

文章编号:1004-4213(2010)03-0508-5

# Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>:LaF<sub>3</sub> 纳米体系中掺杂 Yb<sup>3+</sup> 离子 对 Tm<sup>3+</sup> 离子荧光发射的影响\*

安莹,姚程,乔晓粉,高当丽,田宇,崔敏,郑海荣<sup>†</sup>

(陕西师范大学 物理学与信息技术学院,西安 710062)

**摘要:**为研究 Yb<sup>3+</sup> 离子浓度变化对 Tm<sup>3+</sup> 离子在蓝色波段荧光强度的影响,以 NaF 和 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 为原料,采用水热法制备了 Tm<sup>3+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup> 共掺的 Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>:LaF<sub>3</sub> 纳米颗粒.用 X 射线衍射对 LaF<sub>3</sub> 纳米颗粒进行表征的结果显示,纳米晶体结构呈六方相.透射电镜的观测结果显示,纳米颗粒样品大小均匀、分散性良好.在波长为 800 nm 的激光激发下,观测到了上转换蓝光发射,其中包括波长为 474 nm 和 479 nm 的较强的荧光辐射(相应的跃迁为<sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>)和波长位于 450 nm 的强度较弱的荧光发射(相应的跃迁为<sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub>).通过观测不同 Yb<sup>3+</sup> 离子浓度条件下共掺 Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>:LaF<sub>3</sub> 样品的荧光光谱,研究了 Yb<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度对于 Tm<sup>3+</sup> 离子的荧光发射的影响,并探讨了产生这种现象的原因.研究结果显示,对于<sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub> 跃迁产生的荧光发射(474 nm),当 Yb<sup>3+</sup> 离子浓度增大时,反向能量传递速率的增加导致了荧光强度的增大.然而,当 Yb<sup>3+</sup> 离子浓度增大到一定程度时,Yb<sup>3+</sup> 离子激发态能级寿命的减少将引发荧光强度的下降.相比较而言,Yb<sup>3+</sup> 离子的浓度的变化对于<sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub> 跃迁产生的位于 450 nm 处荧光强度的影响较弱.

**关键词:**Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>:LaF<sub>3</sub> 纳米晶体;水热法;上转换荧光发射;能量转移

中图分类号:O482

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20103903.0508

## 0 引言

早在 20 世纪 50 年代就有在各种晶体中掺入稀土离子从而观测探讨其 4f<sup>n</sup> 组态能级及跃迁性质的研究报道<sup>[1]</sup>.稀土发光材料具有光吸收能力强,转换效率高,发光谱带窄等诸多优点<sup>[2]</sup>.稀土离子掺杂的荧光材料包括晶体、玻璃、陶瓷等形式.近年来,纳米材料作为一种新材料,在工业、生物医学工程、军事方面显示了非常广阔的发展前景.而纳米发光材料作为其一个分支,引起了人们极大的研究兴趣.以纳米材料作为基质,寻求高效率的频率上转换荧光辐射,是近年来国内外关注的研究热点.众所周知,位于蓝光区域的<sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>(约 474 nm)的跃迁在信息技术、激光印刷、彩色显示以及医疗等方面都具有十分重要的应用价值<sup>[3]</sup>.然而单掺 Tm<sup>3+</sup> 离子体系的蓝色上转换荧光发射强度较低.Yb<sup>3+</sup> 离子以其特殊的能级结构和较长的激发态寿命被广泛用作掺杂 Tm<sup>3+</sup> 离子的敏化剂<sup>[4]</sup>.在单掺 Tm<sup>3+</sup> 离子情况下,浓度猝灭现象明显,很难实现高效的蓝光输出.而在 Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺的体系中依然会发生浓度猝灭的现象.因此,对于

影响 Tm<sup>3+</sup> 离子蓝色上转换荧光效率的浓度猝灭现象的研究显得十分必要<sup>[5]</sup>.研究结果对于有效地提高上转换效率具有十分重要的意义.

