

基于单颗粒  $\text{NaYF}_4$  微米棒的上转换白光发射特性\*高伟<sup>†</sup> 邵琳 韩珊珊 邢宇 张晶晶 陈斌辉 韩庆艳  
严学文 张成云 董军<sup>‡</sup>

(西安邮电大学电子工程学院, 西安 710121)

(2022年8月10日收到; 2022年10月4日收到修改稿)

上转换白光材料在固态照明、液晶显示器和生物成像等领域展现出其他光源无法比拟的优势, 倍受研究者们广泛关注. 为此, 本文采用水热法合成了一系列掺杂不同离子浓度的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Re}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  ( $\text{Re}^{3+} = \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ) 微米晶体. 在 980 nm 近红外光激发下, 通过调控掺杂离子的浓度, 研究  $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  及  $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  共掺杂单颗粒  $\text{NaYF}_4$  微米晶体的白光发射特性. 研究表明: 在  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  微米晶体中, 通过调控  $\text{Yb}^{3+}$  离子的掺杂浓度易于实现其白光发射; 而在  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  微米晶体中, 通过调控  $\text{Er}^{3+}$  离子的掺杂浓度易于实现其白光发射. 根据不同掺杂体系中微米晶体的发光特性, 揭示了白光发射调控的物理机理, 即主要是借助掺杂离子间交叉弛豫及能量反向传递过程而实现. 同时, 通过包覆  $\text{NaYF}_4$  惰性壳进一步有效增强了微米棒上转换白光发射. 结果表明, 通过离子掺杂技术及构建核壳结构不仅可实现微米棒的上转换白光发射, 且可为进一步增强微米棒发光特性提供重要的实验参考, 拓展微米晶体在显示、光电子技术及防伪等领域中的应用.

**关键词:** 上转换白光发射, 微米核壳结构, 离子掺杂, 单颗粒, 发光机理**PACS:** 42.70.-a, 78.55.-m, 78.67.-n, 76.30.kg**DOI:** 10.7498/aps.72.20221606

## 1 引言

稀土离子掺杂的上转换发光材料因其具有较大的反斯托克斯位移、较长的发光寿命以及尖锐的发射光谱等特性而备受关注, 被广泛应用于生物成像、光伏器件、防伪、显示技术<sup>[1-4]</sup>等领域中. 上转换白光作为一种环保光源能够取代传统光源及彩色显示器中的三维背光, 在白光发光二极管 (white light-emitting diode, WLED)、液晶显示器 (liquid crystal display, LCD)、生物成像<sup>[5-7]</sup>等领域展现出了巨大应用前景. 众所周知, 白光的产生通常需

要混合和调整 RGB(红、绿和蓝) 三基色的发射强度来实现<sup>[8]</sup>, 与白炽灯、卤素灯、氙灯等其他照明技术相比, 白色上转换光源除具备功耗低、寿命长、可靠性高和环保等特点外, 其节能特性具有巨大优势. 随着廉价激光二极管的出现, 通过合适的稀土离子组合获取上转换白光是实现环境友好型光源的有效手段. 此外, 稀土离子丰富的电子组态和能级结构可为组成上转换白光发射及调控提供更多的发射波段选择, 能够满足多样化的应用需求<sup>[9,10]</sup>. 为此, 增强稀土掺杂上转换发光材料的白光发射已经成为研究热点之一. 到目前为止, 研究者们已通过调控稀土离子的掺杂浓度、改变材料基质特性、

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12004304, 12104366)、陕西省重点研发项目 (批准号: 2022SF-333)、陕西省青年科技新星项目 (批准号: 2021KJXX-45)、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) 和西安邮电大学研究生创新基金项目 (CXJJZL2021003) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: gaowei@xupt.edu.cn

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: dongjun@xupt.edu.cn

改变激发环境等方法实现高色纯度白光发射,如 Vinodkumar 等<sup>[11]</sup>通过改变  $\text{Dy}^{3+}$ 离子浓度,在  $\text{SrBPO}_5:\text{Ce}^{3+}(1 \text{ mol/mol}), \text{Dy}^{3+}(1.2 \text{ mol/mol})$  掺杂结构中实现了具有 95.84% 色纯度的优异白光发射. Luitel 等<sup>[10]</sup>通过在单个  $\text{CaMoO}_4$  基质中掺杂多个稀土离子以实现色彩调谐,表明  $\text{Tm}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ 的离子组合及其掺杂浓度对上转换发光颜色具有重要影响. Wu 等<sup>[12]</sup>制备了  $\text{NaYbF}_4:\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4:\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4$  核壳结构,发现当激发功率为  $20.9 \text{ W/cm}^2$  时,该结构呈现出暖白色发光,并表明其在适当的功率密度变化下能够实现颜色可调输出. Long 等<sup>[13]</sup>通过改变  $\text{Tm}^{3+}$ 和  $\text{Dy}^{3+}$ 离子共掺杂的  $\text{LiNbO}_3(\text{Tm}:\text{Dy}:\text{CLN})$  单晶中稀土离子浓度,获得了白光发射,并在 20—430 K 温度范围内得到最佳白光发射温度为 400 K.

然而,对于氟化物晶体中共掺杂  $\text{Yb}^{3+}/\text{Re}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  ( $\text{Re}^{3+} = \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ) 的研究仍大多集中在对上转换红光,绿光和蓝光发射的有效调控,且在三掺杂氟化物微米晶体中通过单波长激发产生宽范围的彩色输出和上转换白光发射的研究报告相对较少. 氟化物材料由于声子能量较低,可有效地降低材料无辐射概率,成为目前上转换发光效率较高的基质材料之一,如六方相的  $\text{NaYF}_4, \text{NaLuF}_4$  等氟化物材料<sup>[14,15]</sup>. 同时,其表现出较高的热稳定性及环境稳定性有助于在荧光显示、温度传感等领域进一步应用. 近期, Zhang 等<sup>[16]</sup>通过改变掺杂离子的浓度,在  $\text{NaYF}_4:20\% \text{ Yb}^{3+}/1\% \text{ Ho}^{3+}/1\% \text{ Tm}^{3+}$  微米晶体中实现了白光发射. Pathak 等<sup>[17]</sup>在  $\text{Eu}/\text{Yb}$  共掺杂的  $\text{NaYF}_4$  结构中,通过改变  $\text{Yb}^{3+}$ 离子浓度分析其对样品结构、形貌和发光性能的影响,在高  $\text{Yb}^{3+}$ 离子浓度条件下获得了白光发射,其可用于温度传感检测应用. 除此之外,上转换白光发射在光电器件及显示等领域具有巨大应用前景,特别是在低功率激发下获取高亮的白光发射<sup>[18]</sup>. 为此,进一步获得高强度上转换白光发射已成为大家面临的巨大挑战. 如 Ye 课题组<sup>[19]</sup>在纳米尺度下对共掺体系进行惰性壳层的包覆,减少了由于非辐射跃迁引起的发光猝灭,实现了白光发射增强. Ju 等<sup>[20]</sup>通过离子分掺的方式制备了  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 核壳微米晶体,同样实现了白光发射. Liu 等<sup>[21]</sup>根据  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 的发射特性及温敏特性,在室温条件下获得了上转换白光发射,并表明该多

功能核壳结构微晶在 WLED、防伪领域和温度传感领域具有潜在应用前景. 同时,在本课题组前期工作中,通过对单颗粒微米棒发光特性的研究,发现构建微米核壳结构可以有效实现微米晶体上转换发射增强及调控<sup>[22]</sup>,为此,基于单颗粒  $\text{NaYF}_4$  微米晶体上转换白光发射特性的研究,可为有效调控材料的白光发射及机理研究提供重要实验参考.

本工作希望基于离子掺杂技术及外延生长技术构建具有不同掺杂离子浓度的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Re}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  ( $\text{Re}^{3+} = \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ) 微米晶体及其核壳微米晶体. 通过对其掺杂离子浓度有效精准调控,在 980 nm 近红外光激发下,实现单颗粒微米晶体的白光发射. 并基于其光谱特性,深入讨论掺杂不同离子浓度时,白光发射调控的物理机理. 此外,通过包覆  $\text{NaYF}_4$  惰性壳层,进一步增强微米晶体的白光发射. 本文所制备具有较强白光发射上转换微米材料可为其在显示、光电器件及防伪等领域中的应用提供重要实验依据.

## 2 实验

### 2.1 实验材料

本文中实验所需的主要试剂  $\text{Re}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Re} = \text{Y}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ ) (99.99%) 均购自上海麦克林生化科技有限公司. EDTA-2Na (乙二胺四乙酸二钠, 99.00%)、 $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (氟化氢铵, 98.00%) 和 NaF (氟化钠, 98.00%) 均购自中国国药化学试剂公司.

### 2.2 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{RE}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ ( $\text{RE}=\text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ ) 微米晶体的制备

以水热法制备掺杂不同离子浓度的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Re}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  ( $\text{Re} = \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ ) 微米晶体<sup>[23]</sup>. 使用 EDTA-2Na 作为表面活性剂,首先将 EDTA-2Na 与 20.0 mL 去离子水混合,加入  $\text{Re}(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{Re} = \text{Y}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ ) 剧烈搅拌 30 min,形成均匀透明的水溶液. 随后在上述透明水溶液中加入 NaF 和  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  水溶液提供钠源及氟源,持续搅拌 30 min 后,形成悬浮液. 最后,将悬浮液转移至 45.0 mL 高压反应釜中,在 200 °C 高温下保持 24 h. 待反应完成,用乙醇和去离子水交替洗涤 3 次,以 5000 r/min 离心 10 min 以获得白色粉末样品,在 60 °C 下干燥 12 h,即为所制备

表 1 水热法制备微米晶体所需药品的详细参数

Table 1. Detailed parameters of medicines for the preparation of the microcrystals by hydrothermal method.

样品	核体积/mL	EDTA-2Na/g	$Re(NO_3)_3$ /mL	NaF/mL	$NH_4HF_2$ /mL
$NaYF_4:Yb^{3+}/Ho^{3+}/Tm^{3+}$	—	0.282	1.50	5.00	6.00
$NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}/Tm^{3+}$	—	0.282	1.50	5.00	6.00
$NaYF_4:Yb^{3+}/Ho^{3+}/Tm^{3+}@NaYF_4$	5	0.282	1.50	5.00	6.00
$NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}/Tm^{3+}@NaYF_4$	5	0.282	1.50	5.00	6.00

注:  $Re(NO_3)_3$ , NaF和 $NH_4HF_2$ 溶液浓度均为0.5 mol/L.

