

改变激发环境调控 Ho^{3+} 离子的上转换发光特性*

高伟 王博扬 孙泽煜 高露 张晨雪 韩庆艳 董军†

(西安邮电大学电子工程学院, 西安 710121)

(2019年9月2日收到; 2019年10月22日收到修改稿)

稀土掺杂上转换发光材料的发光特性不仅依赖于基质材料本身, 而且与其激发条件密切相关. 本文主要是以 Ho^{3+} 离子为研究对象, 在 NaYF_4 和 LiYF_4 这两种不同的基质中, 研究其在不同激发条件下的上转换发光特性. 通过共聚焦显微光谱测试系统, 对比 Ho^{3+} 离子在 NaYF_4 和 LiYF_4 微米晶体中的发光特性. 实验结果发现: Ho^{3+} 离子在这两种不同基质中均展现出较强的荧光发射. 然而, 当激发功率增加时, 在单颗粒 NaYF_4 微米晶体中, Ho^{3+} 离子展现出了红白色荧光发射, 即展现出较强的红光、绿光及蓝光发射. 然而, 在单个 LiYF_4 微米晶体中, 当激发功率增加时, Ho^{3+} 离子则发射出较强绿光及微弱的红光, 红绿比变化并不明显, 其蓝光发射强度也相对较弱. 当激发这两种微米粉末晶体时, 结果发现: Ho^{3+} 离子均发射较强的绿光发射并伴有微弱红光发射, 两种晶体中的发射特性极其相似. 由此可见, 在常规测试条件下, 一些特殊发光现象是很难被观测到的. 同时, 通过对其光谱特性的分析, 对 Ho^{3+} 离子的发光机理进行了研究.

关键词: NaYF_4 , LiYF_4 , 上转换发光, 荧光调控

PACS: 42.70.-a, 78.55.-m, 78.67.-n, 76.30.kg

DOI: 10.7498/aps.69.20191333

1 引言

稀土离子掺杂上转换发光材料因具有优异的发光特性, 在 3D 显示、防伪、固态激光器、光电、生物标记和成像等领域显示出巨大的应用潜力^[1-6]. 到目前为止, 研究者们已经采用不同方法成功合成了多种具有不同形貌及尺寸的上转换发光材料, 研究最多的便为氟化物基质材料, 如 NaY/Lu/GdF_4 和 LiY/LuF_4 等^[7-11]. 氟化物材料由于其较低的声子能量, 可有效地降低稀土离子的无辐射跃迁概率, 从而提高其荧光发射效率. 同时稀土离子由于丰富的能级结构, 赋予其多色的荧光发射, 对其光谱特性及发射机理的研究已成为大家时刻关注的焦点. 随着光谱检测技术的快速发展, 研究者对不同上转换发光材料的光谱展开了一系列的研究, 发

现了多种不同光谱特性, 并对其机理进行了深入的研究. 例如, Zhou 等^[12] 通过共聚焦显微镜, 在室温条件下, 观测到了单个 NaYF_4 纳米晶体中 Tm^{3+} 离子独特的能级劈裂和单到三重态跃迁发光现象. Ma 等^[13] 发现, 只要能够将表面缺陷和内部缺陷最小化, 稀土纳米颗粒的最佳敏化剂浓度将不受“浓度猝灭”效应的限制. Han 等^[14] 近期发现, 通过调节激发模式, 可以有效控制空间中单个氟化物微米晶体的发光模式. Chen 等^[15] 采用水热法制备了镧系离子掺杂中空 NaYbF_4 微米棒, 并系统研究了空腔结构对上转换发光的增强效应, 实现了在单个微米棒上进行多色的荧光编码. 事实上, 这些实验结果在常规测试中是很难被观察到的, 因为颗粒之间的一些影响因素是无法避免的. 这就是为什么在传统的测试方法下, 很难观察到一些特殊的光谱现象. 因此, 采用新的检测技术或方法, 不仅可以获

* 国家自然科学基金 (批准号: 11604262)、陕西省科技厅面上项目 (批准号: 2018JM1052)、陕西省科技新星项目 (批准号: 2019KJXX-058)、陕西省国际交流项目 (批准号: 2019KW-027) 和西安邮电大学创新基金 (批准号: CXJJ2017001) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dongjun@xupt.edu.cn

得精细、准确的上转换发射光谱,而且可有效地为深入研究其发光机理提供新的途径,拓展稀土发光材料的应用前景^[16,17].

在 Yb^{3+} 离子和 Ho^{3+} 离子共掺杂体系中, Ho^{3+} 离子通常展现出较强的绿光发射并伴有微弱红光发射^[18,19], 很难观测到 Ho^{3+} 离子的其他荧光发射光谱. 本文主要借助共焦显微测试光谱系统, 在不同的激发条件下, 研究 Ho^{3+} 离子在 NaYF_4 和 LiYF_4 这两种不同的氟化物微米晶体中的发光特性. 通过调控其激发功率的大小及其微米晶体所处激发环境, 对其光谱特性进行对比, 得出不同激发条件对 Ho^{3+} 离子荧光光谱特性的影响. 同时根据其在不同晶体中的光谱特性, 对 Ho^{3+} 离子的上转换发射机理进行讨论. 希望采用单颗粒测试方法, 观测到 Ho^{3+} 离子更为有趣及准确的光谱信息, 为深入研究稀土离子的发光机理提供新的途径.

2 实验

2.1 样品制备

2.1.1 实验原料

我们从 Sigma 公司购买了 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%), $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%) 和 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%). 分析级 NH_4HF_2 (98.0%), NaF (98.0%), LiF (98.0%) 和 EDTA (乙二胺四乙酸, 99.0%), HNO_3 均由中国国药化学试剂公司提供.