由于环境对于掺杂光学活性离子的影响取决于基质材料为掺杂离子所提供的晶体场,因此恰当地选择基质对于提高发光效率具有至关重要的作用.目前 Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺杂的基质材料主要包括 ZBLAN<sup>[6]</sup>、氟化物<sup>[7]</sup>、氟氧化物<sup>[8]</sup>、氟磷化物等.相对于氧化物基质而言,氟化物声子能量较低<sup>[7,9]</sup>,能有效降低掺杂离子的无辐射跃迁几率,提高荧光发射和转换效率.是优良的频率上转换荧光基质材料.本文将采用水热法合成 Tm<sup>3+</sup>、Yb<sup>3+</sup> 掺杂的 LaF<sub>3</sub> 纳米晶体,在波长为 800 nm 的激光激发下,研究 Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺的 Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>:LaF<sub>3</sub> 纳米晶体中敏化 Yb<sup>3+</sup> 离子的浓度变化对于 Tm<sup>3+</sup> 离子荧光性质的影响规律.

## 1 实验

### 1.1 制备样品及表征

样品合成采用 Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaF, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O 等均购自西安试剂厂(分析纯).采用水热法制备了 Tm<sup>3+</sup> 离子和不同浓度的 Yb<sup>3+</sup> 离子共掺的 LaF<sub>3</sub> 纳米粉末样品.所制备样品中 Tm<sup>3+</sup> 的掺杂浓度为 0.5 mol%, Yb<sup>3+</sup> 的浓度分别为 0.1 mol%、

\* 陕西师范大学大学生开放实验基金及陕西省自然科学基金(SJ08-ZT13)资助

<sup>†</sup> Tel:029-85303575

Email:hrzheng@snnu.edu.cn

收稿日期:2009-07-14

修回日期:2009-10-15

0.5 mol%、1.0 mol%、2.0 mol%、2.5 mol%、3.0 mol% 和 4.0 mol%。

所用  $\text{LaF}_3$  基质样品的形貌及大小通过 X 射线衍射仪 (Rigaku / Dmax-rB, Cu 靶  $K\alpha$  辐射) 检测。图 1 给出了  $\text{LaF}_3$  纳米颗粒的 XRD 衍射图谱。与  $\text{LaF}_3$  晶体的 XRD 标准图谱 (72-1435) 相比较, 得知样品为六方相  $\text{LaF}_3$  纳米晶体。透射电子显微镜的对于纳米颗粒的观测结果如图 2。可以看出, 所得纳米颗粒颗粒均匀、具有较好的分散性。应用谢勒公式对于图 1 X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 衍射谱线宽进行计算, 并结合图 2 的透射电镜 (Transmission Electron Microscopy, TEM) 观测结果, 发现纳米晶体颗粒大小为 30~40 nm。

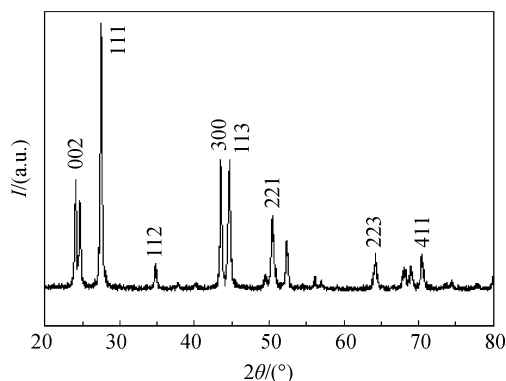


图 1  $\text{LaF}_3$  纳米晶体的 XRD 衍射谱  
Fig. 1 X Ray diffraction spectra of  $\text{LaF}_3$

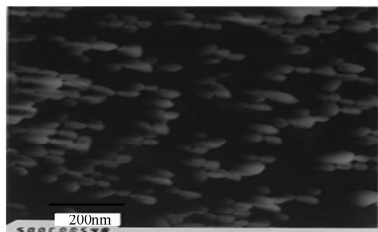


图 2  $\text{LaF}_3$  晶体的 TEM 图  
Fig. 2 TEM image of  $\text{LaF}_3$

## 1.2 光谱测量

实验中激发光源为钛宝石激光器 (MBR Ti : Sapphire)。实验所用激发光波长为 800 nm。使用滤波片为 QB5 和 QB13。荧光信号的采集和记录主要由焦距为 750 mm 的三光栅单色仪 (Acton Research 公司的 2750i)、CCD (美国 Princeton Instrument 公司的 7515-0002 CCD 光学摄谱系统)、PMT (光电倍增管) 以及高分辨示波器构成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 上转换荧光发射