的  $NaYF_4$  微米晶体. 样品制备的详细参数如表 1 所示, 稀土离子的掺杂浓度以具体样品为主.

### 2.3 $NaYF_4:Yb^{3+}/Re^{3+}/Tm^{3+}@NaYF_4$ ( $Re = Er^{3+}, Ho^{3+}$ ) 核壳微米晶体的制备

$NaYF_4:Yb^{3+}/Re^{3+}/Tm^{3+}@NaYF_4$  ( $Re=Er^{3+}, Ho^{3+}$ ) 核壳微米晶体在水热反应条件下以外延生长构建而成, 其基本的操作流程与微米核制备方法一致. 将 EDTA-2Na 与  $Y(NO_3)_3$  加入到 20.0 mL 去离子水中持续搅拌 30 min, 随后加入上述制备好的核  $NaYF_4:Yb^{3+}/Re^{3+}/Tm^{3+}$  ( $Re = Er^{3+}, Ho^{3+}$ ) 微米棒, 再加入 NaF 和  $NH_4HF_2$  水溶液搅拌 30 min, 待溶液充分混合后, 转移至 45.0 mL 反应釜中, 加热至 200 °C 反应 24 h, 实现外延生长. 在室温下洗涤干燥后, 得到的白色粉末样品即为相应的核壳微米棒晶体. 不同核壳微米晶体样品制备的详细参数如表 1 所示, 稀土离子的掺杂浓度以具体的样品为主.

### 2.4 样品表征和光谱测试

借助 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku/Dmax-rB,  $Cu K_{\alpha}$  irradiation,  $\lambda = 0.15406$  nm) 及扫描电子显微镜 (SEM) 对所制备的样品进行晶体结构和形貌的表征. 以共聚焦显微光谱测试系统采集样品光谱, 主要包括: 980 nm 半导体激光器、奥林巴斯光学共聚焦显微镜 (OLYMPUS-BX51)、海洋光学的光谱仪 (SP2750i) 及相应的光学元件及滤光片, 所有样品的光谱学测试均在室温及暗室下进行.

## 3 结果讨论

### 3.1 晶体结构及形貌

图 1 所示为  $NaYF_4:9\% Yb^{3+}/2\% Ho^{3+}/2\% Tm^{3+}$  和  $NaYF_4:36\% Yb^{3+}/1.0\% Er^{3+}/2\% Tm^{3+}$  微米棒及其核壳结构微米晶体的 XRD 图谱. 可以

清楚地观测到微米晶体的所有衍射峰均与六方相  $NaYF_4$  标准卡 (JCPDS No.16-0334) 相匹配<sup>[24]</sup>, 且没有检测到其他杂峰, 表明  $NaYF_4:9\% Yb^{3+}/2\% Ho^{3+}/2\% Tm^{3+}$  和  $NaYF_4:36\% Yb^{3+}/1.0\% Er^{3+}/2\% Tm^{3+}$  微米棒及其核壳结构均为纯六方相晶体结构. 通过与  $NaYF_4$  标准卡相比, 所制备微米晶体的衍射峰略向左移动, 其主要原因是掺杂离子的离子半径不同引起晶胞扩张所致<sup>[25]</sup>. 由此可见, 尽管掺杂不同离子导致衍射峰发生了平移, 但并没有使其晶体结构发生变化. 同时, 可清楚地观测当微米晶体包覆了  $NaYF_4$  惰性壳时, 核壳结构微米晶体的衍射峰强度均有所增强. 与  $NaYF_4:9\% Yb^{3+}/2\% Ho^{3+}/2\% Tm^{3+}$  及  $NaYF_4:36\% Yb^{3+}/1.0\% Er^{3+}/2\% Tm^{3+}$  微米棒相比,  $NaYF_4:9\% Yb^{3+}/2\% Ho^{3+}/2\% Tm^{3+}@NaYF_4$  及  $NaYF_4:36\% Yb^{3+}/1.0\% Er^{3+}/2\% Tm^{3+}@NaYF_4$  核壳微米晶体的 (100) 和 (110) 面衍射峰强度明显高于 (101) 面, 表明晶体沿着 [001] 纵轴方向优先外延生长<sup>[26]</sup>.

图 2 所示为  $NaYF_4:9\% Yb^{3+}/2\% Ho^{3+}/2\% Tm^{3+}$  和  $NaYF_4:36\% Yb^{3+}/1.0\% Er^{3+}/2\% Tm^{3+}$  微米晶体及相应核壳微米棒的 SEM 图. 从图 2(a1)—(a4) 可以观察到所制备的样品均为六棱柱微米棒. 由图 2(c1)—(c4) 微米棒粒径分布图可知,  $NaYF_4:9\% Yb^{3+}/2\% Ho^{3+}/2\% Tm^{3+}$  和  $NaYF_4:36\% Yb^{3+}/1.0\% Er^{3+}/2\% Tm^{3+}$  微米棒的长度分别为 13.45  $\mu m$  和 11.73  $\mu m$ , 直径分别为 4.73  $\mu m$  和 3.95  $\mu m$ . 包覆惰性  $NaYF_4$  壳层之后,  $NaYF_4:9\% Yb^{3+}/2\% Ho^{3+}/2\% Tm^{3+}@NaYF_4$  及  $NaYF_4:36\% Yb^{3+}/1.0\% Er^{3+}/2\% Tm^{3+}@NaYF_4$  核壳微米棒的长度分别为 15.92  $\mu m$  和 14.45  $\mu m$ , 直径分别为 5.13  $\mu m$  和 5.32  $\mu m$ , 颗粒长度和直径的增大表明壳层包覆成功, 且颗粒纵向生长速度明显快于横向生长速度, 与图 2 XRD 图谱的分析结果一致. 除此之外, 由图 2(b1)—(b4) 中的元素映射图可以清楚地表明 Yb, Ho, Er, Tm 元素的存在以及 Y 元素含量的增大, 进一步证实核壳结构的成功构建.



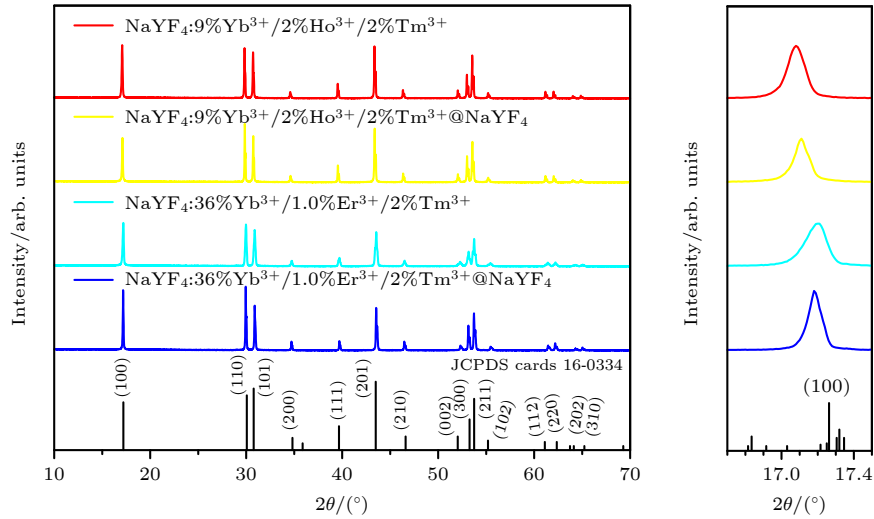


图 1  $\text{NaYF}_4: 9\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{NaYF}_4: 36\% \text{Yb}^{3+}/1.0\% \text{Er}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  微米晶体及其核壳微米棒的 XRD 图谱  
 Fig. 1. XRD patterns of  $\text{NaYF}_4: 9\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{NaYF}_4: 36\% \text{Yb}^{3+}/1.0\% \text{Er}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  microcrystals and their core-shell microrods.