2.1.2 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ 微米晶体的制备

$\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ 微米晶体由水热法合成^[20]. 首先, 分别将 0.02 mmol EDTA 和 30.0 mL H_2O (去离子水) 加入烧杯中, 并在磁力搅拌机下快速搅拌 20 min. 然后加入 0.05 mmol $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{RE} = 78.0\%\text{Y}$, $20.0\%\text{Yb}$ 和 $2.0\%\text{Ho}$), 并搅拌 30 min 以形成稀土螯合物. 随后, 在搅拌状态下, 将 0.30 g NH_4HF_2 和 4.0 mL (0.5 mol/L) NaF 加入前驱中直至其完全变为白色悬浮液. 通过加入稀释的 HNO_3 溶液将混合溶液的 pH 值调节至 3. 最后, 将反应液非常缓慢地转移到 50 mL 高压釜中, 并在 200 °C 下加热 24 h 反应, 得到 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ 样品. 通过离心并用去离子水洗涤数次收集样品, 收集的样品在 60 °C 下干燥数小时,

一部分样品将直接分散在载玻片上待后续进行光谱测试.

2.1.3 $\text{LiYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ 微米晶体的制备

$\text{LiYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ 微米晶体的制备也是通过水热法合成^[21]. 首先, 将 0.19 g EDTA 加入到 30.0 mL H_2O (去离子水) 中并快速搅拌 20 min. 然后再加入 0.05 mmol $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{RE} = 78\%\text{Y}$, $20\%\text{Yb}$ 和 $2\%\text{Ho}$) 溶液并继续搅拌 30 min. 随后, 将 0.35 g NH_4F 和 3.50 mL (1 mol/L) LiF 加入上述溶液中继续搅拌 20 min, 直至其完全变为白色悬浮液. 最后, 将反应液体缓慢转移到 50 mL 高压釜中, 在 200 °C 下反应 28 h 得到 $\text{LiYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ 微米晶体. 通过离心并用去离子水洗涤数次收集样品, 收集的样品在 60 °C 下干燥数小时, 一部分样品将直接分散在载玻片上待后续进行光谱测试.

2.2 样品表征和光谱测量

样品的晶体结构及形貌采用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku/Dmax-rB, $\text{Cu K}\alpha$ irradiation, $\lambda = 0.15406$ nm) 及扫描电子显微镜 (SEM) 对其表征. 光谱测量: 激发光源为半导体固体激光器 (波长: 980 和 532 nm). 光谱采集和记录用焦距为 0.75 cm 的三光栅单色仪 (SP2750i)、CCD 系统 (ACTON, PIXIS/00)、共聚焦显微镜 (OLYMPUS-BX51) 组成, 测量时根据光谱采集需要选用合适的滤波片, 且所有光谱学测试均在室温中进行.

3 结果讨论

3.1 晶体结构及形貌

图1为 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ 和 $\text{LiYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ 微米晶体的 XRD 图谱. 通过与标准卡 JCPDS No.28-1192 和 JCPDS No.81-2254 匹配, 可以发现 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ 和 $\text{LiYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ 微米晶体较强的衍射峰位置与标准卡均一致, 表明这两种不同的晶体分别为纯六方相晶体结构和纯四方相晶体结构. 其较强的衍射峰及较小的半高宽证实所制备的样品均具有较高的结晶度. 此外, 几乎没有观察到来自其他杂质的额外峰.

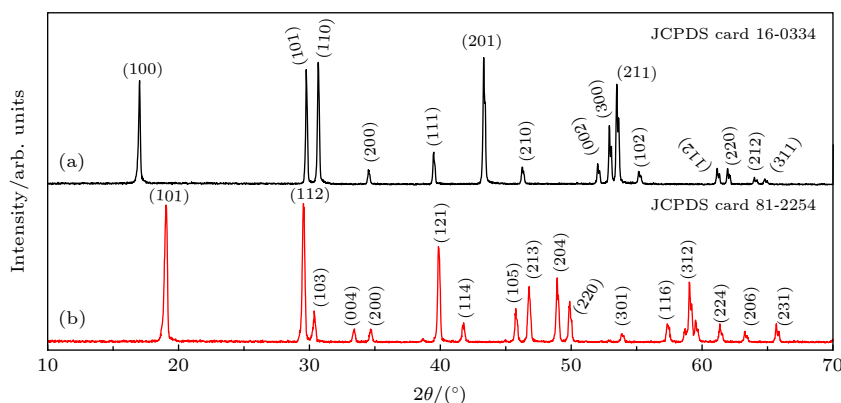


图 1 (a) $\text{NaYF}_4:20.0\% \text{Yb}^{3+}/2.0\% \text{Ho}^{3+}$ 微米晶体和 (b) $\text{LiYF}_4:20.0\% \text{Yb}^{3+}/2.0\% \text{Ho}^{3+}$ 微米晶体的 XRD 图谱
 Fig. 1. XRD patterns of (a) $\text{NaYF}_4:20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}$ and (b) $\text{LiYF}_4:20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}$ microcrystals.

图 2 分别给出了 $\text{NaYF}_4:20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}$ 和 $\text{LiYF}_4:20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}$ 微米晶体的 SEM 图. 由图 2(a) 可见, 大部分 $\text{NaYF}_4:20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}$ 微米晶体呈现出均匀且规则的棒状结构, 其直径和长度分别约为 $3 \mu\text{m}$ 和 $10 \mu\text{m}$, 部分样品的长度约为 $5 \mu\text{m}$. 而从图 2(b) 可以清楚地观测到所制备的

$\text{LiYF}_4:20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}$ 微米晶体为表面光滑的八面体形状, 其平均尺寸约为 $10 \mu\text{m}$, 同时一小部分未成型的样品也被观察到. 由此可见, 所制备样品并非是完全均一且形貌规整的.

