

文章编号: 1000-7032(2018)09-1233-06

KY₃F₁₀:Yb³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺ 纳米晶在单一 980 nm 辐射下的色稳定上转换白光

庞 涛*, 王 玉, 谢建平

(湖州师范学院 理学院, 浙江 湖州 313000)

摘要: 利用简单的水热法制备了立方相 KY₃F₁₀:15% Yb³⁺, 0.5% Tm³⁺, 0.2% Ho³⁺ 上转换纳米晶。在 980 nm 激发下, 获得接近等能白的上转换发光。上转换机理分析表明, 蓝、绿、红光发射分别源自 Yb³⁺ 到 Tm³⁺ 和 Ho³⁺ 的能量传递。更重要的是, 该上转换白光显示了良好的色稳定性。当泵浦功率由 688 mW 增加到 1 688 mW, 色差仅为 0.027 5。其原因在于, 一方面三基色发光的功率关系比较接近; 另一方面蓝光的功率关系随泵浦功率的增加逐渐减小, 而绿、红光的功率关系保持不变。蓝光的饱和现象可能与激光辐射所引起的热效应有关。

关键词: 上转换白光; 色稳定性; KY₃F₁₀; 纳米晶

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20183909.1233

Color Stable Upconversion White Emission of KY₃F₁₀:Yb³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺ Nanocrystals Under Single 980 nm Excitation

PANG Tao*, WANG Yu, XIE Jian-ping

(College of Science, Huzhou University, Huzhou 313000, China)

* Corresponding Author, E-mail: tpang@126.com

Abstract: Cubic KY₃F₁₀:15% Yb³⁺, 0.5% Tm³⁺, 0.2% Ho³⁺ upconversion nanocrystals were synthesized by a simple hydrothermal method. Under the excitation of 980 nm, the upconversion luminescence with chromaticity coordinates nearby equal energy white was obtained. The analysis of the upconversion mechanism shows that the blue, green, and red emissions originate from the energy transfer from Yb³⁺ to Tm³⁺ and Ho³⁺, respectively. More importantly, it is found that the upconversion white emission shows favorable color stability. When the pump power increases from 688 mW to 1 688 mW, the aberration is only 0.027 5. The reason is that, on the one hand, the power dependences of the three primary colors are relatively close to each other. On the other hand, the power dependence of the blue emission gradually decreases as the pump power increases, while the power dependences of the green and red emissions remain unchanged. The saturation of blue emission may be related to the thermal effect caused by laser radiation.

Key words: upconversion white emission; color stability; KY₃F₁₀; nanocrystals

收稿日期: 2017-12-18; 修订日期: 2018-04-26

基金项目: 国家自然科学基金(11747312); 浙江省自然科学基金(LY15A040003); 湖州师范学院校级科研项目(2016XJXM23)资助
Supported by National Natural Science Foundation of China (11747312); Zhejiang Provincial Natural Science Foundation (LY15A040003); Huzhou University's Scientific Research Project(2016XJXM23)

1 引 言

由于在生物标记、背光源和激光防伪等领域的潜在应用,近年来基于镧系掺杂的上转换白光引起了研究人员的高度关注^[1-3]。然而,大部分文献报道的上转换白光在泵浦功率的变化下都会表现出强烈的色偏移。尽管 Cao 等^[4]和 Song 等^[5]分别报道了具有良好色稳定性的上转换白光粉末和白光薄膜,但为了满足更多的实际需要和理解相关的物理机制,依然有必要继续探究相关问题。

根据三基色混色原理,获得白光的前提是获得蓝、绿、红三基色发光。在众多镧系离子中,可用作蓝光发光中心的离子包括 Tm^{3+} 和 Pr^{3+} , 其中 Tm^{3+} 与 Yb^{3+} 共掺是最佳的组合; Er^{3+} 和 Ho^{3+} 均可用作绿、红光发射的离子中心,但 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺的效率更高。由于 Tm^{3+} 的猝灭浓度很小^[6], 在 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 或 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 三掺时, Er^{3+} 或 Ho^{3+} 的掺杂浓度不宜太大^[7]。基质晶格对镧系离子的上转换发光也具有强烈的影响。在不同的基质晶格中,上转换发光效率的差别可达几个数量级^[8]。据报道, KY_3F_{10} 最适合 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 掺杂^[9]。

