

基于油酸辅助水热法制备 $\text{NaLuF}_4\text{:Ln}^{3+}$ 及光谱性质

邱克书¹ 姜 浩¹ 闫景辉^{*1} 姚 爽^{*1} 康振辉²

(¹ 长春理工大学化学与环境工程学院, 长春 130022)

(² 苏州大学功能纳米与软物质(材料)研究院, 苏州 215123)

摘要: 采用油酸辅助水热法合成了具有上下转换发光性能的 $\text{NaLuF}_4\text{:Ce}^{3+}$ 、 $\text{NaLuF}_4\text{:Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{NaLuF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{NaLuF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 以及 $\text{NaLuF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 荧光粉材料。X 射线衍射(XRD)表征结果表明产物各个衍射峰与标准卡片 PDF#27-0726 较好的吻合, 得到六方相 NaLuF_4 晶体。扫描电镜(SEM)显示产物形貌为六棱柱, 由粒径分布图可知属于微米级材料。 NaLuF_4 基质中单掺 Ce^{3+} 时, 研究掺杂浓度对样品发光性能的影响表明 $\text{NaLuF}_4\text{:0.09Ce}^{3+}$ 的发光强度最大。双掺 $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 时, 详细讨论了 NaLuF_4 基质中 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的能量传递机制, 可认为是偶极-四极作用。在 980 nm 激光激发下, 增大 Yb^{3+} 的掺杂浓度可以使 Er^{3+} 的红(${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$)/绿(${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$)光发射比例增大, Er^{3+} 的红光和绿光发射过程均属于双光子发射, Tm^{3+} 的蓝光发射过程属于三光子发射, 并且 $\text{NaLuF}_4\text{:0.20Yb}^{3+}, 0.005\text{Er}^{3+}, 0.005\text{Tm}^{3+}$ 样品实现了白光发射($x=0.335, y=0.385$)。

关键词: 油酸; 四氟镨钠; 能量传递; 白光发射

中图分类号: O611.4; O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)10-1723-07

DOI: 10.11862/CJIC.2016.239

Synthesis and Spectral Properties of $\text{NaLuF}_4\text{:Ln}^{3+}$ Based on Oleic Acid Assisted Hydrothermal Method

DI Ke-Shu¹ JIANG Hao¹ YAN Jing-Hui^{*1} YAO Shuang^{*1} KANG Zhen-Hui²

(¹ School of Chemical and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

(² Institute of Functional Nano & Soft Materials, Soochow University, Suzhou 215123, China)

Abstract: $\text{NaLuF}_4\text{:Ce}^{3+}$, $\text{NaLuF}_4\text{:Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$, $\text{NaLuF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$, $\text{NaLuF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ and $\text{NaLuF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ up-down conversion fluorescent materials were synthesized by the oleic acid assisted hydrothermal method. The X-ray diffraction (XRD) characterizations showed that each of the diffraction peak of as-prepared samples was in agreement with the PDF#27-0726, and NaLuF_4 with hexagonal unit cell was obtained. SEM images showed that the products morphologies were hexagonal prism, and the grain size distribution showed the products belonged to micron materials. The influence of doping concentration on luminescence properties of the samples showed the luminescence intensity of the $\text{NaLuF}_4\text{:0.09Ce}^{3+}$ sample achieved maximum when single-doped Ce^{3+} in NaLuF_4 matrix. The energy transfer mechanism of $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ was dipole-quadrupole interaction after discussed in detail. As Yb^{3+} doped content increased, the proportion of the emission of the red/green of Er^{3+} increased with excited by a 980 nm laser. The red and green emissions of Er^{3+} belong to the two-photon emission process, and the blue emission of Tm^{3+} belongs to the three-photon emission. The white emission ($x=0.335, y=0.385$) was achieved in the $\text{NaLuF}_4\text{:0.20Yb}^{3+}, 0.005\text{Er}^{3+}, 0.005\text{Tm}^{3+}$ sample.

Keywords: oleic acid; NaLuF_4 ; energy transfer; white emission

收稿日期: 2015-12-22。收修改稿日期: 2016-07-29。

吉林省科技攻关计划重大科技招标专项(No.20150203013YY)、吉林省科技发展项目(No.20130522126JH)、国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(No.2012CB82580)、国家自然科学基金重点项目(No.51132006)和国家自然科学基金青年基金(No.21301020)资助。

*通信联系人。E-mail: yjh@cust.edu.cn, yaoshuang@cust.edu.cn

镧系元素掺杂氟化物^[1-3]在高分辨率显示器、电致发光装置、激光和光学通信等领域具有潜在应用,因而它们的制备和光学性质引起了材料科学家的广泛关注^[4-5]。三价稀土离子未充满的 $4f$ 组态内电子跃迁产生荧光光谱,存在奇偶性禁止跃迁,并且上转换发光为反斯托克斯发射具有尖发射宽带、长寿命、可调谐性发射、高耐光性和低毒性。上转换纳米材料的颜色输出已被广泛用于生物标记^[6]、癌症治疗^[7]和临床应用^[8]。

NaLuF_4 具有高热稳定性、低声子能量并且容易掺杂稀土离子,因而是一种优良的上转换和下转换基质材料^[9-10]。六方相的 NaLuF_4 和 $\beta\text{-NaYF}_4$ 具有相同的晶相,基于 Lu^{3+} 特殊的物理、化学以及光学性质其在光学领域表现出显著性能。 Tb^{3+} 特征发射是 544 nm 左右位置的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 电子跃迁,因而是一种良好绿光发射激活剂^[11]。为了增强 Tb^{3+} 紫外光区的吸收强度及宽度,使用具有 $4f-5d$ 允许跃迁强激发带的 Ce^{3+} 作为敏化剂吸收紫外光同时把能量转移到 Tb^{3+} ^[12]。同时, Lu^{3+} 的离子半径(0.085 nm)比 Y^{3+} (0.089 nm)和 Yb^{3+} (0.086 nm)的离子半径更接近,因此以 Lu 元素为基质的氟化物更加能够稳定掺杂高浓度的 Yb^{3+} ^[13],也就是说更加能够制备出高性能的上转换纳米材料。