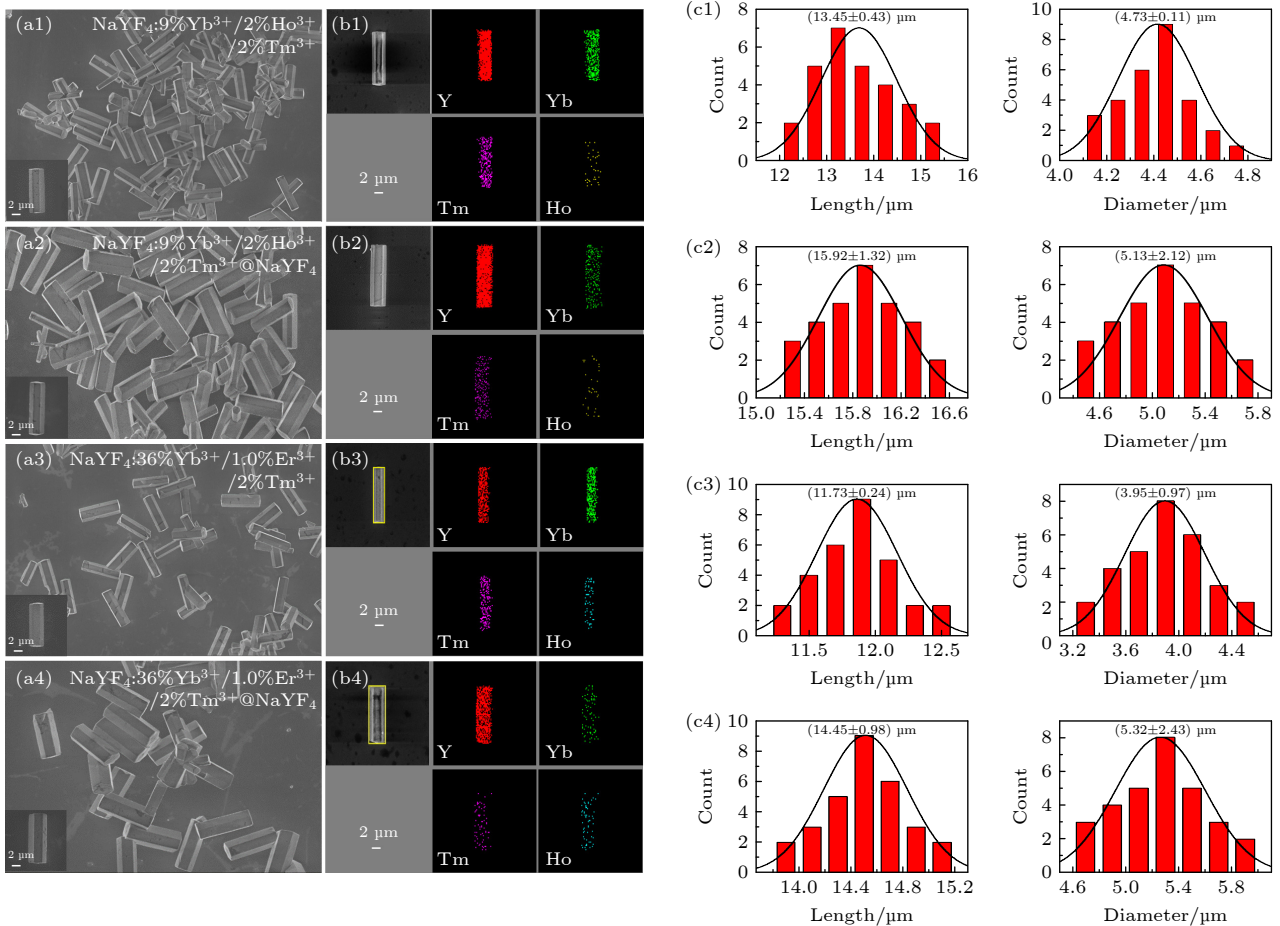


图 2  $\text{NaYF}_4: 9\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{NaYF}_4: 36\% \text{Yb}^{3+}/1.0\% \text{Er}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  微米晶体及其核壳微米棒的 (a1)—(a4) SEM 图像, (b1)—(b4) 元素映射图, (c1)—(c4) 尺寸分布图  
 Fig. 2. (a1)—(a4) SEM images, (b1)—(b4) element maps and (c1)—(c4) size distribution of  $\text{NaYF}_4: 9\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  and  $\text{NaYF}_4: 36\% \text{Yb}^{3+}/1.0\% \text{Er}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  microcrystals and their core-shell microcrystals.

### 3.2 上转换白光发射特性

为有效获取掺杂不同离子浓度下微米棒的发光特性,以单颗粒微米晶体为研究对象,借助共聚焦显微光谱测试系统对微米晶体进行选择性激发及光谱采集,如图3所示.该系统可有效避免周围环境因素的干扰及样品均一性问题对其光谱特性的影响,从实验角度确保光谱数据的准确性,为深入研究材料发光机理提供新平台.图4(a)为在980 nm激光激发下,单个 $\text{NaYF}_4 : x\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  ( $x = 6, 7, 8, 9$ )微米棒的上转换发射光谱及相应的发光照片( $\text{Yb}^{3+}$ 离子浓度为5, 10, 15, 18时微米棒发射光谱详见附录图A1).由图4(a)可见,单颗粒微米棒均展现出了红、绿、蓝三色光.红光发射主要源于 $\text{Ho}^{3+}$ 离子 $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$  (644 nm)和 $\text{Tm}^{3+}$ 离子 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  (650 nm)及 $^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$  (678 nm)能级的辐射跃迁;绿光发射主要源自 $\text{Ho}^{3+}$ 离子在 $^5\text{F}_4/^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 能级处的辐射跃迁 (535 nm/540 nm);而蓝光发射则由 $\text{Tm}^{3+}$ 离子在 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  (472 nm)处及 $\text{Ho}^{3+}$ 离子 $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$  (485 nm)能级的辐射跃迁产生,同时 $\text{Tm}^{3+}$ 离子 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$  (450 nm)能级辐射跃迁具有微弱的蓝光发射[27,28].由附录图A1可知,当 $\text{Yb}^{3+}$ 离子掺杂浓度在5%—10%之间时,单颗粒 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 微米棒红、绿、蓝光的发射强度较为接近.为此,通过

再次精调 $\text{Yb}^{3+}$ 离子掺杂浓度以期获取更为标准的白光发射,如图4(a)所示.当 $\text{Yb}^{3+}$ 离子掺杂浓度为9%时,发现单颗粒 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 微米棒红、绿、蓝三者之间的发射峰面积几乎相等,如图4(b)所示.与此同时,红绿比及蓝绿比也随 $\text{Yb}^{3+}$ 离子浓度上升并逐渐趋于近似(图4(c)),进一步表明其发光更接近白光发射,且对应色度坐标位于国际照明委员会(Commission Internationale de l'Éclairage, CIE)色度图的白光区域,如图4(d)所示.表2为掺杂不同 $\text{Yb}^{3+}$ 离子浓度时单个 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 微米棒发射光对应的CIE色度坐标.

图5(a)所示为单颗粒 $\text{NaYF}_4 : 36\% \text{Yb}^{3+}/x\% \text{Er}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  ( $x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ )微米棒的发射光谱以及对应的发光图片.随着 $\text{Er}^{3+}$ 离子掺杂浓度的增大,微米棒的发射光由白绿光向白光转变,当 $\text{Er}^{3+}$ 离子掺杂浓度为2.0%时,微米棒发光则又转向为白绿光发射.在该掺杂体系中,微米棒的红光发射主要来源于 $\text{Er}^{3+}$ 离子 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 能级 (660 nm)、及 $\text{Tm}^{3+}$ 离子的 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4/^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 能级 (653 nm/696 nm)处的辐射跃迁;绿光发射源自于 $\text{Er}^{3+}$ 离子的 $^4\text{S}_{3/2}/^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (540 nm/524 nm)能级辐射跃迁;蓝光发射来自 $\text{Tm}^{3+}$ 离子 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6/^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$  (477 nm/450 nm)能级及 $\text{Er}^{3+}$ 离子 $^2\text{H}_{9/2}/$

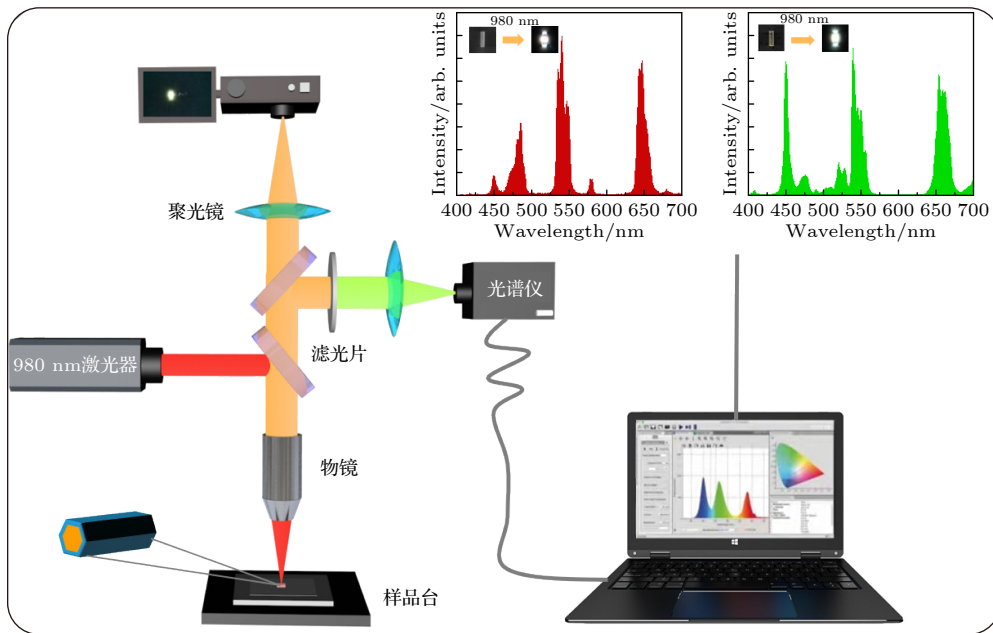


图3 共聚焦显微光谱测试系统示意图

Fig. 3. Schematic diagram of the confocal microscope spectroscopic test system.

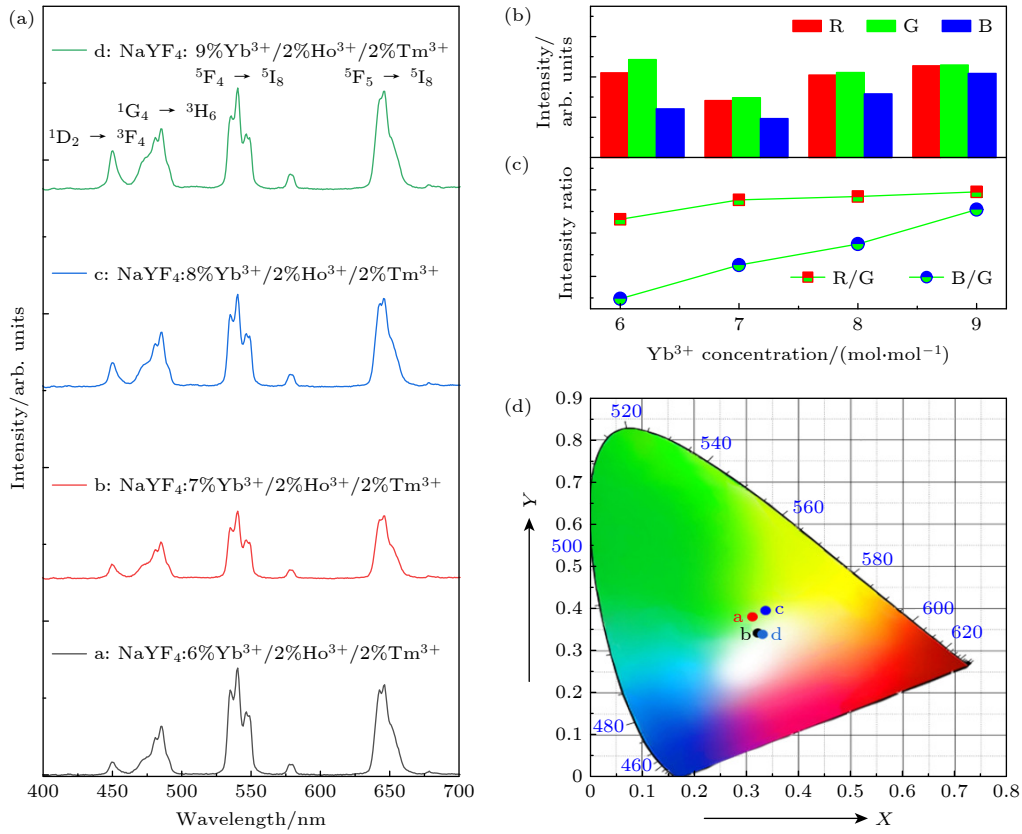


图 4 在 980 nm 激光激发下, 单颗粒  $\text{NaYF}_4 : x\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  ( $x = 6, 7, 8, 9$ ) 微米棒的 (a) 上转换发射光谱, (b) 红光、绿光和蓝光的发射峰面积, (c) 红绿比、蓝绿比和 (d) CIE 色度坐标图

Fig. 4. (a) The UC emission spectra, (b) the peak area of the blue, green and red emission intensity, (c) R/G ratio, B/G ratio and (d) CIE chromaticity coordinates of single-particle  $\text{NaYF}_4 : x\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  ( $x = 6, 7, 8, 9$ ) microrods under the excitation of 980 nm NIR laser.

