

稀土离子 Pr^{3+} 和 Nd^{3+} 对 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米晶上转换发光的调制

刘云新¹, 谭丛兵¹, 占世平²

(1. 湖南科技大学 物理与电子科学学院, 湖南 湘潭 411201; 2. 中南大学 物理与电子学院, 湖南 长沙 410012)

摘要: 稀土离子 Pr^{3+} 和 Nd^{3+} 对上转换材料的发光具有特殊的敏化作用, 通过在 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米晶中共掺杂稀土离子 Pr^{3+} 和 Nd^{3+} 并研究它们与发光中心 Er^{3+} 之间的能量传递机制. 采用水热法分别合成了 Pr^{3+} 和 Nd^{3+} 掺杂的 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米晶, 直径约为 15 nm, 具有六方相结构. 发光特性分析表明, 随 Pr^{3+} 离子掺杂浓度增加, $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米晶的 656 nm 红光强度相对于 544 nm 绿光逐渐减弱; 但是随着 Nd^{3+} 离子掺杂浓度增加, 其发光红绿比刚好出现相反的变化. 基于功率变换谱和简化能级图分析了 $\text{Pr}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ 和 $\text{Nd}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ 之间的能量传递机制, 揭示了 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级的电子布居在多个跃迁过程中所起的关键作用.

关键词: 稀土离子; 上转换; 发光; 纳米晶

中图分类号: 043

文献标志码: A

文章编号: 1672-9102(2014)01-0124-05

Tuning the upconversion luminescence of $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ nanocrystals by rare earth ion Pr^{3+} and Nd^{3+}

LIU Yun-xin¹, TAN Cong-bing¹, ZHAN Shi-ping²

(1. School of Physics and Electronic Science, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;

2. School of Physics and Electron, Central South University, Changsha 410012, China)

Abstract: The doping of rare earth ion Pr^{3+} and Nd^{3+} has unique sensitization effect on the luminescence of upconversion materials. In the submitted work, the energy transfer mechanisms between $\text{Pr}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ and Er^{3+} were investigated in $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ nanocrystals codoped with Pr^{3+} or Nd^{3+} ions. $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ nanocrystals codoped with Pr^{3+} or Nd^{3+} ions were synthesized by hydrothermal method which had an average diameter of 15 nm and hexagonal phase structures. The luminescent properties analysis indicated that the intensity ratio of 656 nm red to 544 nm green emission decreases with increasing the content of Pr^{3+} ions. But, a completely contrary variation was observed with increasing the content of Nd^{3+} ions. The energy transfer between Pr^{3+} and Er^{3+} or between Nd^{3+} and Er^{3+} were investigated based on the power dependence of emission intensity and simplified energy diagram, which indicated that the population of $^4\text{I}_{11/2}$ state of Er^{3+} ions plays a key role in many transitions.

Key words: rare earth ions; upconversion; luminescence; nanocrystals

稀土上转换发光材料可以吸收多个低能量的红外光子而发射出一个高能量的可见或紫外光子, 其发光过程为反斯托克斯发光. 由于上转换发光可

以采用廉价、低功耗的红外激光器做激发源, 其在生物标记、医学成像及军事探测等领域的应用前景非常广阔^[1-5]. 特别是作为生物标记材料, 其优势

非常明显.在稀土上转换标记材料之前开发的发光染料、荧光蛋白及发光量子点,其激发光源为紫外光.在紫外光的辐照下不仅标记材料发可见光,被标记的生物组织也会发出可见荧光,使得标记信号受到干扰,信噪比低,检测精度低.与之不同,稀土上转换发光标记材料用红外光做激发光源,不仅对肌肉组织的穿透力明显强于紫外光,而且不会产生生物组织自发光,信噪比大为提高.

