

文章编号: 1000-7032(2015)01-0020-07

## Gd<sup>3+</sup> 掺杂对 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> 纳米材料上转换荧光性能的影响

胡荣璇, 王慧云, 郑彤, 叶松\*, 林健, 王德平

(同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804)

**摘要:** 利用温和的溶剂热方法合成了具有上转换发光性能的 Yb<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> 共掺的纳米 NaYGdF<sub>4</sub>。在该体系中,通过调节 Gd<sup>3+</sup> 在基质中的掺杂量可以有效地控制产物的相变、尺寸以及上转换荧光性能。XRD 和 TEM 分析结果表明,Gd<sup>3+</sup> 的掺入在促进 NaYF<sub>4</sub> 纳米颗粒由立方相到六方相转变的同时有助于减小其尺寸。上转换光谱研究表明,在 Yb<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> 共掺体系中,可通过优化 Gd<sup>3+</sup> 的掺杂量来有效提高产物的上转换荧光强度。同时,通过研究 Tm<sup>3+</sup> 和 Er<sup>3+</sup> 在不同可见光波段的发光强度与泵浦功率的关系探讨了上转换发光的机制。

**关键词:** 上转换发光; 稀土掺杂; NaYGdF<sub>4</sub>

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20153601.0020

## Influence of Gd<sup>3+</sup> Doping on The Upconversion Luminescence Properties of NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> Nanoparticles

HU Rong-xuan, WANG Hui-yun, ZHENG Tong, YE Song\*, LIN Jian, WANG De-ping

(School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

\* Corresponding Author, E-mail: yesong@tongji.edu.cn

**Abstract:** A series of Yb<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> codoped NaYGdF<sub>4</sub> upconversion luminescent nanoparticles were prepared *via* a facile modified solvothermal method. The phase (cubic or hexagonal), size and upconversion luminescence properties of the final products can be well controlled by adjusting Gd<sup>3+</sup> content. The introduction of Gd<sup>3+</sup> can effectively promote the hexagonal to cubic phase transformation and size reduction of NaYGdF<sub>4</sub> nanocrystals. The upconversion emission intensity of NaYGdF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> can be improved by optimizing Gd<sup>3+</sup> content. Meanwhile, the upconversion mechanism was discussed by studying the excitation power dependent visible emission intensity of Tm<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup> in different wavelength regions.

**Key words:** upconversion luminescence; rare earth ions; NaYGdF<sub>4</sub>

### 1 引 言

上转换发光材料是一种应用范围很广的光功能材料。近年来,稀土离子掺杂氟化物上转换纳

米材料在生物标记、数据存储、太阳能电池等领域有着越来越重要的应用,受到研究人员的重视<sup>[1-2]</sup>。与传统荧光材料相比,氟化物上转换纳米荧光材料具备声子能量低、无辐射跃迁速率低、

收稿日期: 2014-09-03; 修订日期: 2014-11-19

基金项目: 上海市教育委员会科研创新项目(14ZZ037); 上海市科委基础研究重点项目(12JC1408500)资助

发光强度高等诸多不可替代的优点<sup>[3-4]</sup>。在众多氟化物中,六方相的  $NaYF_4$  被认为是最高效的上转换发光基质材料之一<sup>[5]</sup>,但是传统方法制得的通常是立方六方混合相或者是微米尺度的六方相  $NaYF_4$ <sup>[6-8]</sup>。目前,控制  $NaYF_4$  的晶相和尺寸并有效提高其上转换荧光强度的研究主要集中在改变合成方法、最优化实验因素、尝试不同种类表面活性剂等方面<sup>[9-10]</sup>。文献[11-12]报道,使用柠檬酸三钠替代 EDTA 作为螯合剂可以得到更小尺度的  $NaYF_4$  纳米颗粒。文献[13]报道,使用油酸作为反应物和表面活性剂可以使全部的氟化物试剂转化为更小且更规则的产物。近期研究表明,镧系元素的掺入可以影响  $NaYF_4$  纳米晶的相变,这是由于在氟化物系统中原子序数低的镧系元素有着更高的电子云变形趋势因而更有利于六方相结构的形成<sup>[14]</sup>。此外,核壳结构和表面修饰因可以有效减少作为荧光猝灭中心的表面缺陷,从而减少激活离子无辐射跃迁的几率,而被证实是提高上转换效率的方法之一<sup>[15-16]</sup>。也有报道称, $Li^+$  离子的掺入也可以有效地提高上转换发光强度<sup>[17-18]</sup>。但目前的上转换发光材料仍然存在光转换效率较低的问题,进一步提高上转换发光强度对于其实际应用具有重要意义。

本文采用改良的溶剂热方法制备了系列  $NaYGdF_4:Yb^{3+}, Tm^{3+}/Er^{3+}$  上转换纳米颗粒。使用  $Gd^{3+}$  ( $r = 0.1193 \text{ nm}$ ) 部分取代  $Y^{3+}$  ( $r = 0.1159 \text{ nm}$ ),通过调整  $Gd^{3+}$  的掺杂量来控制产物由立方相到六方相的相变以及纳米产物的尺寸,实现了上转换发光的有效增强。