表 2 单个  $\text{NaYF}_4 : x\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  ( $x = 6, 7, 8, 9$ ) 微米棒的 CIE 色度坐标

Table 2. CIE coordinates of single-particle  $\text{NaYF}_4 : x\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  ( $x = 6, 7, 8, 9$ ) microrods.

Samples	CIE chromaticity coordinate	
	$x$	$y$
$\text{NaYF}_4 : 6\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$	0.3123	0.3824
$\text{NaYF}_4 : 7\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$	0.3215	0.3456
$\text{NaYF}_4 : 8\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$	0.3383	0.3932
$\text{NaYF}_4 : 9\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$	0.3284	0.3401

$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (410 nm/475 nm) 级辐射跃迁<sup>[29–31]</sup>. 附录中图 A2 和图 A3 为掺杂不同  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度时, 单颗粒  $\text{NaYF}_4 : x\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Er}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  ( $x = 10–50$ ) 微米棒的上转换发射光谱. 通过对其光谱分析, 发现通过改变  $\text{Yb}^{3+}$  离子的掺杂浓度, 微米棒的红、绿、蓝光发射强度很难调整为一致, 蓝光发射较弱. 因此, 为了获取其白光发射, 根据不同  $\text{Yb}^{3+}$  离子掺杂浓度的发射光谱, 以 36%  $\text{Yb}^{3+}$  离子掺杂的微米棒为研究对象, 通过精调  $\text{Er}^{3+}$  离子

掺杂浓度实现微米棒的白光发射, 如图 5 所示. 由图 5(b) 可知, 当  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度由 0.5% 增至 1.0% 时, 红、绿、蓝光的发射峰面积较为相近. 当  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度为 1.0% 时, 单颗粒  $\text{NaYF}_4$  微米棒发光则位于 CIE 色度图白光区域, 其对应坐标为 (0.3281, 0.3204). 表 3 中为掺杂不同  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度下单个  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  微米棒发射色度坐标值.

图 6(a), (b) 为 980 nm 激光激发下, 单颗粒  $\text{NaYF}_4 : 9\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4$  及

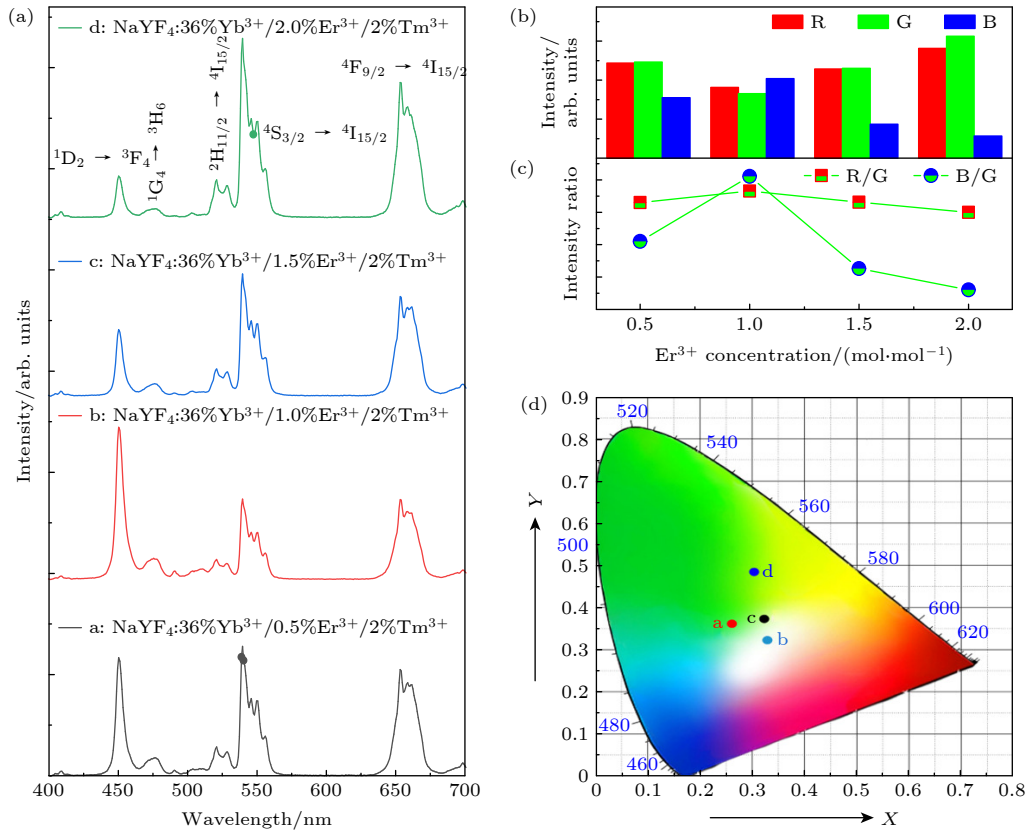


图 5 在 980 nm 激光激发下, 单颗粒  $\text{NaYF}_4:36\% \text{Yb}^{3+}/x\% \text{Er}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  ( $x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ) 微米棒的 (a) 上转换发射光谱; (b) 红光、绿光和蓝光的发射峰面积; (c) 红绿比、蓝绿比以及 (d) CIE 色度坐标图

Fig. 5. (a) The UC emission spectra, (b) the peak area of the blue, green and red emission intensity, (c) R/G ratio, B/G ratio and (d) CIE chromaticity coordinates of single-particle  $\text{NaYF}_4:36\% \text{Yb}^{3+}/x\% \text{Er}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  ( $x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ) microrods under the excitation of 980 nm NIR laser.

表 3 单个  $\text{NaYF}_4:36\% \text{Yb}^{3+}/x\% \text{Er}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  ( $x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ) 微米棒的 CIE 色度坐标

Table 3. CIE coordinates of single-particle  $\text{NaYF}_4:36\% \text{Yb}^{3+}/x\% \text{Er}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  ( $x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ) microrods.

Samples	CIE chromaticity coordinate	
	$x$	$y$
$\text{NaYF}_4:36\% \text{Yb}^{3+}/0.5\% \text{Er}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$	0.2604	0.3661
$\text{NaYF}_4:36\% \text{Yb}^{3+}/1.0\% \text{Er}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$	0.3281	0.3204
$\text{NaYF}_4:36\% \text{Yb}^{3+}/1.5\% \text{Er}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$	0.3216	0.3748
$\text{NaYF}_4:36\% \text{Yb}^{3+}/2.0\% \text{Er}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$	0.3018	0.4854

$\text{NaYF}_4:36\% \text{Yb}^{3+}/1.0\% \text{Er}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4$  核壳微米晶体的上转换发射光谱及对应的发光照片。可清楚地观察到包覆  $\text{NaYF}_4$  惰性壳后, 掺杂不同离子微米棒的红光、绿光和蓝光发射强度均得到明显增强, 如图 6(d), (f) 所示, 其整体发射强度分别增强了 2.73 及 2.11 倍。其发光增强主要由于包覆惰性  $\text{NaYF}_4$  壳层能够有效防止激发能向表面缺陷转移, 减少无辐射弛豫概率 [32]。同时, 根据图 6(c), (e) 相应微米核壳结构晶体的红光、绿光和

蓝光发射峰面积可知, 单颗粒  $\text{NaYF}_4:9\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4$  核壳微米晶体的红光、绿光和蓝光发射强度增强比例较为一致, 而单颗粒  $\text{NaYF}_4:36\% \text{Yb}^{3+}/1.0\% \text{Er}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4$  核壳微米晶体, 红光、绿光和蓝光之间发射强度增强的比率相差较大。由此可见, 构建的核壳结构不仅可有效增强微米晶体的上转换白光发射, 且可通过包覆外壳调控其发光特性。



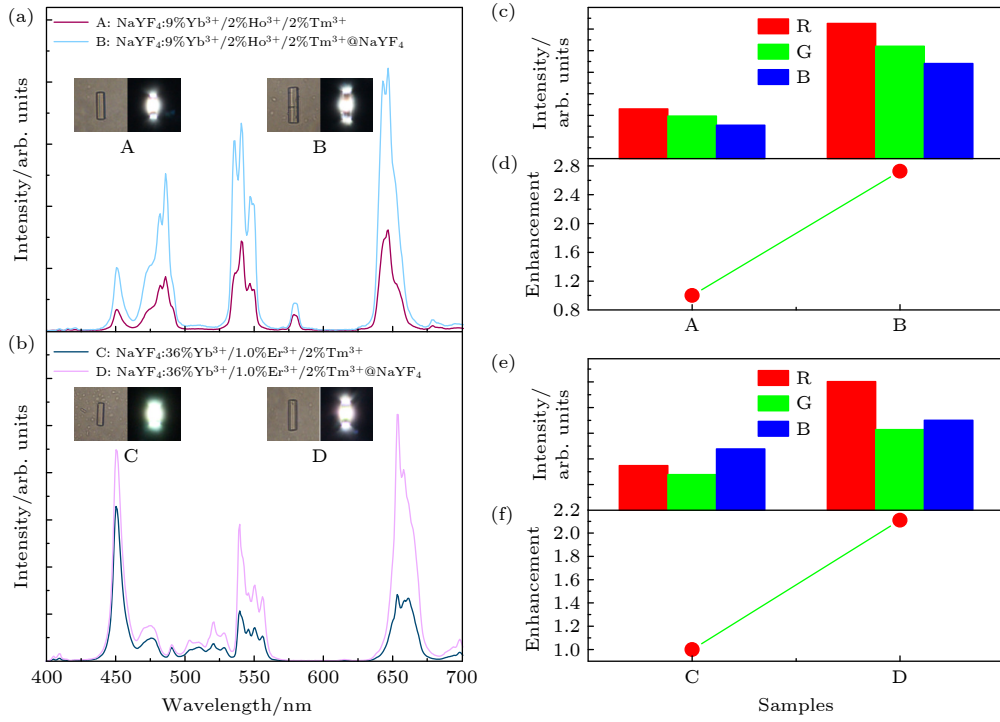


图 6 在 980 nm 激光激发下, 单颗粒 (a)  $\text{NaYF}_4: 9\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$ , (b)  $\text{NaYF}_4: 36\% \text{Yb}^{3+}/1.0\% \text{Er}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  微米棒及其惰性核壳结构的发射光谱, (c), (e) 红光、绿光和蓝光的发射峰面积和 (d), (f) 增强倍数