3.2 不同激发条件下 Ho^{3+} 离子的上转换发射特性

为了在不同的激发条件下, 研究 Ho^{3+} 离子的上转换发射特性. 首先, 采用共聚焦显微镜系统对单个微米晶体的光谱特性进行研究, 目的是为了有效避免颗粒周围环境影响, 同时在显微测试系统帮助下, 可对测试对象进行有效挑选, 从而实现对其光谱测试的精确对比. 图 3 所示为共聚焦显微镜光谱测试系统的示意图. 图 4 为单个 $\text{NaYF}_4:20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}$ 和 $\text{LiYF}_4:20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}$ 微米晶体在 980 nm 激发 ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$) 下的上转换发射光谱和相应的光学显微照片. 根据其发射光谱, 发现单个 $\text{NaYF}_4:20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}$ 和 $\text{LiYF}_4:20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}$ 微米晶体均展现出两个较强荧光发射峰, 即绿光 (541 nm) 和红光 (644 nm) 发射, 分别为源自 $^5\text{S}_2/^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 和 $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 的辐射跃迁 [22–24]. 同时一些相对较弱蓝光 (484 nm)、黄光 (580 nm) 和近红外光 (750 nm) 也被清楚地观测到, 它们分别来自 $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^3\text{K}_7(^5\text{G}_4) \rightarrow ^5\text{I}_6$ 和 $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_7$ 的辐射跃迁 [22–24]. 通过对比, 发现在相同的激发条件下, 单颗粒 $\text{NaYF}_4:20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}$ 微米晶体发射出较强的蓝光发射, 通过与红光和绿光融合, 整体呈现出近白色的荧光发射, 其光谱图案呈现出糖果状. 单颗粒 $\text{LiYF}_4:20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}$ 微米晶体则是较强的绿光发射并伴有相对较弱的红光发射, 整体呈现出近黄光的发射, 其主导光谱并没有发生明显的

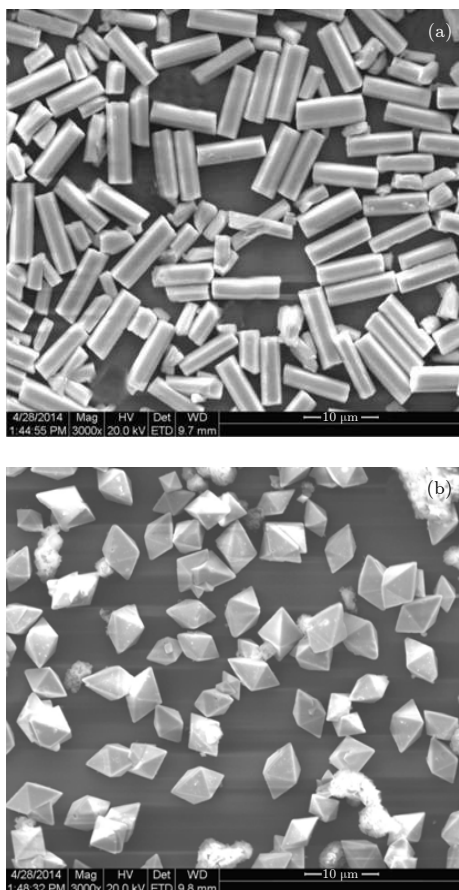


图 2 (a) $\text{NaYF}_4:20.0\% \text{Yb}^{3+}/2.0\% \text{Ho}^{3+}$ 微米晶体和 (b) $\text{LiYF}_4:20.0\% \text{Yb}^{3+}/2.0\% \text{Ho}^{3+}$ 微米晶体的 SEM 图谱
 Fig. 2. The SEM images of (a) $\text{NaYF}_4:20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}$ and (b) $\text{LiYF}_4:20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}$ microcrystals.

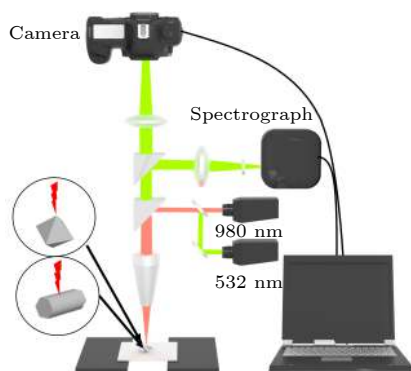


图3 共聚焦显微光谱测试系统示意图

Fig. 3. Schematic illustration of confocal microscopy setup.

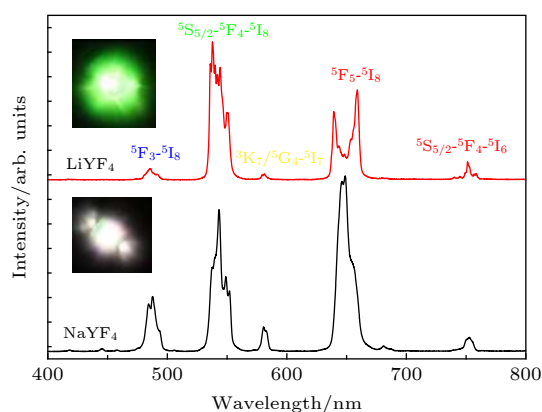

 图4 在980 nm 激光激发下,单颗NaYF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺微米晶体和LiYF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺微米晶体的上转换发射光谱图(激发功率为100 mW/cm²)

 Fig. 4. Upconversion emission spectra and corresponding optical micrographs of single NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Ho³⁺ and LiYF₄:20%Yb³⁺/2%Ho³⁺ microcrystal under local excitation at 980 nm (100 mW/cm²).