## 2 实验

### 2.1 样品制备

样品的合成采用溶剂热法,使用油酸作为表面活性剂<sup>[19]</sup>。 $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  ( $Ln = Y, Gd, Yb, Tm, Er$ )、油酸、乙醇、氟化铵、氢氧化钠均为分析纯,购买于阿拉丁试剂公司。先将  $NaOH$  完全溶解于去离子水,之后加入一定量的油酸和乙醇混合搅拌均匀。然后,将  $Ln(NO_3)_3$  和  $NH_4F$  的水溶液按照一定的比例加进混合液中。最后,将混合液移入水热釜中,在  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  下水热反应  $2 \text{ h}$ 。将反应后的溶液离心分离,用乙醇和环己烷洗涤数次,干燥收集产品。经优化,本研究中  $Yb^{3+}-Tm^{3+}/Er^{3+}$  的共掺杂摩尔分数分别为  $10\% Yb^{3+}-$

$1\% Tm^{3+}$  和  $10\% Yb^{3+}-1\% Er^{3+}$ 。通过调控  $Gd^{3+}$  的掺杂量可获得一系列  $NaY_{0.89-x}Gd_xF_4:0.10Yb^{3+}, 0.01Tm^{3+}$  和  $NaY_{0.89-x}Gd_xF_4:0.10Yb^{3+}, 0.01Er^{3+}$  纳米颗粒, $Gd^{3+}$  摩尔分数  $x = 0, 0.10, 0.20, 0.25, 0.30, 0.40$ 。

### 2.2 样品表征

采用 JEM 2100F 型透射电镜(TEM)观察样品形貌以及微观结构。采用 RigakuD/maxrB 12 kW 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)测定样品的晶相。采用爱丁堡 FLS920 型光谱仪测量上转换光致发光光谱,激发光源为功率可调的  $980 \text{ nm}$  半导体激光器,粉末样品压成薄片进行光谱测试。所有测量均在室温条件下进行。

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构与形貌

图 1 是  $NaY_{0.89-x}Gd_xF_4:Yb^{3+}, Tm^{3+}/Er^{3+}$  纳米颗粒的 XRD 图谱,图中方块和三角形标识峰分别与标准卡片 JCPDS No. 77-2042 和 JCPDS No. 16-0334 相一致,分属于立方相和六方相两种晶形的  $NaYF_4$ 。测试结果表明,对于  $Yb^{3+}-Tm^{3+}/Er^{3+}$  共掺杂的  $NaYGdF_4$  纳米颗粒, $Gd^{3+}$  的掺入量对于晶相的形成和转变有着至关重要的影响。对于未掺和少量掺杂  $Gd^{3+}$  的样品,产物均为立方相和六方相的混合相;但当  $Gd^{3+}$  摩尔分数  $x = 0.10$  时,六方相对应的 XRD 衍射峰明显强于未掺入  $Gd^{3+}$  的样品,说明六方相产物所占的比例随  $Gd^{3+}$  量的增加而增大。从图 1(a) 和 (b) 可以观察到,在  $Yb^{3+}-Tm^{3+}$  共掺体系中, $Gd^{3+}$  的摩尔分数提高至  $0.25$  或更高时方可获得纯六方相的  $NaYGdF_4$ ;而对于  $Yb^{3+}-Er^{3+}$  共掺体系, $Gd^{3+}$  的摩尔分数为  $0.20$  时就已完全形成纯六方相。该结果说明掺杂不同离子可能对产物晶型转变有一定程度的影响<sup>[20]</sup>。此外,在两组共掺体系中,产物的衍射峰均随  $Gd^{3+}$  量的增加而逐渐宽化,且(101)晶面对应的衍射峰相对强度逐渐升高,说明产物出现了明显的取向生长。XRD 测试结果说明, $Gd^{3+}$  替代  $Y^{3+}$  可以有效地影响立方到六方的转变和晶体取向。由于  $Gd^{3+}$  和  $Y^{3+}$  有着相同的价态和相近的离子半径,因此  $Gd^{3+}$  摩尔分数可提高至  $0.40$  而不产生明显的晶格畸变。此外,图 1 部分谱图中于  $39^\circ$  和  $56^\circ$  处出现弱衍射峰(图中箭头标记位置),它们可归结于产物中存在的微量  $NaF$ ,该物

