺的示意能级图和980 nm,532 nm激光激发下镱基纳米晶体内荧光发射的可能机理

高,从而诱导了红绿比的增加.类似的荧光调控机理在 MnF_2 , KMnF_3 和 NaYF_4 基质中均被提到过 [20,21,32,33],但并没有得到进一步的验证,我们将在后面的动力学分析中加以证实.值得一提的是,基于上面的调控机理,我们可以看出掺有 Mn^{2+} 的样品与未掺 Mn^{2+} 的样品相比, ${}^4F_{9/2}$ 能级的布居方式不尽相同,前者主要借助于能量较高的 ${}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2}$ 能级实现,而后者也可能通过能量较低的 ${}^4I_{13/2}$ 能级实现.在进一步的实验中,我们发现当激发波长调至 532 nm 时,40% 的 Mn^{2+} 掺杂的 $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}: 20\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$ 纳米晶体的下转换荧光出现了类似的荧光调控和增强现象(图 7),其调控机理与 Mn^{2+} 对上转换荧光的调控类似,如图 6(b) 所示. Mn^{2+} 对下转换荧光红绿比的调控也暗示了与红色上转换荧光发射相对应的能级 ${}^4F_{9/2}$ 的布居主要通过 ${}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2}$ 能级实现.

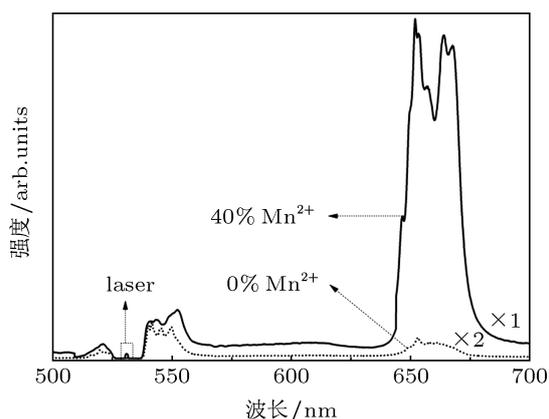


图 7 未掺 Mn^{2+} 和掺有 40% Mn^{2+} 的镱基纳米晶体 (20% Yb^{3+} , 2% Er^{3+}) 的下转换荧光发射光谱, $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$

3.3 荧光增强分析

前面所提到的 $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 的两步能量转移机理只能解释 Mn^{2+} 对 Er^{3+} 中红、绿荧光发射比的影响,但除荧光调控外,在 Mn^{2+} 引入样品后,我们也观察到了明显的荧光增强.为探究其原因,我们进行了一系列的验证与分析.图 8 给出了 MnCl_2 乙醇溶液的吸收光谱,虽然在 980 nm 和 532 nm 附近均出现了较为明显的吸收峰,但 Mn^{2+} 在 532 nm 附近的吸收对应的跃迁属于宇称禁戒的 $d-d$ 跃迁、在 980 nm 附近的吸收则属于无中间能级的双光子吸收(图 6(b), Mn^{2+} 的最低激发态为 4T_1 态),且与 Yb^{3+} 对 980 nm 的近红外光和 Er^{3+} 对 532 nm 的可见光的吸收强度相比 [23],其吸收强度很弱,所以此处可以近似忽略 Mn^{2+} 直接对 980 nm 或 532 nm 激发光额外吸收的影响.曾有报道,相同

化学成分、不同晶体结构的基质材料对稀土离子的荧光发射强度影响明显 [15,34,35].为此我们对参考文献 [36] 中报道的制备方法加以改进,制备了立方相的 $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}: 20\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$ 纳米晶体作为参考(下称“参考样品”,图中均以“Ref.”表示).如图 9 所示,参考样品的上转换荧光强度远低于含 40% Mn^{2+} 的 $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}: 20\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$,由于两者平均粒径大致相等(图 9 插图与图 3(f))、形貌基本一致,所以掺 Mn^{2+} 后晶体结构的改变也不能引起荧光增强.