变化.由此可见,在这种测试条件下,Ho³⁺离子在这两种不同基质中展现出不同发射特性.

为了有效观测Ho³⁺离子在不同单颗粒中的发光现象,图5为在不同980 nm激光激发功率下,单个NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Ho³⁺和LiYF₄:20%Yb³⁺/2%Ho³⁺微米晶体的上转换发射光谱,蓝光、绿光和红光发射峰强度比,红绿比(R/G)及相应光学显微照片.如图5(a)和图5(b)所示,当激发光的功率从20 mW增加到100 mW时,发现样品在不同激发功率下展现出了不同发射特性,尤其是在单个NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Ho³⁺微米晶体中.当激发功率较低(≤40 mW)时,单个NaYF₄和LiYF₄微米晶体均发射出较强的绿光发射,并且其发射强度随激发功率一直增强.然而,当激发功率高于40 mW时,在两种微米晶体中则观察到不同的光

谱现象.在单个NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Ho³⁺微米晶体中,红光和蓝光上转换发射强度明显增强,同时其R/G比从0.57增加到1.77,增加近3倍,如图5(c)所示.而在单个LiYF₄微米晶体中,红光和蓝光上转换发射强度始终低于绿光发射强度,其相应的R/G比从0.65缓慢增加到0.90,变化幅度相对较小,如图5(d)所示.从这个过程中可清楚地发现,当激发条件改变时,Ho³⁺离子在单个LiYF₄微米晶体与单个NaYF₄微米晶体的光谱现象是不相同的.事实上,在传统测试中很难观察到这种现象.图6为在常规测试条件下,改变980 nm激光的激发功率时,NaYF₄和LiYF₄微米粉末中Ho³⁺的上转换发射光谱,蓝光、绿光和红光发射峰强度比,红绿比(R/G)及相应光学显微照片.随着激发功率的增加,NaYF₄和LiYF₄微米粉末的上转换发射强度均有增强.当激发功率增加到100 mW时,NaYF₄微米粉末一直呈现出绿光发射,与LiYF₄非常相似.NaYF₄微米粉末的R/G从0.35变为0.55,LiYF₄微米粉末的R/G从0.35变为0.42,同时两种样品的蓝光发射也极其微弱.由此可见,在这种测试条件下,很难观测上述单颗粒光谱特性,即一些特殊的光谱现象很难区分,限制了对发光离子光谱特性的深入研究.

为进一步解释不同激发条件下Ho³⁺离子在NaYF₄和LiYF₄微米晶体中的不同发射特性,图7为Ho³⁺离子相应的能级图及其可能跃迁机理图^[25,26].在980 nm激光激发下,Yb³⁺离子通过四种有效能量转移(ET)过程,实现激发态⁵I₆,⁵F₅,⁵S₂(⁵F₄)和³K₇(⁵G₄)的粒子数布居,从而通过辐射跃迁发射蓝光、绿光及红光等一系列荧光发射.根据图4(a)可见,激发功率的变化有效增加Ho³⁺离子的蓝光发射及其R/G,结合能级图发现,蓝光发射主要源自于⁵F₃→⁵I₈辐射跃迁,红光发射主要源自于⁵F₅→⁵I₈的辐射跃迁.通过分析发现,⁵F₃能级的粒子数布居主要是借助⁵F₅能级的ET实现的,这个结果与其发射光谱是一致的,即红光发射增强的同时其蓝光发射也增强.因此在整个发光过程中,⁵F₅能级的粒子数布居起着关键性的作用.而激发的⁵F₅能级可以通过从⁵S₂/⁵F₄能级到⁵F₅能级的非辐射弛豫过程直接填充,或通过ET直接从⁵I₇能级实现布居.而⁵I₇能级粒子数布居则是通过从⁵I₆→⁵I₇的无辐射弛豫过程来实现.因此,红光发射强度取决于⁵S₂/⁵F₄→⁵F₅和⁵I₆→⁵I₇的两个无辐射弛

