



碱金属共掺 MgSc_2O_4 : $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 纳米晶的上转换发光性能

袁美娟, 李静, 秦慧连, 彭亚茹, 黄宇欣, 陈力

引用本文:

袁美娟, 李静, 秦慧连, 等. 碱金属共掺 MgSc_2O_4 : $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 纳米晶的上转换发光性能[J]. *发光学报*, 2020, 41(11): 1351–1357.

YUANG Mei-juan, LI Jing, QIN Hui-lian, et al. Upconversion Luminescence of MgSc_2O_4 : $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Nanocrystals Co-doped Alkali Ions[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(11): 1351–1357.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJL.20200294>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

强上转换发光的 $\text{LiLu}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_4$: $\text{Tm}@\text{LiGdF}_4$ 核壳纳米晶的制备

Preparation of $\text{LiLu}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_4$: $\text{Tm}@\text{LiGdF}_4$ Core-shell Nanocrystals with Enhanced Upconversion Luminescence

发光学报. 2017, 38(9): 1149–1154 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173809.1149>

Zr⁴⁺ 掺杂对 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 NaYF_4 微晶晶相和发光性能的影响

Influence of Zr^{4+} Doping Impurity on Crystal Phase and Upconversion Luminescence of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Codoped NaYF_4 Microcrystals

发光学报. 2014, 35(5): 565–570 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143505.0565>

Er^{3+} 单掺、 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$ 的制备及上转换发光性质

Synthesis and Luminescence Properties of Er^{3+} Doped and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Co-doped $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$

发光学报. 2019, 40(5): 589–594 <https://doi.org/10.3788/fgxb20194005.0589>

非稀土掺杂协同核壳包裹对氟化物纳米晶上转换发光性能的增强

Enhancement of Upconversion Luminescence of Lanthanide-doped Nanocrystals Through Non-lanthanide Ions Doping Core-shell Nanoarchitecture

发光学报. 2016, 37(3): 286–293 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163703.0286>

Cu^{2+} 离子共掺杂的 β - NaYF_4 : $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 晶体的制备与上转换发光性能的提高

Synthesis and Enhanced Upconversion Optical Properties of Cu^{2+} Ion Doped β - NaYF_4 : $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ Crystals

发光学报. 2018, 39(8): 1082–1086 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183908.1082>

文章编号: 1000-7032(2020)11-1351-07

碱金属共掺 $\text{MgSc}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 纳米晶的上转换发光性能

袁美娟¹, 李 静^{2*}, 秦慧连¹, 彭亚茹², 黄宇欣², 陈 力^{1,2*}

(1. 长春工业大学 化学与生命学院 & 材料科学高等研究院, 吉林 长春 130012;

2. 长春工业大学 材料科学与工程学院, 吉林 长春 130012)

摘要: 通过水热法制备了碱金属离子(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+)共掺的 $\text{MgSc}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 纳米晶, 获得类球状纳米晶的平均尺寸约为 35 nm。通过改变碱金属离子的种类和数量, 获得了增强上转换发光。发现 K^+ 离子共掺 $\text{MgSc}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 纳米晶发光强度最佳, 并且随着 K^+ 掺杂量的不断增加, 纳米晶的发射强度逐渐增强, 这是由于 K^+ 离子引入了最大的晶体场不对称性。随后, 通过调控 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 的掺杂浓度, 发现发光强度最强样品为 K^+ 离子共掺 $\text{MgSc}_2\text{O}_4:1\% \text{Er}^{3+}/5\% \text{Yb}^{3+}$ 纳米晶。研究了在 980 nm 激光激发下, MgSc_2O_4 纳米晶中 Yb^{3+} 与 Er^{3+} 离子之间的能量传递以及上转换发光机制。

关键词: 上转换发光; 稀土离子; 碱金属; 水热法; MgSc_2O_4

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20200294

Upconversion Luminescence of $\text{MgSc}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Nanocrystals Co-doped Alkali Ions

YUANG Mei-juan¹, LI Jing^{2*}, QIN Hui-lian¹, PENG Ya-ru², HUANG Yu-xin², CHEN Li^{1,2*}

(1. School of Chemistry and Life Science & Advanced Institute of Materials Science,

Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

* Corresponding Authors, E-mail: lij@ccut.edu.cn; chenli@ccut.edu.cn

Abstract: The alkali ions(Li^+ / Na^+ / K^+) co-doped $\text{MgSc}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nanocrystals have been synthesized by hydrothermal method. The average size of obtained spheroid nanocrystals is about 35 nm. The upconversion luminescence intensity can be strengthened by adjusting alkali ions types and contents. The K^+ ions co-doped $\text{MgSc}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nanocrystals display the strongest luminescence. As K^+ content increasing, emission intensity can be enhanced gradually due to the large asymmetry of crystal field created by K^+ ions. The spectral properties of K^+ ions co-doped $\text{MgSc}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nanocrystals are described in detail as a function of Er^{3+} and Yb^{3+} concentrations. The $\text{MgSc}_2\text{O}_4:1\% \text{Er}^{3+}/5\% \text{Yb}^{3+}$ nanocrystal was optimized for the strongest upconversion luminescence. Then, the upconversion mechanism and energy transfer processes between Yb^{3+} ions and Er^{3+} ions in K^+ ions co-doped $\text{MgSc}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nanocrystals were investigated under the 980 nm excitation.

