

Er³⁺掺杂调控 NaY(WO₄)₂: Dy³⁺的上转换发光性能

史忠祥, 王 晶, 关 昕

(大连交通大学 辽宁省无机超细粉体制备及应用重点实验室, 大连 116028)

摘 要: 采用水热法合成出 Dy³⁺, Er³⁺共掺杂 NaY(WO₄)₂ 荧光粉。利用 XRD 和 SEM 对样品的晶体结构及形貌进行表征。研究了上转换发光性能和 Dy³⁺的 ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2} 跃迁的荧光衰减曲线, 并讨论了 Dy³⁺→Er³⁺的能量传递过程。结果表明: 所有合成的样品均具有 NaY(WO₄)₂ 四方相结构; 加入聚乙二醇(PEG-2000)作为表面活性剂, 可得到分散性良好的微米针状球; 在 780 nm 近红外光激发下, 观察到了 480 nm 蓝光、576 nm 黄光、531 nm 及 554 nm 绿光发射峰, 其中蓝光和黄光分别来自 Dy³⁺的 ⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2} 与 ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2} 跃迁, 绿光发射由 Er³⁺的 ²H_{11/2}→⁴I_{15/2} 和 ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} 跃迁产生。通过研究荧光光谱和荧光衰减曲线, 证实了 Dy³⁺→Er³⁺的能量传递过程, 且该能量传递的机制为电偶极-电偶极相互作用。通过调节 NaY(WO₄)₂: 1.0mol% Dy³⁺, xmol% Er³⁺ 荧光粉中 Er³⁺的浓度, 可实现由准白光到蓝光的转变。

关 键 词: 上转换发光; NaY(WO₄)₂: Dy³⁺, Er³⁺; 聚乙二醇; 能量传递

中图分类号: TB321 **文献标识码:** A

Multicolor Upconversion Emission Tuning of NaY(WO₄)₂: Dy³⁺ via Er³⁺ Doping

SHI Zhong-Xiang, WANG Jing, GUAN Xin

(Liaoning Key Laboratory for Fabrication and Application of Superfine Inorganic Powders, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

Abstract: A series of Dy³⁺ and Er³⁺ co-doped NaY(WO₄)₂ phosphors were synthesized by hydrothermal reactions. X-ray diffraction and scanning electron microscope were used to characterize their crystal structure and morphology. The upconversion luminescent properties and the fluorescence lifetime of ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2} transition of the Dy³⁺ ion were also investigated. Moreover, the energy transfer from Dy³⁺ to Er³⁺ ions in NaY(WO₄)₂: Dy³⁺, Er³⁺ was analyzed in detail. The results indicated that all the samples had pure tetragonal crystal structure. Furthermore, the micrometer-sized needle spheres and excellent dispersion of the particles were obtained by adding polyethylene glycol (PEG-2000) as surfactant. Under near infrared light excitation at 780 nm, the NaY(WO₄)₂: Dy³⁺, Er³⁺ samples exhibited blue emission at 480 nm (⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2} transition of Dy³⁺), yellow emission at 576 nm (⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2} transition of Dy³⁺) and green emission at 531 and 554 nm (²H_{11/2}→⁴I_{15/2} and ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} transition of Er³⁺, respectively). The energy transfer process from Dy³⁺ to Er³⁺ is a resonant transfer, in which electric dipole-dipole interaction plays a leading role. By adjusting the doping concentration of Er³⁺ in NaY(WO₄)₂: 1.0mol% Dy³⁺, xmol% Er³⁺ phosphors, conversion from quasi white light to blue light can be realized.

Key words: up-conversion luminescence; NaY(WO₄)₂: Dy³⁺, Er³⁺; polyethylene glycol; energy transfer

收稿日期: 2017-06-21; 收到修改稿日期: 2017-08-15

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0310300); 国家自然科学基金(51274052); 辽宁省自然科学基金(201602134); 辽宁省教育厅资助项目(JDL2016002)

National Key Research and Development Program of China (2017YFB0310300); National Natural Science Foundation of China (51274052); Natural Science Foundation of Liaoning Province (201602134); Project Supported by Department of Education Liaoning Province (JDL2016002)