本文通过油酸辅助水热法制备了 $\text{NaLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} 样品。讨论了掺杂量的多少对样品光致发光(PL)性能的影响,同时深入探讨了 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的能量传递机制。并且通过油酸辅助水热法合成了 NaLuF_4 为基质的上转换荧光材料,研究了调节 Yb^{3+} 掺杂的浓度对 Er^{3+} 发射红/绿光比例的影响;通过共掺杂 3 种稀土离子 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 获得了白光输出。

1 实验部分

1.1 实验试剂

氧化镧、氧化铈、氧化铽、氧化镱、氧化铪、氧化钪的纯度均 > 99.99%,皆为长春海普瑞稀土材料技术有限公司生产;硝酸(纯度:65%~68%)、正丁醇(纯度:≥99.7%)、无水乙醇(纯度:≥99.7%),皆为北京化工厂生产;油酸(分析纯,天津市华东试剂厂);氢氧化钠、氟化铵均为分析纯,上海化学试剂总厂生产;去离子水为实验室自制。

1.2 样品的制备

采用油酸辅助水热法合成 $\text{NaLuF}_4:x\text{Ce}$ ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$) 样品的步骤如下:(1) 称量 0.5

g NaOH 固体加入到装有 10 mL 去离子水的 50 mL 锥形瓶中;(2) 加入 15 mL 正丁醇和 5 mL 油酸搅拌 20 min, 形成黄色透明溶液 A;(3) 按照化学式中的掺杂计量比称取一定量的 Lu_2O_3 和 Ce_2O_3 , 分别用硝酸溶解,将得到的浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸盐溶液加入到溶液 A 中,搅拌 30 min;(4) 最后加入一定量的 NH_4F 继续搅拌 1 h, 得到白色乳浊液;(5) 将上述白色乳浊液装入 50 mL 聚四氟乙烯反应釜中置于 200 °C 条件下持续加热 48 h;(6) 反应完成后冷却至室温,将反应所得的液体于 $15\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 5 min, 除去离心管中上层清液得到白色 NaLuF_4 沉淀;(7) 将上述产物用乙醇依次洗涤 3 次后,置于干燥箱中 60 °C 烘干 12 h;(8) 最后将产物置于马弗炉中在氮气保护条件下 350 °C 煅烧 2 h, 得到 $\text{NaLuF}_4:x\text{Ce}$ ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$) 待测样品。

制备 $\text{NaLuF}_4:0.09\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$ ($y=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$) 以及 $\text{NaLuF}_4:0.1\text{Yb}^{3+}, 0.005\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{NaLuF}_4:0.1\text{Yb}^{3+}, 0.005\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{NaLuF}_4:0.2\text{Yb}^{3+}, 0.005\text{Er}^{3+}, 0.005\text{Tm}^{3+}$ 样品的实验操作与上述步骤相同, 只需适当调整 Ce_2O_3 、 Tb_2O_3 以及 Yb_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Er_2O_3 的用量, 即可得到相应的样品。

1.3 样品的表征

使用 Rigaku D/max-II B 型 X 射线衍射仪 (Cu $K\alpha_1$ 射线, $\lambda=0.154\,05 \text{ nm}$) 对样品结构进行表征, 工作电压 30 kV, 工作电流 30 mA, 扫描速度 (2θ) 为 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 步长为 0.02° , 扫描范围 $10^\circ \sim 70^\circ$ 。采用日本 Hitachi F-4500 荧光光谱仪测量荧光粉的激发及发射光谱, 氙灯作激发光源, 扫描速度 $1\,200 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。样品颗粒形貌和尺寸采用 JSM-7610F 型扫描电子显微镜 (SEM) 进行表征。所有测试都是在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 结果分析

图 1 分别为制备的 (A) 下转换发光材料 (a) $\text{NaLuF}_4:0.09\text{Ce}^{3+}$ 、(b) $\text{NaLuF}_4:0.09\text{Ce}^{3+}, 0.07\text{Tb}^{3+}$ 和 (B) 上转换发光材料 (a) $\text{NaLuF}_4:0.1\text{Yb}^{3+}, 0.005\text{Tm}^{3+}$ 、(b) $\text{NaLuF}_4:0.1\text{Yb}^{3+}, 0.005\text{Er}^{3+}$ 、(c) $\text{NaLuF}_4:0.2\text{Yb}^{3+}, 0.005\text{Er}^{3+}$ 、(d) $\text{NaLuF}_4:0.2\text{Yb}^{3+}, 0.005\text{Er}^{3+}, 0.005\text{Tm}^{3+}$ 的 XRD 图, 对比可知样品 XRD 图和 NaLuF_4 的标准卡片 PDF#27-0726 峰型及位置基本吻合, 都属于六方晶系, 低含量的稀土离子掺杂没有对基质的晶体结构产生十分显著的影响。表明 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 离子以取代的

