

文章编号: 1000-7032(2015)01-0045-05

Ca²⁺ 掺杂对 NaYF₄:Yb,Er 微米晶上转换发光性能的影响

李大光^{1,2}, 刘世虎¹, 兰 民³, 张 鹏¹, 赵 丹⁴, 王丽丽^{1,3*}

(1. 长春工业大学 材料科学高等研究院, 吉林 长春 130012;

2. 长春工业大学 化学与生命科学学院, 吉林 长春 130012; 3. 长春工业大学 基础科学学院, 吉林 长春 130012;

4. 吉林大学电子科学与工程学院 集成光电子学国家重点联合实验室, 吉林 长春 130012)

摘要: 采用柠檬酸钠辅助的水热方法制备了一系列不同 Ca²⁺ 含量的 Ca²⁺/Yb³⁺/Er³⁺ 共掺的 NaYF₄ 微米晶。利用透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射分析(XRD)、发光光谱等测量手段对样品进行了形貌、晶相、发光性质的表征。样品在 980 nm 激光泵浦下, 可以观察到强的上转换绿色荧光。在 Ca²⁺ 的摩尔分数从 0 增加到 8% 的过程中, 紫外到可见的上转换发光随着 Ca²⁺ 浓度的增加而显著增强。这是由于 Ca²⁺ 的掺杂导致了晶体内部的不对称性, 同时也提高了晶体的结晶性。

关键词: Ca²⁺ 掺杂; NaYF₄; 上转换发光

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20153601.0045

Effect of Ca²⁺ Doping on The Upconversion Luminescence of Hexagonal NaYF₄:Yb,Er Microcrystals

LI Da-guang^{1,2}, LIU Shi-hu¹, LAN Min³, ZHANG Peng¹, ZHAO Dan⁴, WANG Li-li^{1,3*}

(1. *Advanced Institute of Materials Science, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;*

2. *School of Chemistry and Life Sciences, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;*

3. *School of Basic Sciences, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;*

4. *State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering,*

Jilin University, Changchun 130012, China)

* *Corresponding Author, E-mail: wanglili@mail.ccut.edu.cn*

Abstract: Hexagonal NaYF₄:Yb/Er microcrystals were prepared by a facile trisodium citrate-assisted hydrothermal method. The microparticles were characterized by TEM, X-ray diffraction (XRD), and luminescent spectra. Intense green upconversion luminescence was observed under 980 nm excitation. By introducing Ca²⁺ dopants into the grain lattices, the upconversion luminescence intensity of NaYF₄:Yb/Er microcrystal was improved significantly. The enhancement is proposed to originate from a modification of the crystal structure and an improvement in the crystallinity of NaYF₄:Yb/Er microcrystals.

Key words: Ca²⁺ impurity doping; NaYF₄; upconversion luminescence

收稿日期: 2014-09-22; 修订日期: 2014-10-17

基金项目: 国家自然科学基金(61405016, 61275189, 11274139, 61378004); 吉林省自然科学基金(201215120); 国家留学基金(201208220213)资助项目

1 引 言

上转换发光是一个多光子参与的过程,它能够将低频率的激发光转换成高频率的发射光,其独特的发光特性使其在能源、医疗、环保、通讯等领域有着巨大的应用前景^[1-4]。近年来,廉价高效的红外激光器的出现及日益成熟的掺杂稀土离子上转换发光材料的应用提供了可靠的泵浦源,上转换发光材料显示了更加广泛的应用前景。在上转换发光的众多候选基质材料中,氟化物以其低声子能量、高光透过率以及不易潮解等优点,成为稀土离子掺杂的首选基质材料。其中,NaYF₄的声子能量只有 360 cm⁻¹,是目前公认的上转换发光效率最高的基质材料之一^[5-7],但是其效率仍然偏低,限制了在太阳能电池、固体激光器、3D 显示等方面的应用。