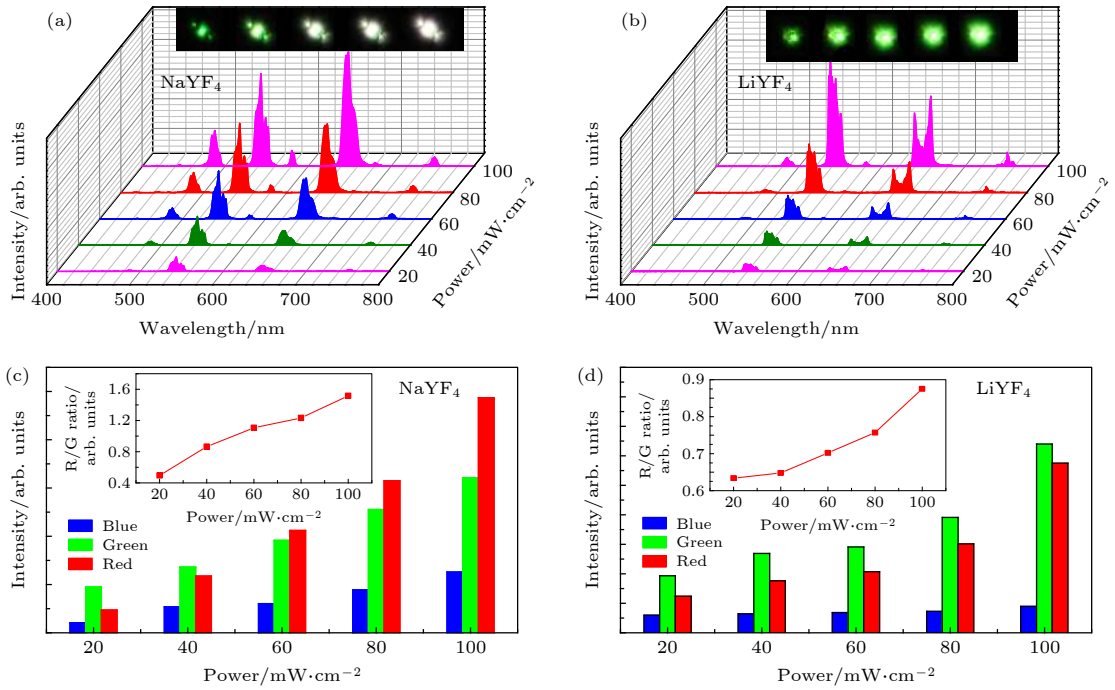


图 5 在 980 nm 激光激发下, 单颗粒 (a) $\text{NaYF}_4:20.0\%\text{Yb}^{3+}/2.0\%\text{Ho}^{3+}$ 微米晶体和 (b) $\text{LiYF}_4:20.0\%\text{Yb}^{3+}/2.0\%\text{Ho}^{3+}$ 微米晶的上转换发射与其激发功率的依赖关系, 插图为其对应光谱图案; (c) 和 (d) 为对应不同激发功率下的峰面积, 插图为其随激发功率变化的红绿比图

Fig. 5. (a), (b) Upconversion emission spectra and corresponding optical micrographs, (c), (d) the peak area of the green and red emission intensity and corresponding R/G ratio of single $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ (a), (c) and $\text{LiYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ (b), (d) microcrystal with excitation power densities increasing from 20 mW to 100 mW.

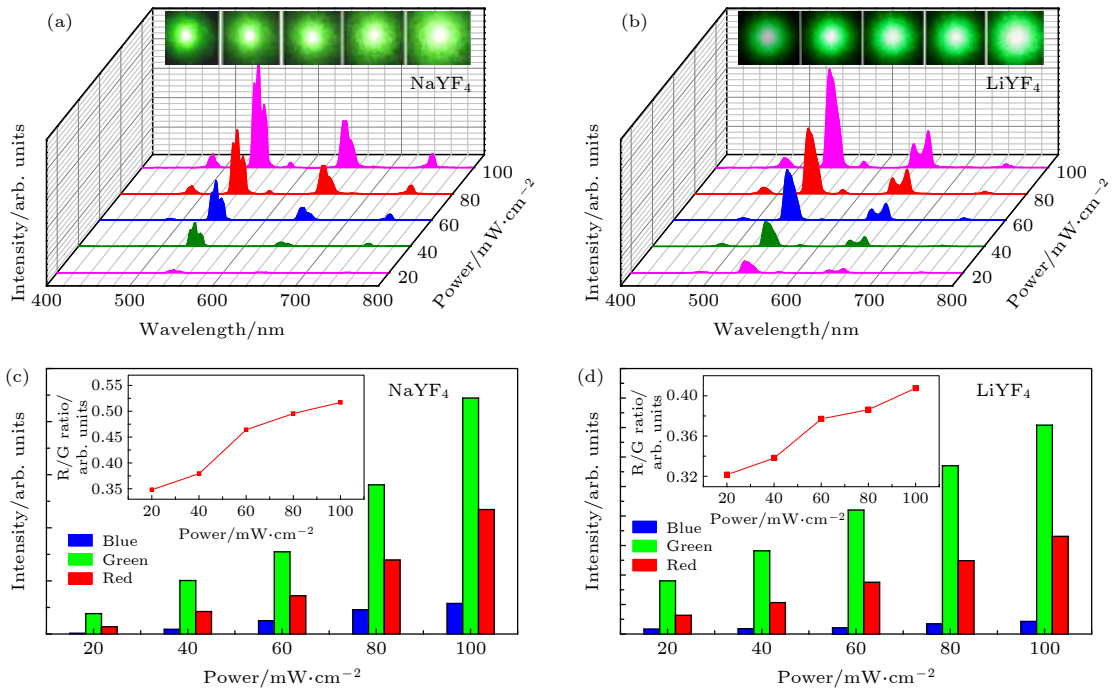


图 6 在 980 nm 激光激发下 (a) $\text{NaYF}_4:20.0\%\text{Yb}^{3+}/2.0\%\text{Ho}^{3+}$ 微米粉末和 (b) $\text{LiYF}_4:20.0\%\text{Yb}^{3+}/2.0\%\text{Ho}^{3+}$ 微米粉末的上转换发射与其激发功率的依赖关系, 插图为其对应发光光谱图案; (c) 和 (d) 为对应不同激发功率下的峰面积图, 插图为其随激发功率变化的红绿比图

Fig. 6. (a), (b) UC emission spectra and corresponding optical micrographs, (c), (d) the peak area of the green and red emission intensity and corresponding R/G ratio of cluster $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ (a), (c) and $\text{LiYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ (b), (d) microcrystals with excitation power densities increasing from 20 mW to 100 mW.