Key words: upconversion luminescence; rare earth ion; alkali ions; hydrothermal method; MgSc_2O_4

收稿日期: 2020-10-08; 修订日期: 2020-10-19

基金项目: 国家自然科学基金(11504029, 11474035); 吉林省教育厅“十三五”科学技术项目(JJKH20200646KJ); 吉林省自然科学基金(20200201247JC, 20170520110JH)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China (11504029, 11474035); Jilin Province Education Department (JJKH20200646KJ); Natural Science Foundation of Jilin Province(20200201247JC, 20170520110JH)

1 引 言

上转换发光材料通过将具有长寿命和阶梯式能量结构的稀土离子掺杂到基质中,利用多光子吸收,产生高能量光子^[1-2]。由于上转换材料具有穿透距离深、物理化学稳定性高、发射带狭窄、毒性低和 Stokes 位移大等特性,在生物医学成像、诊疗治疗、太阳能电池以及激光显示器等领域展示出优秀的应用前景^[3-8]。稀土上转换发光材料根据基质材料不同,可分为氟化物、氧化物、氟氧化物、卤氧化物和硫化物等。其中氟化物是目前公认的转换效率最高的基质材料^[9-13]。氟化物较低的声子能量可以降低多光子弛豫造成的无辐射跃迁能量损失,从而产生较高的发光效率^[14-15]。但是它的物理化学稳定性差,限制了该类材料的应用。与氟化物相比,氧化物虽然声子能量略高,但它的机械强度和物理化学稳定性更好、制备工艺更简单、对环境更友好。最近,科研人员更倾向于寻求新型高效的氧化物上转换材料。

稀土元素钪(Sc)位于第三副族(ⅢB)顶端,原子序数仅为 21,使得 Sc^{3+} 与其他稀土离子(例如 Y^{3+} 和 Lu^{3+} 离子)相比具有与众不同的物理化学特性。Sc 具有最小的半径,因此离子之间距离更近。上转换发光性质强烈依赖于给体与受体离子之间的距离和晶场环境,目前研究发现 Sc^{3+} 基化合物的上转换发光性质通常优于其他稀土离子构成的化合物。我们在研究中发现,正交晶系 CaSc_2O_4 氧化物材料展示出高效的上转换发光^[16-19]。 $\text{CaSc}_2\text{O}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 在生物窗口之内拥有高效的近红外(800 nm)发射,该发射强度为 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 材料的 3.5 倍,与 $\text{NaYF}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 材料的强度相当; $\text{CaSc}_2\text{O}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 材料展示出更强的绿光发射,该发射强度为 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 材料的 2.6 倍; $\text{CaSc}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 材料整体发射强度为 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 材料的 4 倍。Mg 和 Ca 同位于第二主族(ⅡA),由它们构成的钪酸盐均为正交晶系 CaFe_2O_4 结构,为空间群 $Pnam, D_{2h}^{16}$ 。但是,目前关于 MgSc_2O_4 氧化物材料的上转换发光性能却未见报道。

近年来,通过掺杂碱金属离子(Li^+ 、 Na^+ 、

K^+)来增强上转换发射强度的研究逐渐增多,这是由于碱金属离子共掺入基质,可能会占据取代位、间隙位或晶界,从而对荧光粉的发射强度产生影响^[20-22]。很多研究团队报道了碱金属离子(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+)对稀土掺杂氧化物材料上转换发光性能的影响。Nath 等研究了 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 对 $\text{CaMoO}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 发射强度的影响。结果表明,在 K^+ 共掺杂的情况下, $\text{CaMoO}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 发射强度最大,这是由于 K^+ 在晶体场中造成了最大的不对称性^[23]。Akanksha 等报道了碱金属离子(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+)对 $\text{CaZrO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 和 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 发射强度的影响,发现金属离子(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+)对发光有明显的增强作用,并且可以调制光谱分布^[24-25]。

本文首次采用水热法制备了 $\text{MgSc}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 纳米晶,平均尺寸为 35 nm。研究了 980 nm 激光激发下,碱金属离子种类以及掺杂浓度对上转换发光强度的影响,获得了发光最强样品—— K^+ 离子共掺 $\text{MgSc}_2\text{O}_4:1\%\text{Er}^{3+}/5\%\text{Yb}^{3+}$ 纳米晶。并研究了 $\text{MgSc}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 纳米晶中 Yb^{3+} 与 Er^{3+} 离子之间的能量传递过程。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