为了使 NaYF₄ 满足应用上的要求,人们通常采用调整稀土离子掺杂浓度、改变颗粒尺寸、改变退火温度等方法来提高其发光效率,但是这些改进方法和工艺都有其局限性。最近,刘小钢课题组通过掺杂 Gd³⁺ 离子,同时实现了 NaYF₄ 纳米晶的晶相和尺寸的控制^[8];王元生课题组通过掺杂 Ca²⁺ 离子,使 NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺ 的上转换荧光强度提高了 200 倍^[3,9];孔祥贵课题组通过掺杂 Li⁺ 离子,使 NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ 纳米晶的结晶性和上转换发光强度大幅度提高^[10]。可见,向 NaYF₄ 中引入异价杂质离子已经被证实是一种可行的方法,可以有效地实现对 NaYF₄ 的晶相、尺寸、发光性能等的调控,提高稀土离子掺杂的 NaYF₄ 的上转换发光效率^[11-13]。

本文利用柠檬酸钠辅助的水热法合成了六方相的 NaYF₄ 微米片,并向 NaYF₄ 微晶中掺杂异价的 Ca²⁺ 离子,研究了 Ca²⁺ 浓度对 NaYF₄ 结晶性及发光强度的影响。结果表明, Ca²⁺ 的掺杂提高了 NaYF₄ 微晶的结晶性,同时使 Er³⁺ 的上转换发光得到明显的增强。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

硝酸钇(Y(NO₃)₃ · 6H₂O)、硝酸铒(Er(NO₃)₃ · 6H₂O)、硝酸镱(Yb(NO₃)₃ · 5H₂O) 购自山东鱼台有限公司,纯度为 99.99%。硝酸钙(Ca(NO₃)₂ ·

4H₂O)、氟化钠(NaF)、柠檬酸钠(C₆H₅Na₃O₇ · 2H₂O) 购自北京化工厂,均为分析纯。所有的试剂都直接用于化学反应,未经进一步的提纯处理。

采用 Model Rigaku RU-200b X 射线衍射谱仪表征材料的结构。采用 Hitachi H-600 透射电镜表征样品的形貌和尺寸。采用 980 nm 半导体激光器(LD)作为激发光源,用日立荧光光谱仪 F-4500 记录上转换发射谱。所有测试均在室温下进行。

2.2 样品制备

以合成 NaYF₄: 10% Yb, 1% Er, 8% Ca 微晶为例描述样品的制备过程。称取 0.3 g 柠檬酸钠溶于 8 mL 的去离子水中,在室温下搅拌。待完全溶解后,依次加入 0.81 mL 的 Y(NO₃)₃ (0.5 mol/L)、0.1 mL 的 Yb(NO₃)₃ (0.5 mol/L)、0.1 mL 的 Er(NO₃)₃ (0.05 mol/L) 和 0.08 mL 的 Ca(NO₃)₂ (0.5 mol/L) 水溶液。将得到的混合溶液(*n*(Y):*n*(Yb):*n*(Er):*n*(Ca) = 81:10:1:8) 搅拌 1 h, 然后缓慢滴加 3 mL 的 NaF 水溶液(1 mol/L), 室温下继续搅拌 1 h。然后,将溶液转移到 25 mL 的聚四氟乙烯衬里,放入不锈钢反应釜中,在烘箱内 180 °C 下反应 12 h。冷却至室温后,将产物用水沉淀、洗涤、离心 3 次,得到的沉淀在 60 °C 下真空干燥成白色粉末。用上述方法,改变 Ca(NO₃)₂ 和 Y(NO₃)₃ 的加入量,其他反应参数不变,得到不同摩尔分数 Ca²⁺ 掺杂的 NaYF₄: 10% Yb, 1% Er 微晶。

3 结果与讨论

3.1 结构与形貌表征

图 1 是 NaYF₄: 10% Yb, 1% Er, *x*% Ca (*x* = 0, 2, 4, 6, 8) 粉末样品的 X 射线衍射(XRD) 图谱。所有样品的衍射峰位置均与标准 JCPDS 卡片 No. 16-334 中各个衍射峰的位置相吻合,表明这几组样品均为六角相的 NaYF₄。Ca²⁺ 的摩尔分数在 0~8% 的范围内改变时,没有出现任何杂质峰。

图 2 是 NaYF₄: 10% Yb, 1% Er, *x*% Ca (*x* = 0, 2, 4, 6, 8) 样品的透射电镜照片及平均粒子尺寸。可以看出样品的尺寸分布比较均匀。在 Ca²⁺ 摩尔分数从 0 增加到 4% 的过程中,微粒尺寸增大较快,其后基本保持稳定,边界也变得越来越清晰,晶体更接近六角形,说明 Ca²⁺ 的掺杂有效地