本论文利用水热法制备了 Yb^{3+} 、 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 三掺 KY_3F_{10} 纳米晶,并研究了纳米晶在单一 980 nm 激光辐射下的上转换发光特性。结果显示,在很宽的功率范围内都可以得到近等能白光。借助色度分析方法对上转换白光的色品质进行了定量的评价,同时探究了相关的物理机制。

2 实 验

2.1 原材料

$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的纯度均为 99.99%, 购自山东鱼台县清达精细化工有限公司。 $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的纯度为分析纯, 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

2.2 实验过程

利用去离子水溶解适量的稀土硝酸盐晶体得到 LnNO_3 ($\text{Ln} = 84.3\% \text{Y} + 15\% \text{Yb} + 0.2\% \text{Ho} + 0.5\% \text{Tm}$) 溶液。随后,在磁力搅拌情况下将 KF 的水溶液迅速注入其中,并继续搅拌 30 min。所得白色胶体置入 50 mL 反应釜并于 200 °C 加热

24 h。自然冷却到室温后,离心分离并利用去离子水洗涤 3 遍,最后于 40 °C 干燥过夜得到目标产物 $\text{KY}_3\text{F}_{10}:15\% \text{Yb}^{3+}, 0.5\% \text{Tm}^{3+}, 0.2\% \text{Ho}^{3+}$ 。为了辨别三掺样品的光谱,采用相同的合成方法也制备了 $\text{KY}_3\text{F}_{10}:15\% \text{Yb}^{3+}, 0.5\% \text{Tm}^{3+}$ 和 $\text{KY}_3\text{F}_{10}:15\% \text{Yb}^{3+}, 0.2\% \text{Ho}^{3+}$ 样品。

2.3 表征

RINT2000 型 X 射线衍射仪用于样品的结构分析。S-4800 型扫描电子显微镜用于样品形貌和尺寸的分析。F-4600 荧光光谱仪用于检测上转换光谱,所用激发源为外置的 980 nm 光纤激光器,激光辐射光斑的面积约为 0.13 cm²。

3 结果与讨论

众所周知,镧系离子的上转换发光与材料的晶体结构及颗粒的尺寸、形貌密切相关^[10-12]。XRD 和 SEM 是最简单、有效的表征方法,因此图 1 和图 2 分别给出了 $\text{KY}_3\text{F}_{10}:15\% \text{Yb}^{3+}, 0.5\% \text{Tm}^{3+}, 0.2\% \text{Ho}^{3+}$ 的 XRD 谱和 SEM 照片。如图 1 所示,实验测得的衍射谱与立方相 KY_3F_{10} 的标准谱 (ICSD 155135) 匹配良好,表明制备过程中所引入的 Yb^{3+} 、 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 均掺入 KY_3F_{10} 晶格,并形成立方相 $\text{K}(\text{Y}/\text{Yb}/\text{Tm}/\text{Ho})_3\text{F}_{10}$ 固溶体。但由于 Yb^{3+} 、 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 的半径比 Y^{3+} 的半径小,所有衍射峰均移向大角度^[13]。图 2 中的 SEM 观察表明,所得产物具有类球形的形貌。通过随机选取 100 个粒子,统计平均颗粒尺寸约为 65 nm。

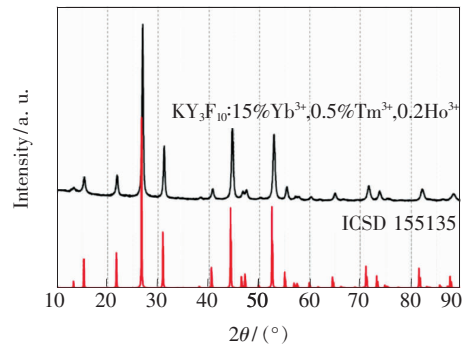


图 1 $\text{KY}_3\text{F}_{10}:15\% \text{Yb}^{3+}, 0.5\% \text{Tm}^{3+}, 0.2\% \text{Ho}^{3+}$ 纳米晶的 XRD 谱

Fig.1 XRD pattern of $\text{KY}_3\text{F}_{10}:15\% \text{Yb}^{3+}, 0.5\% \text{Tm}^{3+}, 0.2\% \text{Ho}^{3+}$ nanocrystals