作者简介: 史忠祥(1989-), 男, 博士研究生. E-mail: 492670794@qq.com

通讯作者: 王 晶, 教授. E-mail: wangjing@djtu.edu.cn

上转换发光材料,即在红外光辐射激发下能发出可见光的荧光材料,其发光本质是一种反 Stokes 发光现象^[1]。由于稀土离子掺杂的上转换发光材料具有特殊的发光性质,使其在 3D 成像^[2]、光纤拉丝材料^[3]、温度传感^[4]、彩色显示^[5]和生物成像^[6]等领域具有广阔的应用前景。尤其在生物医学领域,同传统荧光生物成像相比,上转换发光材料具有激发能量低的特点,利用近红外光作为激发光,不仅满足对穿透深度的要求,而且对生物组织的损伤也较小。此外,材料本身的低毒性和良好的稳定性,可以减少对生物组织的损害。并且由激发得到的不同颜色可见光,可以有效地避免生物组织中的自体荧光干扰,从而提高检测的灵敏度。因此,采用上转换发光材料进行生物成像研究是目前较为理想的方法之一^[7-8]。

在几种常见的上转换共掺杂体系中,主要以 980 nm 激光器作为激发光源,这是因为 Yb^{3+} 的 $^2\text{F}_{5/2}$ 与 $^2\text{F}_{7/2}$ 之间的能级差刚好与 980 nm 光子的能量吻合,并且 $^2\text{F}_{5/2}$ 激发态具有较宽的吸收截面^[9],因此可与 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 及 Ho^{3+} 等多种稀土离子的激发态匹配,进而实现能量传递。但 980 nm 波长恰好处于水的波长吸收范围,生物组织中的水会吸收该波长的光并转化成热,造成局部过热,在造成生物组织损伤的同时还会降低对组织的穿透深度^[10],这也成为上转换材料走向实际应用亟待解决的问题之一。值得注意的是,水分子在 800 nm 附近的吸收很弱,但 Yb^{3+} 离子的能级与该波长并不匹配,无法有效地完成能量传递,因此需要引入新的共掺杂体系。 Dy^{3+} 是一种很好的蓝黄光输出离子,通过调节蓝、黄光比例可以获得色度较纯的白光发射。除此之外, Dy^{3+} 在 800 nm 附近也具有丰富的能级,可与多种稀土离子发生能量传递,例如 $\text{Dy}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ 共掺杂^[11]、 $\text{Dy}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺杂等^[12],但鲜有关于 $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 能量传递的报道。

鉴于此,本工作将研究在 780 nm 近红外光激发下, $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$: Dy^{3+} , Er^{3+} 荧光粉中 $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 的能量传递过程,并对其能量传递机理以及 Dy^{3+} 、 Er^{3+} 激发态能级可能的布居过程予以讨论。

1 实验方法

1.1 试剂

稀土硝酸盐 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 均为高纯试剂,纯度 99.99% (购自安耐吉化学试剂有限公司);钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、乙二醇、无水乙醇均为分析纯(购自天津大茂化学试剂

厂);分析纯聚乙二醇(PEG-2000) (购自天津光复精细化工研究所)。实验中所用去离子水为实验室自制。

1.2 样品制备

准确称取一定量的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,加水溶解,配制成 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,并配制 Na_2WO_4 溶液。按照配方 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$: 1.0mol% Dy^{3+} , $x\text{mol}\%$ Er^{3+} ($x=0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 10.0$),在磁力搅拌条件下加入一定量的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 及 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ 溶液。然后将 Na_2WO_4 缓慢地滴入稀土硝酸盐混合液中,其中稀土离子 Re^{3+} ($\text{Re}^{3+}=\text{Y}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) 与 Na_2WO_4 物质的量之比为 1:2。根据上述溶液的体积添加一定量的乙二醇,保持 $V_{\text{水溶液}}:V_{\text{乙二醇}}=2:1$ 。随后加入适量 PEG-2000,并将乳浊液的 pH 调至 8.3 左右,在该 pH 下持续搅拌 30 min 之后将混合液移入带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,加入量约为 80%,180℃ 下保温 24 h,过滤,用去离子水及无水乙醇洗涤若干次后,60℃ 干燥 10 h,获得上转换荧光粉。