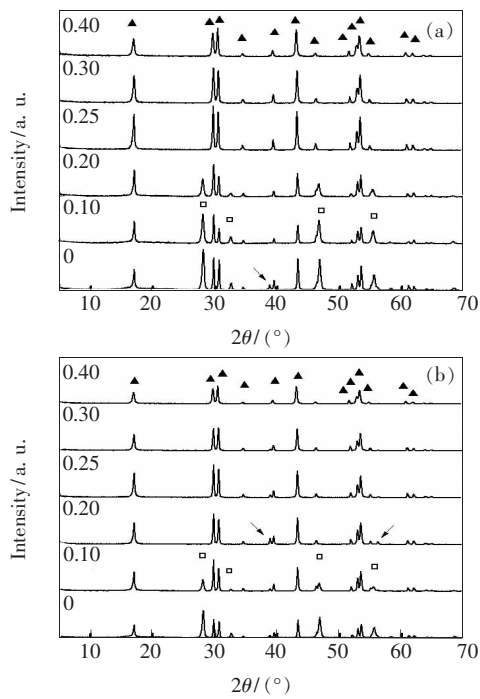


图 1  $\text{NaY}_{0.89-x}\text{Gd}_x\text{F}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  (a) 和  $\text{NaY}_{0.89-x}\text{Gd}_x\text{F}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  (b) 纳米颗粒的 XRD 图谱, 三角形标示六方相的衍射峰, 矩形标示立方相的衍射峰。

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{NaY}_{0.89-x}\text{Gd}_x\text{F}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  (a) and  $\text{NaY}_{0.89-x}\text{Gd}_x\text{F}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  (b) nanoparticles. The diffraction peaks corresponding to cubic (open square) and hexagonal (solid triangle) phases are also marked.

质可通过使用去离子水洗涤去除<sup>[21]</sup>。

为了进一步研究  $\text{Gd}^{3+}$  对产物晶形和大小的影响, 我们分别对  $\text{NaY}_{0.89-x}\text{Gd}_x\text{F}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  和  $\text{NaY}_{0.89-x}\text{Gd}_x\text{F}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  ( $x = 0.10, 0.25, 0.40$ ) 纳米颗粒进行了 TEM 表征, 结果如图 2 所示。从图 2(a) ~ (c) 中可以观察到, 当  $x = 0.10$  时,  $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$  共掺的  $\text{NaY}\text{GdF}_4$  纳米颗粒包含两种形貌的产物, 分别是尺度约为  $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$  的立方相纳米颗粒和  $90 \text{ nm} \times 850 \text{ nm}$  的六方相纳米棒, 其中立方相含量较多。当  $x$  提高至 0.25 和 0.40 时, 产物中只有纳米棒的存在, 表明产物完成了由立方相到六方相的转变。与此同时, 纳米棒的尺寸从  $65 \text{ nm} \times 550 \text{ nm}$  ( $x = 0.25$ ) 减小到  $25 \text{ nm} \times 210 \text{ nm}$  ( $x = 0.40$ ) 左右, 且长径比变化较小。该结果与上述 XRD 结果相一致。对于  $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$  共掺体系, 我们也可以得到相同的实验结果, 如图 2 (d) ~ (f) 所示。当  $x = 0.10$  时, 产物为立方、六方混合相; 当  $x$  提高至 0.25 后, 产物完全形成棒状六方相; 继续提高  $\text{Gd}^{3+}$  的掺杂量, 产物的尺寸随之减小。该现象可以依据  $\text{NaYF}_4$  和  $\text{NaGdF}_4$  形成能的差别来解释。单位晶格中纳米颗粒和孤立原子之间的能量差别被称为形成能。在生成六方相产物的过程中, 形成能随着  $\text{Gd}^{3+}$  对  $\text{Y}^{3+}$  的取代而提高, 说明在六方相中  $\text{NaGdF}_4$  更加稳定, 因此  $\text{Gd}^{3+}$  的引入能够有效促进六方相的生成<sup>[17]</sup>。另

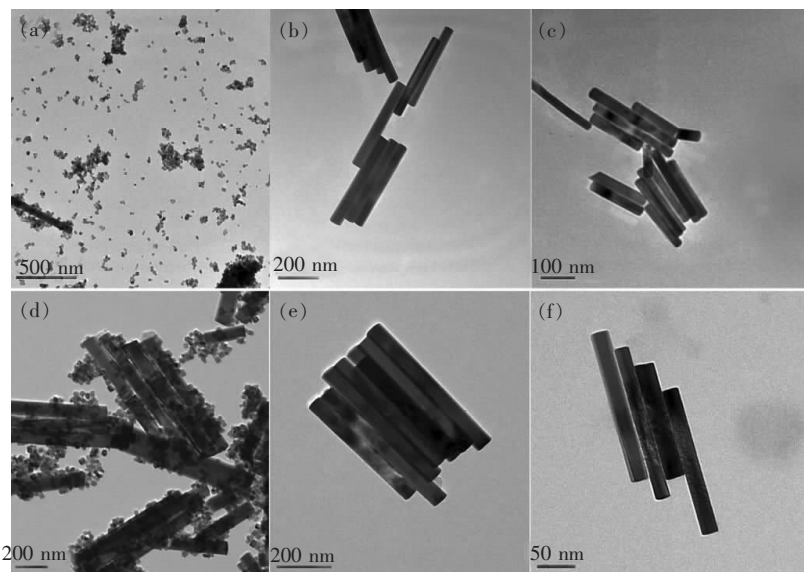


图 2  $\text{NaY}_{0.89-x}\text{Gd}_x\text{F}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  ( $x = 0.10$  (a),  $0.25$  (b),  $0.40$  (c)) 和  $\text{NaY}_{0.89-x}\text{Gd}_x\text{F}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  ( $x = 0.10$  (d),  $0.25$  (e),  $0.40$  (f)) 的 TEM 图像