进一步,由图 3 可知 $\text{KY}_3\text{F}_{10}:15\% \text{Yb}^{3+}, 0.5\% \text{Tm}^{3+}, 0.2\% \text{Ho}^{3+}$ 纳米晶在 980 nm 近红外辐射下于可见波段同时产生蓝、绿、红 3 个发射带。根据图 4,

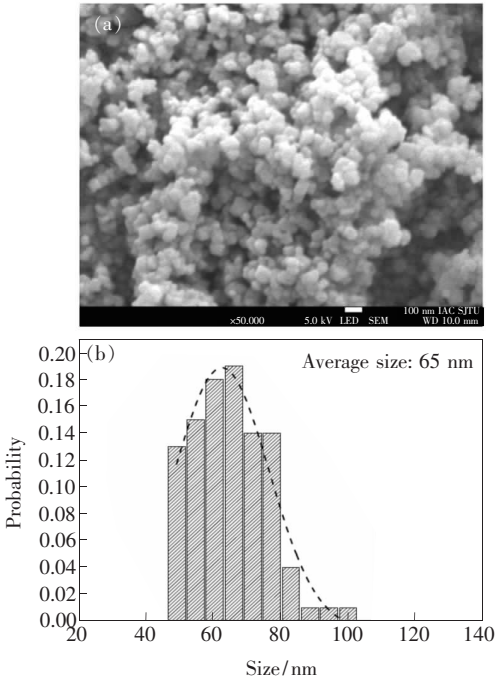


图2 KY₃F₁₀:15% Yb³⁺,0.5% Tm³⁺,0.2% Ho³⁺ 纳米晶的 SEM 照片(a)及颗粒尺寸分布柱状图(b)

Fig. 2 SEM image of KY₃F₁₀:15% Yb³⁺,0.5% Tm³⁺,0.2% Ho³⁺ nanocrystals(a) as well as size distribution histogram of particles(b)

匹配函数 $\bar{x}(\lambda)$ 、 $\bar{y}(\lambda)$ 、 $\bar{z}(\lambda)$ 进行比对,不难发现红光发射位于对红色刺激量贡献很小的远红波段。与之相比,蓝、绿光对蓝、绿色刺激量的贡献值要大得多。因此,强红光结合较弱的蓝、绿光得到白光输出。基于色度计算,确定白光的色度坐标为(0.350 6,0.340 1)。这一数值非常接近于等能白点(0.33,0.33),表明该上转换白光具有良好的色品质。

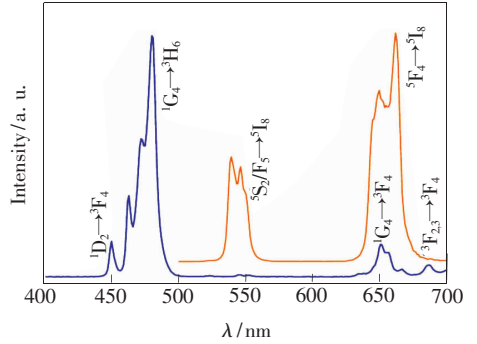


图4 Yb³⁺/Tm³⁺和Yb³⁺/Ho³⁺共掺样品在980 nm辐射下的上转换光谱

Fig. 4 Upconversion spectra of samples doped with Yb³⁺/Tm³⁺ and Yb³⁺/Ho³⁺, respectively, at radiation of 980 nm.

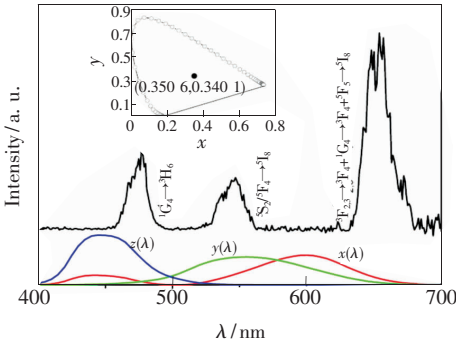


图3 KY₃F₁₀:15% Yb³⁺,0.5% Tm³⁺,0.2% Ho³⁺在980 nm辐射下的上转换光谱(泵浦功率688 mW)、色度坐标及颜色匹配函数 $x(\lambda)$ 、 $y(\lambda)$ 和 $z(\lambda)$ 。

Fig. 3 Upconversion spectrum of KY₃F₁₀:15% Yb³⁺,0.5% Tm³⁺,0.2% Ho³⁺ under 980 nm excitation with pumping power of 688 mW, chromaticity coordination and color-matching functions $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ and $z(\lambda)$.