1.3 样品表征

采用荷兰帕纳科公司生产的 Empyrean X 射线衍射仪分析测试样品的晶体结构,射线源为铜靶 $\text{K}\alpha$ ($\lambda=0.15406$ nm),工作电流和电压分别是 40 mA 和 40 kV;通过德国卡尔蔡司公司生产的 SUPRA 55 型场发射扫描电子显微镜对测试样品形貌进行放大观察,电压 5.0 kV;用日本 Hitachi 公司的 F-7000 型荧光光谱仪对样品的上转换发光性能进行测试分析,激发光源为 150 W 氙灯。

2 结果与讨论

2.1 物相结构分析

图 1(a)为 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$: 1.0mol% Dy^{3+} , $x\text{mol}\%$ Er^{3+} ($x=0\sim 10.0$) 样品的 XRD 图谱,图中各样品衍射峰的峰位均与 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 标准卡片 PDF 48-0886 相对应,说明合成样品为纯四方相的 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$,且掺入的 Dy^{3+} 与 Er^{3+} 在取代 Y^{3+} 后并未改变基质的晶体结构,衍射峰强而尖锐表明样品具有较高的结晶度。稀土 Dy^{3+} (0.1027 nm)、 Er^{3+} (0.1004 nm) 与 Y^{3+} (0.1019 nm) 的离子半径相近,根据布拉格方程可知: Dy^{3+} 与 Er^{3+} 取代 Y^{3+} 后,由于 Er^{3+} 的离子半径小于 Y^{3+} ,会引起晶面间距减小,因此随着 Er^{3+} 浓度的增加,样品(112)晶面的衍射峰逐渐向大角度偏移,见图 1(b)。通过计算得出 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$: 1.0mol% Dy^{3+} , $x\text{mol}\%$ Er^{3+} ($x=0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 10.0$) 样品的单位晶胞体积分别为 0.3060408、0.3055540、0.3055174、

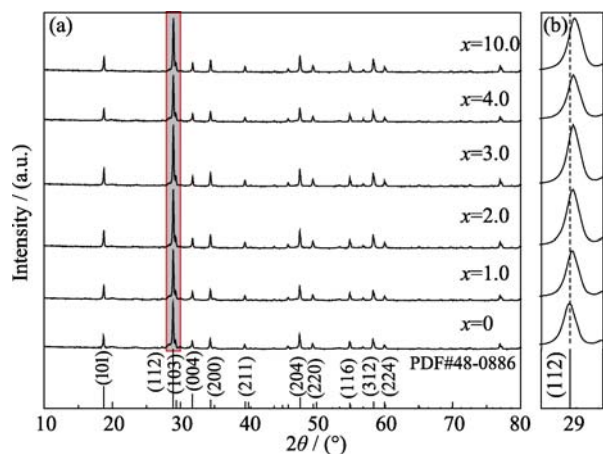


图1 (a) $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$: 1.0mol% Dy^{3+} , x mol% Er^{3+} ($x=0\sim 10.0$) 样品的 XRD 图谱及 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 标准卡片 PDF 48-0886; (b) (112)晶面衍射峰放大图

Fig. 1 (a) XRD patterns of $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$: 1.0mol% Dy^{3+} , x mol% Er^{3+} ($x=0\sim 10.0$) samples and the standard card of $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$; (b) amplified (112) diffraction peaks

0.3053846、0.3053434、0.3050715 nm^3 , 单位晶胞体积收缩进一步证实了离子半径相近的 Dy^{3+} 和 Er^{3+} 取代 Y^{3+} 的格位进入到 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 基质的晶格中。

2.2 微观形貌分析

图 2(a)为未加入 PEG-2000 制备的 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$: Dy^{3+} , Er^{3+} 荧光粉, 图中大部分产物呈不规则片状, 并存在少量块状粒子, 表面附着有纳米级细小晶粒。由图 2(a)可见, 不同形貌的颗粒自由组合, 形成

一个表面粗糙的大团聚体, 因而无法估计其具体尺寸。图 2(b)~(d)为加入 PEG-2000 制备的 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$: Dy^{3+} , Er^{3+} 荧光粉不同放大倍率的 SEM 照片。通过与图 2(a)对比发现, 样品的形貌发生了较大变化, 加入 PEG-2000 后形成了单分散性良好且具有均一尺寸的微米针状球, 针长在 600~700 nm 之间, 微米球的直径约为 2 μm 。非离子型表面活性剂 PEG-2000 是一种锯齿形长链状聚合物, PEG-2000 可与稀土离子形成具有长链结构的离子对, 静电作用可使离子对之间形成胶束, 从而使产物生长成针状或棒状结构^[13]。