对于  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺杂的  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaF}_3$  纳米晶体样品, 在波长为 800 nm 激光激发下观测到的荧光光谱如图 3。

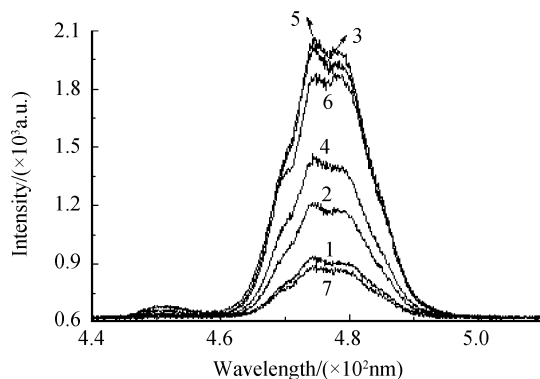


图 3 波长 800 nm 的激发光激发  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaF}_3$  纳米体系中  $\text{Tm}^{3+}$  离子的荧光发射随  $\text{Yb}^{3+}$  浓度的变化关系

Fig. 3 Fluorescence spectra of  $\text{Tm}^{3+}$  in  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaF}_3$  nanoparticles for different  $\text{Yb}^{3+}$  concentrations with the excitation wavelength is 800 nm

其中  $\text{Tm}^{3+}$  的掺杂浓度为 0.5 mol%,  $\text{Yb}^{3+}$  的掺杂浓度分别为 0.1 mol% (1)、0.5 mol% (2)、1 mol% (3)、2 mol% (4)、2.5 mol% (5)、3 mol% (6) 和 4 mol% (7)。可以看出, 波长为 474 nm 的荧光较强, 相应的跃迁为  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 。位于 479 nm 处的荧光峰的产生机理与 474 nm 荧光相同, 只是强度稍弱一些, 都属于  $^1\text{G}_4$  能级跃迁的结果。

根据  $\text{LaF}_3$  基质中掺杂  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  离子的能及结构以及所观测到得荧光光谱, 在波长为 800 nm 的激光激发下, 上转换荧光辐射的产生机理如图 4。

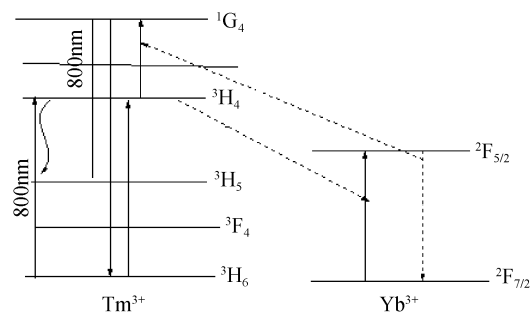
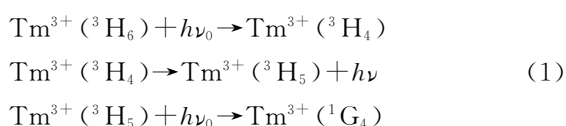


图 4  $\text{LaF}_3$  基质中  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  离子的能级结构及相应的能级跃迁

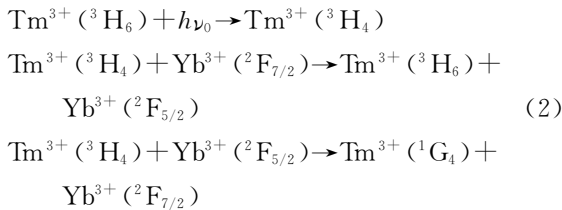
Fig. 4 Schematic energy levels and corresponding transitions for  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  ions in  $\text{LaF}_3$

对应的上转换过程有两种可能:

1) 激发态吸收能量转移:  $\text{Tm}^{3+}$  离子吸收一个 800 nm 光子从基态  $^3\text{H}_6$  跃迁到激发态  $^3\text{H}_4$ , 之后迅速无辐射弛豫到  $^3\text{H}_5$  能级, 然后位于  $^3\text{H}_5$  能级的  $\text{Tm}^{3+}$  离子再吸收一个波长为 800 nm 的激发光光子, 并通过声子辅助过程跃迁到  $^1\text{G}_4$  能级, 最终通过  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  过程产生波长为 474 nm 的荧光发射。该过程具体表示为