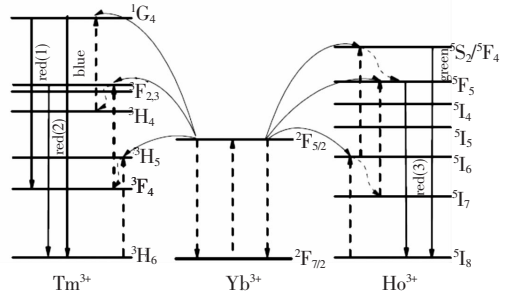


图5 Tm³⁺、Yb³⁺、Ho³⁺的能级图及相关的激发与发射过程。

Fig. 5 Energy level diagrams of Tm³⁺, Yb³⁺ and Ho³⁺ as well as the related excitation and emission processes.

蓝光对应 Tm³⁺ 的 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁;绿光对应 Ho³⁺ 的 $^5S_2/^5F_4 \rightarrow ^5I_8$ 跃迁;红光则由三部分组成,分别对应 Tm³⁺ 的 $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ 和 $^3F_{2,3} \rightarrow ^3F_4$ 跃迁以及 Ho³⁺ 的 $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ 跃迁^[14-15]。通过将上转换发射光谱(也可称为上转换功率分布函数 $S(\lambda)$)与颜色

为了理解上转换白光的获得机制,图5给出了3种镧系离子的部分4f能级以及相关的激发、能量传递和自发辐射过程。对于蓝光,处于激发态的Yb³⁺连续3次传递能量给临近的Tm³⁺,使其由基态跃迁到激发态 1G_4 ,随后经 1G_4 到 3H_6 的自发辐射产生蓝光。类似地,Yb³⁺到Ho³⁺的两步能量传递实现 $^5S_2/^5F_4$ (Ho³⁺)能级的布居,随后辐射跃迁返回基态产生绿光。红光发射(1)源自 1G_4 (Tm³⁺)到第一激发态的跃

迁,由于受跃迁选律的影响^[16],其发射强度明显弱于对应 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁的蓝光;而红光(2)来自 Tm^{3+} 的 $^3F_{2,3}$ 到基态的跃迁,由于这两个发射能级的寿命较短,其发射强度同样很弱。对于源自 Ho^{3+} 的红光发射(3),其发射能级的布居有两条通道:一是绿光发射能级到红光发射能级的多声子弛豫,二是首先 5I_6 能级经多声子弛豫衰减至 5I_1 能级,随后位于 5I_1 能级的粒子接受 Yb^{3+} 敏化跃迁至更高的红光发射能级。

为了明确 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 之间是否存在能量传递过程,通过将晶胞体积 V 、晶胞内的原子数 N 和掺杂浓度 C 带入公式(1):

$$R_{Yb-Tm} \approx 2 \left(\frac{3V}{4\pi C_{Yb+Tm} N} \right)^{1/3}$$

$$R_{Yb-Ho} \approx 2 \left(\frac{3V}{4\pi C_{Yb+Ho} N} \right)^{1/3}, \quad (1)$$

$$R_{Ho-Tm} \approx 2 \left(\frac{3V}{4\pi C_{Ho+Tm} N} \right)^{1/3}$$

计算了单个晶胞内掺杂离子间的平均距离。结果显示 $Yb^{3+}-Tm^{3+}$ 、 $Yb^{3+}-Ho^{3+}$ 和 $Ho^{3+}-Tm^{3+}$ 的平均距离分别为0.751,0.746,2.598 nm。 $Ho^{3+}-Tm^{3+}$ 的平均距离比镧系离子的有效能量传递距离(1.0 nm)大2倍多^[17],由此推断本文中 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 之间很难发生能量传递作用。