到目前为止,已经报道的稀土上转换发光材料中,稀土掺杂的 NaYF_4 和 NaLuF_4 的发光效率最高^[6-7].由于 NaYF_4 稀土发光材料发现的较早,所以关于 NaYF_4 的上转换发光的报道非常多,发光机理研究也非常深入.相对而言, NaLuF_4 的研究和探索开始的较晚,基于 NaLuF_4 的上转换发光特征及机理报道也因此相对较少.最近的研究表明,在 NaLuF_4 基体材料中掺杂典型的上转换发光离子对 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 或 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 能获得非常强的红、绿、蓝上转换发光^[7-8].其中, $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 离子对掺杂同时发射强红光和绿光.为了满足不同生物标注或医学成像要求,简单而有效的控制 Er^{3+} 离子发射的红、绿光强比显得尤为重要.然而,这方面的工作才刚刚起步,鲜有报道.在本文的研究中,引入稀土离子 Pr^{3+} 和 Nd^{3+} 调节 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米晶的上转换发光特性,并结合功率变换特性和简化能级图阐述了 $\text{Pr}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ 及 $\text{Nd}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ 之间的能量传递过程.

1 实验制备与结构表征

1.1 实验制备

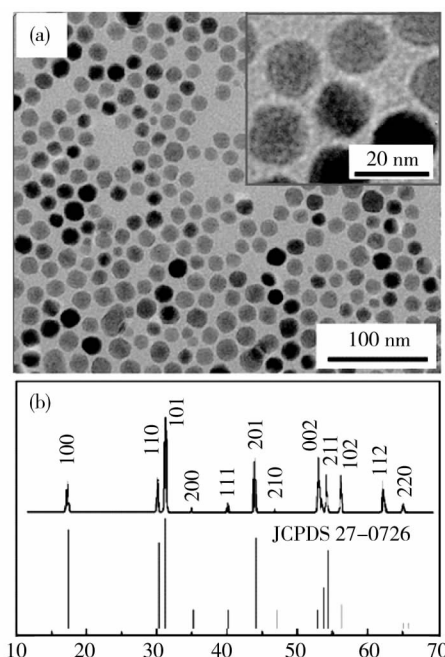
采用水热反应法制备稀土离子 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 掺杂的 NaLuF_4 纳米晶:首先,配置摩尔浓度为 0.5 mol/L 的 LuCl_3 , YbCl_3 , ErCl_3 水溶液,及浓度为 0.5 mol/L 的氟化钠水溶液;然后,配置油酸/油酸钠/乙醇(摩尔比:10:1:20)溶剂体系;接着,将 LuCl_3 , YbCl_3 , ErCl_3 及 NaF (摩尔比:86:12:2:300)搅拌溶解于油酸/油酸钠/乙醇体系中;最后,将搅拌均匀的溶液倒入 50 mL 的反应釜在 170 °C 反应 24 h,将产物用乙醇清洗 3 次并干燥得最终样品.

采用同样的合成方案制备了 $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 三掺杂及 $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 三掺杂 NaLuF_4 纳米晶,制备过程中 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 摩尔含量百分比不变,掺杂的 Pr^{3+} 或 Nd^{3+} 取代部分 Lu^{3+} 离子.

1.2 结构表征

结合透射电镜(JEOL 2010)和 X 射线衍射($D/\max-3c$)表征了 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米晶的形貌及相结构,如图 1 所示.从图 1(a)可以看出,合成的 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米晶为直径约 15 nm 的球

形颗粒,具有较好的单分散性.从图 1(b)的 X 射线衍射图样可知,样品为六方相结构,具有 $\text{P6}_3/\text{m}$ 空间群对称性.根据 X 射线衍射峰计算的晶格常数为 $a = 0.5890 \text{ nm}$ 和 $c = 0.3460 \text{ nm}$ ^[9],这与 XRD 标准卡片(JCPDS 27-0726)所列的晶格常数 $a = 0.5901 \text{ nm}$ 和 $c = 0.3453 \text{ nm}$ 基本一致.利用谢乐公式 $D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta}$ 计算的样品晶粒尺寸为 16.1 nm,与透射电镜观察到的晶粒尺寸 15 nm 基本一致.由于稀土离子 Pr^{3+} 或 Nd^{3+} 与 Lu^{3+} 的离子半径非常接近、电子结构相似,在部分 Lu^{3+} ($< 10 \text{ mol\%}$) 被 Pr^{3+} 和 Nd^{3+} 取代后,样品的形貌和六方相结构没有明显的变化.