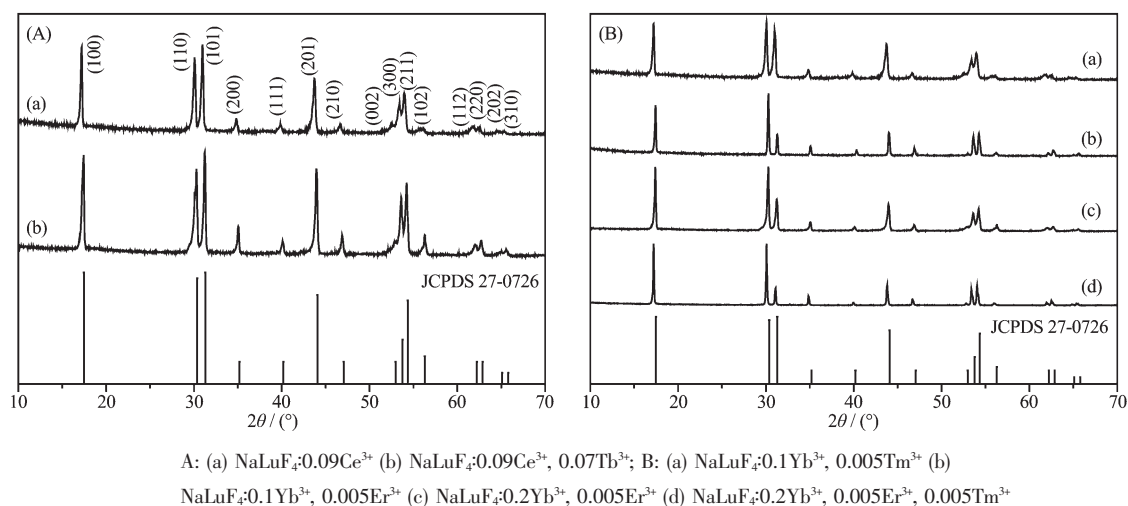


图 1 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the samples

方式掺入晶格中,主要是取代了离子半径接近且电负性也相近的 Lu³⁺的格位。

2.2 样品的下转换发光光谱分析

图 2A 为油酸辅助水热法制备 NaLuF₄:Ce³⁺样品的激发和发射光谱,其中左图(虚线)是在 367 nm 光监测下 NaLuF₄:0.09Ce³⁺样品的激发光谱,图中 260 nm 处出现最大吸收峰,所以选取 260 nm 作为 NaLuF₄:xCe³⁺(x=0.01,0.03,0.05,0.07,0.09,0.12)样品的激发波长测得发射光谱如图 2A 中右图(实线)所示,特征发射峰位于 367 nm 处,对应于 Ce³⁺的 5d→4f 电子跃迁,并且其发光强度随着掺杂浓度 x 的增大表现出先增强后减弱的趋势,其中 NaLuF₄:0.09Ce³⁺样品发光最强。图 2B 为在 260 nm 波长激发下,NaLuF₄:0.09Ce³⁺,yTb³⁺(y=0.01,0.03,0.05,0.07,0.09)系列样品的发射光谱,图中显示出 Ce³⁺位于 367 nm 处的特征发射峰以及 Tb³⁺位于 490 nm(⁵D₄→⁷F₆),543 nm(⁵D₄→⁷F₅),585 nm(⁵D₄→⁷F₄),622 nm(⁵D₄→⁷F₃)处的主要特征发射峰,随着 Tb³⁺掺杂浓度 y 值的增大,Ce³⁺在 367 nm 处的发射峰逐渐减弱,反之 Tb³⁺在 490、543、585、622 nm 处的发射峰逐渐增强至 Tb³⁺的掺杂量(物质的量分数)为 0.07 时发射峰最强,可能是由于 Ce³⁺→Tb³⁺间存在能量传递过程,当 Tb³⁺的掺杂量为 0.09 时发射强度有所减小,则是由于浓度淬灭引起的。图 2C 为样品 NaLuF₄:0.09Ce³⁺的发射光谱和 NaLuF₄:0.07Tb³⁺的激发光谱,图中显示 2 个谱带由一小部分的面积重叠,依据 Dexter 理论,Ce³⁺和 Tb³⁺共掺杂到 NaLuF₄基 质中存在 Ce³⁺→Tb³⁺能量传递过程。图 2D 为 Ce³⁺的荧光寿命

衰减曲线,从图中可以看出用双指数方程 $I=A_1\exp(-t/\tau_1)+A_2\exp(-t/\tau_2)$ 拟合的结果良好。根据公式^[14]:

$$\tau=(A_1\tau_1^2+A_2\tau_2^2)/(A_1\tau_1+A_2\tau_2) \quad (1)$$

计算不同 Tb³⁺浓度下 Ce³⁺的荧光寿命如图 2D 内插图所示,随着 Tb³⁺掺杂浓度的不断增大,Ce³⁺的荧光寿命不断减弱,进一步证明 Ce³⁺把能量传递给了 Tb³⁺。

图 3A 给出了 Ce³⁺→Tb³⁺的能量传递效率,根据荧光强度计算:

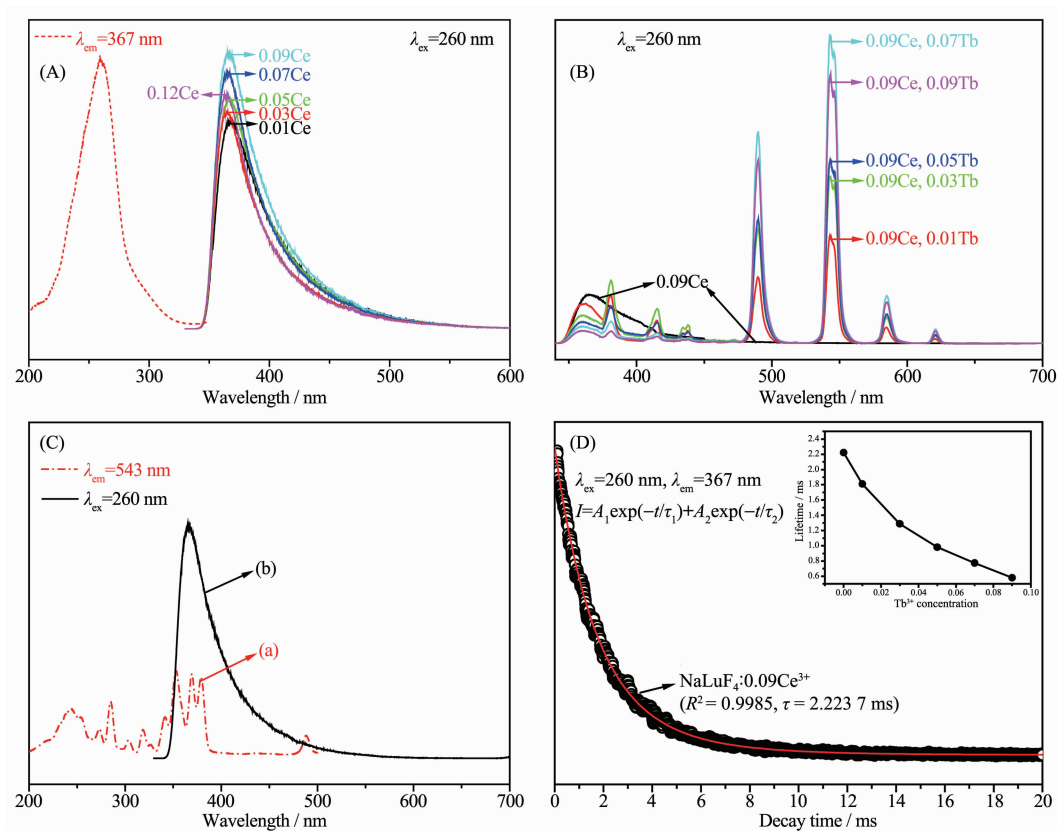
$$\eta_T=1-I_S/I_{S0} \quad (2)$$

其中 η_T 代表的是能量传递效率, I_{S0} 和 I_S 分别代表的是不掺杂、掺杂 Tb³⁺时的发光强度。从图中可以看出随着 Tb³⁺掺杂含量的增加,Ce³⁺→Tb³⁺的能量传递效率逐渐增大,最高时达到了 74%。能量传递作用的机制有交互作用和多极作用 2 种。如果是交互作用则要求敏化剂和激活剂距离小于 0.4 nm^[15]。在 NaLuF₄:0.09Ce³⁺,yTb³⁺(y=0,0.01,0.03,0.05,0.07,0.09)体系中,Ce³⁺到 Tb³⁺之间的能量传递距离 R_C 由浓度淬灭方法来计算。根据 Blasse^[16]提出的计算公式:

$$R_C=2[3V/(4\pi\chi_c N)]^{1/3} \quad (3)$$

其中 V 代表晶胞体积, χ_c 代表掺杂离子浓度, N 代表每个晶胞单元中心离子的配位数。由此粗略计算出 $R_C=0.6187$ nm,说明 NaLuF₄基 质中 Ce³⁺→Tb³⁺之间的能量传递机制为多极作用。根据 Dexter 和 Reisfeld 提出的能量传递多极作用机制,不掺激活剂时敏化剂的发光强度(I_{S0})和掺杂激活剂后敏化剂的发光强度(I_S)比有以下关系:

$$I_{S0}/I_S \propto C^{n/3} \quad (4)$$



Inset shows the lifetime of Ce^{3+} as a function of Tb^{3+} concentration in $\text{NaLuF}_4:0.09\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$ ($y=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$) (Excited at 260 nm and monitored at 367 nm)

图 2 (A) $\text{NaLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$ 的激发(虚线)和发射光谱(实线); (B) $\text{NaLuF}_4:0.09\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$ ($y=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$) 的发射光谱; (C) $\text{NaLuF}_4:0.07\text{Tb}^{3+}$ 的激发光谱 (a) 和 $\text{NaLuF}_4:0.09\text{Ce}^{3+}$ 的发射光谱 (b) 重叠图; (D) $\text{NaLuF}_4:0.09\text{Ce}^{3+}$ 中 Ce^{3+} 的荧光寿命衰减曲线

Fig.2 (A) PL excitation (dashed line) and emission (solid line) spectra of $\text{NaLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$; (B) PL emission spectra of $\text{NaLuF}_4:0.09\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$ ($y=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$); (C) Spectral overlap between PL excitation spectra of $\text{NaLuF}_4:0.07\text{Tb}^{3+}$ (a) and emission spectra of $\text{NaLuF}_4:0.09\text{Ce}^{3+}$ (b); (D) Decay curves for the luminescence of Ce^{3+} in $\text{NaLuF}_4:0.09\text{Ce}^{3+}$