2)交叉弛豫能量转移:首先  $\text{Tm}^{3+}$  离子吸收一个 800 nm 光子发生  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  的跃迁,然后  ${}^3\text{H}_4$  能级的  $\text{Tm}^{3+}$  离子将能量传递给  $\text{Yb}^{3+}$  离子使其发生  ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$  的跃迁,而自身则返回  ${}^3\text{H}_6$  基态.而后处于激发态的  $\text{Yb}^{3+}$  离子将能量传递给另一个处于  ${}^3\text{H}_4$  能级的  $\text{Tm}^{3+}$  离子<sup>[6]</sup>,使其发生  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{G}_4$  的跃迁,而  $\text{Yb}^{3+}$  离子本身则返回  ${}^2\text{F}_{7/2}$  基态.具体表示为如下过程



波长为 450 nm 的荧光来自于  ${}^1\text{D}_2$  能级的发射,其产生机理如图 5. 波长为 450 nm 的荧光来自于  ${}^1\text{D}_2$  能级的发射.对应的上转换过程如下<sup>[10]</sup>:在

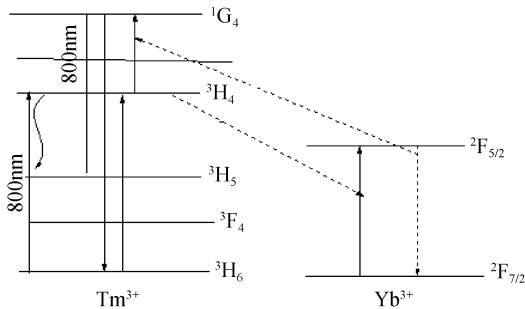
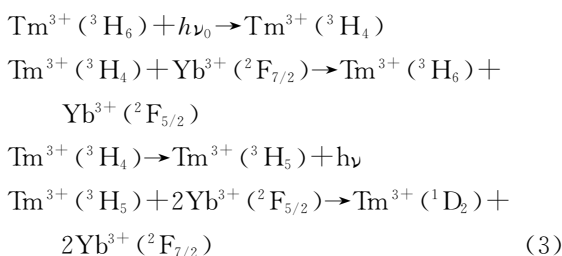


图 5  $\text{LaF}_3$  基质中  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  离子的能级结构及相应的能级跃迁

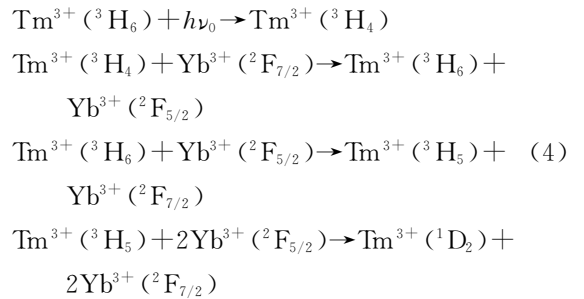
Fig. 5 Schematic energy levels and corresponding transitions for  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  ions in  $\text{LaF}_3$

800 nm 激发下,  $\text{Tm}^{3+}$  离子从基态  ${}^3\text{H}_6$  跃迁至激发态  ${}^3\text{H}_4$  能级,而后经无辐射弛豫过程到达  ${}^3\text{H}_5$  能级;另外一部分处于  ${}^3\text{H}_4$  能级的  $\text{Tm}^{3+}$  离子将能量传递给处于基态  ${}^2\text{F}_{7/2}$  的  $\text{Yb}^{3+}$  离子使其跃迁至激发态  ${}^2\text{F}_{5/2}$ ,自身则返回基态.两个激发态的  $\text{Yb}^{3+}$  离子经过合作敏化过程将能量传递给位于  ${}^3\text{H}_5$  能级的  $\text{Tm}^{3+}$  离子,使位于  ${}^3\text{H}_5$  能级的  $\text{Tm}^{3+}$  跃迁至  ${}^1\text{D}_2$  能级,最后由  ${}^1\text{D}_2$  能级向  ${}^3\text{F}_4$  能级跃迁得到 450 nm 荧光.具体过程表示为