(a) $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米晶的 TEM 像,其中插图所示为具有更高放大倍数的 TEM 像;(b) $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米晶的 X 射线衍射图

图 1 样品的透射电镜像和 X 射线衍射谱

2 发光特性及机理

2.1 Pr^{3+} 离子共掺杂对 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米晶上转换发光的调制

稀土离子 Pr^{3+} 与基体中的 Lu^{3+} 离子有相近的离子半径和电子结构,但是其 $4f^n$ 壳层亚能级分布与 Lu^{3+} 离子明显不同.在报道的文献中已经表明 Pr^{3+} 离子本身就具有上转换发光特性,同时也可作为一种具有特殊敏化性能的辅助离子提高其他发光中心的发光效率^[10].在本文的工作, Pr^{3+} 离子主要作为一种共掺杂敏化离子调制发光中心 Er^{3+} 离子的发光.图 2 所示为发光强度(Intensity)随波长(Wavelength)的变化,随着 Pr^{3+} 离子的掺杂浓度从

2.2 Nd^{3+} 离子共掺杂对 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米晶上转换发光的调制

Nd^{3+} 离子对发光中心 Er^{3+} 的发光特性也具有显著的调制作用^[13],如图5所示. 为了便于比较红、绿光的相对强度,基于656 nm红光发射峰对所有光谱进行了归一化处理. 从图上可以看出,随着 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米晶中 Nd^{3+} 掺杂含量的增加,绿光相对于红光逐渐减弱. 当 Nd^{3+} 离子的含量从0增加到5 mol%,544 nm绿光与656 nm红光的积分强度比也从2.2:1变为了0.2:1. 同时,总体发光强度随 Nd^{3+} 增加单调减弱. 从图6可以看出, Nd^{3+} 离子共掺杂对于 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米晶的红光发射影响明显区别于 Pr^{3+} 离子. 尽管随着 Nd^{3+} 离子浓度从0增加到5 mol%过程中红光发射仍保持双光子上转换,但是 η 的值逐渐减小. 这表明布居红光发射能级 $^4\text{F}_{9/2}$ 的主要跃迁中的某些能级的电子布居数趋向饱和. 基于之前关于 Pr^{3+} 掺杂的分析,可以确定这个能级主要是 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级. 下面,结合图7的简化能级图简要分析 Nd^{3+} 和 Er^{3+} 之间的能量传递过程. Nd^{3+} 离子可以通过(vi) $^4\text{I}_{13/2}(\text{Er}) + ^4\text{I}_{9/2}(\text{Nd}) - ^4\text{I}_{15/2}(\text{Er}) + ^4\text{I}_{15/2}(\text{Nd})$ 和(vii) $^4\text{I}_{13/2}(\text{Er}) + ^4\text{I}_{13/2}(\text{Nd}) - ^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}) + ^4\text{I}_{9/2}(\text{Nd})$ + 跃迁与 Er^{3+} 离子之间进行能量传递,从而改变 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{11/2}$ 和 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的电子布居. 实际上转换过程中, Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级上的电子不可能全部向上跃迁到能量更高的激发态,必定有部分电子向下弛豫或跃迁回基态. 而 Nd^{3+} 离子掺杂,刚好可以将 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级电子向下跃迁所释放的无辐射能量吸收并储存,然后通过能量传递过程(vii)将能量反哺给 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级,从而提高 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级电子参与上转换发光的效率. 这与根据 η 随 Nd^{3+} 离子浓度变化所得的结论是一致的,即 Nd^{3+} 离子浓度增加, Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级电子相对布居率增加. 此外, Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{11/2}$ 和 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的电子布居数增加将直接导致 Er^{3+} 离子之间 $^4\text{I}_{11/2} + ^4\text{I}_{13/2} - ^4\text{F}_{9/2} + ^4\text{I}_{15/2}$ 能量交叉弛豫率的提高,引起 Er^{3+} 离子红光发射能级 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级上的电子数相对增加. 当然, Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级上电子数增加也会提高 $^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow 2 \times ^4\text{F}_{9/2}$ 这一主要布居 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的跃迁过程的效率.