Fig. 2 TEM images of  $\text{NaY}_{0.89-x}\text{Gd}_x\text{F}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  ( $x = 0.10$  (a),  $0.25$  (b),  $0.40$  (c)) and  $\text{NaY}_{0.89-x}\text{Gd}_x\text{F}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  ( $x = 0.10$  (d),  $0.25$  (e),  $0.40$  (f)), respectively.

一方面,由于  $Gd^{3+}$  替代晶格中的  $Y^{3+}$  使晶体表面电子云密度增加,负离子  $F^-$  扩散的速度减缓,强烈影响了晶体生长速度,并最终使产物尺寸减小<sup>[22]</sup>。

### 3.2 $Gd^{3+}$ 掺杂量对 $NaYGaF_4:Yb^{3+}, Er^{3+}/Tm^{3+}$ 上转换发光性能的影响

图3和图4分别表示980 nm激光器激发下的  $NaY_{0.89-x}Gd_xF_4:Yb^{3+}, Tm^{3+}/Er^{3+}$  纳米颗粒上转换发射光谱和相应的  $Yb^{3+}, Tm^{3+}, Er^{3+}$  的能级结构。

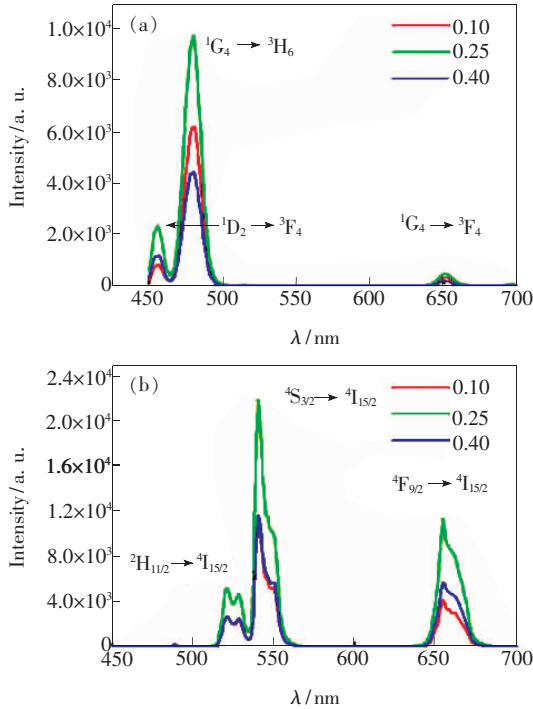
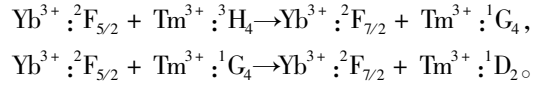
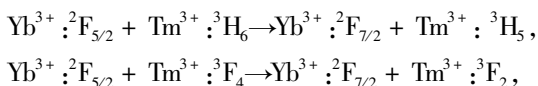


图3 980 nm 激发下  $NaY_{0.89-x}Gd_xF_4:Yb^{3+}, Tm^{3+}$  (a) 和  $NaY_{0.89-x}Gd_xF_4:Yb^{3+}, Er^{3+}$  (b) 纳米颗粒的上转换发射光谱

Fig. 3 Upconversion emission spectra of  $NaY_{0.89-x}Gd_xF_4:Yb^{3+}, Tm^{3+}$  (a) and  $NaY_{0.89-x}Gd_xF_4:Yb^{3+}, Er^{3+}$  (b) nanocrystals under 980 nm excitation

从图3(a)中可以观察到,  $Yb^{3+}-Tm^{3+}$  共掺的纳米颗粒的上转换发光由3个可见发光峰组成,同时发射蓝光和红光。其中蓝光较强,峰位位于435~465 nm的较弱的蓝色发射属于  $Tm^{3+}$  的  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$  跃迁,峰位位于465~510 nm的较强的蓝色发射属于  $Tm^{3+}$  的  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  跃迁。峰位位于610~675 nm的红色发射属于  $Tm^{3+}$  的  $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$  跃迁。

$Yb^{3+}-Tm^{3+}$  共掺上转换发光过程可按以下过程描述:



该过程中  $Tm^{3+}$  通过吸收敏化离子  $Yb^{3+}$  传递的能量,使光子跃迁到  $^1D_2$  能级。但是另一方面,最后一步能量传递过程的  $Yb^{3+}:^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  和  $Tm^{3+}:^1G_4 \rightarrow ^1D_2$  之间的不匹配转换能量相对较高,因此另一种途径是通过  $Tm^{3+}:^3F_{2,3} + ^3H_4 \rightarrow ^3H_6 + ^1D_2$  的交叉弛豫过程实现<sup>[23-24]</sup>。  $Yb^{3+}-Er^{3+}$  共掺的纳米颗粒上转换同时发射绿光和红光,其上转换过程可按以下过程描述:  $Yb^{3+}:^2F_{5/2} + Er^{3+}:^4I_{15/2} \rightarrow Yb^{3+}:^2F_{7/2} + Er^{3+}:^4I_{11/2}$ ,  $Yb^{3+}:^2F_{5/2} + Er^{3+}:^4I_{11/2} \rightarrow Yb^{3+}:^2F_{7/2} + Er^{3+}:^4F_{7/2}$ 。峰位位于510~535 nm和535~575 nm的绿色发光带是由  $Er^{3+}$  的  $^4F_{7/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  无辐射跃迁以及接下来的  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  辐射跃迁产生的。峰位位于635~690 nm的红色发光带属于  $Er^{3+}$  的  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁,有两种途径可以使光子跃迁到  $^4F_{9/2}$  能级,分别是:  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  的无辐射跃迁以及  $Yb^{3+}:^2F_{5/2} + Er^{3+}:^4I_{13/2} \rightarrow Yb^{3+}:^2F_{7/2} + Er^{3+}:^4F_{9/2}$  过程,另一种是  $^4F_{7/2} + ^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2} + ^4F_{9/2}$  的交叉弛豫过程<sup>[25]</sup>。

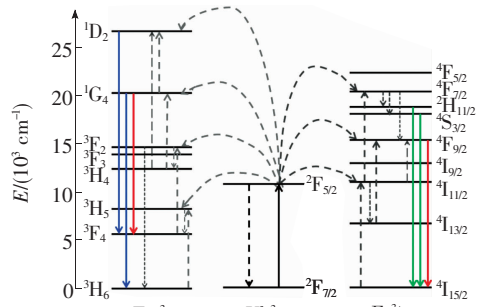


图4  $Yb^{3+}-Tm^{3+}$  和  $Yb^{3+}-Er^{3+}$  共掺的  $NaYGdF_4$  上转换发光过程能级示意图

Fig. 4 Energy level diagram of the UC luminescence mechanisms in  $Yb^{3+}-Tm^{3+}$  and  $Yb^{3+}-Er^{3+}$  co-doped  $NaY-GdF_4$  nanocrystals

值得注意的是,通过图3的上转换发光光谱还可以观察到  $Gd^{3+}$  的掺杂量对于  $Yb^{3+}-Tm^{3+}$  和  $Yb^{3+}-Er^{3+}$  共掺体系的上转换发光强度具有明显的影响。图5表示了  $Yb^{3+}-Tm^{3+}$  共掺体系和  $Yb^{3+}-Er^{3+}$  共掺体系的不同发射峰位的积分发射强度与  $Gd^{3+}$  摩尔分数的对应关系。从图中可以清楚地看到,随着  $Gd^{3+}$  摩尔分数的增加,  $NaY_{0.89-x}Gd_xF_4:Yb^{3+}, Tm^{3+}$  和  $NaY_{0.89-x}Gd_xF_4:Yb^{3+}, Er^{3+}$  的上转

换发光表现出相同的变化趋势,各波段的上转换发光强度都是先增大后减小,在  $x = 0.25$  时达到最大。此时  $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$  共掺体系中各发光波段的增强倍数分别为 10.44 (435 ~ 465 nm), 6.80 (465 ~ 510 nm) 和 8.12 (610 ~ 675 nm);  $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$  共掺体系各发光带的增强倍数分别为 3.59 (510 ~ 535 nm), 2.60 (535 ~ 575 nm) 和 3.65 (635 ~ 690 nm), 增强效果显著。

这种上转换发光强度的变化可以从材料结构的角来解释。与立方相  $\text{NaYGdF}_4$  相比,六方相  $\text{NaYGdF}_4$  基质可以使上转换发光强度提高 1 ~ 2 个数量级<sup>[26-27]</sup>,因此结合发射光谱与 XRD 测试结果进行综合分析可知,在  $\text{Gd}^{3+}$  的摩尔分数上升至 0.20 之前,发光的增强可归结为产物中六方相  $\beta\text{-NaYGdF}_4$  所占比例的增加。值得注意的是,在  $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$  共掺的纳米颗粒中,当  $x = 0.20$  时已形成纯  $\beta\text{-NaYGdF}_4$ ,但是发光强度仍继续增加直至  $x = 0.25$ 。据文献[28]报道, $\text{NaYF}_4$  的拉曼特征峰位于  $346\text{ cm}^{-1}$ , $\text{NaGdF}_4$  的拉曼峰出现红移,为  $332\text{ cm}^{-1}$ ,说明  $\text{NaGdF}_4$  的声子能量低于  $\text{NaYF}_4$ 。