2.3 荧光分析

图 3 为 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$: Er , Dy 样品在 576 nm 波长监测下的激发光谱, 图中不同位置出现多处激发峰, 其中最强峰位于 780 nm 处, 与 Dy^{3+} 的 $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{F}_{5/2}$ 跃迁能量相近, 因此实验选择 780 nm 作为激发波长。

图 4 为 1.0mol% Dy^{3+} 单掺杂与 1.0mol% Dy^{3+} , 3.0mol% Er^{3+} 共掺杂 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 样品在 780 nm 光激发下的上转换发射光谱, 由图可见, 两样品在 480 nm 及 576 nm 处均出现了 Dy^{3+} 的特征峰, 分别归属于 Dy^{3+} 的 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ 蓝光发射和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 黄光发射。 $\text{Dy}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺杂样品除上述两组发射峰外, 在 531 nm 与 554 nm 附近还出现了两处典型的 Er^{3+} 特征峰, 其中 531 nm 绿光由 Er^{3+} 的 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁产生, 554 nm 绿光来自 Er^{3+} 的 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 能级跃迁。

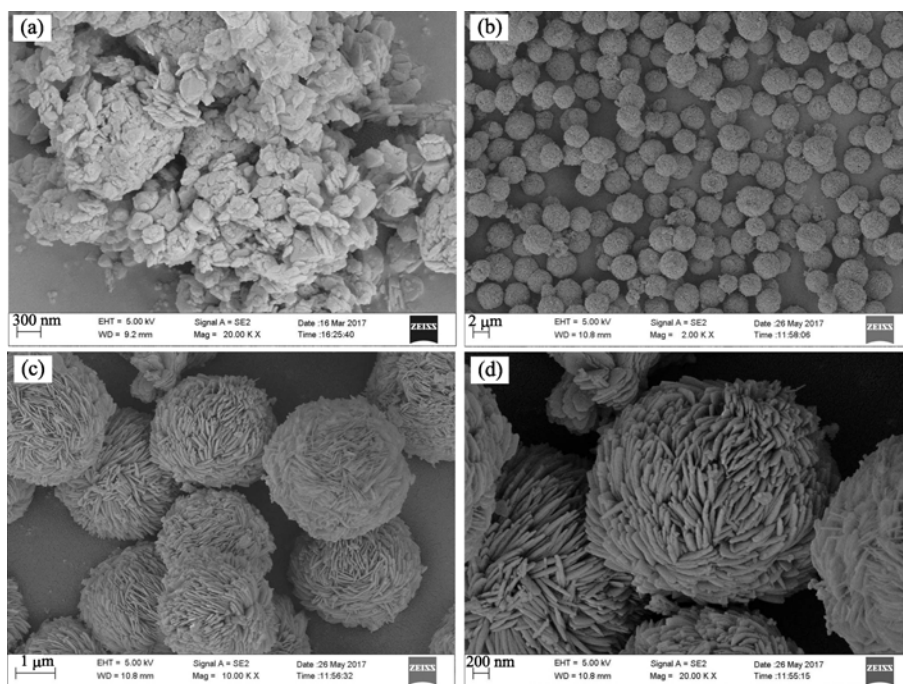


图2 (a)未加入 PEG-2000 制备的 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$: Dy^{3+} , Er^{3+} 荧光粉的 SEM 照片; (b)~(d)加入 PEG-2000 制备的 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$: Dy^{3+} , Er^{3+} 荧光粉不同放大倍率的 SEM 照片

Fig. 2 (a) SEM image of $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$: Dy^{3+} , Er^{3+} phosphors without PEG-2000; (b)~(d) Different magnification SEM images of $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$: Dy^{3+} , Er^{3+} phosphors with PEG-2000