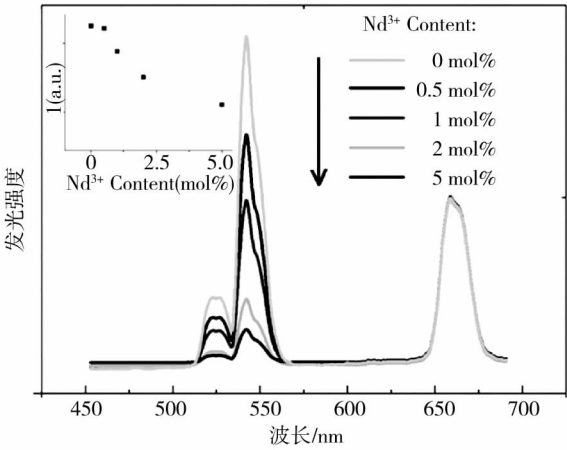


图5 980 nm 红外光激发下 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+},\text{Nd}^{3+}$ 纳米晶的上转换发光光谱,插图为总体发光强度随 Nd^{3+} 浓度增加的变化

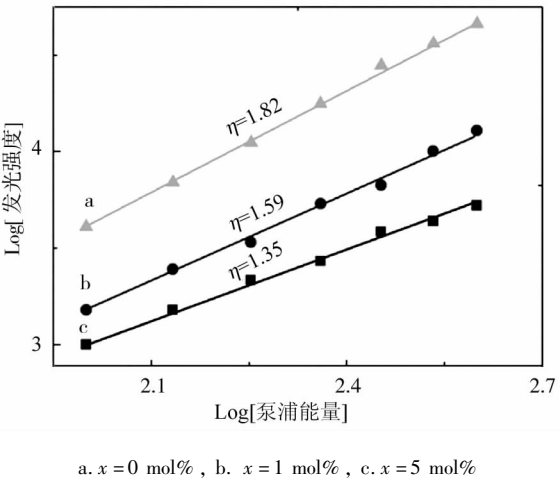


图6 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+},x\text{Nd}^{3+}$ 纳米晶的656 nm 红光强度随泵浦功率增加的变化

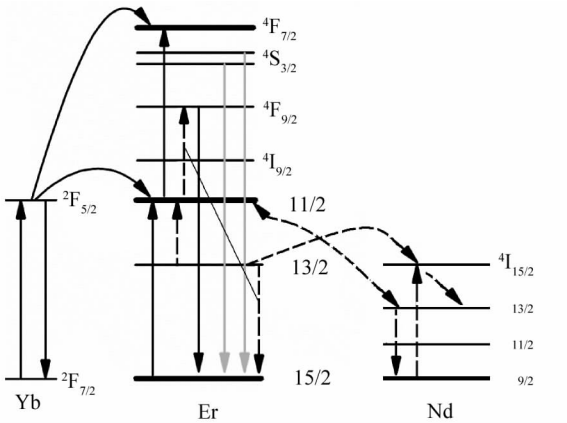


图7 $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+},\text{Nd}^{3+}$ 离子的简化能级图及可能的激发与发射过程

3 结论

1) 采用水热法合成了 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ 和 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ 纳米晶.

2) X 射线衍射和透射电镜测试表明, 合成的纳米晶为直接约 15 nm 的六方相颗粒.