为了评价上转换白光的色稳定性,图6给出了不同泵浦功率下的上转换光谱及三基色发光的积分强度。很明显,随着泵浦功率的增加,光谱的组成和发射峰的峰位没有发生任何变化。更重要的是,三基色发光的相对强度比变化很小,结果导致所有色点均位于等能白点附近(图7)。根据公式(2),当泵浦功率由688 mW增加到1688 mW,功率变化所引起的色差仅为0.0275。

$$\Delta E = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2}, \quad (2)$$

式中, ΔE 代表色差, x 和 y 代表色度坐标。良好的色稳定性意味着调节白光的亮度只伴随很小的色偏移。因此,该上转换白光可满足不同光通量或光照度的需求。

仔细观察图7中色点随泵浦功率变化的轨迹,可以发现白光的色温经历了先少许升高后少许降低的变化。为了理解这个问题,图8给出了三基色发光强度与泵浦功率的双对数曲线。图中拟合直线的斜率对应公式(3)中的 n :

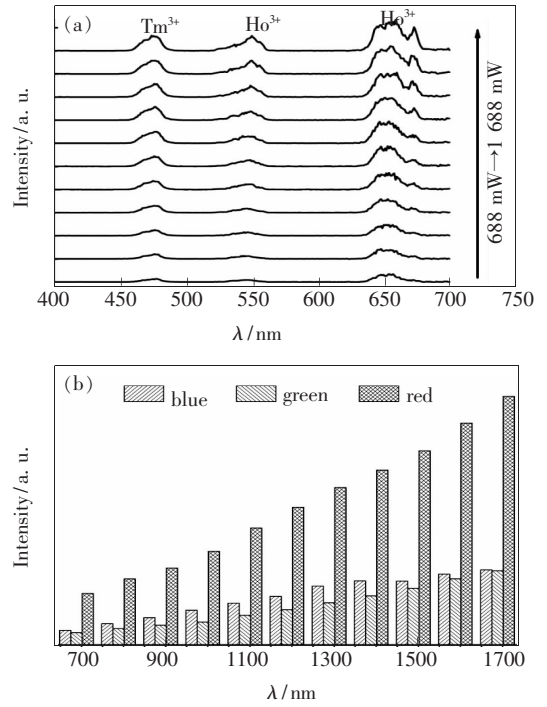


图6 不同泵浦功率下的上转换光谱(a)及蓝、绿、红光发射的积分强度柱状图(b)。

Fig.6 Upconversion spectra at various pumping power (a) as well as the integrated intensity histogram of blue, green and red emissions(b).

$$I \propto P^n, \quad (3)$$

式中, I 代表上转换发光的积分强度, P 代表泵浦激光功率。由图可见,三基色发光的功率关系非常接近,因此调节泵浦激光功率对色点坐标的影响很小。另外注意到,由于初始阶段蓝光随泵浦功率提升速率稍大于绿、红光,因此白光的色温随着泵浦功率的增加会呈现少许的升高;继续增加