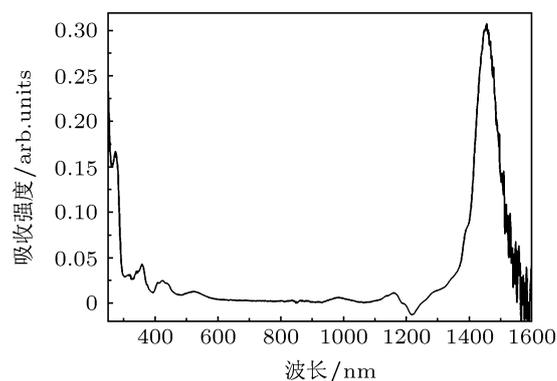


图 8 MnCl_2 乙醇溶液的吸收光谱

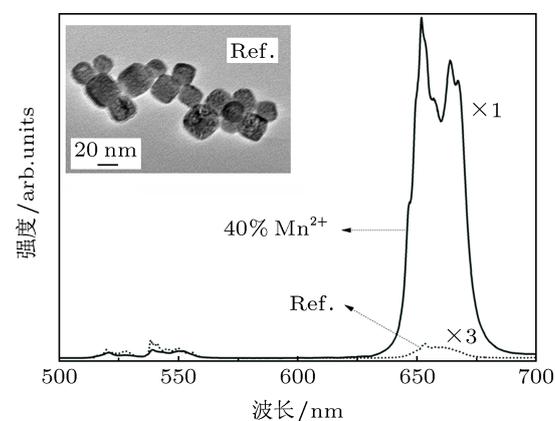


图 9 立方相 $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}: 20\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$ (参考样品) 与立方相 $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}: 20\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}, 40\% \text{Mn}^{2+}$ 的上转换光谱 ($\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$), 插图为参考样品的 TEM 照片

Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁属于纯磁偶极跃迁,该跃迁在任何晶场中都是允许的且不会受到周边晶场局域对称性的影响;而 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁属于宇称禁戒的受迫电偶极跃迁,该跃迁对发光中心周边的局域环境非常敏感.因而发光中心周边的局域对称性可以用 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 和 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 荧光发射带的积分强度之比来表示(下称反对称比),反对称比越高意味着局域对称性越低 [37].为探测二价的 Mn^{2+} 取代三价的 Lu^{3+} 后对镱基纳米体内晶场局域环境的影响,我们同样制备了 20% $\text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Eu}^{3+}, 0\% \setminus 40\% \text{Mn}^{2+}$ 掺杂的镱基纳米

晶体. 图 10(a) 为 532 nm 脉冲激光激发下两者的下转换荧光光谱, 对未掺 Mn^{2+} 和 40% 的 Mn^{2+} 掺杂的样品, 计算出的反对称比依次为 1.06 和 2.27, 这说明 Mn^{2+} 掺入基质晶格后, 发光中心周边的局域对称性明显降低. 由 J-O 理论可知, 基质晶格中 Ω_2 参数对晶格中的局域对称性非常敏感: Ω_2 越大, 局域对称性越低 [38-40]. 对纯电偶极跃迁或电偶极成分较高的跃迁: Ω_2 越大, 说明其辐射跃迁速率越大 [38,39], 因而我们所制得的 40% 的 Mn^{2+} 掺杂的镱基纳米晶体内电偶极成分很高的 ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁的辐射速率明显大于无 Mn^{2+} 掺杂的样品中对应的辐射速率 [41], 所以在 Mn^{2+} 引入样品之后, 红色和绿色的荧光发射得到了明显的增强. 为进一步验证我们的分析, 我们在 532 nm 脉冲光的激发下, 测量了 20% Yb^{3+} , 2% Er^{3+} , 0%/40% Mn^{2+} 掺杂的镱基纳米晶体和参考样品中与 ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (520 nm 附近), ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (540 nm 附近) 和 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (650 nm 附近) 跃迁相对应的荧光演化曲线 (图 10(b)), 其中所给出的寿命为对演化曲线的衰减部分进行一阶指数衰减函数拟合所得的寿命. 如

图示, 40% Mn^{2+} 掺杂的样品内稀土离子的荧光衰减寿命明显短于其他两个样品. 若认为三个样品基质的最大声子能量相同, 并忽略各个样品中无辐射弛豫速率之间的差别, 我们可以认为 40% Mn^{2+} 掺杂的样品内相对较短的荧光衰减寿命是由较大的辐射跃迁速率引起的, 这与前面对局域对称性的分析相符合. 此外, 我们还发现三个样品中与 ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁相对应的荧光演化曲线均无明显的上升沿, 这是因为 532 nm 的光子能量位于能量间隔极小的 ${}^2H_{11/2}$ 能级与 ${}^4S_{3/2}$ 能级之间, ${}^2H_{11/2}$ 能级与 ${}^4S_{3/2}$ 能级布居之前的声子辅助速率和多声子弛豫速率很大 [42]. 但与 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁相对应的荧光演化曲线存在明显的上升沿, 且与 40% Mn^{2+} 掺杂的样品对应的上升沿明显长于其他两个样品. 其中无 Mn^{2+} 掺杂的样品和参考样品的上升沿主要由从 ${}^4S_{3/2}$ 能级到 ${}^4F_{9/2}$ 能级间较快的多声子弛豫速率引起 [42], 而 40% Mn^{2+} 掺杂的样品内上升沿的延长则由耗时较长的 $Er^{3+} \rightarrow Mn^{2+} \rightarrow Er^{3+}$ 的两步能量转移引起. 这也从侧面证实了前面提到的两步能量转移机理的合理性.