氧化钪、氧化铈、氧化镱、氢氧化锂都为分析纯,购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;乙醇、硝酸镁、氢氧化钠、氢氧化钾都为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。实验中使用的硝酸钪、硝酸镱、硝酸铈溶液为将相应氧化物溶于硝酸中获得,硝酸镁、氢氧化钠、氢氧化钾溶液都是直接溶于水获得。

通过 X 射线衍射仪(Rigaku D/Max II A)对样品进行物相分析,其辐射源为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$),扫描速度为 $10.0\ (^{\circ})/\text{min}$ 。采用加速电压为 200 kV 的 JEM-2000EX 型透射电子显微镜(TEM)观察样品的表面形貌。在激发光源为 980 nm 的条件下,利用日立 F-7000 荧光光谱仪测试上转换荧光光谱。

2.2 样品制备

首先将一定量的 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液加入到 25 mL 烧杯中,再向烧杯中加入 20 mL 的乙醇,搅拌 30 min 使

其混合均匀后,加入一定量的 KOH (NaOH, LiOH),搅拌 1 h 后将其倒入反应釜中进行水热反应,温度为 180 °C,时间为 24 h;反应完全后,冷却至室温后离心,用乙醇和去离子水反复洗涤 3 次后,放入温度为 80 °C 的真空干燥箱干燥 12 h;最后,在 700 °C 的管式炉里退火 2 h 获得目标产物。

3 结果与讨论

3.1 结构与形貌分析

图 1(a)为碱金属离子 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ (NaOH,

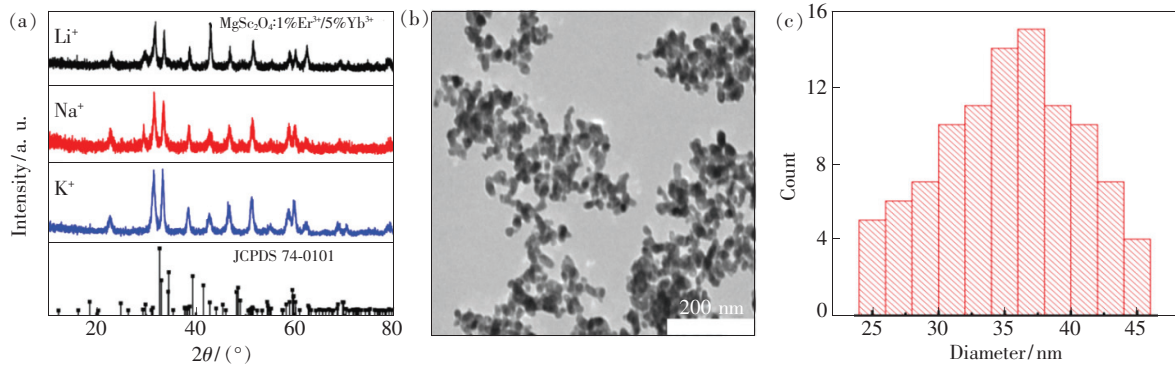


图 1 (a)碱金属离子 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ (NaOH, LiOH, KOH; 2 mL) 共掺杂 $\text{MgSc}_2\text{O}_4: 1\% \text{Er}^{3+}/5\% \text{Yb}^{3+}$ 的 X 射线衍射谱; (b) K^+ 共掺杂 $\text{MgSc}_2\text{O}_4: 1\% \text{Er}^{3+}/5\% \text{Yb}^{3+}$ 的透射电子显微镜图; (c) K^+ 共掺杂 $\text{MgSc}_2\text{O}_4: 1\% \text{Er}^{3+}/5\% \text{Yb}^{3+}$ 的粒径分布图。

Fig. 1 (a) XRD patterns of alkali metal ions Li^+ , Na^+ , K^+ (NaOH, LiOH, KOH; 2 mL) co-doped $\text{MgSc}_2\text{O}_4: 1\% \text{Er}^{3+}/5\% \text{Yb}^{3+}$. (b) TEM image of K^+ co-doped $\text{MgSc}_2\text{O}_4: 1\% \text{Er}^{3+}/5\% \text{Yb}^{3+}$. (c) Histogram of size distribution of K^+ co-doped $\text{MgSc}_2\text{O}_4: 1\% \text{Er}^{3+}/5\% \text{Yb}^{3+}$.