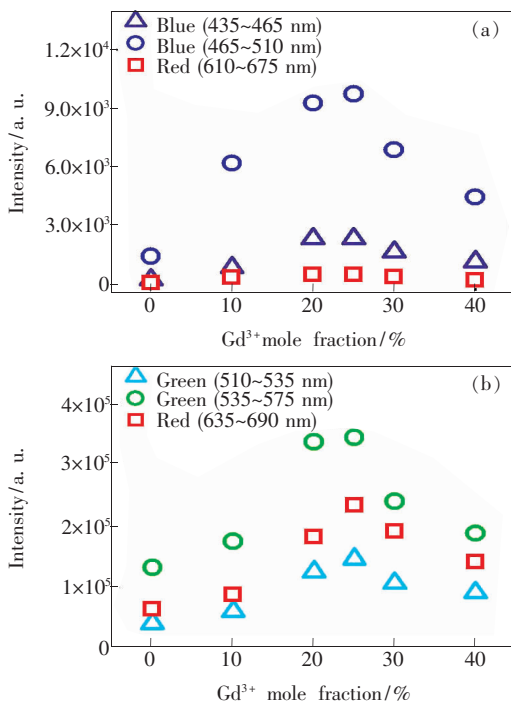


图 5  $\text{NaY}_{0.89-x}\text{Gd}_x\text{F}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$  (a) 和  $\text{NaY}_{0.89-x}\text{Gd}_x\text{F}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  (b) 纳米颗粒的上转换发光强度随  $\text{Gd}^{3+}$  摩尔分数的变化

Fig. 5  $\text{Gd}^{3+}$  mole fraction dependent upconversion emission intensities of  $\text{NaY}_{0.89-x}\text{Gd}_x\text{F}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$  (a) and  $\text{NaY}_{0.89-x}\text{Gd}_x\text{F}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  (b) nanocrystals

在低声子能的六方相  $\text{NaGdF}_4$  中,稀土离子的辐射跃迁几率增加,因而更有利于发光<sup>[29-30]</sup>。而之后发光强度降低主要归结于  $\beta\text{-NaGdF}_4$  尺寸的减小,纳米颗粒越小,表面猝灭中心越多,因此会削弱上转换发光的强度<sup>[31]</sup>。在  $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$  共掺系统中,产物在完全形成六方相之后其荧光强度并没有继续增大,可能是尺寸减小对荧光强度的减弱作用强于声子能量低对荧光强度的增强作用,最终表现为光强降低。

上转换发光过程是一个非线性反斯托克斯 (Anti-Stokes) 发光,需要多光子参与。发射的可见光的强度与激发光功率之间的关系可表示为  $I_{\text{em}} \propto I_p^n$ ,其中  $I_{\text{em}}$  表示发射的可见上转换发光强度,  $I_p$  表示激发光功率,  $n$  表示发射一个可见光子所吸收的红外光子数。为了进一步研究上转换的发光机制,首先对  $x = 0.25$  时的  $\text{NaY}_{0.89-x}\text{Gd}_x\text{F}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$  纳米颗粒的不同波段上转换发光强度进行积分,并绘制出积分强度与激发光功率之间的双对数曲线,如图 6(a) 所示。从图中可以看到,

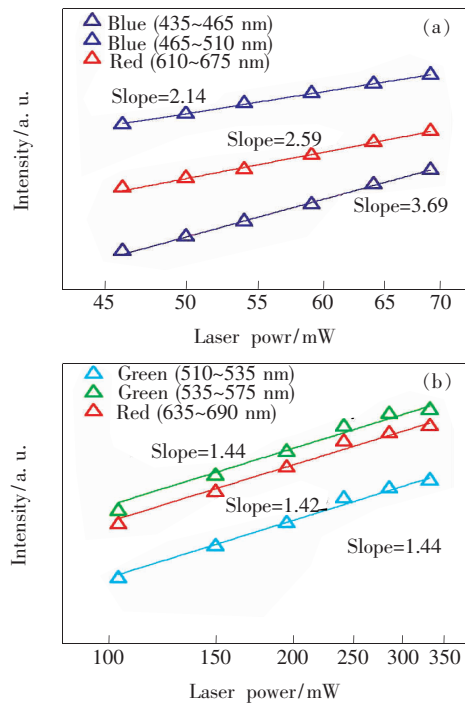


图 6  $\text{NaY}_{0.89-x}\text{Gd}_x\text{F}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$  (a) 和  $\text{NaY}_{0.89-x}\text{Gd}_x\text{F}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  (b) 纳米颗粒的上转换发光强度与激发光功率之间的双对数曲线

Fig. 6 Excitation power dependent upconversion emission intensities of  $\text{NaY}_{0.89-x}\text{Gd}_x\text{F}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$  (a) and  $\text{NaY}_{0.89-x}\text{Gd}_x\text{F}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  (b) nanocrystals under 980 nm excitation