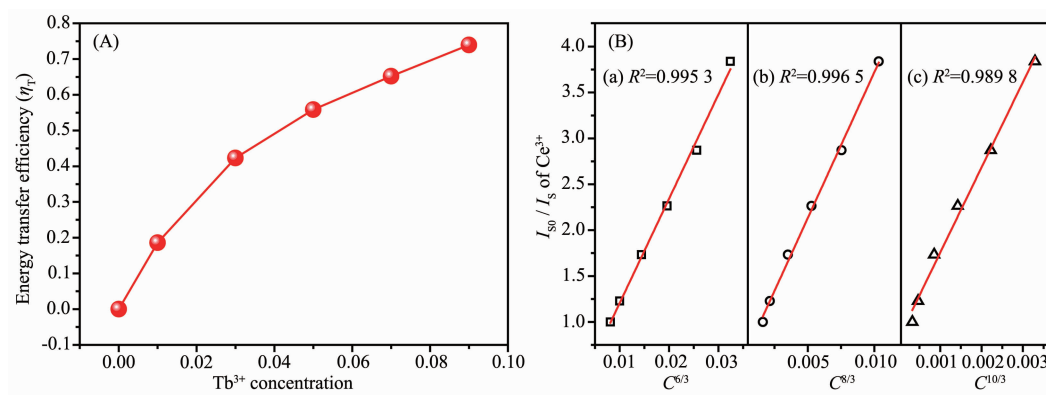


图 3 (A) $\text{NaLuF}_4:0.09\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$ ($y=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$) 样品中 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的能量传递效率随 Tb^{3+} 掺杂浓度变化图; (B) Ce^{3+} 的荧光强度比 (I_{S0}/I_S) 和 (a) C 、(b) $C^{6/3}$ 、(c) $C^{10/3}$ 的线性拟合关系图

Fig.3 (A) Dependence of the energy transfer efficiency η_T from Ce^{3+} ions to Tb^{3+} ions in $\text{NaLuF}_4:0.09\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$ ($y=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$) samples on Tb^{3+} ions doping concentration (y); (B) Dependence of I_{S0}/I_S of Ce^{3+} on (a) $C^{6/3}$, (b) $C^{8/3}$, (c) $C^{10/3}$

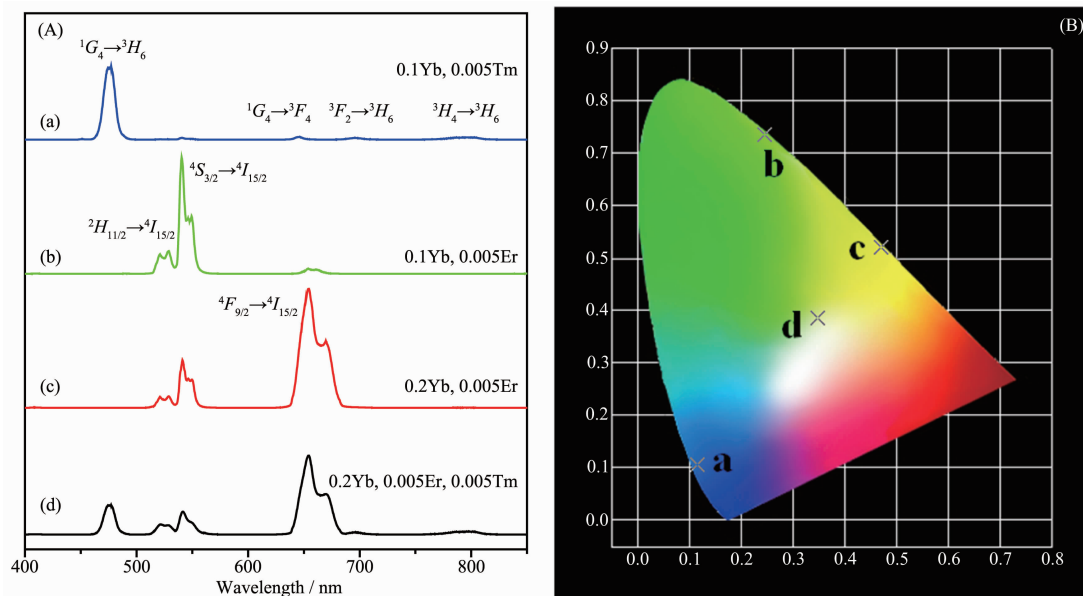
其中 I_{50} 代表 Ce³⁺ 在 NaLuF₄:0.09Ce³⁺ 样品中的发光强度, I_s 代表 Ce³⁺ 在 NaLuF₄:0.09Ce³⁺, yTb³⁺ 样品中的发光强度; C 代表 Ce³⁺ 与 Tb³⁺ 的掺杂浓度和; $n=6, 8, 10$ 分别对应的是偶极-偶极($d-d$)、偶极-四极($d-q$)和四极-四极($q-q$)作用^[17]。图 3B 给出了 I_{50}/I_s 和 $C^{n/3}$ 之间的线性拟合关系, 同时给出了 $n=6, 8, 10$ 时 R^2 的值。从图中可以看出, $n=8$ 时线性关系最好, 说明 Ce³⁺→Tb³⁺ 之间的能量传递是偶极-四极作用。

2.3 样品的上转换发光光谱分析

图 4A 所示为相同功率下, 用 980 nm 激光器激发得到的 (a) NaLuF₄:0.1Yb³⁺, 0.005Tm³⁺ (b) NaLuF₄:0.1Yb³⁺, 0.005Er³⁺ (c) NaLuF₄:0.2Yb³⁺, 0.005Er³⁺ (d) NaLuF₄:0.2Yb³⁺, 0.005Er³⁺, 0.005Tm³⁺ 的上转换荧光光谱图。从图 4 A(a) 中看到 Tm³⁺ 的 477 nm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$) 处以及 646 nm ($^1G_4 \rightarrow ^3F_4$)、695 nm ($^3F_3 \rightarrow ^3H_6$)、799 nm ($^3H_4 \rightarrow ^3H_6$) 处的特征发射峰, 在图 4B CIE 色度坐标图中位于蓝光区的 a 点。在图 4A (b) 中, NaLuF₄:0.1Yb³⁺, 0.005Er³⁺ 的光谱显示出 Er³⁺ 的主要发射峰位于 530 nm ($^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) 和 541 nm ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) 处, 在图 4B 中位于绿光区的 b 点。而从图 4A(c) 中看出, 随着 Yb³⁺ 的掺杂含量 0.01% 增加为 0.02%, Er³⁺ 绿光区发射强度减弱同时 654 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) 处红光区的发射峰增强, 在图 4B 中位于黄光区的 c 点。分析原因可能是随着敏化剂 Yb³⁺ 掺杂浓度的增加, Yb³⁺-Er³⁺ 的原子间相互作用距离减小, 促进了逆向能量传递过