Fig. 6. (a)(b) The UC emission spectra, (c)(e) the peak area of the blue, green and red emission intensity and (d)(f) enhancement of single-particle  $\text{NaYF}_4: 9\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{NaYF}_4: 36\% \text{Yb}^{3+}/1.0\% \text{Er}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  and its inert core-shell microrods under the excitation of 980 nm NIR laser.

#### 4 上转换发射机制

图 7(a) 为 980 nm 激光激发下,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  及  $\text{Yb}^{3+}$  离子共掺杂  $\text{NaYF}_4$  微米晶体间的能量传递、辐射及无辐射弛豫过程. 由图 7(a) 可知,  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Ho}^{3+}$  离子激发态的粒子数布居主要源自于  $\text{Yb}^{3+}$  离子到  $\text{Tm}^{3+}$  及  $\text{Ho}^{3+}$  离子的能量传递. 当  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Ho}^{3+}$  离子的激发态能级分别辐射跃迁至基态能级时, 产生了蓝光 (450—485 nm)、绿光 (530—553 nm) 及红光 (635—660 nm) 发射. 由图 4(c) 可知, 在  $\text{NaYF}_4: x\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  ( $x=6, 7, 8, 9$ ) 微米晶体中, 随着  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度的增大, 其发光红绿比与蓝绿比均逐渐增强, 其原因主要是由于更多  $\text{Yb}^{3+}$  离子使得  $\text{Ho}^{3+}$  与  $\text{Tm}^{3+}$  离子吸收更多激发能所致. 当  $\text{Ho}^{3+}$  与  $\text{Tm}^{3+}$  离子获取了更多激发能时, 便可以有效促进  $\text{Ho}^{3+}$  离子与  $\text{Tm}^{3+}$  离子能级之间的交叉弛豫 ( $^1\text{G}_4(\text{Tm}^{3+}) + ^5\text{I}_8(\text{Ho}^{3+}) \rightarrow ^3\text{F}_4(\text{Tm}^{3+}) + ^5\text{F}_5(\text{Ho}^{3+})$ , CR1) 过程, 进而有利于增强红光发射<sup>[33]</sup>, 如图 7(a) 所示. 同时,  $\text{Ho}^{3+}$  离子自身能级间交叉弛豫 ( $^5\text{S}_2/^5\text{F}_4(\text{Ho}^{3+}) + ^5\text{I}_7(\text{Ho}^{3+}) \rightarrow ^5\text{I}_6(\text{Ho}^{3+}) + ^5\text{F}_5(\text{Ho}^{3+})$ , CR2) 过程的增强同样促使  $\text{Ho}^{3+}$  离子

$^5\text{F}_5$  能级粒子数布居增加<sup>[34]</sup>, 处于该能级的粒子一部分再次吸收能量跃迁至  $^3\text{K}_7$  能级增强其蓝光发射, 而另一部分则有可能参与 CR1 过程, 增强  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^1\text{G}_4$  能级的蓝光发射, 进而导致蓝绿比增大, 因此, 基于离子间的相互作用  $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  掺杂体系实现其上转换白光发射.

图 7(b) 为  $\text{Er}^{3+}$  离子与  $\text{Tm}^{3+}$  离子共掺杂  $\text{NaYF}_4$  微米晶体间的能量传递、辐射及无辐射弛豫过程. 在  $\text{NaYF}_4: 36\% \text{Yb}^{3+}/1.0\% \text{Er}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  微米晶体中, 红光 (643—675 nm) 发射由  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4\text{F}_{9/2}$  能级及  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^1\text{G}_4/^3\text{F}_3$  能级辐射跃迁产生; 绿光 (535—560 nm) 发射则源自于  $\text{Er}^{3+}$  离子的  $^4\text{S}_{3/2}/^2\text{H}_{11/2}$  能级辐射跃迁; 蓝光 (442—466 nm) 发射来自  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^1\text{G}_4/^1\text{D}_2$  能级及  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^2\text{H}_{9/2}/^4\text{F}_{7/2}$  能级的辐射跃迁. 由图 5(c) 可知, 在  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  微米晶体中, 随  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度增大, 微米棒的红绿比与蓝绿比均呈现先增加后减小的趋势, 其原因主要是由于  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度的增大使得  $\text{Er}^{3+}$  离子与  $\text{Yb}^{3+}$  离子间发生明显的能量反向传递 ( $^4\text{S}_{3/2}(\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}(\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$ , EBT) 过程<sup>[35]</sup>, 同时, 该过程发生也可能增强  $\text{Yb}^{3+}$



离子向  $\text{Tm}^{3+}$  离子的能量传递, 增强其蓝光发射, 导致蓝绿比显著升高. 与此同时, 较高的  $\text{Er}^{3+}$  离子掺杂也可导致  $\text{Er}^{3+}$  离子间能量迁移速率变快, 进而增强绿光和红光辐射跃迁速率<sup>[36]</sup>. 事实上, 在  $\text{Er}^{3+}$  离子、 $\text{Tm}^{3+}$  离子与  $\text{Yb}^{3+}$  离子共掺杂体系中, 随着掺杂离子浓度增大, 不同离子间的相互作用则会明显增强. 当  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度持续升高,  $\text{Er}^{3+}$  离子与  $\text{Tm}^{3+}$  离子之间的交叉弛豫过程 ( $^1\text{G}_4(\text{Tm}^{3+}) + ^4\text{I}_{15/2}(\text{Er}^{3+})$

$\rightarrow ^3\text{F}_4(\text{Tm}^{3+}) + ^4\text{F}_{9/2}(\text{Er}^{3+})$ , CR3) 发生则有效地减少了  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^1\text{G}_4$  能级的粒子数布居, 使得蓝光发射减弱, 蓝绿比随之降低<sup>[29]</sup>. 而  $\text{Er}^{3+}$  离子自身之间的交叉弛豫过程 ( $^4\text{S}_{3/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4\text{I}_{13/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+})$ , CR4) 则可有效增加  $^4\text{F}_{9/2}$  能级的粒子数布居, 但由于 EBT 过程与 CR4 之间的竞争则可能导致红绿比降低不明显, 进而实现了白光发射的有效调控.

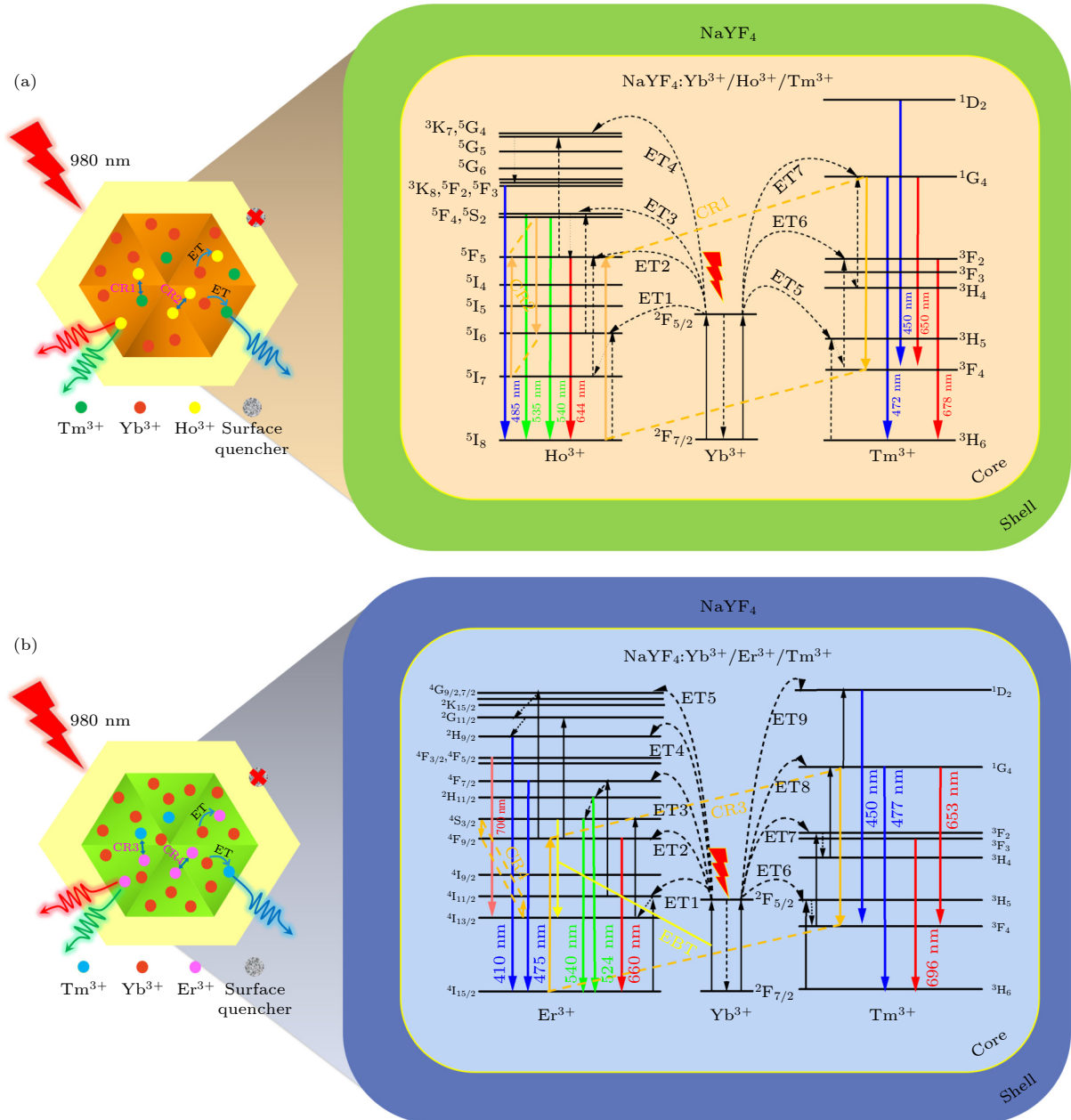


图 7 在 980 nm 激光激发下, (a)  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  及 (b)  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  共掺体系的能量传递及其可能的跃迁机制图

Fig. 7. Energy transfer and possible transition mechanism of (a)  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  and (b)  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  co-doped systems under excitation of 980 nm NIR laser.