3.2 光谱分析

为了进一步研究碱金属离子 (Li^+ 、 Na^+ 、 K^+) 共掺对 $\text{MgSc}_2\text{O}_4: 1\% \text{Er}^{3+}/5\% \text{Yb}^{3+}$ 纳米晶上转换发光性能的影响,我们测试了 980 nm 激光激发下,碱金属离子 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ (NaOH, LiOH, KOH; 2 mL) 共掺杂 $\text{MgSc}_2\text{O}_4: 1\% \text{Er}^{3+}/5\% \text{Yb}^{3+}$ 纳米晶在 500 ~ 750 nm 范围内的上转换发射光谱,如图 2。图 2(a) 显示所有样品的发射光谱中都有两个明显的发射带,分别位于 520 ~ 560 nm 和 660 ~ 680 nm 范围,这两个发射带分别来源于 $\text{Er}^{3+}: ({}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2}) \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 和 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 能级跃迁。碱金属离子 (Li^+ 、 Na^+ 、 K^+) 的半径分别为 0.092, 0.118, 0.151 nm, 大于 Mg^{2+} 离子半径 0.089 nm, 碱金属离子 (Li^+ 、 Na^+ 、 K^+) 在晶格中为替位式掺杂,引起晶格膨胀。加入碱金属离子 (Li^+ 、 Na^+ 、 K^+) 的影响: 首先,可以弥补 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 离子部分取代

LiOH, KOH; 2 mL) 共掺杂 $\text{MgSc}_2\text{O}_4: 1\% \text{Er}^{3+}/5\% \text{Yb}^{3+}$ 纳米晶的 X 射线衍射谱图 (XRD), 图中显示制备的 3 个样品的衍射峰都与标准卡片 (JCPDS 74-0101) 吻合较好,证明合成的样品为纯相的正交晶系 MgSc_2O_4 。这说明掺杂离子 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 完全进入基质内部。图 1(b) 为 K^+ 共掺杂 $\text{MgSc}_2\text{O}_4: 1\% \text{Er}^{3+}/5\% \text{Yb}^{3+}$ 的透射电子显微镜图 (TEM)。从图中可以看出制备的样品为类球状颗粒,粒子的平均半径约为 35 nm 左右,纳米颗粒分散性较好。图 1(c) 为 K^+ 共掺杂 $\text{MgSc}_2\text{O}_4: 1\% \text{Er}^{3+}/5\% \text{Yb}^{3+}$ 样品的粒径分布图。

Mg^{2+} 离子引起的电荷差;其次, Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 可以增加晶体结晶性;最重要的是, Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 粒子半径大于 Mg^{2+} 的离子半径,还会有部分离子进入间隙位置,影响晶体场,增加晶体场的不对称性。碱金属离子 (Li^+ 、 Na^+ 、 K^+) 对发光亮度增强的效果是: K^+ 离子最好,其次是 Na^+ 离子,最后为 Li^+ 离子,这正是由于 K^+ 离子半径最大,对晶体场影响最大,产生的不对称性最强^[23]。此外,所有样品中红光发射明显强于绿光发射。图 2(b) 为所有样品按绿光发射强度归一化得到的发射光谱,其中 K^+ 离子共掺杂 $\text{MgSc}_2\text{O}_4: 1\% \text{Er}^{3+}/5\% \text{Yb}^{3+}$ 纳米晶展示出最强的红光相对强度。

为了进一步研究碱金属离子的量对 $\text{MgSc}_2\text{O}_4: 1\% \text{Er}^{3+}/5\% \text{Yb}^{3+}$ 纳米晶荧光强度的影响,测试了不同 K^+ 离子量 (KOH: 2, 2.3, 2.5 mL) 共掺杂 $\text{MgSc}_2\text{O}_4: 1\% \text{Er}^{3+}/5\% \text{Yb}^{3+}$ 纳米晶的上转换发射