程, $^4S_{3/2}(\text{Er}^{3+}) + ^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow ^4I_{13/2}(\text{Er}^{3+}) + ^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$, 抑制了 $^2H_{11/2}/^4S_{3/2}$ 激发态, 导致绿光 ($^2H_{11/2}/^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) 减弱。并且, 能量传递导致 $^4I_{13/2}(\text{Er}^{3+})$ 能级的饱和, 然后激发态的 Yb³⁺ 通过 $^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4I_{13/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+})$ 将能量传递给 Er³⁺, 直接填充在 $^4F_{9/2}$ 能级上, 导致红光 ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) 增强^[18-19]。并且, Er³⁺ 的 $^4I_{13/2}$ 能级可能会由交叉弛豫 $^4I_{13/2} + ^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2} + ^4I_{15/2}$ 激发到 $^4F_{9/2}$ 红光发射能级上。另外一个可能原因是 Er³⁺ 中交叉弛豫效率较高, 即 $^4F_{7/2} + ^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2} + ^4F_{9/2}$, 从而将电子直接填充在 $^4F_{9/2}$ 红光发射能级上, 间接减少了 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 绿光发射能级填充^[20-21]。众所周知, 将发蓝光的荧光粉和发黄光的荧光粉混合, 可得到白光发射。故向 NaLuF₄:0.2Yb³⁺, 0.005Er³⁺ 体系中加入了发射蓝光的 Tm³⁺ 离子, 用 980 nm 光激发 NaLuF₄:0.2Yb³⁺, 0.005Er³⁺, 0.005Tm³⁺ 样品获得了图 4A(d) 中所示的发射光谱, 显示出蓝光、绿光和红光的特征峰, 其色坐标点显示在图 4B 中位于白光区 d 点 ($x=0.335, y=0.385$), 接近理想的白光的色坐标 ($x=0.33, y=0.33$)。

图 5A 研究了 NaLuF₄:Yb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ 在体系中的发光强度与不同激发功率的关系, 选取红光、绿光和蓝光在不同功率下的发射峰最强值, 取其对数 $\ln$ (Intensity) 与激发功率对数 $\ln$ (laser power) 作图得到双对数变化曲线, 如图 5B 所示。图 5B 根据曲线斜率得到 Er³⁺ 的红光和绿光发射过程的光子数分别为 1.84 和 1.98, 均属于双光子发射; Tm³⁺ 的蓝光发射过



(a) NaLuF₄:0.1Yb³⁺, 0.005Tm³⁺ (b) NaLuF₄:0.1Yb³⁺, 0.005Er³⁺ (c) NaLuF₄:0.2Yb³⁺, 0.005Er³⁺ (d) NaLuF₄:0.2Yb³⁺, 0.005Er³⁺, 0.005Tm³⁺

图 4 (A) 样品的上转换荧光光谱图; (B) 样品的 CIE 色度坐标图

Fig.4 (A) Up-conversion emission spectra of samples; (B) CIE chromaticity diagram of samples

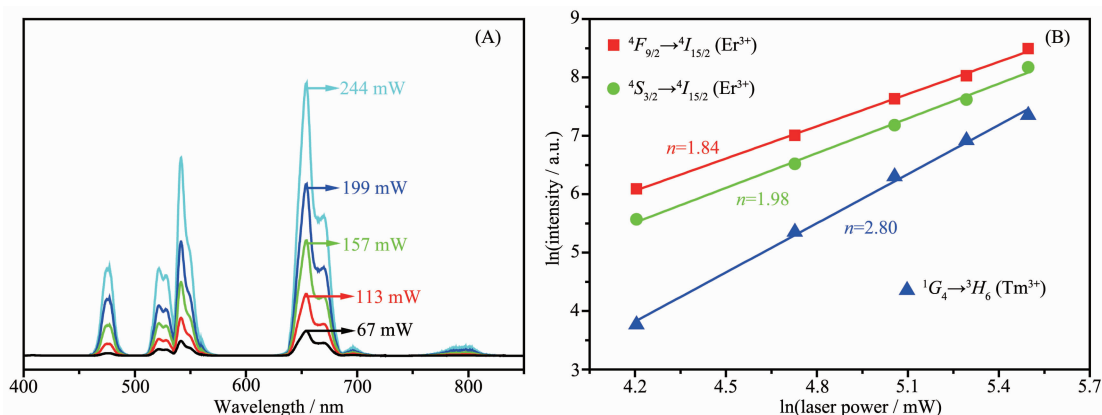


图 5 (A) NaLuF₄:Yb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺样品在不同激发功率下的发光强度; (B) Er³⁺的红光、绿光和 Tm³⁺蓝光部分的上转换发光强度随激发功率变化的双对数坐标曲线图

Fig.5 (A) Emission intensity of NaLuF₄:Yb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ under different excitation power; (B) Dependence of up-conversion emission intensity of NaLuF₄:Yb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ on the excitation power