在上转换过程中, 蓝光发射效率远低于红光与绿光<sup>[37]</sup>, 而要获得理想的白光发射则需要红绿蓝三色光强度的均衡, 固蓝光发射强度至关重要. 在  $\text{NaYF}_4 : x\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  ( $x = 6, 7, 8, 9$ ) 微米晶体中随着  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度由 6% 增至 9%, 蓝绿比相对红绿比增大速度更快, 如图 4 所示. 同时,  $\text{NaYF}_4 : 36\% \text{Yb}^{3+}/x\% \text{Er}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  ( $x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ) 微米棒中  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度持续升高将导致蓝绿比显著降低, 而红绿比则呈现缓慢减小趋势, 如图 5 所示. 这表明, 两种掺杂体系中均可以通过精细调控掺杂离子浓度调节微米棒的发射颜色. 事实上, 在低敏化剂离子浓度下, 仅凭  $\text{Tm}^{3+}$  离子产生的蓝光发射不足以实现红、绿、蓝光三基色的均衡分布. 为此, 在  $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  离子共掺的体系中,  $\text{Ho}^{3+}$  离子吸收  $\text{Yb}^{3+}$  离子传递的能量时, 其自身不仅具有发出红光和绿光的辐射跃迁过程, 而且存在  $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$  这一发射蓝光的辐射跃迁过程. 当  $\text{Ho}^{3+}$  离子和  $\text{Tm}^{3+}$  离子同时吸收  $\text{Yb}^{3+}$  离子提供的能量之后, 该体系的蓝光发射是源自  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ,  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  以及  $\text{Ho}^{3+}$  离子  $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$  能级这三个辐射跃迁过程叠加而成, 因此,  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  体系输出白光仅需要较低的敏化剂离子浓度. 而在  $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  共掺的体系中, 虽  $\text{Er}^{3+}$  离子也存在蓝光发射的辐射跃迁 ( $^4\text{H}_{9/2}/^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{I}_{15/2}$ ) 过程, 但其蓝光发射强度远弱于  $\text{Tm}^{3+}$  离子, 整个掺杂体系的蓝光发射主要来源于  $\text{Tm}^{3+}$  离子的辐射跃迁过程, 因此该掺杂结构中需要掺杂较高浓度敏化剂离子才能实现红绿蓝三基色均衡发射. 由此可见,  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  掺杂体系相对于  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  微米晶体获得白光发射所需敏化剂离子浓度更高, 这归因于激活剂离子自身的能级结构, 并且当改变掺杂离子的浓度和类型时, 可以在有限范围内调节微米棒发光颜色最终实现上转换白光发射.

为了进一步证实不同掺杂体系中离子间相互作用的发生, 图 8 为不同掺杂体系下微米晶体的功率依赖特性光谱. 由图 8(a) 可知, 在近红外 980 nm 激光激发下, 单颗粒  $\text{NaYF}_4 : 9\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  微米棒的红、绿、蓝光的发射强度均随功率的增大而变强, 且红绿比缓慢降低, 蓝绿比缓慢升高, 当激发功率为 150 mW/cm<sup>2</sup> 时, 二者几乎靠近, 表明此时红绿蓝三色光发射强度相当, 如图 8(b) 及其插图所示. 图 8(d) 为单个  $\text{NaYF}_4 : 36\% \text{Yb}^{3+}/1.0\% \text{Er}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  微米棒随功率变

化的发射光谱, 随着激发功率增大其红绿蓝三色光的发射强度也同样明显增强, 当激发功率为 80 mW/cm<sup>2</sup> 时, 微米棒发光红绿比及蓝绿比值接近, 且蓝绿比略高于红绿比. 随着激发功率进一步增大, 绿光发射增强不明显并趋于稳定, 而红光和蓝光增强则较为显著, 如图 8(e) 所示. 而蓝光发射强度相对于红光发射强度迅速增加主要是由于  $\text{Tm}^{3+}$  离子浓度高于  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度, 在高功率激发下, 更多的  $\text{Tm}^{3+}$  离子可被有效激发所致. 在上转换过程中, 上转换发射强度 ( $I_{\text{UC}}$ ) 与激光泵浦功率 ( $P$ ) 的关系式为:  $I_{\text{UC}} \propto P^n$ , 其中  $n$  是每个可见光子发射所需吸收的光子数<sup>[38]</sup>. 通常情况下,  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  及  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  共掺杂体系中的红光和绿光发射为双光子过程,  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  共掺杂体系中的蓝色发射则为三光子过程<sup>[39]</sup>. 然而, 从图 8(c) 可以清楚地看出  $\text{NaYF}_4 : 9\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  三掺杂微米晶体的红光, 绿光和蓝光发射斜率值分别为 1.64, 1.72 和 2.59; 而  $\text{NaYF}_4 : 36\% \text{Yb}^{3+}/1.0\% \text{Er}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  三掺杂微米晶体的红光, 绿光和蓝光发射的斜率值分别为 1.77, 1.66 和 2.54(图 8(f)). 显然, 在两种体系结构中  $n$  值均减小, 进而表明在三掺杂体系中, 发光离子的线性衰减和上转换过程之间竞争的发生, 即交叉弛豫过程及能量反向传递过程的发生, 实现了对红绿比及蓝绿比的有效调控<sup>[40]</sup>. 由图 8(b) 及 (e) 也可知,  $\text{NaYF}_4 : 9\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  掺杂体系在高功率下更易获得白光发射, 其原因是高功率激发下可有效增强  $\text{Ho}^{3+}$  离子的蓝光发射<sup>[41]</sup>, 而  $\text{NaYF}_4 : 36\% \text{Yb}^{3+}/1.0\% \text{Er}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  掺杂体系在较低功率激发时便可获得白光发射, 主要是由较高  $\text{Yb}^{3+}$  离子掺杂浓度可有效将能量传递给发光离子所致.

## 5 结论

本文基于水热法及外延生长技术成功合成了掺杂不同离子浓度的  $\text{NaYF}_4$  微米晶体及其核壳微米棒. 在 980 nm 激光激发下, 通过精细调控掺杂离子的浓度实现了  $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  及  $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  共掺杂单颗粒微米晶体的上转换白光发射, 其对应发光色度坐标均位于 CIE 色度图的白光区域, 由此得出不同掺杂体系取得白光发射的最佳离子掺杂浓度. 并发现在  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  微米晶体中,  $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  离子浓度不变时, 掺杂较低  $\text{Yb}^{3+}$

离子浓度可实现白光发射,而在  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  微米晶体中,则需要较高  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度及改变  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度可实现白光发射. 不同掺杂体系中白光发射的有效调控主要是不同掺杂离子间交叉弛豫及能量反向传递过程所致. 通过构建核壳结构均实现白光发射的有效增强,这主要由于

$\text{NaYF}_4$  惰性壳层可有效地降低其表面猝灭效应. 由此可见,在  $\text{NaYF}_4$  微米晶体中,可通过调控掺杂离子浓度实现微米晶体白光发射,且惰性核壳结构构建能够进一步增强其发光强度. 这种具有可调白光发射的微米发光材料在三维显示器、白光 LED 等领域具有潜在的应用前景.