光谱并将其归一化,如图 3 所示。从图 3(a)中明显看到,随着 KOH 量的增多,上转换发光强度在逐渐增强,这是由于 K^+ 离子引起的晶体场不对

称性随 K^+ 离子浓度增加而增大,从而纳米晶的发光强度逐渐增强。同时图 3(b)显示,随着 K^+ 离子增加,光谱中的红光相对强度也略微增强。

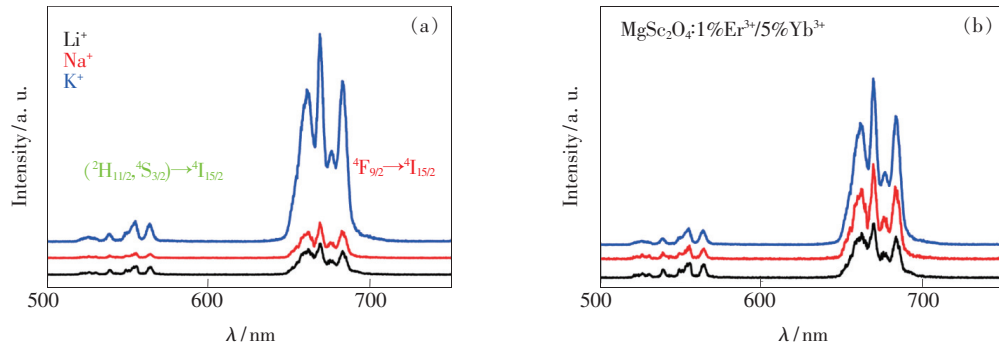


图 2 (a)碱金属离子 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ ($NaOH$, $LiOH$, KOH ; 2 mL) 共掺杂 $MgSc_2O_4:1\%Er^{3+}/5\%Yb^{3+}$ 在 980 nm 激发下的发射光谱;(b)同系列样品按绿光发射强度的归一化光谱。

Fig. 2 (a) Upconversion spectra of alkali metal ions K^+ , Li^+ , Na^+ ($NaOH$, $LiOH$, KOH ; 2 mL) co-doped $MgSc_2O_4:1\%Er^{3+}/5\%Yb^{3+}$. (b) Normalized emission spectra of the same samples.

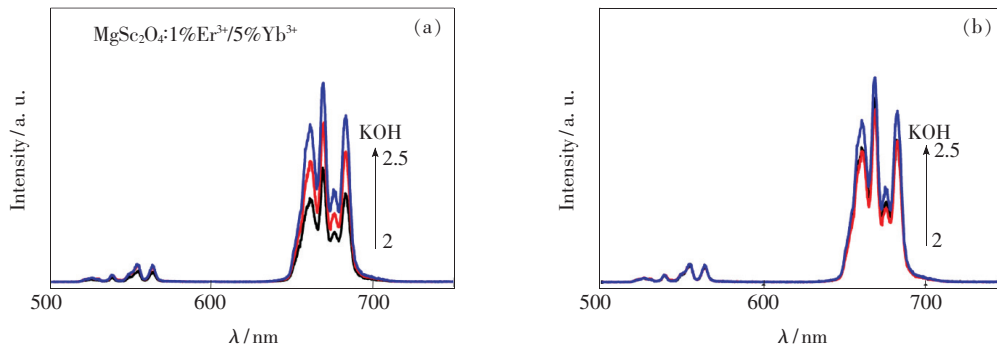


图 3 (a)不同量 KOH (2 mL \rightarrow 2.5 mL) 下, $MgSc_2O_4:1\%Er^{3+}/5\%Yb^{3+}$ 在 980 nm 激发下的发射光谱;(b)同系列样品按绿光发射强度的归一化光谱。

Fig. 3 (a) Upconversion spectra of $MgSc_2O_4:1\%Er^{3+}/5\%Yb^{3+}$ with various KOH (2 mL \rightarrow 2.5 mL). (b) Normalized emission spectra of the same samples.

随后进一步研究了稀土离子 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的掺杂浓度对 K 共掺 $MgSc_2O_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ 纳米晶上转换性能的影响。我们测试了 980 nm 激光激发下的 K 共掺 $MgSc_2O_4:1\%Er^{3+}/x\%Yb^{3+}$ ($x=0,5,10,15$) 和 $MgSc_2O_4:y\%Er^{3+}/5\%Yb^{3+}$ ($y=0.5,1,2,4$) 系列纳米晶的上转换发射光谱。在图 4 中, Er^{3+} 的绿光发射和红光发射强度随离子浓度的变化趋势相同。图 4(a) 显示,当 Er^{3+} 浓度固定为 1% 时, Yb^{3+} 浓度为 5% 的样品上转换发光强度最强。当 Yb^{3+} 浓度持续增加, Yb - Yb 离子间的距离减小,则 Yb 离子间的能量迁移速率就会增强并且大于 Yb - Er 之间的能量传递速率,最终导致发光减弱。图 4(b) 显示,当 Yb^{3+} 浓度固定为 5%

时, Er^{3+} 浓度为 1% 的样品上转换荧光发射强度最强。当 Er^{3+} 浓度大于 1% 时,因为 Er^{3+} 离子之间增强的交叉弛豫作用导致发射强度降低^[26]。上转换发射强度最强样品为 K 共掺 $MgSc_2O_4:1\%Er^{3+}/5\%Yb^{3+}$ 纳米晶。

为了研究 $MgSc_2O_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ 纳米晶的上转换发光机制,我们测试了 Er^{3+} 的绿光发射和红光发射强度与激发功率之间的关系并取双对数获得曲线图,如图 5(a)。在 980 nm 激光激发下,上转换发光强度 (I_{UCL}) 与激发功率 (P) 的关系为 $I \propto P^n$, 其中 n 为发射一个上转换光子所要吸收的泵浦光子数量,它可以通过 $\lg I$ 随 $\lg P$ 变化曲线的线性拟合获得^[27]。图 5(a) 显示, $MgSc_2O_4:1\%Er^{3+}/5\%Yb^{3+}$ 纳