3) 由荧光光谱分析可知, 随着 Pr^{3+} 离子浓度的增加, $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ 纳米晶的 656 nm 红光发射峰相对于 544 nm 绿光发射逐渐减弱. 当 Pr^{3+} 离子掺杂浓度达到 10 mol% 时, 近乎为单带绿光发射. 发光机理分析表明这主要是由于 Pr^{3+} 离子掺杂导致 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级上的相对电子数减少, 从而引起红光发射能级主要布居过程 $^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow 2 \times ^4\text{F}_{9/2}$ 跃迁效率的降低. 对于 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ 纳米晶, 随着 Nd^{3+} 离子浓度增加, 其 544 nm 绿光发射相对于红光逐渐增强. 机理分析表明, Nd^{3+} 离子担任了一个多余能量临时存储器的角色, 将 Er^{3+} 离子的 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级的非辐射能量临时保存并反哺给它, 从而通过 $^4\text{I}_{11/2} + ^4\text{I}_{13/2} - ^4\text{F}_{9/2} + ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow 2 \times ^4\text{F}_{9/2}$ 跃迁显著提高红光能级 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的相对电子数.

4) Pr^{3+} 和 Nd^{3+} 离子对 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米晶的发光调制效果虽然显著, 但其掺杂超过一定含量会因为浓度猝灭效应导致总体发光强度的衰减.

参考文献:

[1] Deniz A A, Laurence T A, Beligere G S, et al. Single - molecule protein folding: diffusion fluorescence resonance energy transfer studies of the denaturation of chymotrypsin inhibitor[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences The United States, 2000, 97: 5179 - 5184.

[2] Suh J, Dawson M, Hanes J, Real - time multiple - particle tracking: applications to drug and gene delivery [J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2005, 57: 63 - 78.

[3] Liu Y X, Yang Q B, Xu C F. Single - narrow - band red upconversion fluorescence of ZnO nanocrystals codoped

with Er and Yb and its achieving mechanism[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 104: 064701 - 064701.

[4] Eilers H, Tissue B M. Laser spectroscopy of nanocrystalline Eu_2O_3 and $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ [J]. Chemical Physics Letters, 1996, 251: 74 - 78.

[5] Liu Q, Sun Y, Yang T S, et al. Sub - 10 nm hexagonal lanthanide - doped NaLuF_4 upconversion nanocrystals for sensitive bioimaging in vivo[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133: 17122 - 17125.

[6] Boyer J C, Vetrone F, Cuccia L A, et al. Synthesis of colloidal upconverting NaYF_4 nanocrystals doped with $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ and $\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ via thermal decomposition of lanthanide trifluoroacetate precursors [J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128: 7444 - 7445.

[7] Li C X, Yang J, Yang P P, et al. Two - dimensional $\beta - \text{NaLuF}_4$ hexagonal microplates [J]. Crystal Growth & Design, 2008, 8: 923 - 929.

[8] Shi F, Wang J, Zhai X, et al. Facile synthesis of $\beta - \text{NaLuF}_4:\text{Yb}/\text{Tm}$ hexagonal nanoplates with intense ultraviolet upconversion luminescence [J]. Cryst Eng Comm, 2011, 13: 3782 - 3787.

[9] Ishikawa K, Yoshikawa K, Okada N. Size effect on the ferroelectric phase transition in PbTiO_3 ultrafine particles [J]. Physical Review B, 1988, 37: 5852 - 5855.

[10] Jiang C, Lin Y, Xu W. Theoretical analysis of transmission performance of $\text{Pr}^{3+} - \text{Er}^{3+} - \text{co} - \text{doped}$ telluride Fiber amplifiers for WDM systems [J]. Applied Physics B, 2009, 96: 393 - 400.

[11] Liu Y X, Pisarski W A, Zeng S J, et al. Tri - color upconversion luminescence of Rare earth doped BaTiO_3 nanocrystals and lowered color separation[J]. Optics Express, 2009, 17: 9089 - 9098.

[12] 刘晃清, 王玲玲, 李宏健. 氧化物纳米材料 $\text{Y}_2\text{O}_3:(\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+})$ 上转换发光性质的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26: 1396 - 1399.

[13] Zheng Y, Chen B, Zhong H, et al. Optical transition, excitation state absorption, and energy transfer study of $\text{Er}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ Single - doped, and $\text{Er}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ codoped tellurite glasses for Mid - infrared laser applications [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94: 1766 - 1772.