关于 450 nm 荧光的产生还存在另一种可能过程:  $\text{Tm}^{3+}$  离子吸收一个 800 nm 光子发生  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  的跃迁,将离子基态激发到  ${}^3\text{H}_4$  能级.  ${}^3\text{H}_4$  能级的

$\text{Tm}^{3+}$  离子再将能量传递给  $\text{Yb}^{3+}$  离子,使其从  ${}^2\text{F}_{7/2}$  跃迁到  ${}^2\text{F}_{5/2}$ . 处于激发态的  $\text{Yb}^{3+}$  离子将能量传递给处于基态  ${}^3\text{H}_6$  的  $\text{Tm}^{3+}$  离子,使其跃迁至  ${}^3\text{H}_5$  能级,然后另外两个处于激发态的  $\text{Yb}^{3+}$  离子将通过合作敏化过程使得位于  ${}^3\text{H}_5$  能级的  $\text{Tm}^{3+}$  离子跃迁至  ${}^1\text{D}_2$  能级,而  $\text{Yb}^{3+}$  离子本身则返回  ${}^2\text{F}_{7/2}$  基态.最后由  ${}^1\text{D}_2$  能级向  ${}^3\text{F}_4$  能级跃迁得到 450 nm 荧光.具体表示为



## 2.2 $\text{Yb}^{3+}$ 离子浓度对于 $\text{Tm}^{3+}$ 离子荧光发射的影响

$\text{Tm}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ :  $\text{LaF}_3$  纳米晶体中  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度的变化会对  $\text{Tm}^{3+}$  离子的荧光发射强度产生影响.从图 2 可以看出,当  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度从 0.1 mol% 逐渐增大时,总体趋势表现为  $\text{Tm}^{3+}$  离子的荧光强度随之增大.然而随着  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度进一步增大,荧光强度又开始衰减.  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度的变化对于波长为 474 nm 荧光强度影响较为严重,而波长为 450 nm 的荧光强度则受  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度的变化影响不大,但同样会在浓度增大时出现荧光猝灭.与 474 nm 荧光强度峰值对应的  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度为 2.5 mol%,而与 450 nm 荧光的强度峰值对应浓度为 3 mol%.

对于实验观测到的  $\text{Tm}^{3+}$  离子荧光发射强度对于  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂浓度的依赖关系,将从影响  ${}^3\text{H}_4$  能级的粒子数变化的因素出发进行分析讨论.在激发态发射的过程中,  ${}^3\text{H}_4$  能级上的粒子数的发生过程为:1)一部分粒子将无辐射弛豫到  ${}^3\text{H}_5$  能级,并通过在此激发态上再吸收一个光子而最终跃迁至  ${}^1\text{G}_4$  能级;2)一部分粒子将直接通过激发态吸收敏化离子传递的能量,跃迁至  ${}^1\text{G}_4$  能级;3)一部分粒子将通过辐射跃迁到达基态.这在前面的研究当中讨论过,发现 800 nm 处的荧光也很强,但由于本实验采用 800 nm 激光作为激发光源,因此用滤波片滤去了这部分较强的荧光;4)另一部分通过无辐射跃迁将能量传递给邻近的  $\text{Yb}^{3+}$  离子.可以看出,只有过程 2)和 4)与  $\text{Yb}^{3+}$  离子有关.从这里可以简单得到:当过程 2)强于过程 4)而占主导地位时,  $\text{Tm}^{3+}$  离子的荧光强度将增强,因此后面的分析将从这一点出发,分析  $\text{Yb}^{3+}$  离子的浓度对  $\text{Tm}^{3+}$  离子荧光强度的影响.

对于实验中观测到的 474 nm 荧光强度随着  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度的增大先增后减的现象可解释为:

当  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度增大时,由于  $\text{Tm}^{3+}$  离子与  $\text{Yb}^{3+}$  离子之间的距离变近,使得能量传递过程能后有效地进行,从而反向能量传递<sup>[8]</sup>过程  $\text{Tm}^{3+} (^3\text{H}_4) \rightarrow \text{Yb}^{3+} (^2\text{F}_{5/2})$  增强,使得  $\text{Yb}^{3+}$  离子激发态能级上的粒子布居数增多,因此将有更多的能量传递给位于  $^3\text{H}_4$  能级的  $\text{Tm}^{3+}$  离子,从而增加了跃迁至  $^1\text{G}_4$  能级的几率. 但当  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度继续增大时,离子之间距离减小,离子间相互作用增强,因而  $\text{Yb}^{3+}$  离子激发态能级寿命缩短,使得能够传递给  $^3\text{H}_4$  能级的  $\text{Tm}^{3+}$  离子的能量大大减少,也就是减少了向  $^1\text{G}_4$  能级跃迁的几率,从而降低了  $^1\text{G}_4$  能级荧光发射的强度.