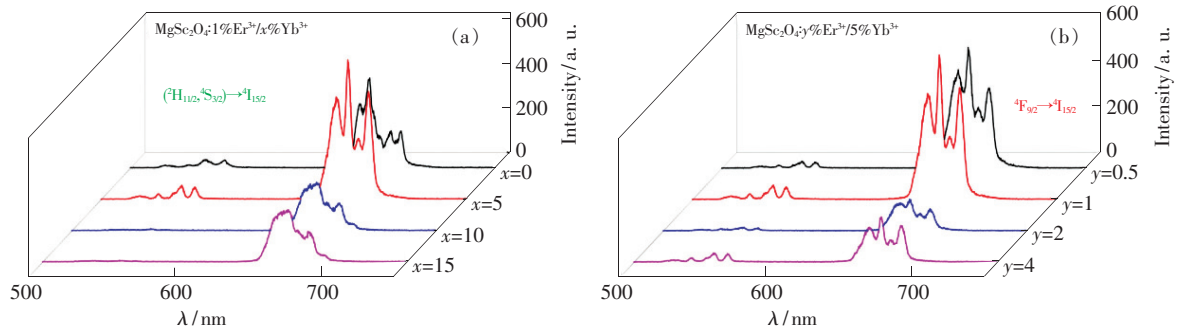


图 4 (a)980 nm 激发下, $\text{MgSc}_2\text{O}_4:1\% \text{Er}^{3+}/x\% \text{Yb}^{3+}$ ($x=0, 5, 10, 15$) 样品的发射光谱; (b)980 nm 激发下, $\text{MgSc}_2\text{O}_4:y\% \text{Er}^{3+}/5\% \text{Yb}^{3+}$ ($y=0.5, 1, 2, 4$) 样品的发射光谱。

Fig. 4 (a) Upconversion spectra of $\text{MgSc}_2\text{O}_4:1\% \text{Er}^{3+}/x\% \text{Yb}^{3+}$ ($x=0, 5, 10, 15$) excited by 980 nm. (b) Upconversion spectra of $\text{MgSc}_2\text{O}_4:y\% \text{Er}^{3+}/5\% \text{Yb}^{3+}$ ($y=0.5, 1, 2, 4$) excited by 980 nm.

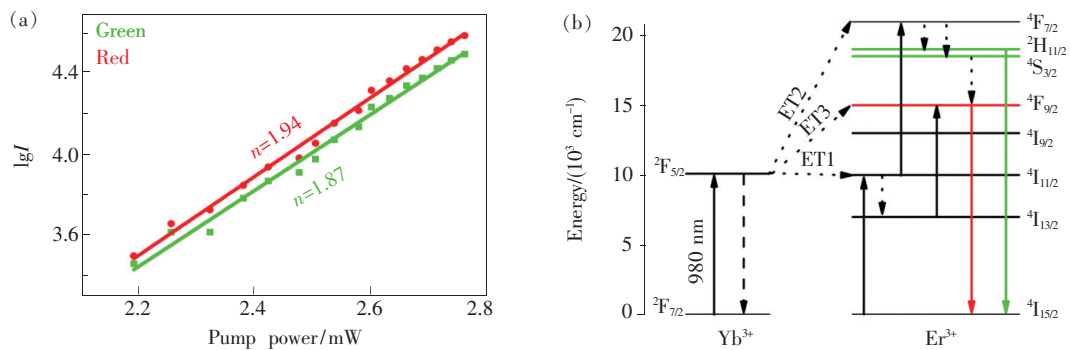


图 5 (a)980 nm 激发下, MgSc_2O_4 样品中 Er^{3+} 的绿光发射和红光发射强度与激发功率的双对数关系; (b)980 nm 激发下, Yb^{3+} 和 Er^{3+} 离子的能级图以及能量传递过程。

Fig. 5 (a) Power dependence for red and green light of Er^{3+} in MgSc_2O_4 under 980 nm excitation. (b) Energy levels of and dominant energy transfer processes in MgSc_2O_4 sample under 980 nm excitation.