程的光子数为 2.80,说明属于三光子发射过程^[22]。

图 6 为 Yb³⁺、Er³⁺、Tm³⁺的能级图及其能量转移的作用机制。对于 Yb³⁺和 Er³⁺来说,首先 Yb³⁺把 ²F_{5/2} 能级的能量传递到 Er³⁺的 ⁴I_{11/2} 能级上,⁴I_{11/2}→⁴I_{13/2} 以非辐射弛豫方式传递到 ⁴I_{13/2} 能级。第二个 980 nm 光子通过激发态 Yb³⁺将能量从 Er³⁺的 ⁴I_{11/2} 填充到更高的 ⁴F_{7/2} 能态,或者从 ⁴I_{13/2} 填充到 ⁴F_{9/2} 能态。之后 ⁴F_{7/2} 能态由一个快速多光子衰变过程跃迁到 ²H_{11/2} 和 ⁴S_{3/2} 并发射绿光 ²H_{11/2}→⁴I_{15/2} 和 ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}, 而 ⁴F_{9/2} 能级辐射返回基态 ⁴I_{15/2} 同时发射出红光^[23]。Tm³⁺的蓝光发射(¹G₄→³H₆)归因于 Yb³⁺→Tm³⁺有三步有效的能量传递。在 980 nm 光激发下,首先 Yb³⁺填充的 ²F_{5/2} 能级发生非共振能量传递到 Tm³⁺的 ³H₅ 能级,同时 ³H₅→³F₄ 非辐射多光子衰变到 ³F₄ 能级。第二步能量转移从 ³F₄ 能级填充到更高的 ³F₂ 能态,一部分发射红光(³F₂→³H₆);另一部分发生非辐射弛豫到 ³H₄ 能级,发射红光(³H₄→³H₆)。最后第三步能量转移填充到 ¹G₄ 能级,产生较强的蓝光发射(¹G₄→³F₄)和较弱的红光发射(¹G₄→³F₄)。

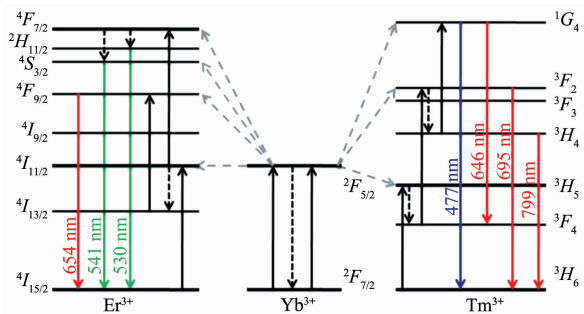


图 6 NaLuF₄:Yb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺的能级图

Fig.6 Energy level scheme of NaLuF₄:Yb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺

2.4 样品的形貌分析

图 7(a)(b)为 NaLuF₄:0.09Ce³⁺, 0.07Tb³⁺在不同分辨率下的扫描电镜图像。从图中可以看出,产物为非常短小的六棱柱其截面为六边形,分散性良好,无明显团聚现象,在图 7(a)中的样品图中选取 100 个样本粒子作得粒径分布图如图 8(a)所示,可以看出其粒径大小范围为 0.59~1.26 μm,平均粒径为 0.92 μm。图 7 (c)(d) 为 NaLuF₄:0.2Yb³⁺, 0.005Er³⁺, 0.005Tm³⁺的扫描电镜图像,产物为长短不一的六棱柱,其截面为六边形。从对应的粒径分布图 8(b)中可以看出六棱柱的截面直径范围为 0.35~1 μm,平均直径为 0.62 μm;从粒径分布图 8(c)中可以看出六

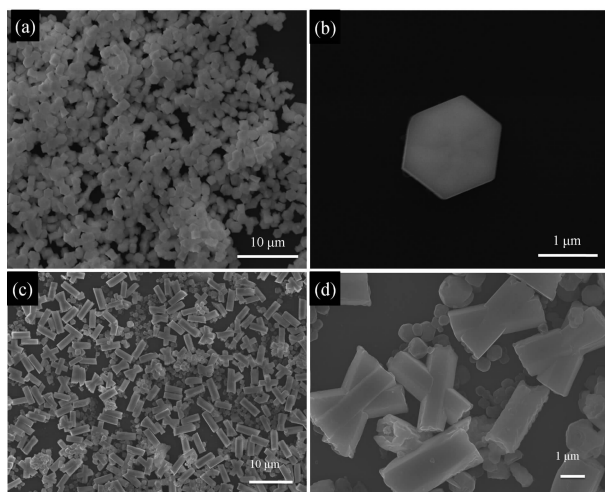


图 7 (a, b) NaLuF₄:0.09Ce³⁺, 0.07Tb³⁺ (c, d) NaLuF₄:0.2Yb³⁺, 0.005Er³⁺, 0.005Tm³⁺的 SEM 图

Fig.7 SEM images of (a, b) NaLuF₄:0.09Ce³⁺, 0.07Tb³⁺ (c, d) NaLuF₄:0.2Yb³⁺, 0.005Er³⁺, 0.005Tm³⁺ samples