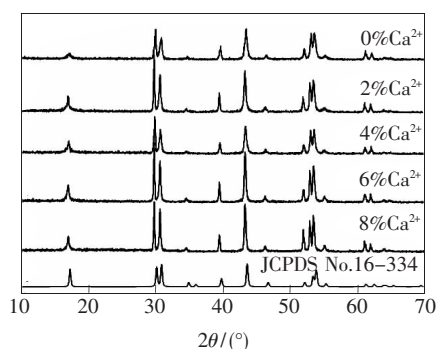


图1 掺杂不同摩尔分数 Ca^{2+} 的 $\text{NaYF}_4:10\% \text{Yb}, 1\% \text{Er}$ 微米晶的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{NaYF}_4:10\% \text{Yb}, 1\% \text{Er}, x\% \text{Ca}$ ($x = 0, 2, 4, 6, 8$) microcrystals

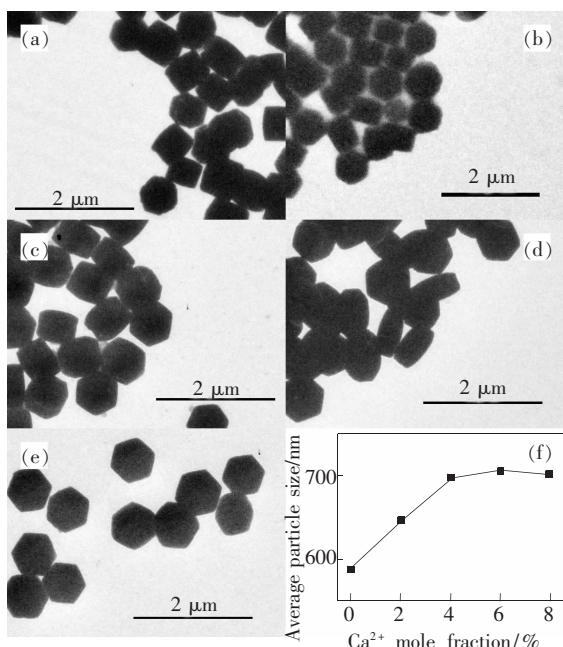


图2 0% (a)、2% (b)、4% (c)、6% (d) 和 8% (e) Ca^{2+} 掺杂的 $\text{NaYF}_4:10\% \text{Yb}, 1\% \text{Er}$ 的 TEM 照片, 以及各样品的平均粒子尺寸 (f)。

Fig. 2 TEM images of $\text{NaYF}_4:10\% \text{Yb}, 1\% \text{Er}$ microcrystals with 0% (a), 2% (b), 4% (c), 6% (d), 8% (e) Ca^{2+} doping, and the average particle size of the samples (f).

改善了 NaYF_4 的结晶性。

3.2 光谱表征

图3给出了 $\text{NaYF}_4:10\% \text{Yb}, 1\% \text{Er}, x\% \text{Ca}$ ($x = 0, 2, 4, 6, 8$) 微米片在 980 nm 激光泵浦下的上转换发光光谱。从图中可以观察到位于 310, 408, 519, 538, 650 nm 处的 5 个发射峰, 分别来自 Er^{3+} 由激发态 $^4\text{G}_{11/2}$ 、 $^2\text{H}_{9/2}$ 、 $^2\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$ 向基

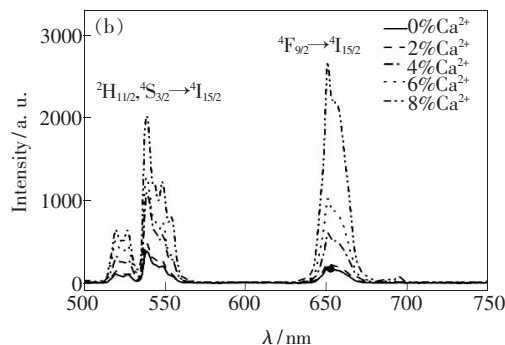
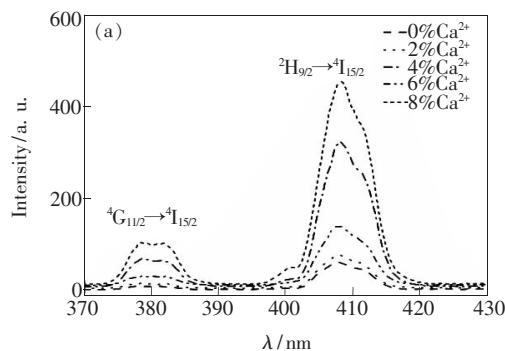