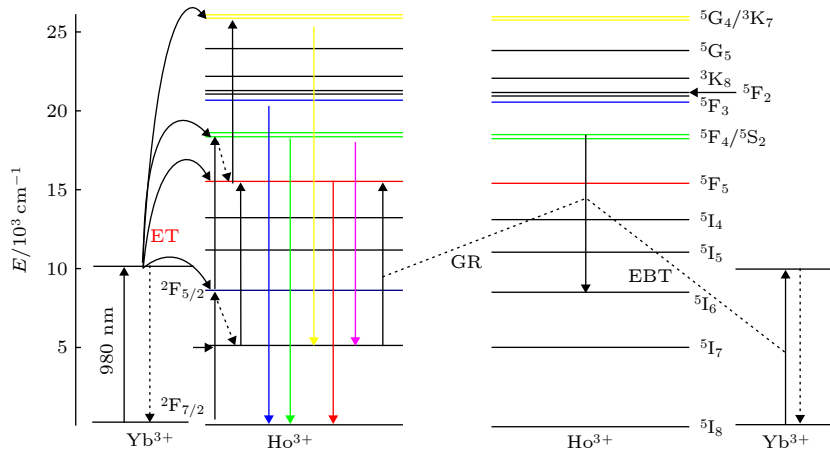


图 7 Ho³⁺离子相应的能级图及其可能跃迁机理图

Fig. 7. Energy level diagrams and proposed energy transfer pathways.

豫过程. 然而, 根据多声子无辐射弛豫率^[27]:

$$W_{NR} = A \exp^{-Bp}, \quad (1)$$

其中 A 和 B 是常数, $p = \Delta E/hv$ 是所需声子的数量. ΔE 是两个相邻能级之差, $h\nu$ 是基质的声子能量. 一般来说, 当 $p < 5$ 时, 多声子无辐射弛豫可能发生且概率非常小, 这主要是由于 ${}^5S_2/{}^5F_4 \rightarrow {}^5F_5$ 和 ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_7$ 的能级差为 3000 cm^{-1} , 分别是 NaYF_4 (360 cm^{-1}) 和 LiYF_4 (570 cm^{-1}) 声子能量的 8 倍和 5 倍^[28]. 因此, 在 NaYF_4 和 LiYF_4 微米晶体中, Ho^{3+} 离子这两个无辐射弛豫过程是很难发生的. 为了进一步证实该过程的发生情况, 通过 532 nm 激光的激发, 直接实现 ${}^5S_2/{}^5F_4$ 能级的粒子数布居, 如图 8(a) 所示. 值得注意的是, 在单个 NaYF_4 和 LiYF_4 微米晶体中可清楚地观察到很强

的 550 nm 的绿光发射及位于 750 nm 的红光发射. 而位于 644 nm 的红光发射, 在 NaYF_4 微米晶体中几乎没有被发现, 而在 LiYF_4 微米晶体中则观察到非常弱的红光发射. 由此可见, ${}^5S_2/{}^5F_4 \rightarrow {}^5F_5$ 的无辐射弛豫过程在这两种基质中是难实现的. 在图 4(a) 中, 在较低的激发功率下, 样品均呈现出较强绿光发射, 而绿光 ${}^5S_2/{}^5F_4$ 能级的布居直接源自于 5I_6 能级, 由此可以推断 5I_6 能级寿命很长, 在连续光的激发下, 它的辐射概率及无辐射概率非常小, 同时 ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_7$ 的能级差与 ${}^5S_2/{}^5F_4 \rightarrow {}^5F_5$ 非常接近. 因此, 可认为 ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_7$ 的非辐射弛豫过程概率也很低. 根据其光谱结果就可基本证实这个无辐射弛豫过程是很难发生的. 但是实验结果表明样品在较高激发功率下, 红光和蓝光发射均明显增加. 通过对其能级分析, 在高功率激发下, 稀土离子之

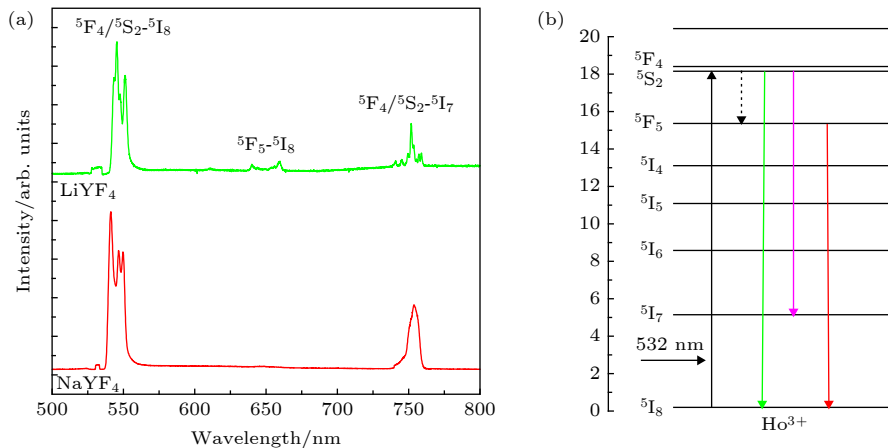


图 8 在 532 nm 激发下, 单粒 $\text{NaYF}_4:20.0\% \text{ Yb}^{3+}/2.0\% \text{ Ho}^{3+}$ 微米晶体和 $\text{LiYF}_4:20.0\% \text{ Yb}^{3+}/2.0\% \text{ Ho}^{3+}$ 微米晶的下转换发射光谱 (a) 及相应跃迁机理图 (b)

Fig. 8. (a) Downconversion emission spectra and (b) emission mechanism of single $\text{NaYF}_4:20\% \text{ Yb}^{3+}/2\% \text{ Ho}^{3+}$ and $\text{LiYF}_4:20\% \text{ Yb}^{3+}/2\% \text{ Ho}^{3+}$ microcrystal under laser 532 nm excitation.