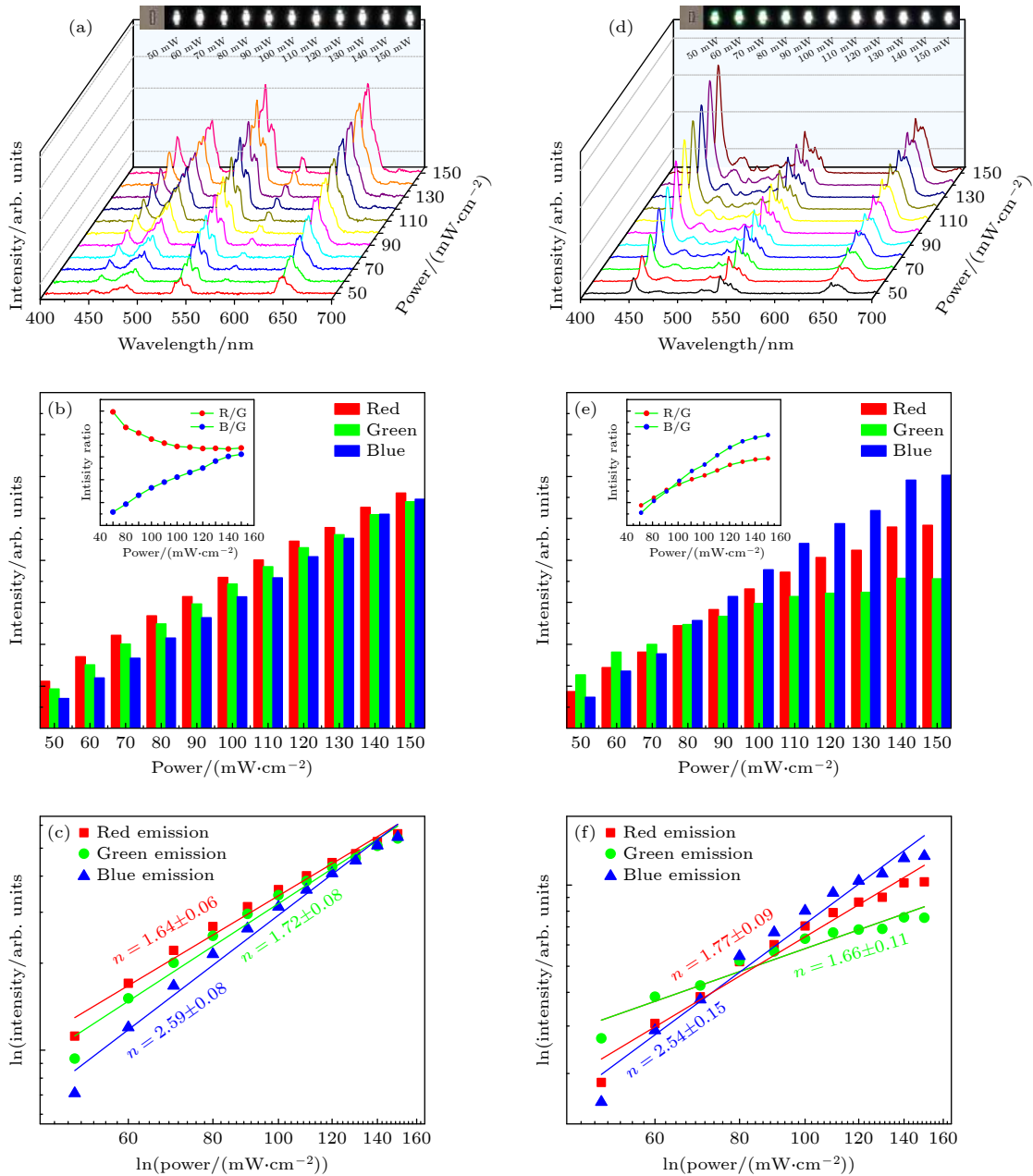


图 8 在不同功率 980 nm 激光激发下,单颗粒  $\text{NaYF}_4: 9\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  及  $\text{NaYF}_4: 36\% \text{Yb}^{3+}/1.0\% \text{Er}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  微棒的 (a)(d) 发射光谱, (b)(e) 红光、绿光和蓝光的发射峰面积 (插图为对应的  $R/G$  比值、 $B/G$  比值), 及 (c)(f) 泵浦功率依赖关系

Fig. 8. (a)(d) The UC emission spectra, (b)(e) the peak area of the blue, green and red emission intensity (insets show the corresponding  $R/G$  ratio,  $B/G$  ratio) and (c)(f) pump power dependences of single-particle  $\text{NaYF}_4: 9\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{NaYF}_4: 36\% \text{Yb}^{3+}/1.0\% \text{Er}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$ .

附录

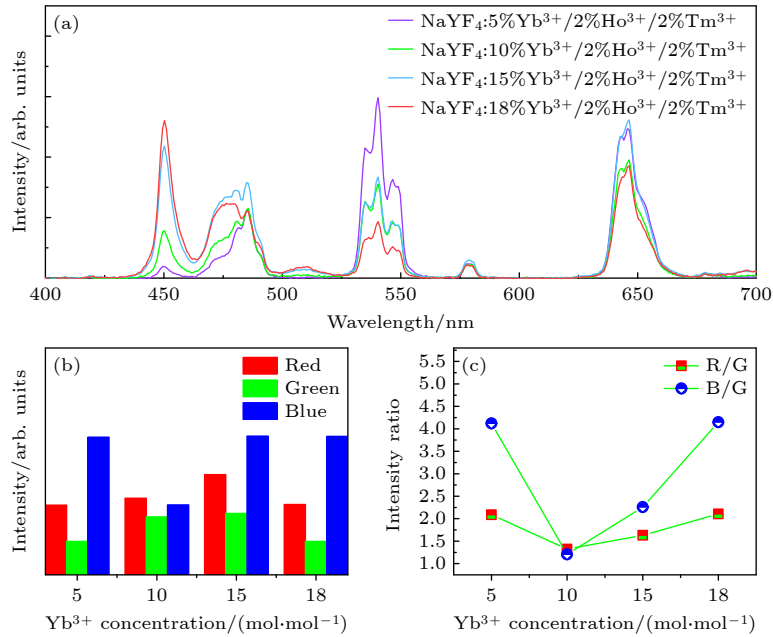


图 A1 980 nm 激光激发下, 单颗粒 NaYF<sub>4</sub>:x% Yb<sup>3+</sup>/2% Ho<sup>3+</sup>/2% Tm<sup>3+</sup> (x = 5, 10, 15, 18) 微米棒的 (a) 上转换发射光谱, (b) 红光、绿光、蓝光发射峰面积以及 (c) 红绿比、蓝绿比

Fig. A1. (a) The UC emission spectra, (b) the peak area of the blue, green and red emission intensity, (c) *R/G* ratio, *B/G* ratio of single-particle NaYF<sub>4</sub>: *x*% Yb<sup>3+</sup>/2% Ho<sup>3+</sup>/2% Tm<sup>3+</sup> (*x* = 5, 10, 15, 18) microrods under the excitation of 980 nm NIR laser.

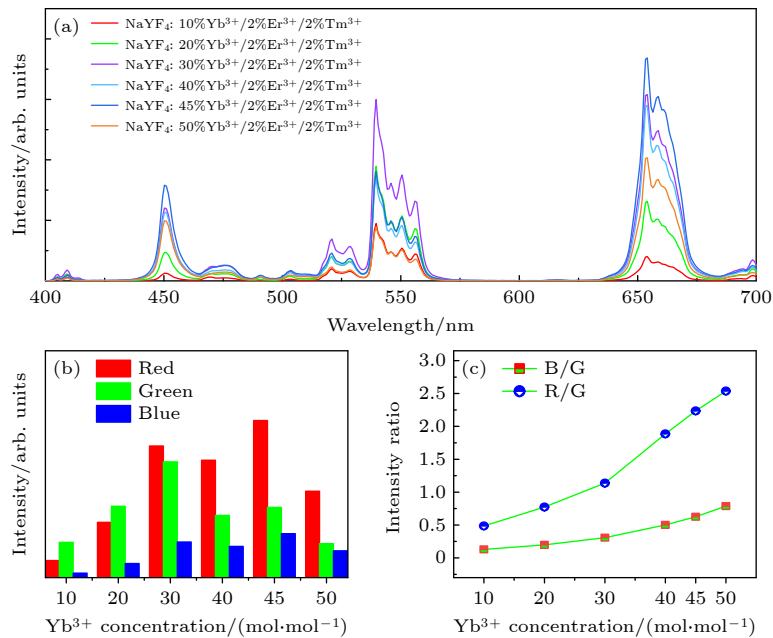


图 A2 980 nm 激光激发下, 单颗粒 NaYF<sub>4</sub>:x% Yb<sup>3+</sup>/2% Er<sup>3+</sup>/2% Tm<sup>3+</sup> (x = 10, 20, 30, 40, 45, 50) 微米棒的 (a) 上转换发射光谱, (b) 红光、绿光、蓝光发射峰面积以及 (c) 红绿比、蓝绿比

Fig. A2. (a) The UC emission spectra, (b) the peak area of the blue, green and red emission intensity and (c) *R/G* ratio, *B/G* ratio of single-particle NaYF<sub>4</sub>:*x*% Yb<sup>3+</sup>/2% Er<sup>3+</sup>/2% Tm<sup>3+</sup> (*x* = 10, 20, 30, 40, 45, 50) microrods under the excitation of 980 nm NIR laser.



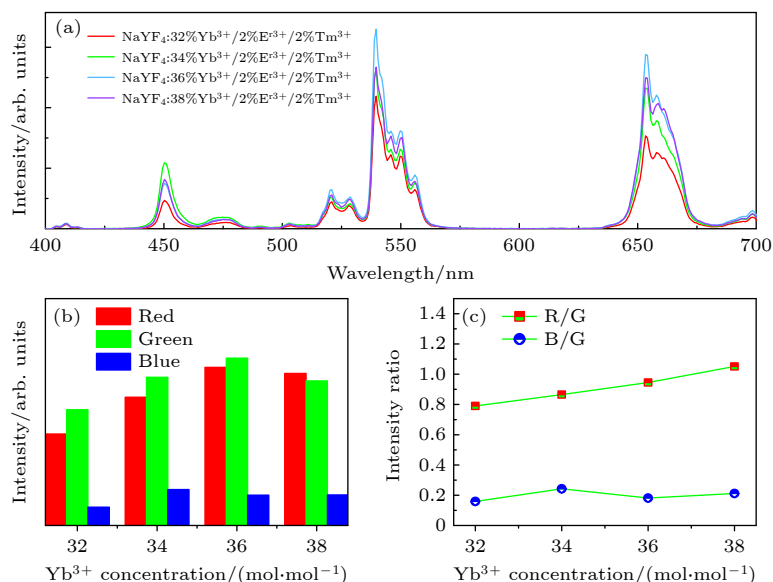


图 A3 980 nm 激光激发下, 单颗粒 NaYF<sub>4</sub>:x% Yb<sup>3+</sup>/2% Er<sup>3+</sup>/2% Tm<sup>3+</sup> ( $x = 32, 34, 36, 38$ ) 微米棒的 (a) 上转换发射光谱, (b) 红光、绿光、蓝光发射峰面积以及 (c) 红绿比、蓝绿比

Fig. A3. (a) The UC emission spectra, (b) the peak area of the blue, green and red emission intensity and (c) R/G ratio, B/G ratio of single-particle NaYF<sub>4</sub>:x% Yb<sup>3+</sup>/2% Er<sup>3+</sup>/2% Tm<sup>3+</sup> ( $x = 32, 34, 36, 38$ ) microrods under the excitation of 980 nm NIR laser.