图3 980 nm 激光激发下, $\text{NaYF}_4:10\% \text{Yb}, 1\% \text{Er}, x\% \text{Ca}^{2+}$ ($x = 0, 2, 4, 6, 8$) 的发射光谱。(a) 370 ~ 430 nm; (b) 500 ~ 750 nm。

Fig. 3 Emission spectra of $\text{NaYF}_4:10\% \text{Yb}, 1\% \text{Er}, x\% \text{Ca}^{2+}$ ($x = 0, 2, 4, 6, 8$) microcrystals under 980 nm excitation. (a) 370–430 nm. (b) 500–750 nm.

态 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级的辐射跃迁。从图3可以看出, 在 Ca^{2+} 离子摩尔分数从 0 增加到 8% 的过程中, 样品的发光强度逐渐增大, 尤其是在 650 nm 处的发光峰, 上转换发光强度增大了 13.2 倍, 其他波长的发光也出现明显增强, 增强的倍数如表 1 所示。

表1 980 nm 激光激发下, 掺杂不同摩尔分数的 Ca^{2+} 的 $\text{NaYF}_4:10\% \text{Yb}, 1\% \text{Er}$ 微米晶与未掺杂 Ca^{2+} 离子样品相比, 不同波长的上转换光谱积分强度的比值

Table 1 Integrated intensity ratios of Er^{3+} emissions from different wavelength between $\text{NaYF}_4:10\% \text{Yb}^{3+}, 1\% \text{Er}^{3+}, x\% \text{Ca}^{2+}$ ($x = 2, 4, 6, 8$) and $\text{NaYF}_4:10\% \text{Yb}^{3+}, 1\% \text{Er}^{3+}$ microcrystals under 980 nm excitation

x	310 nm	408 nm	519 nm	538 nm	650 nm
2	1.9	1.3	1.3	1.3	1.3
4	7.0	5.3	2.8	2.9	3.2
6	4.1	2.5	4.6	3.5	5.4
8	10.9	7.7	6.1	5.7	13.2

NaYF_4 微米晶中 Er^{3+} 上转换发光的增强主要有

两方面原因^[3,9,14-15]: (1) β -NaYF₄ 是不对称的晶体, Na⁺ 和 Y³⁺ 有规律地分布在晶格中的指定位置上。Ca²⁺ (0.1 nm) 与 Y³⁺ (0.09 nm) 的半径相近, Ca²⁺ 较容易掺杂进入 NaYF₄ 晶体中替换其中的 Y³⁺。少量 Ca²⁺ 掺杂进入 NaYF₄ 微晶中, 随机替换 Y³⁺ 在晶格中的位置, 为了维持晶体的电荷平衡, 晶体中产生了 F⁻ 空穴, 产生的空穴降低了晶体中敏化离子 Yb³⁺ 和发光离子 Er³⁺ 周围的对称性。而对称性降低有利于 Yb³⁺ 和 Er³⁺ 突破自身的 f-f 跃迁禁阻, 提高 Er³⁺ 的辐射跃迁速率, 使其上转换发光效率得到提高。(2) Ca²⁺ 的掺杂改善了晶体的结晶性, 使晶体更规整, 同时尺寸增大, 如图 2 所示, 均可使上转换发光效率提高。

图 4 是样品 NaYF₄: 10% Yb, 1% Er, 8% Ca 上转换发射强度与激发光功率的关系曲线。在上转换发光过程中, 稀土离子的上转换发光强度与近红外光泵浦功率之间的关系一般遵守公式:

$$I_{\text{up}} \propto (I_{\text{ex}})^n, \quad (1)$$

其中: I_{up} 表示上转换发光强度, I_{ex} 表示泵浦功率, n 表示产生一个上转换发射光子需要吸收的近红外光的光子数。根据拟合后的数据可知: $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 、 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 、 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 3 个能级跃迁的 n 值分别为 1.82, 1.91, 1.79, 表明这 3 个能级跃迁都是双光子吸收过程; 而 $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 、 $^4G_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 这两个能级跃迁的 n 值分别为 2.97 和 2.85, 表明这两个能级跃迁均为三光子吸收过程。