$\text{Yb}^{3+}$  离子浓度的增大引起其激发态能级寿命减少的原因为<sup>[11]</sup>

根据速率方程可以得到(其中  $\omega$  为上能级弛豫速率,  $a$  为合作上转换速率,  $N_0$  为  $^2\text{F}_{5/2}$  能级的初始粒子数. 取当  $N(t)$  衰减到  $e^{-1}$  的时间作为寿命,并将该寿命记作  $t$ )

$$t = -\ln\{[(\omega + aN_0) \cdot e^{(-1)}] / [\omega + aN_0 e^{(-1)}]\} / \omega \quad (5)$$

从式(5)可以看出,掺杂浓度较低时,离子间相互作用较弱,可认为  $a=0$ ,此时寿命  $t=1/\omega$ . 显然,该能级的寿命与离子的掺杂浓度无关. 但当浓度继续增大超过一定值时,离子之间由于偶极相互作用,将导致合作上转换过程的增强,使得  $a$  不为零. 此时测量激发态能级寿命将与离子掺杂浓度有关,并且关系为:浓度越高,寿命越低. 因此,由于浓度原因造成的荧光猝灭是本实验中荧光强度衰减的主要原因.

另外,由于样品中还可能含有其它未分离出的杂质离子,导致能量传递给杂质离子而形成猝灭中心,或是激活离子与基质间存在相互作用而将能量传递给晶格缺陷等<sup>[12]</sup>. 但这种途径对荧光猝灭的影响较小,不足以引起实验中较大的强度衰减.

实验中,450 nm 荧光同样表现出随浓度增大,强度先增后减的趋势. 对此可以解释为:450 nm 的产生机理与合作上转换密切相关,而合作上转换则与敏化离子的浓度有关,一般敏化离子的浓度越高,合作上转换越强. 因此当  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度增大时,由于合作上转换过程的增强,450 nm 荧光强度随着增大. 而又如见面所述,浓度会影响  $\text{Yb}^{3+}$  离子激发态  $^2\text{F}_{5/2}$  的寿命,因此,450 nm 荧光同样会出现强度衰减. 与 474 nm 荧光的峰值出现在浓度 2.5 mol% 处相比较,450 nm 荧光的强度峰值出现在 3.0 mol% 处,从中可以看出,随  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度增大,反向能量传递过程增加的速率要高于  $\text{Yb}^{3+}$  离子激发态寿命的衰减速率. 因此当

$\text{Yb}^{3+}$  离子浓度增大时,450 nm 荧光的强度衰减不会像 474 nm 荧光的强度衰减速度快,强度增大趋势会持续较长一段时间.

由图 6(a)和(b)可以看出,在浓度为 2.0 mol% 处,强度出现了下凹,而并非是在 1.0 mol% 和 2.5 mol% 的中间某处出现峰值,这一点将有待于我们进一步研究讨论.

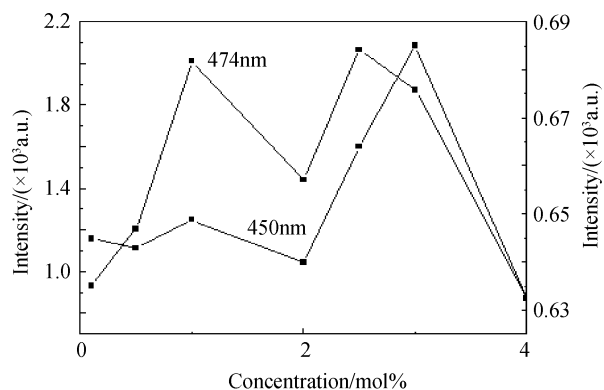


图 6 荧光强度分别随  $\text{Yb}^{3+}$  浓度的变化关系

Fig. 6 Dependence of the fluorescence intensity on  $\text{Yb}^{3+}$  concentration