## 参考文献

- [1] Shao L, Liu D, Lyu J, Zhou D, Ding N, Sun R, Xu W, Wang N, Xu S, Dong B, Song H 2021 *Mater. Today Phys.* **21** 100495
- [2] Hao S, Shang Y F, Hou Y D, Chen T, Lv W Q, Hu P G, Yang C H 2021 *Sol. Energy* **224** 563
- [3] Liu H L, Xu J H, Wang H, Liu Y J, Ruan Q F, Wu Y M, Liu X G, Yang J K W 2019 *Adv. Mater.* **31** 1807900
- [4] Gao L X, Shan X C, Xu X X, Liu Y T, Liu B L, Li S Q, Wen S H, Ma C S, Jin D Y, Wang F 2020 *Nanoscale* **12** 18595
- [5] Liang H Z, Lei W C, Liu S X, Zhang P, Luo Z W, Lu A X 2021 *Opt. Mater.* **119** 111320
- [6] Du P, Bharat L K, Yu J S 2015 *J. Alloys Compd.* **633** 37
- [7] Ray S K, Joshi B, Ramani S, Park S, Hur J 2022 *J. Alloys Compd.* **892** 162101
- [8] Bao S, Yu H Y, Gao G Y, Zhu H Y, Wang D S, Zhu P F, Wang G F 2021 *Nano Res.* **15** 3594
- [9] Li G G, Tian Y, Zhao Y, Lin J 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 8688
- [10] Luitel H N, Chand R, Watari T 2016 *Displays* **42** 1
- [11] Vinodkumar P, Panda S, Jaiganesh G, Padhi R K, Madhusoodanan U, Panigrahi B S 2021 *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **253** 119560
- [12] Meng Z P, Zhang S F, Wu S L 2020 *J. Lumin.* **227** 117566
- [13] Long S W, Ma D C, Zhu Y Z, Yang M M, Lin S P, Wang B 2017 *J. Lumin.* **192** 728
- [14] Mehrdel B, Nikbakht A, Aziz A A, Jameel M S, Dheyab M A, Khaniabadi P M 2021 *Nanotechnology* **33** 082001
- [15] Shi F, Wang J S, Zhai X S, Zhao D, Qin W P 2011 *CrystEngComm* **13** 3782
- [16] Lin H, Xu D K, Teng D D, Yang S H, Zhang Y L 2015 *Luminescence* **30** 723
- [17] Pathak T K, Kumar A, Erasmus L J B, Pandey A, Coetsee E, Swart H C, Kroon R E 2018 *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **207** 23
- [18] Hassairi M A, Hernandez A G, Dammak M, Zambon D, Chadeyron G, Mahiou R 2018 *J. Lumin.* **203** 707
- [19] Xiao P, Ye S, Liao H Z, Shi Y L, Wang D P 2019 *J. Solid State Chem.* **275** 63
- [20] Ju D D, Song F, Han Y D, Zhang J, Song F F, Zhou A H, Huang W, Zadkov V 2019 *J. Alloys Compd.* **787** 1120
- [21] Ju D D, Gao X L, Zhang S C, Li Y, Cui W J, Yang Y H, Luo M Y, Liu S J 2021 *CrystEngComm* **23** 3892
- [22] Gao W, Sun Z Y, Guo L C, Han S S, Chen B H, Han Q Y, Yan X W, Wang Y K, Liu J H, Dong J 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 034207 (in Chinese) [高伟, 孙泽煜, 郭立淳, 韩珊珊, 陈斌辉, 韩庆艳, 严学文, 王勇凯, 刘继红, 董军 2022 物理学报 **71** 034207]
- [23] Gao W, Wang B Y, Sun Z Y, Gao L, Zhang C X, Han Q Y, Dong J 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 034207 (in Chinese) [高伟, 王博扬, 孙泽煜, 高露, 张晨雪, 韩庆艳, 董军 2020 物理学报 **69** 034207]
- [24] 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
- [25] Bao H Q, Wang W, Li X, et al. 2021 *Adv. Opt. Mater.* **10** 2101702
- [26] Tong L M, Lu E, Pichaandi J, Zhao G Y, Winnik M A 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 6269
- [27] Tang J F, Li G N, Yang C, Gou J, Luo D H, He H 2015 *CrystEngComm* **17** 9048
- [28] Sun J Y, Xue B, Du H Y 2013 *Mat. Sci. Eng. B* **178** 822
- [29] Wu Y F S, Lai F Q, Liu B, Li Z B, Liang T X, Qiang Y C, Huang J H, Ye X Y, You W X 2020 *J. Rare Earths* **38** 130
- [30] Zhang C M, Ma P A, Li C X, Li G G, Huang S S, Yang D M, Shang M M, Kang X J, Lin J 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 717
- [31] 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
- [32] Kuang Y, Xu J, Wang C, Li T Y, Gai S L, He F, Yang P P, Lin J 2019 *Chem. Mater.* **31** 7898
- [33] Yu Z C, Zhou H F, Zhou G J, et al. 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 31675
- [34] Gao W, Kong X Q, Han Q Y, Chen Y, Zhang J, Zhao X, Yan X W, Liu J H, Shi J, Dong J 2018 *J. Lumin.* **202** 381
- [35] Wu Q X, Xu Z, Waghel S, Al-Ghamdia A, Zhao S L 2022 *J. Alloys Compd.* **891** 162067

- [36] Huo L L, Zhou J J, Wu R Z, Ren J F, Zhang S J, Zhang J J, Xu S Q 2016 *Opt. Mater. Express* **6** 1056
- [37] Pang T, Cao W H, Xing M M, Luo X X, Yang X F 2011 *Opt. Mater.* **33** 485
- [38] Gao D L, Zhang X Y, Chong B, Xiao G Q, Tian D P 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 4288
- [39] Jeong S H, Kshetri Y K, Kim S H, Cho S H, Lee S W 2019 *Prog. Nat. Sci.* **29** 549
- [40] Pollnau M, Gamelin D R, Lüthi S R, Güdel H U 2000 *Phys. Rev. B* **61** 3337
- [41] Gao W, Zheng H R, Han Q Y, He E J, Wang R B 2014 *CrystEngComm* **16** 6697

## Upconversion white-light emission luminescence characteristics based on single-particle NaYF<sub>4</sub> microrod\*

Gao Wei<sup>†</sup> Shao Lin Han Shan-Shan Xing Yu Zhang Jing-Jing  
Chen Bin-Hui Han Qing-Yan Yan Xue-Wen  
Zhang Cheng-Yun Dong Jun<sup>‡</sup>

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

( Received 10 August 2022; revised manuscript received 4 October 2022 )

### Abstract

White upconversion (UC) luminescent materials have shown incomparable advantages over other light sources in the fields of solid-state lighting, liquid crystal display, and bioimaging, and received extensive attention from researchers. In this work, a series of microcrystals doped with different ion concentrations is synthesized by hydrothermal method, such as NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> and NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>, and their corresponding micron core-shell (CS) structures are constructed based on epitaxial growth technology. The structure and morphology of the prepared microcrystals are characterised by X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscope (SEM), showing that the microcrystal has a pure hexagonal-phase crystal structure with a rod-like shape. Under the excitation of 980 nm near-infrared laser, the white UC luminescence characteristics of Ho<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> co-doped single-particle NaYF<sub>4</sub> microcrystals are systematically studied by modulating the concentration of the doping ions. The study shows that in Ho<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> co-doped NaYF<sub>4</sub> microcrystals, white UC luminescence can be easily achieved by modulating the concentration of Yb<sup>3+</sup> ions, while in the Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> co-doped NaYF<sub>4</sub> microcrystal, the white UC luminescence can be effectively achieved by modulating the concentration of Er<sup>3+</sup> ions. According to the luminescence characteristics of the microcrystals in different doping systems, the physical mechanism of white light emission regulation is revealed, which is mainly due to the interaction between the doped ions, including cross relaxation (CR) process and energy back transfer (EBT) process. Meanwhile, an effective enhancement of the white UC luminescence on CS microrod is achieved by coating the NaYF<sub>4</sub> inert shell. Therefore, ion doping technique and the construction of CS structure can not only realize the white UC luminescence of microrods, but also provide important experimental reference for further enhancing the luminescence characteristics of microrods, and expand the applications of microcrystals in the fields of display, optoelectronics and anti-counterfeiting.

**Keywords:** white upconversion luminescence, micron core-shell structure, ion doping, single particle, luminescence mechanism

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

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221606

\* The project supported by the National Science Foundation of China (Grant Nos. 12004304, 12104366), the Key R & D Project of Shaanxi Province, China (Grant No. 2022SF-333), the Research Plan for Young Scientific and Technological New Stars of Shaanxi Province, China (Grant No. 2021KJXX-45), the Key Project of Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (Grant No. 2022JZ-05), the Youth Project of Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (Grant No. 2022JQ-041), and the Xi'an University of Posts and Telecommunications Joint Postgraduate Cultivation Workstation, China (Grant No. CXJJZL2021003).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [gaowei@xupt.edu.cn](mailto:gaowei@xupt.edu.cn)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [dongjun@xupt.edu.cn](mailto:dongjun@xupt.edu.cn)

## 基于单颗粒 $\text{NaYF}_4$ 微米棒的上转换白光发射特性

高伟 邵琳 韩珊珊 邢宇 张晶晶 陈斌辉 韩庆艳 严学文 张成云 董军

## Upconversion white-light emission luminescence characteristics based on single-particle $\text{NaYF}_4$ microrod

Gao Wei Shao Lin Han Shan-Shan Xing Yu Zhang Jing-Jing Chen Bin-Hui Han Qing-Yan Yan Xue-Wen Zhang Cheng-Yun Dong Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 024207 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221606

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221606>

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

$\text{Ho}^{3+}$ 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  $\text{Ho}^{3+}$  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>

单颗粒 $\text{NaYF}_4$ 核壳结构的能量传递特性

Energy transfer characteristics of single-particle  $\text{NaYF}_4$  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 $\text{Ho}^{3+}$ 离子的上转换红光发射

Enhancing red upconversion emission of  $\text{Ho}^{3+}$  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>

单颗粒稀土微/纳晶体上转换荧光行为的光谱学探究

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

物理学报. 2018, 67(18): 183301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172191>

构建垂直金纳米棒阵列增强 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶体的上转换发光

Building vertical gold nanorod arrays to enhance upconversion luminescence of  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  nanocrystals

物理学报. 2020, 69(18): 184213 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200575>

基于等离激元纳腔的单颗粒稀土掺杂纳米晶上转换发光光谱调控

Modulation of upconversion luminescence spectrum of single rare-earth-doped upconversion nanocrystal based on plasmonic nanocavity

物理学报. 2022, 71(2): 027801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211438>