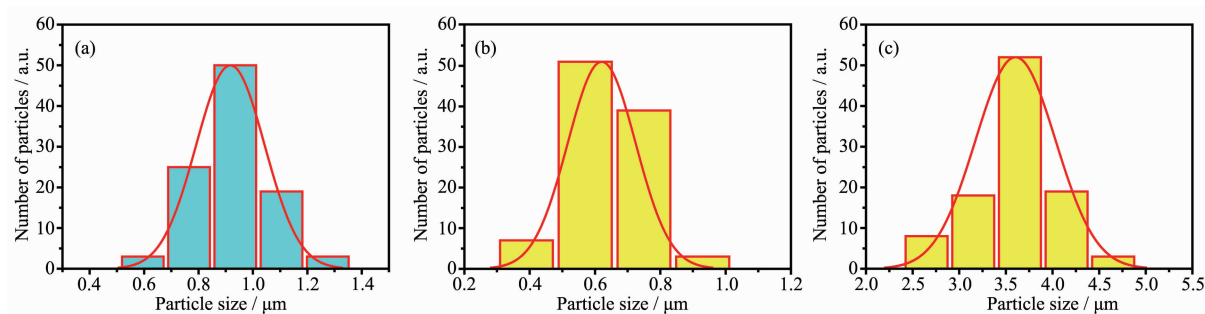


图 8 (a) $\text{NaLuF}_4:0.09\text{Ce}^{3+}, 0.07\text{Tb}^{3+}$; (b) $\text{NaLuF}_4:0.2\text{Yb}^{3+}, 0.005\text{Er}^{3+}, 0.005\text{Tm}^{3+}$ 样品的截面直径分布图;
(c) $\text{NaLuF}_4:0.2\text{Yb}^{3+}, 0.005\text{Er}^{3+}, 0.005\text{Tm}^{3+}$ 样品的六棱柱长度分布图

Fig.8 (a) Particle size distribution of $\text{NaLuF}_4:0.09\text{Ce}^{3+}, 0.07\text{Tb}^{3+}$; (b) Cross-section diameter distribution of $\text{NaLuF}_4:0.2\text{Yb}^{3+}, 0.005\text{Er}^{3+}, 0.005\text{Tm}^{3+}$; (c) Length size distribution of $\text{NaLuF}_4:0.2\text{Yb}^{3+}, 0.005\text{Er}^{3+}, 0.005\text{Tm}^{3+}$ samples

棱柱的长度范围为 $2.45\sim 4.59\ \mu\text{m}$, 平均长度为 $3.60\ \mu\text{m}$, 属于微米级材料。

3 结 论

采用油酸辅助水热法成功合成了具有上/下转换发光性能的 $\text{NaLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{NaLuF}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 以及 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 荧光粉材料。XRD 表明产物各个衍射峰与标准卡片 PDF#27-0726 较好的吻合, 证明了样品的结晶度良好, 得到六方相 NaLuF_4 晶体。单掺 Ce^{3+} 时, $\text{NaLuF}_4:0.09\text{Ce}^{3+}$ 的发光强度最大。双掺 $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 时, 详细讨论了 NaLuF_4 基质中 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的能量传递机理, 确认了 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 间是偶极-四极作用。 NaLuF_4 上转换荧光光谱显示, 增大 Yb^{3+} 的掺杂浓度可以使 Er^{3+} 的红(${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$)/绿(${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}, {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) 光发射比例增大, 同时合成的 $\text{NaLuF}_4:0.20\text{Yb}^{3+}, 0.005\text{Er}^{3+}, 0.005\text{Tm}^{3+}$ 样品实现了白光输出 ($x=0.335$, $y=0.385$)。

参考文献:

- [1] Tu D T, Liu L Q, Ju Q, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, **50**:6306-6310
- [2] Wang F, Han Y, Lim C S, et al. *Nature*, **2010**, **463**:1061-1065
- [3] SHI Song-Jun(史松君), ZHU Yong-Chun(朱永春), BI Hui-Yun(毕慧云), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**, **26**(9):1590-1594
- [4] Wu W, Yao L M, Yang T S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**:15810-15813
- [5] YU Feng(于峰), HUANG Zhou-Xia(黄周霞), MA Mo(马蓦), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, **30**(4):

- 805-810
- [6] Yi G S, Lu H C, Zhao S Y, et al. *Nano Lett.*, **2004**, **4**(11): 2191-2196
- [7] He M, Huang P, Zhang C L. *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, **21**: 4470-4477
- [8] WANG Chao(汪超). *Thesis for the Doctorate of Suzhou University*(苏州大学博士学位论文). **2014**.
- [9] Chen Z H, Wu X F, Hu S G, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, **3**:153-161
- [10] He F, Niu N, Zhang Z G, et al. *RSC Adv.*, **2012**, **2**:7569-7577
- [11] BAI Xiao-Fei(白晓菲), JIANG Hao(姜浩), XU Jing(徐晶), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, **31**(2): 222-228
- [12] Gong M G, Xiang W D, Liang X J, et al. *J. Alloy Compd.*, **2015**, **639**(5):611-616
- [13] ZHOU Jing(周晶). *Thesis for the Doctorate of Fudan University*(复旦大学博士学位论文). **2012**.
- [14] Shang M M, Li G G, Lin J, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2011**, **3**:2738-2746.
- [15] Zhang Y Y, Xia Z G, Liu H K, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2014**, **593**:189-192
- [16] Blasse G. *Phys. Lett. A*, **1968**, **28**:444-445
- [17] Min X, Huang Z H, Fang M H, et al. *Inorg. Chem.*, **2014**, **53**:6060-6065
- [18] Wang Z L, Hao J H, Helen L, et al. *J. Mater. Chem.*, **2010**, **20**:3178-3185
- [19] Xiang G T, Zhang J H, Hao Z D, et al. *Inorg. Chem.*, **2015**, **54**(8):3921-3928
- [20] Zhang C M, Ma P A, Li C X, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**, **21**:717-723
- [21] Xu Z H, Zhao Q, Sun Y G, et al. *RSC Adv.*, **2013**, **3**:8407-8416
- [22] Chen Z H, Wu X F, Hu S G, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, **3**:6067-6076
- [23] Liu G K. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, **44**:1635-1652