### 3 结论

用水热法制备了不同  $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度配比的以六方相  $\text{LaF}_3$  为基质的纳米晶体粉末. 对于一定的  $\text{Tm}^{3+}$  离子的浓度,观测了荧光发射强度随  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度的变化关系. 结果发现,当  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度从 0.1 mol% 上升至 2.5 mol% 时,由于反向能量传递过程的作用,波长为 474 nm 的荧光强度随浓度的增大而增强. 当  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度继续增大时,由于  $\text{Yb}^{3+}$  离子激发态能级寿命将减小,导致荧光强度的减弱. 浓度对于荧光强度的影响可以简单概括为:当反向能量传递速率高于  $\text{Yb}^{3+}$  离子激发态能级寿命衰减速率时荧光强度将增强,反之荧光强度将减弱,即出现猝灭现象. 对于 450 nm 荧光的荧光强度,同样表现出先增后减的趋势. 对于实验中出现的 2 mol% 处的荧光强度下凹现象,将另作进一步讨论分析.

#### 参考文献

- [1] LI Jian-yu. Rare earth luminescent materials and the application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 1-2.  
李建宇. 稀土发光材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 1-2.
- [2] ZHANG Zhong-tai, ZHANG Jun-ying. Photoluminescence of inorganic materials and the application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 126-143.  
张中太, 张俊英. 无机光致发光材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 126-143.
- [3] MAO Lu-Lu, LIN Hai, ZHANG Ying, et al. Blue upconversion in  $\text{Tm}^{3+} : \text{Yb}^{3+} : \text{KY}(\text{WO}_4)_2$  crystal[J]. Chinese Journal of Lasers, 2007, 34(5): 713.  
毛露路, 林海, 张莹, 等.  $\text{Tm}^{3+} : \text{Yb}^{3+} : \text{KY}(\text{WO}_4)_2$  晶体蓝色上转换[J]. 中国激光, 2007, 34(5): 713.
- [4] HUANG Min-wen, MENG Fan-Yi, YUAN Xing-hai, et al.

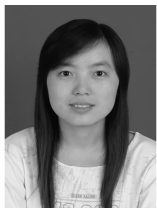
- Luminescence properties in  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  codoped upconversion materials[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2008, **25**(1):120.
- 黄敏文, 孟繁谊, 苑星海, 等.  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$  共掺上转换材料的发光性能[J]. *应用化学*, 2008, **25**(1):120.
- [5] WANG Xiu-feng, WANG Yong-lan, JIN Zhi-hao. The research development of hydrothermal ceramic materials[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 1995(3):25-30.
- 王秀峰, 王永兰, 金志浩. 水热法制备陶瓷材料研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 1995(3):25-30.
- [6] DOU Jing-tao, HOU Yan-bing. Upconversion with dual-frequency excitation method in  $\text{ZBLAN} : \text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2008, **29**(1):86-87.
- 窦京涛, 侯延冰.  $\text{ZBLAN} : \text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  双频共激发的上转换发光[J]. *发光学报*, 2008, **29**(1):86-87.
- [7] WANG Guo-feng, QIN Wei-ping, WEI Guo-dong, et al. Synthesis and upconversion luminescence properties of  $\text{YF}_3 : \text{Yb}^{3+} / \text{Tm}^{3+}$  octahedral nanocrystals[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2009, **130**:158-161.
- 王国峰, 秦伟平, 魏国栋, 等.  $\text{YF}_3 : \text{Yb}^{3+} / \text{Tm}^{3+}$  八方晶体的合成和上转换荧光特性[J]. *氟化学杂志*, 2009, **130**:158-161.
- [8] GAN Zong-song, YU Hua, LI Yan-ming, et al. Blue upconversion photoluminescence in  $\text{Tm}^{3+} / \text{Yb}^{3+}$  codoped Oxygen fluoride aluminosilicate glass-ceramic[J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57**(9):5699-5703.
- 甘棕松, 余华, 李妍明, 等.  $\text{Tm}^{3+} / \text{Yb}^{3+}$  共掺氟氧硅铝酸盐玻璃陶瓷蓝色上转换发光研究[J]. *物理学报*, 2008, **57**(9):5699-5703.
- [9] YANG Dian-lai, HOU Yan-yan, ZHAO Xin, et al. Effective blue upconversion photoluminescence in  $\text{Tm}^{3+} / \text{Yb}^{3+}$  codoped bismuth tellurite glass[J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(8):4306.
- 杨殿来, 侯嫣嫣, 赵昕, 等.  $\text{Tm}^{3+} / \text{Yb}^{3+}$  共掺铋碲酸盐玻璃中的高效蓝色上转换荧光[J]. *物理学报*, 2006, **55**(8):4306.
- [10] PEI Xiao-jiang, HOU Yan-bing, ZHAO Su-ling, et al. Frequency upconversion of  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  codoped  $\text{YLiF}_4$  synthesized by hydrothermal method [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, **90**:270-274.
- 裴小江, 侯颜冰, 赵素玲, 等. 水热法合成的  $\text{Tm}^{3+} / \text{Yb}^{3+}$  共掺的  $\text{YLiF}_4$  晶体的频率上转换[J]. *材料化学与物理*, 2005, **90**:270-274.
- [11] LEI Ning, JIANG Zhong-hong. The concentration quenching mechanism in  $\text{Yb}^{3+}$  doped solids [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 1995, **22**(11):858.
- 雷宁, 姜中宏.  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂固体中的浓度猝灭机制[J]. *中国激光*, 1995, **22**(11):858.
- [12] YANG Pei-zhi, DENG Pei-zhen, YIN Zhi-wen. The concentration quenching in  $\text{Yb} : \text{YAG}$  crystals [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 1999:326.
- 杨培志, 邓培珍, 殷之文.  $\text{Yb} : \text{YAG}$  晶体中的荧光浓度猝灭现象[J]. *发光学报*, 1999:326.