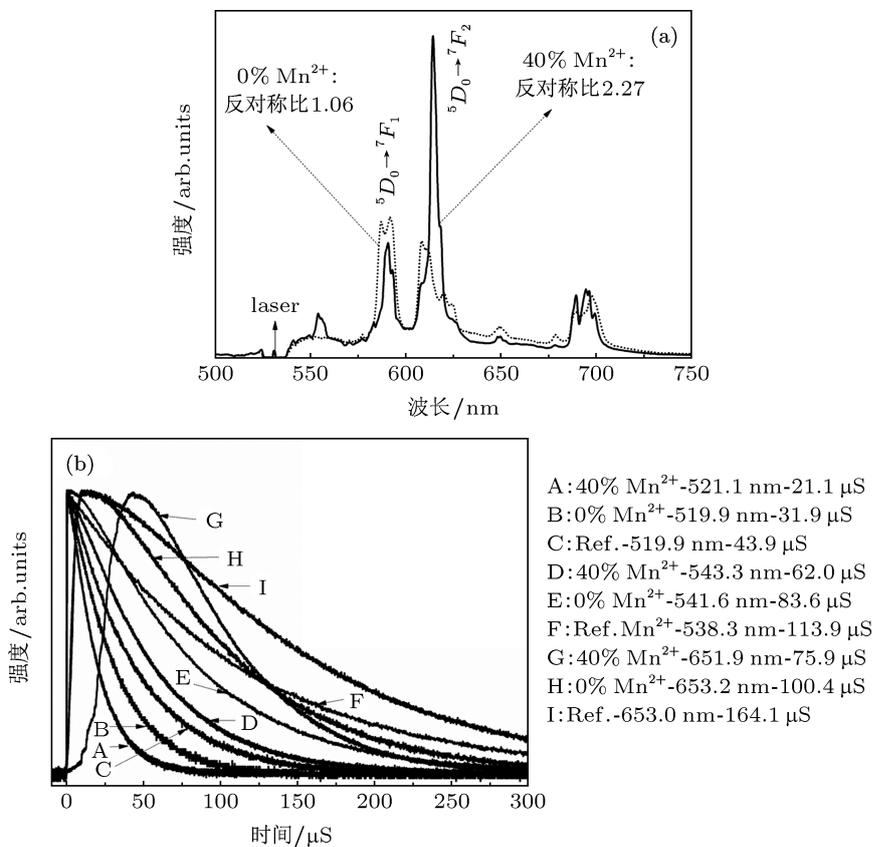


图 10 (a) 未掺 Mn^{2+} 和掺有 40% Mn^{2+} 的镱基纳米晶体 (20% Yb^{3+} , 2% Er^{3+}) 的下转换光谱; (b) 20% Yb^{3+} , 2% Er^{3+} , 0%/40% Mn^{2+} 掺杂的镱基纳米晶体和参考样品中与 ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (~ 520 nm), ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (~ 540 nm), ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (~ 650 nm) 跃迁相对应的荧光强度变化曲线与衰减寿命; $\lambda_{exc} = 532$ nm