间的交叉弛豫和能量反向传递过程很容易发生,且很常见^[29].对于 Ho^{3+} 离子,在较高的激发功率下, $^5\text{S}_2/^5\text{F}_4+^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_6+^5\text{F}_5$ 之间的交叉弛豫以及从 Ho^{3+} 离子到 Yb^{3+} 离子的能量反向传递 $^5\text{S}_2/^5\text{F}_4+^5\text{F}_{7/2} \rightarrow ^5\text{I}_6+^5\text{F}_{5/2}$ 是很容易发生的,可有效增加 $^5\text{F}_5$ 能级的粒子数布居,从而实现红光及蓝光发射的增强^[30].该现象在 Ho^{3+} 离子掺杂的钨酸盐纳米粒子中也被观测到,同时在 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 微米晶体中也观察到类似的现象^[29,30].即在高功率激发下,通过离子间的交叉弛豫实现荧光发射的有效调控.然而,在单个 LiYF_4 微米晶体中, Ho^{3+} 离子的交叉弛豫和从 Ho^{3+} 离子到 Yb^{3+} 离子的能量反向转移过程并不活跃,如图5(b)所示,这可能是由不同的晶体结构和离子之间的距离不同所导致.

对于同时激发微米粉末晶体来说, Ho^{3+} 离子的上转换发射在 NaYF_4 和 LiYF_4 微米晶体中非常相似.当在共聚焦显微镜系统中激发微米粉末体时,并非所有微米晶体都集中在激发光区域内,如图6内插图所示,激光光斑外的颗粒不能被激光覆盖,部分颗粒并没有直接被激发,而被其周围的散射光而激发,其激发能远远低于中间光斑位置,因此,在激发样品的光谱照片中可以清楚发现,中间斑点呈现白色光斑,而周围却是绿色光斑,该结果与低激发功率下在单个 NaYF_4 和 LiYF_4 微米晶体光谱是一致的,进而证实周围颗粒是被较低激发光激发,如图5(a)所示.因此,在光谱的测试过程中,若将激发的样品完全覆盖于整个激发光斑下,同时控制好粉末样品的有效厚度,一般单层最佳,这样便可有效避免散射光对样品的影响,达到所有颗粒被直接激发,其光谱测试结果便可与单颗粒样品的光谱信息具有较高的一致性,有利于获取更为准确的光谱信息.可见,通过改变激发方式及样品所处环境,对稀土离子的上转换发射特性进行研究,不仅可以观察到更有趣的光谱现象,还可以为进一步研究稀土离子的发光机理提供新途径.

4 结 论

在980 nm激光激发下,通过共聚焦显微镜系统在 NaYF_4 和 LiYF_4 微米晶体中研究了 Ho^{3+} 离子的上转换发光性质.通过改变激发条件, Ho^{3+} 离子在这两种不同的晶体中展现出不同发光特性,同时发射出了非常漂亮的光谱图案.此外,在较高激发

功率下,在单个 NaYF_4 微米晶体中观察到较高的R/G比和较强的蓝光发射,其原因主要是在高激发功率下, Ho^{3+} 离子间的交叉弛豫及 Ho^{3+} 离子到 Yb^{3+} 离子的能量反向传递导致 $^5\text{F}_5$ 能级的粒子数布居增加.而对于粉末体而言,大部分样品所获得的激发功率很低,整体展现出绿光发射.由此可见,以单颗粒样品为研究对象,不仅有效避免周围颗粒的影响,而且可观察到更有趣的光谱现象,为进一步探索稀土离子的发光机理提供了新途径.而这种可通过激发功率改变的上转换发射特性氟物单颗粒,在防伪及超小微光电子器件中具有较大应用前景.

参考文献

- [1] Deng R, Qin F, Chen R, Huang W, Hong M, Liu X 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 237
- [2] Sang J K, Zhou J Y, Zhang J C, Zhou H, Li H H, Ci Z P, Peng S L, Wang Z F 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 20150
- [3] Wang Y H, Ohwaki J 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 3268
- [4] Strassel K, Ramanandan S P, Abdolhosseinzadeh S, Diethelm M, Nuesch F, Hany R 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 23428
- [5] Park Y I, Lee K T, Suh Y D, Hyeon T 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 1302
- [6] Feng Y S, Wu Y N, Zuo J, Tu L P, Quec I, Chang Y L, Cruz L J, Chanc A, Zhang H 2019 *Biomaterials* **201** 33
- [7] Huang B L, Dong H, Wong K L, Sun L D, Yan C H 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 18858
- [8] Niu N, Yang P P, He F, Zhang X, Gai S L, Li C X, Lin J 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 10889
- [9] Chen D Q, Yu Y L, Huang F, Yang A P, Wang Y S 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 6186
- [10] Gao W, Wang R, Han Q, Dong J, Yan L, Zheng H 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 2349
- [11] Huang P, Zheng W, Zhou S Y, Tu D T, Chen Z, Zhu H M, Li R F, Ma E, Huang M D, Chen X Y 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 1252
- [12] Zhou J J, Chen G X, Wu E, Bi G, Wu B T, Teng Y, Zhou S F, Qiu J R 2013 *Nano Lett.* **13** 2241
- [13] Ma C S, Xu X X, Wang F, Zhou Z G, Liu D M, Zhao J B, Guan M, Lang C I, Jin Y D 2017 *Nano. Lett.* **17** 2858
- [14] Han Q Y, Zhang C Y, Wang C, Wang Z J, Li C X, Gao W, Dong J, He E J, Zhang Z L, Zheng H R 2017 *Sci. Rep.* **7** 5371
- [15] Chen B, Kong W, Liu Y, Lu Y H, Li M Y, Qiao X S, Fan X P, Wang F 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 10383
- [16] Gao D L, Zhang X Y, Pang Q, Zhao J, Xiao G Q, Tian D 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 8011
- [17] Gao D L, Zhao D, Xin H, Cai A J, Zhang X Y 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 11879
- [18] Chen G Y, Liu H C, Somesfalean G, Liang H J, Zhang Z G 2009 *Nanotechnology* **20** 385704
- [19] Wu S J, Duan N, Li X L, Tan G L, Ma X Y, Xia Y, Wang Z P, Wang H X 2013 *Talanta* **116** 611
- [20] Tao F, Pan F, Wang Z J, Cai W L, Yao L Z 2010