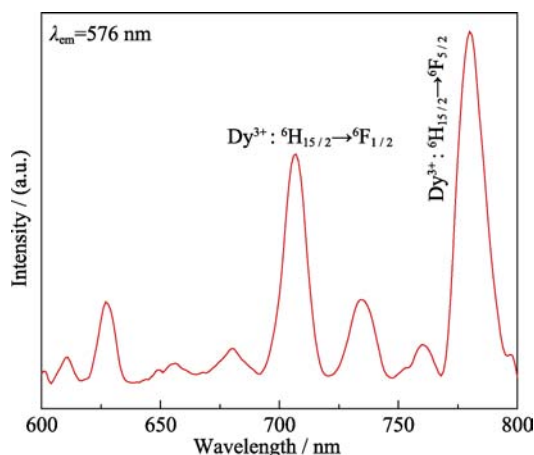


图3 NaY(WO₄)₂: Er³⁺, Dy³⁺样品的激发光谱图($\lambda_{em}=576$ nm)
Fig. 3 Excitation spectrum of NaY(WO₄)₂: Er³⁺, Dy³⁺ sample ($\lambda_{em}=576$ nm)

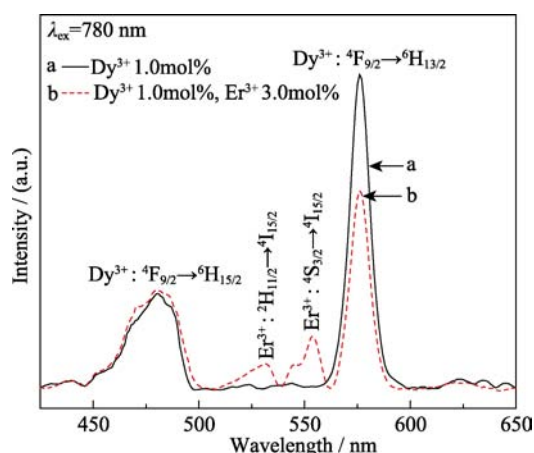


图4 NaY(WO₄)₂: 1.0mol% Dy³⁺及NaY(WO₄)₂: 1.0mol% Dy³⁺, 3.0mol% Er³⁺样品的上转换发射光谱
Fig. 4 Upconversion emission spectra of NaY(WO₄)₂: 1.0mol% Dy³⁺ and NaY(WO₄)₂: 1.0mol% Dy³⁺, 3.0mol% Er³⁺ samples

值得注意的是, 一个 780 nm 光子的能量约为 12820 cm^{-1} , 同 Dy³⁺的 ${}^6\text{F}_{5/2}$ 与 ${}^6\text{H}_{15/2}$ 之间的能级间距基本吻合, 而 Er³⁺的激发态 ${}^4\text{I}_{9/2}$ 与基态 ${}^4\text{I}_{15/2}$ 间的能级差, 同 780 nm 光子的能量并不匹配, 因此在 780 nm 光激发下, Er³⁺无法实现基态吸收, 即不能完成从基态跃迁到激发态的过程。通过对比两条谱线发现: 480 nm 处的发射强度变化不大, 而 576 nm 处的发光强度明显降低, 说明掺入 Er³⁺后, Dy³⁺将一部分能量传递给 Er³⁺, 使 Er³⁺的激发态得到布居, 从而完成 531 nm 与 554 nm 处的绿光上转换发射。同时该能量传递过程使得 Dy³⁺激发态 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 上的发光中心数量减少, 导致 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 辐射跃迁被削弱, 因此 576 nm 处的发光强度减弱。

图 5 为 Dy³⁺和 Er³⁺共掺杂 NaY(WO₄)₂ 样品在 780 nm 光激发下的上转换发射光谱, 如图所示, 固定 Dy³⁺浓度为 1.0mol%, 随着 Er³⁺浓度的增加, 样品的各处发射峰强度呈规律性变化。当 Er³⁺浓度从

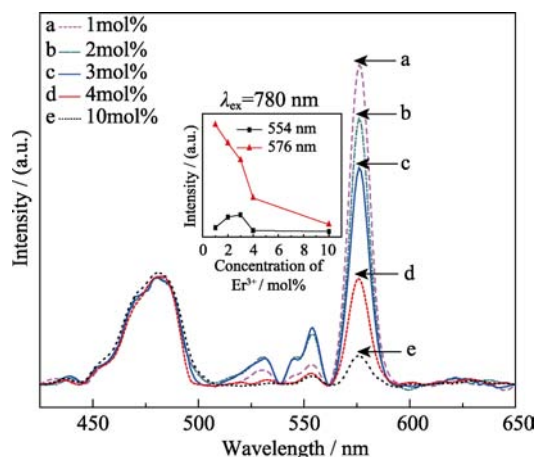


图5 NaY(WO₄)₂: 1.0mol% Dy³⁺, xmol% Er³⁺ ($x=1.0\sim 10.0$) 样品的上转换发射光谱图
Fig. 5 Upconversion emission spectra of NaY(WO₄)₂: 1.0mol% Dy³⁺, xmol% Er³⁺ ($x=1.0\sim 10.0$) samples