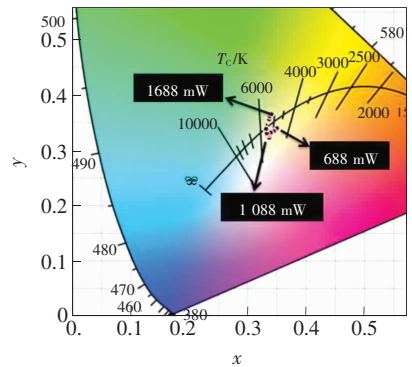


图7 色度坐标与泵浦功率的关系

Fig.7 Dependence of chromaticity coordinates on pumping power

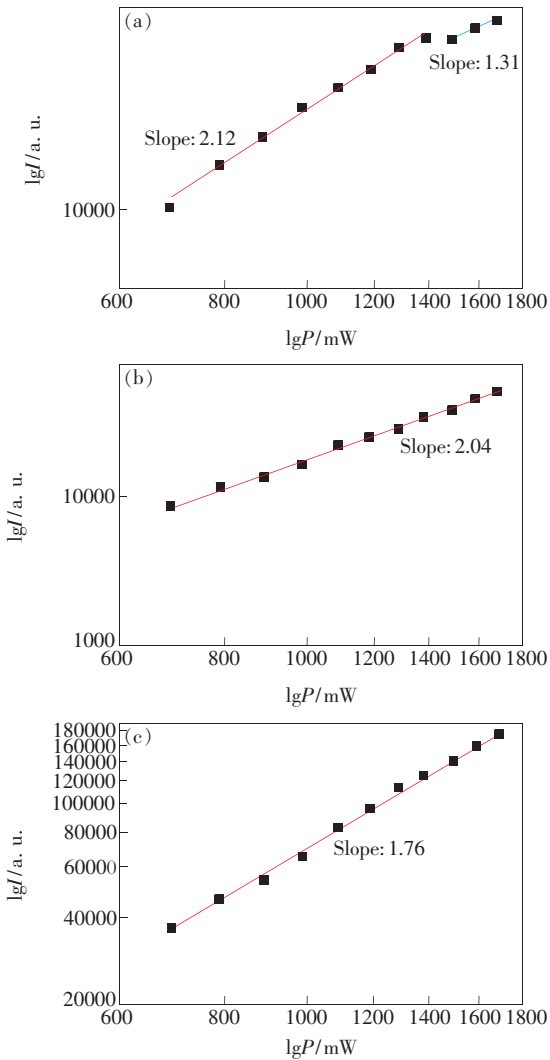


图8 蓝(a)、绿(b)、红(c)光发射的功率关系。

Fig. 8 Power dependences of blue (a), green (b) and red (c) upconversion emissions.

泵浦功率,蓝光的功率关系逐渐减小,同时绿光的功率关系略大于红光,因此色点开始向绿光区少许移动。综上所述,蓝光的饱和现象结合三基色发光极其接近的功率关系共同导致色稳定的上转换白光。

根据 Yb³⁺ 敏化系统的速率方程^[18-20], Yb³⁺ 到 Tm³⁺ 或 Ho³⁺ 的能量传递效率正比于泵浦功率密度。因此增加泵浦功率,源自 Tm³⁺ 和 Ho³⁺ 的蓝、绿、红光发射均得到加强。值得注意的是,蓝光对泵浦功率的响应会逐渐减小。这种饱和现象可能与激光辐射所引起的热效应有关。因为上转换发光过程中总是伴随很强的光热效应,而高温下离子中心的能量传递效率和发光中心的无辐射弛豫速率均会受到影响^[21-23]。

4 结 论

本论文报道了一种上转换白光纳米晶 KY₃F₁₀:15% Yb³⁺,0.5% Tm³⁺,0.2% Ho³⁺。在单一 980 nm 辐射下,该纳米晶同时产生弱的蓝、绿光和强的红光,分别源自 Tm³⁺ 和 Ho³⁺ 4f 亚层内能级间的辐射跃迁。由于红光位于对红色刺激量贡献很小的远红波段,强红光与弱的蓝、绿光结合获得具有良好色品质的白光。更重要的是,该白光显示了良好的色稳定性,当泵浦功率由 688 mW 增加到 1 688 mW,功率变化所引起的色差仅为 0.027 5。上转换发光机理的研究表明,Yb³⁺ 到 Tm³⁺ 和 Ho³⁺ 的能量传递负责三基色上转换发光。

参 考 文 献:

- [1] XU M, CHEN D Q, HUANG P, *et al.*. Dual-functional upconversion core@shell nanostructure for white-light-emitting and temperature sensing [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4:6516-6524.
- [2] LIN H, XU D K, TENG D D, *et al.*. Tunable multicolor and white-light upconversion luminescence in Yb³⁺/Tm³⁺/Ho³⁺ tri-doped NaYF₄ micro-crystals [J]. *Luminescence*, 2014, 30:723-728.
- [3] ZHU Y S, CUI S B, LIU M, *et al.*. Observation of upconversion white light and ultrabroad infrared emission in YbAG: Ln³⁺ (Ln = Nd, Sm, Tb, Er) [J]. *Appl. Phys. Express*, 2015, 8:072602.
- [4] PANG T, CAO W H, XING M M, *et al.*. Blue and white upconversion emissions of rare-earth ions-doped oxyfluoride phosphors [J]. *Physica B*, 2010, 405:2216-2219.
- [5] DONG B, SONG H W, QIN R F, *et al.*. Upconversion white light devices: Ln³⁺-tridoped NaYF₄ nanoparticles and PVP modified films [J]. *J. Nanosci. Nanotech.*, 2008, 8:3921-3925.
- [6] SILVA D J E C, SÁ D G F, SANTA C P A. White light simulation by upconversion in fluoride glass host [J]. *J. Alloys Compd.*, 2002, 344:260-263.
- [7] CHEN G Y, LIU Y, ZHANG Y G, *et al.*. Bright white upconversion luminescence in rare-earth-ion-doped Y₂O₃

- nanocrystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91:133103.
- [8] PANG T, CAO W H. Upconversion luminescence of Er^{3+} doped and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped YTaO_4 [J]. *Chin. Sci. Bull.*, 2008, 53:178-182.
- [9] RAPAPORT A, MILLIEZ J, SZIPÖCS F, *et al.*. Properties of a new, efficient, blue-emitting material for application in upconversion displays: $\text{Yb,Tm: KY}_3\text{F}_{10}$ [J]. *Appl. Opt.*, 2004, 43:6477-6480.
- [10] TONG L L, LI X P, HUA R N, *et al.*. Comparative study on upconversion luminescence and temperature sensing of α - and β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nano-/micro-crystals derived from a microwave-assisted hydrothermal route [J]. *J. Lumin.*, 2015, 167:386-390.
- [11] TIAN Y, TIAN B N, CUI C, *et al.*. Size-dependent upconversion luminescence and temperature sensing behavior of spherical $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ phosphor [J]. *RSC Adv.*, 2015, 5:14123-14128.
- [12] TIAN B N, HUA R N, SUN J S, *et al.*. Morphology-tailored optical thermometric sensitivity in $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanophosphors [J]. *Mater. Res. Express*, 2017, 4:106203.
- [13] WANG F, HAN Y, LIM C S, *et al.*. Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping [J]. *Nature*, 2010, 463:1061-1065.
- [14] TONG L L, LI X P, HUA R N, *et al.*. Optical temperature sensing properties of $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped NaLuF_4 crystals [J]. *Current Appl. Phys.*, 2017, 17:999-1004.
- [15] ZHANG J J, KAWAMOTO Y J, DAI S X. Infrared-to-green upconversion luminescence and mechanism of Ho^{3+} , Nd^{3+} and Yb^{3+} ions in oxyfluoride glass creamis [J]. *Chin. Phys.*, 2004, 13:1156.
- [16] YE H D C, PETRIN R R, SIBLEY W A, *et al.*. Energy transfer between Er^{3+} and Tm^{3+} ions in a barium fluoride-thorium fluoride glass [J]. *Phys. Rev. B*, 1989, 39:80-90.
- [17] MAHALINGAM V, MANGIARINI F, VETRONE F, *et al.*. Bright white upconversion emission from $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -doped $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112:17745-17749.
- [18] LEI Y Q, SONG H W, YANG L M, *et al.*. Upconversion luminescence, intensity saturation effect, and thermal effect in $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ nanowires [J]. *J. Chem. Phys.*, 2005, 123:174710.
- [19] XIAO S G, YANG X L, DING J W, *et al.*. Up-conversion in Yb^{3+} - Tm^{3+} codoped lutetium fluoride particles prepared by a combustion-fluorization method [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111:8161-8165.
- [20] ZHU W, ZHAO S L, LIANG Z Q, *et al.*. The color tuning and mechanism of upconversion emission from green to red in $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ nanocrystals by codoping with Ce^{3+} [J]. *J. Alloys Compd.*, 2016, 659:146-151.
- [21] BAI X, SONG H W, PAN G H, *et al.*. Size-dependent upconversion luminescence in Er/Yb -codoped nanocrystalline yttria; saturation and thermal effects [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111:13611-13617.
- [22] PANG T, WANG J J. Controllable upconversion luminescence and temperature sensing behavior in $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ nano-phosphors [J]. *Mater. Res. Express*, 2018, 5:015049.
- [23] RAO X T, SONG J K, GAO Y J, *et al.*. A highly sensitive mixed lanthanide metal-organic framework self-calibrated luminescent thermometer [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135:15559-15564.



庞涛(1981 -),男,辽宁鞍山人,博士,讲师,2010年于大连海事大学获得博士学位,主要从事稀土发光与器件方面的研究。

E-mail: tpang@126.com