图 5 是 980 nm 激光泵浦下的 Er³⁺ 和 Yb³⁺ 可能的上转换发光机理及能级图。因为 Yb³⁺ 在 980

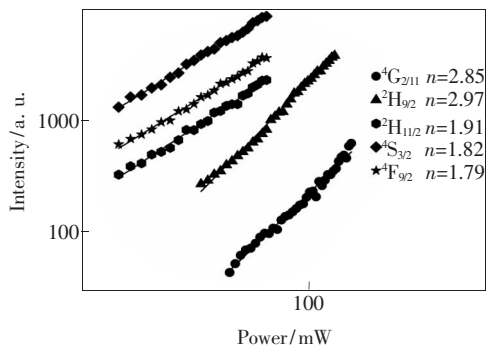


图 4 在 980 nm 激发下的 NaYF₄: 10% Yb, 1% Er, 8% Ca 的上转换发射强度与激发光功率的关系

Fig. 4 Excitation power dependence of upconversion luminescence of NaYF₄: 10% Yb, 1% Er, 8% Ca²⁺ microcrystals under 980 nm excitation

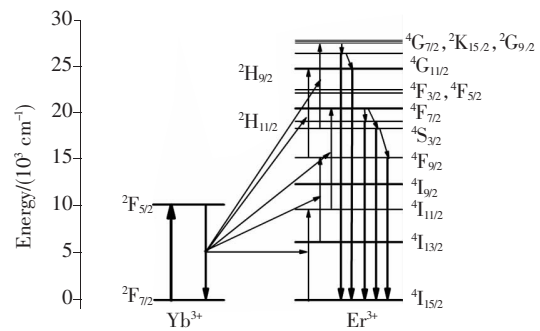


图 5 Yb³⁺ 和 Er³⁺ 的能级图及可能的上转换发光过程
Fig. 5 Energy level diagrams of Yb³⁺ and Er³⁺ and the possible upconversion emission processes

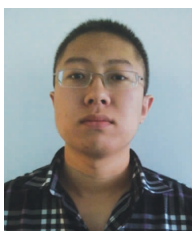
nm 附近的吸收截面大, 而且晶体中 Yb³⁺ 离子的浓度远大于 Er³⁺ 离子的浓度, 所以泵浦光大部分被 Yb³⁺ 吸收, 使 Yb³⁺ 从 $^2F_{7/2}$ 能级跃迁到 $^2F_{5/2}$ 能级。随后, Yb³⁺ 将能量传递给相邻的 Er³⁺, 使其被激发到 $^4I_{11/2}$ 能级, 而自身重新跃迁回基态 $^2F_{7/2}$ 能级。处于 $^4I_{11/2}$ 能级的 Er³⁺ 继续吸收激发态 Yb³⁺ 传递的能量, 被进一步激发到 $^4F_{7/2}$ 能级。处于 $^4F_{7/2}$ 能级的 Er³⁺ 不稳定, 迅速发生无辐射弛豫到 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级, 然后从 $^2H_{11/2}$ 能级和 $^4S_{3/2}$ 能级跃迁回基态 $^4I_{15/2}$ 能级, 并发射出 519 nm 和 538 nm 的绿光。Er³⁺ 也可能在 $^4S_{3/2}$ 能级时, 先进一步弛豫到 $^4F_{9/2}$ 能级, 然后再跃迁回基态 $^4I_{15/2}$ 能级, 并发射出 650 nm 的红光。当 Er³⁺ 弛豫到 $^4F_{9/2}$ 能级时, 一部分从激发态 Yb³⁺ 吸收能量跃迁到 $^2G_{9/2}$, 在这个能级短暂停留后, 弛豫到 $^4G_{11/2}$, 然后直接跃迁回基态 $^4I_{15/2}$ 能级, 并发射出 310 nm 的紫外光。在 $^4G_{11/2}$ 能级的 Er³⁺ 同样不稳定, 也可能弛豫到 $^2H_{9/2}$ 能级, 然后再跃迁回基态 $^4I_{15/2}$ 能级, 发出 408 nm 的紫光。