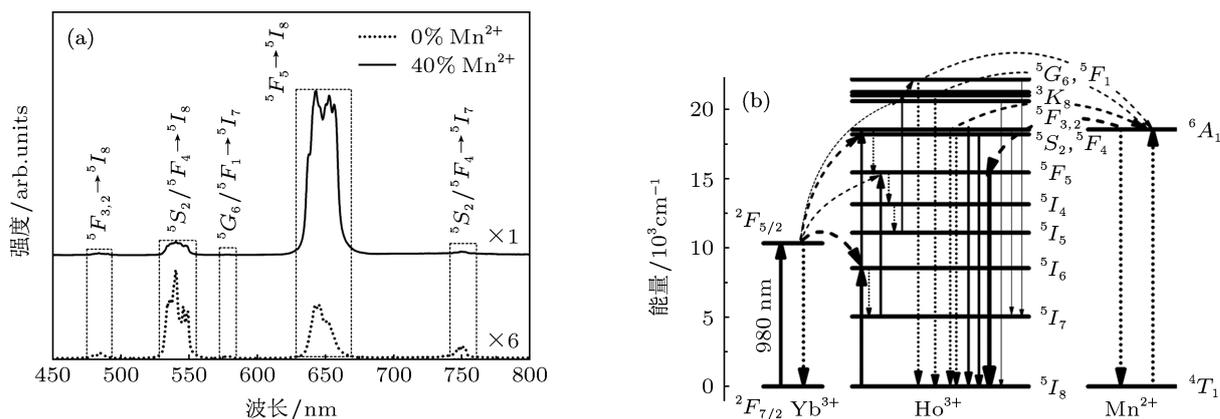


图 11 波长为 980 nm 的激光激发下 (a) 0% 和 40% 的 Mn^{2+} 掺杂的镱基纳米晶体的发射光谱, (b) Yb^{3+} , Ho^{3+} , Mn^{2+} 的示意能级图和镱基纳米晶体内荧光发射的可能机理 (Yb^{3+} : 20%, Ho^{3+} : 2%)

此外, 进一步的研究还发现, 类似的荧光调控和增强现象也出现在 Ho^{3+} 掺杂的镱基纳米晶体中 (图 11(a)), 类似的两步能量转移调控机理如图 11(b) 所示. 这表明, 只要稀土离子与 Mn^{2+} 的能级结构相匹配, 文中对荧光的调控和增强的分析亦可适用.

4 结论与展望

本文通过控制 Mn^{2+} 的掺杂浓度, 利用溶剂热法成功制备了稀土发光离子掺杂的立方相

$\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$ 纳米晶体. 研究表明, 40% Mn^{2+} 掺杂的立方相镱基纳米晶体的上转换、下转换荧光与未掺 Mn^{2+} 的样品相比, 均得到了明显的调控和增强. 其中的荧光调控主要由 $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 的两步能量转移引起, 而适量 Mn^{2+} 进入基质晶格后引起的局域对称性的降低则诱导了荧光的大幅增强. 由于具备高的上转换、下转换发光效率和准纯红色荧光发射, 因此立方相 $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$ 纳米晶体不仅可以应用于生物荧光成像, 也可以用来提高太阳能电池的光电转换效率.

- [1] van Sark W GJHM, de Wild J, Meijerink A, Schropp R E I 2013 *Nanoscale Res. Lett.* **8** 81
- [2] Li Z Q, Li X D, Liu Q Q, Chen X H, Sun Z, Liu C, Ye X J, Huang S M 2012 *Nanotechnology* **23** 025402
- [3] Liu Q, Sun Y, Yang T S, Feng W, Li C G, Li F Y 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 17122
- [4] Sun Y, Peng J J, Feng W, Li F Y 2013 *Theranostics* **3** 346
- [5] Psuja P, Hreniak D, Streck W 2007 *J. Nanomater.* **2007** 81350
- [6] Krut'ko V A, Ryabova A V, Komova M G, Popov A V, Volkov V V, Kargin Y F, Loshchenov V B 2013 *Inorg. Mater.* **49** 76
- [7] Zhou W L, Zhang Q Li, Gao J Y, Liu W P, Ding L H, Yin S T 2011 *Chin. Phys. B* **20** 016101
- [8] He E J, Liu N, Zhang M L, Qin Y Fu, Guan B G, Li Y, Guo M 2012 *Chin. Phys. B* **21** 073201
- [9] Zhang J C, Qin Q S, Yu M H, Sun J Y, Shi L R, Ma X L 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 027802
- [10] Wang F, Banerjee D, Liu Y S, Chen X Y, Liu X G 2010 *Analyst* **135** 1839
- [11] Shi F, Wang J S, Zhai X S, Zhao D, Qin W P 2011 *Crystengcomm* **13** 3782
- [12] Yu X F, Li M, Xie M Y, Chen L D, Li Y, Wang Q Q 2010 *Nano Res.* **3** 51
- [13] Liu S, Chen G Y, Ohulchanskyy T Y, Swihart M T, Prasad P N 2013 *Theranostics* **3** 275
- [14] Wang Q, Tan M C, Zhuo R, Kumar G A, Riman R E 2010 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10** 1685
- [15] Krämer K W, Biner D, Frei G, Güdel H U, Hehlen M P, Lüthi S R 2004 *Chem. Mat.* **16** 1244
- [16] Cheng L, Yang K, Shao M M, Lee S T, Liu Z 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 2686
- [17] Niu N, Yang P P, He F, Zhang X, Gai S L, Li C X, Lin J 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 10889
- [18] Boyer J C, Vetrone F, Cuccia L A, Capobianco J A 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 7444
- [19] Chang J, Liu Y, Li J, Wu S L, Niu W B, Zhang S F 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 1168
- [20] Wang J, Wang F, Wang C, Liu Z, Liu X G 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 10369
- [21] Tian G, Gu Z J, Zhou L J, Yin W Y, Liu X X, Yan L, Jin S, Ren W L, Xing G M, Li S J, Zhao Y L 2012 *Adv. Mater.* **24** 1226
- [22] 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
- [23] He E J, Zheng H R, Gao W, Tu Y X, Lu Y, Li G A 2013 *Mater. Res. Bull.* **48** 3505
- [24] Zhang F, Wan Y, Yu T, Zhang F Q, Shi Y F, Xie S H, Li Y G, Xu L, Tu B, Zhao D Y 2007 *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** 7976
- [25] Chen D Q, Yu Y L, Huang F, Huang P, Yang A P, Wang Y S 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 9976