1.0mol%增加到 10.0mol%时, Dy³⁺在 480 nm 附近的蓝光发射强度变化不大, 而 576 nm 处的黄光发射则逐渐降低。对于 Er³⁺在 531 nm 与 554 nm 两处绿光发射峰, 均呈现先增强后减弱的趋势, 当 Er³⁺的掺入量为 3.0 mol%时, 其相对发射强度最强, 进一步增加 Er³⁺的量, 由于发生浓度猝灭, 导致发光强度减弱。根据 554 nm(Er³⁺)、576 nm(Dy³⁺)处的发射强度与 Er³⁺浓度之间的关系曲线(见图 5 插图), 可进一步说明图 4 的结论, 即在 Dy³⁺、Er³⁺共掺杂 NaY(WO₄)₂ 体系中, 存在 Dy³⁺→Er³⁺的能量传递过程。

为了证实 NaY(WO₄)₂ 基质中存在 Dy³⁺向 Er³⁺的能量传递过程, 实验中研究了 NaY(WO₄)₂: 1.0mol% Dy³⁺, xmol% Er³⁺ ($x=0\sim 10.0$) 在 Dy³⁺的 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ (576 nm)跃迁的归一化荧光衰减曲线, 见图 6。衰减曲线可采用双指数衰减公式拟合^[14]:

$$I = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (1)$$

式中, A_1 与 A_2 为常数, τ_1 和 τ_2 为时间常数。各样品的平均荧光寿命, 可通过下式计算得到:

$$\tau = \frac{(A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2)}{(A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2)} \quad (2)$$

经计算得: Er³⁺的浓度为 0、1.0mol%、2.0mol%、3.0mol%、4.0mol%、10.0mol%时, Dy³⁺的荧光寿命分别为 1.379、0.774、0.537、0.492、0.482、0.459 ms。随着 Er³⁺浓度的增加, Dy³⁺在 576 nm 处的荧光寿命逐渐缩短, 从未掺杂 Er³⁺时的 1.379 ms 缩短到掺杂 10.0mol% Er³⁺时的 0.459 ms, 结合荧光光谱以及平均荧光寿命的结果, 因此可以认为在 NaY(WO₄)₂ 基质中存在 Dy³⁺→Er³⁺的能量转移。

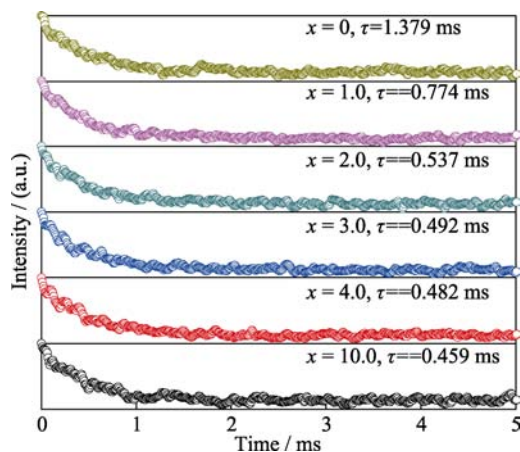


图6 NaY(WO₄)₂: 1.0mol% Dy³⁺, xmol% Er³⁺ (x=0~10.0)样品在 576 nm 处的荧光衰减曲线

Fig. 6 Decay curves of 576 nm in NaY(WO₄)₂: 1.0mol% Dy³⁺, xmol% Er³⁺ (x=0~10.0) samples