- CrystEngComm* **12** 4263
- [21] Gao W, Dong J, Wang R B, Wang Z J, Zheng H R 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 084205 (in Chinese) [高伟, 董军, 王瑞博, 王朝晋, 郑海荣 2016 物理学报 **65** 084205]
- [22] Gao W, Zheng H R, Han Q Y, He E J, Gao F Q, Wang R B 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 5327
- [23] Dominika P, Anna E, Bartosz F G, Tomasz G 2019 *Sci. Rep.* **9** 8669
- [24] Tan X J, Xu S L, Liu F H, Wang X Y, Goodman B A, Xiong D K, Deng W 2019 *J. Lumin.* **209** 95
- [25] Gao D L, Wang D, Zhang X Y, Feng X J, Xin H, Yun S N, Tian D P 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 622
- [26] Dai X, Lei L, Xia J, Han X, Hua Y, Xu S 2018 *J. Alloys Compd.* **766** 261
- [27] Schmidt T, Müller G, Spanhel L, Kerkel K, Forchel A 1998 *Chem. Mater.* **10** 65
- [28] Chen X P, Zhang Q Y, Yang C H, Chen D D, Zhao C 2009 *Spectrochim. Acta., Part A* **74** 441
- [29] Gao D L, Zhang X Y, Zheng H R, Gao W, He E J 2013 *J. Alloys Compd.* **554** 395
- [30] Sangeetha N M, van Veggel F C J M 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 14702

Tuning upconversion emissions of Ho^{3+} through changing excitation conditions*

Gao Wei Wang Bo-Yang Sun Ze-Yu Gao Lu
Zhang Chen-Xue Han Qing-Yan Dong Jun[†]

(School of Electronic Engineering, Xi'an University of Post and Telecommunications, Xi'an 710121, China)

(Received 2 September 2019; revised manuscript received 22 October 2019)

Abstract

The upconversion (UC) emission properties of rare-earth ions are not only dependent on the host materials, but also relate to the excitation conditions. In this work, taking the Ho^{3+} ions for example, upconversion emission properties are studied in two NaYF_4 and LiYF_4 fluoride microcrystals through changing excitation conditions, namely the excitation power and the sample environment. The $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ and $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ microcrystal are synthesized by the hydrothermal method. The typical X-ray diffraction patterns of $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ and $\text{LiYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ microcrystal indicate that the prepared samples possess pure hexagonal phase NaYF_4 structure and the pure tetragonal phase LiYF_4 structure with high crystallinity, respectively. Most of $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ microcrystals show uniform and regular rod shape with diameter and length of approximately 3 μm and 10 μm , respectively. Few rods with a length of approximately 5 μm are also observed. The $\text{LiYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ microcrystals are all octahedral in shape with a smooth surface, the average size is around 10 μm . The spectral peculiarities of Ho^{3+} are investigated by using confocal microscopy equipment under near infrared 980 nm excitation. Beautiful patterns with different upconversion emissions of Ho^{3+} are discovered in single NaYF_4 and LiYF_4 microcrystal. As the excitation power increases, the upconversion emission of Ho^{3+} turns from green to pink in single NaYF_4 microrods due to the cross-relaxation between Ho^{3+} and the energy back transfer from Ho^{3+} to Yb^{3+} . However, in single $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ microcrystal no similar phenomenon is observed. Nevertheless, when the powder of NaYF_4 and LiYF_4 microcrystals are excited by a 980 nm laser, increasing the power can turn the output colours of Ho^{3+} all green. Because particles outside the laser radiation are not directly covered by the laser, most of them are excited by the scattered light from the laser, and the actual excitation energy is low compared with at the center position. This result can be proved in the single NaYF_4 and LiYF_4 microcrystal under low excitation power. Thus, the results indicate that UC emission of rare-earth ions is controlled by changing the excitation condition. Using the new testing methods we can not only observe more interesting spectral phenomena, but also find a new way to further study its luminescence mechanism.

Keywords: NaYF_4 , LiYF_4 , upconversion, fluorescent regulation

PACS: 42.70.-a, 78.55.-m, 78.67.-n, 76.30.kg

DOI: 10.7498/aps.69.20191333

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11604262), the Natural Science Basic Research Plan in Shaanxi Province, China (Grant No. 2018JM1052), the Shaanxi Provincial Research Plan for Young Scientific and Technological New Stars, China (Grant No. 2019KJXX-058), the International (Regional) Exchange Program of Shaanxi Province, China (Grant No. 2019KW-027), and the Research Plan of Xi'an University of Posts and Telecommunications, China (Grant No. CXJJ2017001).

[†] Corresponding author. E-mail: dongjun@xupt.edu.cn