- [26] Wang F, Han Y, Lim C S, Lu Y H, Wang J, Xu J, Chen H Y, Zhang C, Hong M H, Liu X G 2010 *Nature* **463** 1061
- [27] Pan L Y, He M, Ma J B, Tang W, Gao G, He R, Su H C, Cui D X 2013 *Theranostics* **3** 210
- [28] Chen D Q, Yu Y L, Huang F, Wang Y S 2011 *Chem. Commun.* **47** 2601
- [29] Pollnau M, Gamelin D R, Lüthi S R, Güdel H U 2000 *Phys. Rev. B* **61** 3337
- [30] Renero-Lecuna C, Martín-Rodríguez R, Valiente R 2011 *Chem. Mater.* **23** 3442
- [31] Sell D D, Greene R L, White R M 1967 *Phys. Rev.* **158** 489
- [32] Zeng J H, Xie T, Li Z H, Li Y D 2007 *Cryst. Growth Des.* **7** 2774
- [33] Xie M Y, Peng X N, Fu X F, Zhang J J, Li G L, Yu X F 2009 *Scr. Mater.* **60** 190
- [34] Ghosh P, Patra A 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 19283
- [35] He E J, Zheng H R, Zhang Z L, Zhang X S, Xu L M, Fu Z X, Lei Y 2010 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10** 1908
- [36] Wang F, Liu X G 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 5642
- [37] Myint T, Gunawidjaja R, Eilers H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 171906
- [38] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [39] Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511
- [40] Ebendorff-Heidepriema H, Ehrta D, Bettinelli B, Speghinib A 1998 *J. Non-Cryst. Solids* **240** 66
- [41] Weber M J 1967 *Phys. Rev.* **157** 262
- [42] Carnall W T, Fields P R, Sarup R 1972 *J. Chem. Phys.* **57** 43

Mn²⁺ induced luminescence regulation and enhancement of Lu-based nanocrystals*

He En-Jie¹⁾²⁾ Zheng Hai-Rong^{1)†} Gao Wei¹⁾ Lu Ying¹⁾ Li Jun-Na¹⁾
Wei Ying¹⁾ Wang Deng¹⁾ Zhu Gang-Qiang¹⁾

1) (School of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

2) (School of Science, Anhui Science and Technology University, Bengbu 233100, China)

(Received 4 August 2013; revised manuscript received 25 August 2013)

Abstract

Transformation from Lu-based nanocrystals in hexagonal and cubic mixed phases to pure cubic phase was observed through adjusting the doping concentration of Mn²⁺. The mechanism for the phase transformation was discussed in detail. Studies on the time and frequency domain spectra indicated that the semi-pure red emissions in cubic Na₅Lu₉F₃₂: 40% Mn²⁺, 20% Yb³⁺, 2% Ln³⁺ (Ln = Er³⁺, Ho³⁺) nanocrystals were caused by a two-step energy transfer between Mn²⁺ and Ln³⁺ ions. After incorporating of Mn²⁺ ions into the host lattices, the local symmetry around the luminescent ion was reduced, which induced the increase of radiative rates for transitions that were mainly contributed by electric dipole radiations. Considerable enhancements in upconversion and downconversion luminescence were accompanied. The result of the current study has great application potential in bioimaging and solar cells.

Keywords: Lu-based nanocrystals, electric dipole transition, two-step energy transfer, local symmetry

PACS: 78.55.-m, 42.70.-a

DOI: 10.7498/aps.62.237803

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11174190), and the Natural Science Foundation of University in Anhui Province, China (Grant No. KJ2011Z082).

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