峰位位于 465 ~ 510 nm 和 610 ~ 675 nm 的发光为三光子过程, 峰位位于 435 ~ 465 nm 的发光为四光子过程, 该结论与推测的发光过程一致。

同样, 我们研究了  $x = 0.25$  时  $NaY_{0.89-x}Gd_xF_4: Yb^{3+}, Er^{3+}$  纳米颗粒的上转换发光强度与激发光功率之间的双对数曲线, 如图 6(b) 所示。峰位位于 510 ~ 535 nm、535 ~ 575 nm 和 635 ~ 690 nm 发射带对应的斜率  $n$  值均大于 1.0, 表明  $Yb^{3+}-Er^{3+}$  共掺样品发出的红、绿光均是双光子机制的上转换发光过程。作图所得  $n$  值都比理论吸收  $Yb^{3+}$  的激发光子数略低, 这可能是激发态之间不同衰减通道的竞争造成的, 包括从高能级到低能级的多声子驰豫、辐射发光、从中间能级到上能级的上转换过程和向下能级的无辐射跃迁等<sup>[32]</sup>。该实验结果表明  $Gd^{3+}$  的掺入不仅可以有效地影响纳米颗粒的晶相和大小, 还可以通过控制掺入量有效地增强  $NaYGdF_4$  的上转换发光。

## 4 结 论

通过溶剂热法合成了晶相及尺度可控的  $NaYGdF_4: Yb^{3+}, Tm^{3+}/Er^{3+}$  上转换纳米颗粒。通过调节  $Gd^{3+}$  在基质中的掺杂量可以有效控制产物从立方相到六方相的逐步转变及产物的尺寸。产物的晶相和尺寸共同影响上转换发光的强度, 因而可以通过优化  $Gd^{3+}$  的掺入量 (25%) 来实现上转换发光强度的提高。 $Yb^{3+}-Er^{3+}$  共掺体系的上转换绿光发射 (510 ~ 535 nm 和 535 ~ 575 nm) 和红光发射 (635 ~ 690 nm) 都是双光子过程;  $Yb^{3+}-Tm^{3+}$  共掺体系的蓝光发射 (435 ~ 465 nm) 是四光子过程、另一波段的蓝光发射 (465 ~ 510 nm) 和红光发射 (610 ~ 675 nm) 属于三光子过程。综上所述, 本文所报道的  $NaYGdF_4: Yb^{3+}, Tm^{3+}/Er^{3+}$  纳米颗粒具有尺度可调和上转换发光较强的优点, 在生物标记等领域具有良好的应用前景。

## 参 考 文 献:

- [1] Bunzli J C G. Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging [J]. *Chem. Rev.*, 2010, 110(5): 2729-2755.
- [2] Eliseeva S V, Bunzli J C G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39(1): 189-227.
- [3] Gai S, Li C, Yang P, *et al.* Recent progress in rare earth micro/nanocrystals: Soft chemical synthesis, luminescent properties, and biomedical applications [J]. *Chem. Rev.*, 2014, 114(4): 2343-2389.
- [4] Zhou J J, Chen G X, Wu E, *et al.* Ultrasensitive polarized up-conversion of  $Tm^{3+}-Yb^{3+}$  doped beta- $NaYF_4$  single nanorod [J]. *Nano Lett.*, 2013, 13(5): 2241-2246.
- [5] Yang F, Guo H, Yang J S. Effect of different factors on intensity of up-conversion luminescence of  $NaYF_4: Yb, Er/Tm$  [J]. *Mater. Rev. (材料导报)*, 2009, 23(7): 24-27 (in Chinese).
- [6] Wang F, Banerjee D, Liu Y S, *et al.* Upconversion nanoparticles in biological labeling, imaging, and therapy [J]. *Analyst*, 2010, 135(8): 1839-1854.
- [7] Zhou J, Liu Z, Li F Y. Upconversion nanophosphors for small-animal imaging [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41(3): 1323-1349.
- [8] Haase M, Schafer H. Upconverting nanoparticles [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50(26): 5808-5829.
- [9] Zhao C Z, Kong X G, Song S G. Effect of doping rare-earth concentrations on the luminescence spectrum of  $NaYF_4: Yb^{3+}, Tm^{3+}$  nanocrystals [J]. *Chin. J. Lumin. (发光学报)*, 2013, 34(8): 959-964 (in Chinese).
- [10] Liu X, Zhao J, Sun Y, *et al.* Ionothermal synthesis of hexagonal-phase  $NaYF_4: Yb^{3+}, Er^{3+}/Tm^{3+}$  upconversion nanophosphors [J]. *Chem. Commun.*, 2009(43): 6628-6630.
- [11] Yi G S, Lu H C, Zhao S Y, *et al.* Synthesis, characterization, and biological application of size-controlled nanocrystalline  $NaYF_4: Yb, Er$  infrared-to-visible up-conversion phosphors [J]. *Nano Lett.*, 2004, 4(11): 2191-2196.
- [12] Li H, Yang K S, Qi N, *et al.* Preparation and luminescence properties of  $Yb^{3+}/Er^{3+}$ -codoped oxyfluoride glass ceramics [J]. *Chin. Opt. (中国光学)*, 2011, 4(6): 672-677 (in Chinese).
- [13] Wang F, Deng R R, Wang J, *et al.* Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles [J]. *Nat. Mater.*, 2011, 10(12): 968-973.