## Influence of $\text{Yb}^{3+}$ Concentration on the Fluorescence Emission of $\text{Tm}^{3+}$ in $\text{Tm}^{3+} / \text{Yb}^{3+} : \text{LaF}_3$ Nanoparticles

AN Ying, YAO Cheng, QIAO Xiao-Fen, GAO Dang-li, TIAN Yu, CUI Min, ZHENG Hai-rong  
(College of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

**Abstract:** In order to investigate the influence of  $\text{Yb}^{3+}$  concentration on the up-converted blue fluorescence intensity of  $\text{Tm}^{3+}$  ions, the fluorescent materials of  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  codoped  $\text{LaF}_3$  nanoparticles are prepared using hydrothermal method with  $\text{NaF}$  and  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  as raw materials. The result of X-ray diffraction shows that the crystal structure of the prepared nanoparticles is hexagonal. The image of the transmission electron microscopy suggests that the particles are uniformly distributed and have a good dispersity. Up-converted blue emissions at 474 nm and 450 nm, which correspond to the transitions of  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  and  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$  respectively, are observed when the samples are excited with 800 nm lasers. The influence of  $\text{Yb}^{3+}$  concentration on the fluorescence properties of  $\text{Tm}^{3+}$  ions is investigated by adjusting the  $\text{Yb}^{3+}$  concentration in  $\text{Tm}^{3+} / \text{Yb}^{3+} : \text{LaF}_3$  nanoparticles. It is found that for fluorescence emission at 474 nm, when the concentration of the  $\text{Yb}^{3+}$  increases, the fluorescence intensity also increases due to inverse energy transfer process. But the fluorescence intensity will decrease after it reaches a certain value. For the fluorescence emission at 450 nm, its intensity does not change obviously with the concentration of  $\text{Yb}^{3+}$  ions, but its fluorescence intensity is increasing firstly and then decrease like 474 nm fluorescence.

**Key words:**  $\text{Tm}^{3+} / \text{Yb}^{3+} : \text{LaF}_3$  nanocrystals; Hydrothermal method; Upconverted fluorescence emission; Energy transfer



**AN Ying** was born in 1987. She received her B. S. degree from Shaanxi Normal University in 2009. Currently she is studying at Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, CAS for her M. S. degree in optics.



**ZHENG Hai-rong** is a professor and doctoral tutor. She received her Ph. D. degree from University of Georgia in USA, and her research interests focus on laser spectroscopy, nanosized luminescence materials, surface-enhanced fluorescence and Raman scattering.