4 结 论

利用简单的柠檬酸钠辅助的水热法合成了 Ca²⁺、Yb³⁺ 和 Er³⁺ 共掺杂的 NaYF₄ 微晶, 利用 XRD、TEM、发光光谱等手段对其结构、形貌、发光特性等进行了表征。实验结果表明, 随着 Ca²⁺ 掺杂浓度的增加, NaYF₄ 微晶的上转换发光强度和 NaYF₄ 的结晶性均有很大的提高。Ca²⁺ 的摩尔分数达到 8% 时, 与未掺杂 Ca²⁺ 的 NaYF₄ 微晶相比, 650 nm 的上转换红光增强达到 13.2 倍。

参 考 文 献:

- [1] Song K, Du C, Zhao J W, *et al.* Surface modification of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ luminescent upconversion nanocrystals and biological effects [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(11):1215-1218 (in Chinese).
- [2] Wang Y, Gai S L, Niu N, *et al.* Synthesis of NaYF_4 microcrystals with different morphologies and enhanced up-conversion luminescence properties [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15(39):16795-16805.
- [3] Lei L, Chen D Q, Xu J, *et al.* Highly intensified upconversion luminescence of Ca^{2+} -doped $\text{Yb/Er}:\text{NaGdF}_4$ nanocrystals prepared by a solvothermal route [J]. *Chem. Asian. J.*, 2014, 9(3):728-733.
- [4] Zhao Q, Shao B Q, Lü W, *et al.* Doping alkaline-earth: A strategy of stabilizing hexagonal GdF_3 at room temperature [J]. *Dalton. Trans.*, 2013, 42(43):15482-15488.
- [5] Auzel F. Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids [J]. *Chem. Rev.*, 2004, 104(1):139-174.
- [6] Wang F, Liu X G. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38(4):976-989.
- [7] Yi G S, Chow G M. Water-soluble $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er(Tm)}/\text{NaYF}_4/\text{polymer core/shell/shell}$ nanoparticles with significant enhancement of upconversion fluorescence [J]. *Chem. Mater.*, 2007, 19(3):341-343.
- [8] Wang F, Liu X G. Upconversion multicolor fine-tuning: Visible to near-infrared emission from lanthanide-doped NaYF_4 nanoparticles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(17):5642-5643.
- [9] Lei L, Chen D, Huang P, *et al.* Modifying the size and uniformity of upconversion $\text{Yb/Er}:\text{NaGdF}_4$ nanocrystals through alkaline-earth doping [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(22):11298-11305.
- [10] Zhao C Z, Kong X G, Liu X M, *et al.* Li^+ ion doping: An approach for improving the crystallinity and upconversion emissions of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ nanoparticles [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(17):8084-8089.
- [11] Wang M, Mi C C, Wang W X, *et al.* Immunolabeling and NIR-excited fluorescent imaging of HeLa cells by using $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ upconversion nanoparticles [J]. *ACS Nano*, 2009, 3(6):1580-1586.
- [12] Haase M, Schöfer H. Upconverting nanoparticles [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50(26):5808-5829.
- [13] Wang F, Han Y, Lim C, *et al.* Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping [J]. *Nature*, 2010, 463(7284):1061-1065.
- [14] Chen D Q, Huang P. Highly intense upconversion luminescence in $\text{Yb/Er}:\text{NaGdF}_4@\text{NaYF}_4$ core-shell nanocrystals with complete shell enclosure on core [J]. *Dalton Trans.*, 2014, 43:11299-11304.
- [15] Chen D Q, Chen Y, Lu H W, *et al.* A bifunctional $\text{Cr/Yb/Tm}:\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ phosphor with near-infrared long-lasting phosphorescence and upconversion luminescence [J]. *Inorg. Chem.*, 2014, 53(16):8638-8645.



李大光(1989 -),男,黑龙江大庆人,硕士研究生,2011年于长沙理工大学获得学士学位,主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: koalacocal@163.com



王丽丽(1979 -),女,黑龙江七台河人,副教授,2009年于吉林大学获得博士学位,主要从事稀土掺杂发光材料的研究。

E-mail: wanglili@mail.ccit.edu.cn