- [14] Schietinger S, Menezes L D, Lauritzen B, *et al.* Observation of size dependence in multicolor upconversion in single  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  codoped  $\text{NaYF}_4$  nanocrystals [J]. *Nano Lett.*, 2009, 9(6):2477-2481.
- [15] Su Q Q, Han S Y, Xie X J, *et al.* The effect of surface coating on energy migration-mediated upconversion [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(51):20849-20857.
- [16] Chen D Q, Lei L, Yang A P, *et al.* Ultra-broadband near-infrared excitable upconversion core/shell nanocrystals [J]. *Chem. Commun.*, 2012, 48(47):5898-5900.
- [17] Wang F, Han Y, Lim C S, *et al.* Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping [J]. *Nature*, 2010, 463(7284):1061-1065.
- [18] Zhang Q, Yan B. Hydrothermal synthesis and characterization of  $\text{LiREF}_4$  ( $RE = \text{Y}, \text{Tb-Lu}$ ) nanocrystals and their core-shell nanostructures [J]. *Inorg. Chem.*, 2010, 49(15):6834-6839.
- [19] Wang X, Zhuang J, Peng Q, *et al.* A general strategy for nanocrystal synthesis [J]. *Nature*, 2005, 437(7055):121-124.
- [20] Shannon R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. *Acta Crystallogr. A*, 1976, 32(5):751-767.
- [21] Wang L, Li Y. Controlled synthesis and luminescence of lanthanide doped  $\text{NaYF}_4$  nanocrystals [J]. *Chem. Mater.*, 2007, 19(4):727-734.
- [22] Wang F, Liu X G. Upconversion multicolor fine-tuning: Visible to near-infrared emission from lanthanide-doped  $\text{NaYF}_4$  nanoparticles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(17):5642-5643.
- [23] Yang L W, Han H L, Zhang Y Y, *et al.* White emission by frequency up-conversion in  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Ho}^{3+}$ - $\text{Tm}^{3+}$  triply doped hexagonal  $\text{NaYF}_4$  nanorods [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113(44):18995-18999.
- [24] Song Y, Ding M Y, Huang W J. Synthesis and optical properties of transparent  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$ : $\text{Yb}, \text{Tm}/\text{PMMA}$  nanocomposites [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2014, 35(3):293-298 (in Chinese).
- [25] Suyver J F, Grimm J, Van Veen M K, *et al.* Upconversion spectroscopy and properties of  $\text{NaYF}_4$  doped with  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  and/or  $\text{Yb}^{3+}$  [J]. *J. Lumin.*, 2006, 117(1):1-12.
- [26] Wang J, Song H W, Xu W, *et al.* Phase transition, size control and color tuning of  $\text{NaREF}_4$ : $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  ( $RE = \text{Y}, \text{Lu}$ ) nanocrystals [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(8):3412-3420.
- [27] Zhao J, Sun Y, Kong X, *et al.* Controlled synthesis, formation mechanism, and great enhancement of red upconversion luminescence of  $\text{NaYF}_4$ : $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  nanocrystals/submicroplates at low doping level [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2008, 112(49):15666-15672.
- [28] Lage M M, Moreira R L, Matinaga F M, *et al.* Raman and infrared reflectivity determination of phonon modes and crystal structure of Czochralski-grown  $\text{NaLnF}(4)$  ( $Ln = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{and Gd}$ ) single crystals [J]. *Chem. Mater.*, 2005, 17(17):4523-4529.
- [29] Banski M, Podhorodecki A, Misiewicz J, *et al.* Selective excitation of  $\text{Eu}^{3+}$  in the core of small  $\beta$ - $\text{NaGdF}_4$  nanocrystals [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1(4):801-807.
- [30] Shan J, Uddi M, Yao N, *et al.* Anomalous Raman scattering of colloidal  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  codoped  $\text{NaYF}_4$  nanophosphors and dynamic probing of the upconversion luminescence [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2010, 20(20):3530-3537.
- [31] Wang F, Wang J A, Liu X G. Direct evidence of a surface quenching effect on size-dependent luminescence of upconversion nanoparticles [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49(41):7456-7460.
- [32] Pollnau M, Gamelin D R, Lüthi S R, *et al.* Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, 61(5):3337-3346.



胡荣璇(1990 -),女,安徽合肥人,硕士研究生,2012年于华侨大学获得学士学位,主要从事稀土掺杂上转换发光材料的研究。

E-mail: yhurongxuan77@163.com



叶松(1978 -),女,辽宁鞍山人,副教授,2007年于中科院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事稀土掺杂光功能材料的研究。

E-mail: yesong@tongji.edu.cn