Dy³⁺→Er³⁺的能量传递效率 η 可通过下式计算得到^[15]:

$$\eta = 1 - \frac{I}{I_0} \quad (3)$$

式中, I 和 I_0 分别为掺入 Er³⁺ 与未掺入 Er³⁺ 时 Dy³⁺ 的发光强度。在 Dy³⁺、Er³⁺ 共掺杂 NaY(WO₄)₂ 中, 当 Er³⁺ 的浓度为 1.0mol%、2.0mol%、3.0mol%、4.0 mol% 及 10.0mol% 时, Dy³⁺ 对 Er³⁺ 的能量传递效率分别为 6.9%、22.1%、36.2%、67.7% 和 89.6%。根据式(2) 与式(3) 得到 Dy³⁺ 的荧光寿命 τ 及能量传递效率 η 随 Er³⁺ 浓度的变化曲线, 见图 7。由图 7 可以看出, 随着 Er³⁺ 浓度的增加, 两条曲线的变化规律相反, 即荧光寿命单调递减的同时能量传递效率逐渐增加。

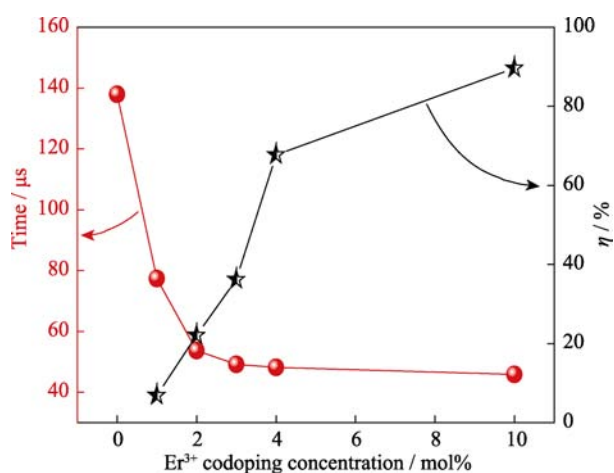


图7 NaY(WO₄)₂: 1.0mol% Dy³⁺, xmol% Er³⁺ (x=0~10.0)样品中 Dy³⁺ 的荧光寿命与能量传递效率之间的关系图

Fig. 7 Dependence of lifetime of Dy³⁺ on energy transfer efficiency in NaY(WO₄)₂: 1.0mol% Dy³⁺, xmol% Er³⁺ (x=0~10.0) samples

交换作用与电多极作用是能量传递的两种主要机制。若能量传递表现为交换作用, 则激活剂与敏化剂之间的临界距离应小于 0.4 nm^[16]。根据 Blasse 提出的经验公式可以计算出临界距离 R_c , 其表达式为^[17]:

$$R_c = 2 \left(\frac{3V}{4\pi X_c N} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4)$$

式中, V 为单位晶胞体积, X_c 为临界掺杂浓度, N 为每一个晶胞中的分子数。在本实验中, V 、 X_c 和 N 分别取 0.3053846 nm³、0.04 和 2, 经计算得 $R_c=1.939$ nm, 该结果大于交换作用的临界距离 0.4 nm, 因此 Dy³⁺ 与 Er³⁺ 之间的能量传递方式为电多极作用。根据 Dexter 的能量传递理论, 存在如下关系式^[18-19]:

$$\frac{I_0}{I} \propto C^{\frac{n}{3}} \quad (5)$$

式中 I 和 I_0 分别为掺入 Er³⁺ 与未掺入 Er³⁺ 时 Dy³⁺ 的发光强度, C 为 Dy³⁺ 与 Er³⁺ 的浓度之和, $n=6$ 、8、10 分别代表电偶极-电偶极、电偶极-电四极和电四极-电四极相互作用。为了说明 NaY(WO₄)₂ 基质中 Dy³⁺ 到 Er³⁺ 的能量传递机制, 图 8(a)~(c) 给出了 I_0/I 与 $C^{n/3}$ ($n=6$ 、8、10) 之间的关系曲线, 由图可见, 当 $n=6$ 、8、10 时, 直线的 R^2 值分别为 0.98981、0.97828 和 0.96513, 因此 $n=6$ 时具有最佳的线性关系。该结果显示, 在 Dy³⁺、Er³⁺ 共掺杂 NaY(WO₄)₂ 中, 电偶极-电偶极相互作用是 Dy³⁺ 与 Er³⁺ 之间的主要能量传递机制。

图 9 为 Dy³⁺/Er³⁺ 的能级结构及其上转换发光机理图。处于基态 ⁶H_{15/2} 上的 Dy³⁺ 吸收一个 780 nm 光子能量后, 经基态吸收跃迁至激发态 ⁶F_{5/2}。⁶F_{5/2} 激发态不稳定, 向下快速无辐射弛豫至 ⁶F_{7/2} 和 ⁶H_{5/2}。