米晶中, Er^{3+} 的绿光和红光发射强度拟合曲线的斜率分别为 1.87 和 1.94。这表明 Er^{3+} 的绿光和红光上转换发光都为双光子过程。图 5(b) 展示了 $\text{MgSc}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 纳米晶中可能的能量传递机制。在 $\text{MgSc}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 纳米晶中, 敏化剂是 Yb^{3+} , 激活剂是 Er^{3+} 。敏化剂 Yb^{3+} 先吸收 980 nm 激光光子, 自身由基态 $^2\text{H}_{7/2}$ 能级跃迁到激发态 $^2\text{H}_{5/2}$ 能级; 随后通过能量传递 ET1 过程, Yb^{3+} 离子将能量传给 Er^{3+} 离子, 使 Er^{3+} 离子从基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级跃迁到激发态 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级, 处于 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级的 Er^{3+} 离子从激发态的 Yb^{3+} 离子处再次获得能量跃迁至 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级 (ET2); 随后通过无辐射弛豫过程跃迁到稳定能级 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$, 该能级处离子向基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级跃迁, 产生绿光发射。位于 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级的 Er^{3+} 离子也可以通过无辐射弛豫至 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级, 此时通过能量传递 ET3 过程激发态 Yb^{3+} 离子将能量传递给 Er^{3+} 离子, 使其布居至 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级, 向下跃迁发射红光。

4 结 论

通过水热法制备了一系列的碱金属离子共掺 $\text{MgSc}_2\text{O}_4:y\% \text{Er}^{3+}/x\% \text{Yb}^{3+}$ ($x=0, 5, 10, 15; y=0.5, 1, 2, 4$) 纳米晶。从 XRD 以及 TEM 可以看出, 制备的碱金属离子共掺 $\text{MgSc}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 是与标准卡片基本吻合的类球状纳米晶。由于 K^+ 在晶体场中造成了最大的不对称性, 得到了 K^+ 离子共掺 $\text{MgSc}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 上转换发光纳米粒子具有最强的上转换荧光发射强度, 并且随着 K^+ 离子量的不断增加, 纳米晶的发射强度逐渐增强。通过改变 Yb^{3+} 以及 Er^{3+} 的掺杂浓度, 最终得到 K^+ 离子共掺 $\text{MgSc}_2\text{O}_4:1\% \text{Er}^{3+}/5\% \text{Yb}^{3+}$ 纳米晶发光强度最佳。根据上转换荧光强度与激发功率的曲线, 发现 K^+ 离子共掺 $\text{MgSc}_2\text{O}_4:1\% \text{Er}^{3+}/5\% \text{Yb}^{3+}$ 纳米晶中 Er^{3+} 的红色和绿色上转换荧光都为双光子吸收过程。

参 考 文 献:

- [1] WANG F, LIU X G. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38(4):976-989.
- [2] 花景田, 陈宝玖, 孙佳石, 等. 稀土掺杂材料的上转换发光 [J]. *中国光学*, 2010, 3(4):301-309.
HUA J T, CHEN B J, SUN J S, *et al.*. Introduction to up-conversion luminescence of rare earth doped materials [J]. *Chin. Opt.*, 2010, 3(4):301-309. (in Chinese)
- [3] ZHANG J H, HAO Z D, LI J, *et al.*. Observation of efficient population of the red-emitting state from the green state by non-multiphonon relaxation in the Er^{3+} - Yb^{3+} system [J]. *Light: Sci. Appl.*, 2015, 4(1):e239.
- [4] SUN J Y, ZENG J H, SUN Y N, *et al.*. Synthesis and luminescence properties of novel $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}:\text{Sm}^{3+}$ carbonitride phosphor [J]. *Ceram. Int.*, 2013, 39(2):1097-1102.
- [5] DWIVEDI A, MISHRA K, RAI S B. Multi-modal luminescence properties of RE^{3+} (Tm^{3+} , Yb^{3+}) and Bi^{3+} activated GdNbO_4 phosphors-upconversion, downshifting and quantum cutting for spectral conversion [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2015, 48(43):435103.
- [6] MAHALINGAM V, NACCACHE R, VETTRONE F, *et al.*. Enhancing upconverted white light in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -doped GdVO_4 nanocrystals *via* incorporation of Li^+ ions [J]. *Opt. Express*, 2012, 20(1):111-119.
- [7] RAI V K, DEY R, KUMAR K. White upconversion emission in $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}-\text{Tm}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ phosphor [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2013, 48(6):2232-2236.
- [8] 于海洋, 涂浪平, 张友林, 等. 溶剂中稀土上转换纳米粒子表面猝灭效应的定量分析 [J]. *中国光学*, 2019, 12(6):1288-1294.
YU H Y, TU L P, ZHANG Y L, *et al.*. Quantitative analysis of the surface quenching effect of lanthanide-doped upconversion nanoparticles in solvents [J]. *Chin. Opt.*, 2019, 12(6):1288-1294. (in Chinese)
- [9] XIE W Y, AN X T, CHEN L, *et al.*. Tunable phase and upconverting luminescence of Gd^{3+} co-doped $\text{NaErF}_4:\text{Yb}^{3+}$ nanostructures [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2017, 95:509-514.
- [10] LENG J, TANG J, XIE W Y, *et al.*. Impact of pH and urea content on size and luminescence of upconverting $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}$, Er nanophosphors [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2018, 100:171-177.
- [11] TANG J, CHEN L, LI J, *et al.*. Selectively enhanced red upconversion luminescence and phase/size manipulation *via* Fe^{3+} doping in $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$, Er nanocrystals [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(35):14752-14759.
- [12] XIANG G T, LIU X T, LIU W, *et al.*. Multifunctional optical thermometry based on the stark sublevels of Er^{3+} in $\text{CaO}-\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, 103(4):2540-2547.
- [13] 相国涛, 刘小桐, 夏清, 等. $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ @ $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ 的上转换发光特性 [J]. *发光学报*, 2020, 41(6):679-683.
XIANG G T, LIU X T, XIA Q, *et al.*. Upconversion luminescence properties of $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ @ $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(6):679-683. (in Chinese)
- [14] GAI S L, LI C X, YANG P 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.
- [15] 王丹, 薛彬, 涂浪平, 等. 钎敏化多层壳纳米结构的增强型染料敏化上转换发光 [J]. *中国光学*, doi:10.37188/CO.2020-0097.
WANG D, XUE B, TU L P, *et al.*. enhanced dye-sensitized upconversion luminescence based on Nd^{3+} -sensitized multi-shell nanostructures [J]. *Chin. Opt.*, doi:10.37188/CO.2020-0097. (in Chinese)
- [16] LI F, LI J, WANG Y, *et al.*. Impact of organic additives on synthesis and upconversion luminescence properties in Ln^{3+} , Yb^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$) doped CaSc_2O_4 nanocrystals *via* hydrothermal method [J]. *Opt. Mater.*, 2019, 96:109293.
- [17] LI J, ZHANG J H, HAO Z D, *et al.*. Intense upconversion luminescence and origin study in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped calcium scandate [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101(12):121905-1-4.
- [18] LI J, ZHANG J H, HAO Z D, *et al.*. Spectroscopic properties and upconversion studies in $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped calcium scandate with spectrally pure green emission [J]. *ChemPhysChem*, 2013, 14(18):4114-4120.

- [19] FENG L Y, HAO Z D, LUO Y S, *et al.*. Observation and photoluminescence properties of two Er^{3+} centers in $\text{CaSc}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ upconverting phosphor [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 708:827-833.
- [20] CHUNG J H, LEE S Y, SHIM K B, *et al.*. Blue upconversion luminescence of $\text{CaMoO}_4:\text{Li}^+/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ phosphors prepared by complex citrate method [J]. *Appl. Phys. A*, 2012, 108(2):369-373.
- [21] PARCHUR A K, NINGTHOUJAM R S. Preparation, microstructure and crystal structure studies of Li^+ co-doped $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ [J]. *RSC Adv.*, 2012, 2(29):10854-10858.
- [22] 虞娟, 王林香, 叶颖, 等. 金属离子 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ 掺杂 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉的制备及发光特性研究 [J]. *发光学报*, 2018, 39(3):307-314.
TUO J, WANG L X, YE Y, *et al.*. Preparation and luminescence properties of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ phosphors codoped with $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ Ions [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018, 39(3):307-314. (in Chinese)
- [23] LUITEL H N, CHAND R, TORIKAI T, *et al.*. Highly efficient NIR-NIR upconversion in potassium substituted $\text{CaMoO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ phosphor for potential biomedical applications [J]. *RSC Adv.*, 2015, 5(22):17034-17040.
- [24] MAURYA A, DWIVEDI A, BAHADUR A, *et al.*. Enhanced upconversion and downshifting emissions from $\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ co-doped CaZrO_3 phosphor in the presence of alkali ions (Li^+, Na^+ and K^+) [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 786:457-467.
- [25] MAURYA A, BAHADUR A, DWIVEDI A, *et al.*. Optical properties of $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ co-doped calcium zirconate phosphor and temperature sensing efficiency: effect of alkali ions (Li^+, Na^+ and K^+) [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2018, 119:228-237.
- [26] JIU J X, AN X T, LI J, *et al.*. Intense red up-conversion luminescence and dynamical processes observed in $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanostructure [J]. *Dalton Trans.*, 2017, 46(45):15954-15960.
- [27] 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.



袁美娟(1992 -), 女, 山西朔州人, 学士, 2018 年于唐山师范学院获得学士学位, 主要从事稀土掺杂发光纳米材料及应用的研究。
E-mail: 1035488706@qq.com



陈力(1974 -), 男, 黑龙江五常人, 博士, 教授, 2007 年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位, 主要从事低维掺杂材料光物理及纳米光子学的研究。
E-mail: chenli@ccut.edu.cn



李静(1986 -), 女, 河北衡水人, 博士, 副教授, 2014 年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位, 主要从事稀土掺杂发光材料物理及应用的研究。
E-mail: lij@ccut.edu.com