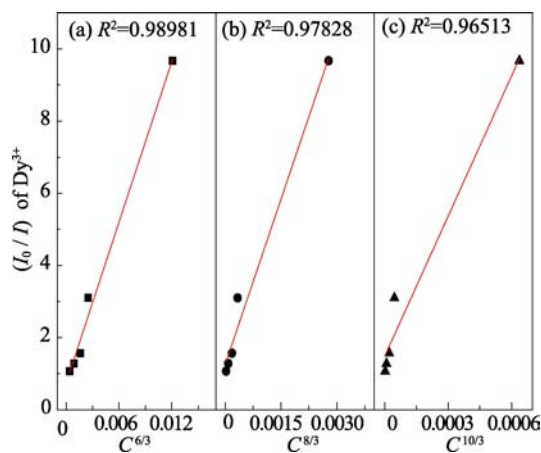
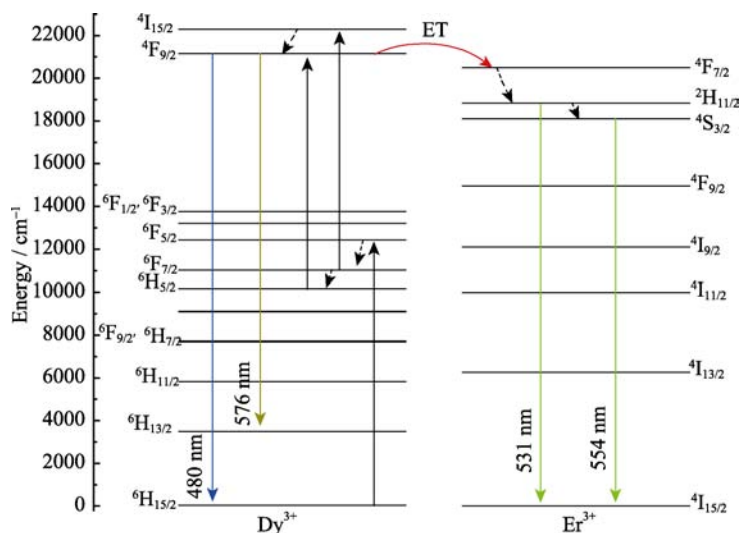


图8 NaY(WO₄)₂: Dy³⁺, Er³⁺ 中 Dy³⁺ 的 I_0/I 与 (a) $C^{6/3}$ 、(b) $C^{8/3}$ 和 (c) $C^{10/3}$ 之间的关系图

Fig. 8 Dependence of Dy³⁺ on (a) $C^{6/3}$, (b) $C^{8/3}$ and (c) $C^{10/3}$ in NaY(WO₄)₂: Dy³⁺, Er³⁺

图 9 NaY(WO₄)₂: Dy³⁺, Er³⁺样品的上转换发光机制Fig. 9 Upconversion luminescence mechanism of NaY(WO₄)₂: Dy³⁺, Er³⁺ samples

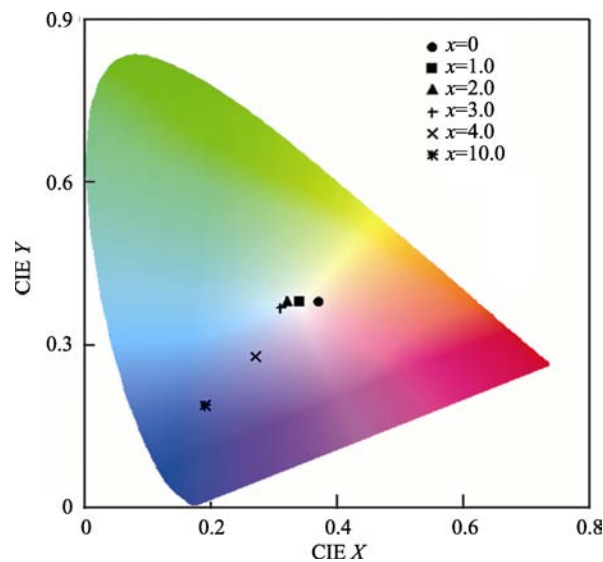
随后处于⁶F_{7/2}及⁶H_{5/2}上的Dy³⁺继续吸收780 nm光子能量,分别跃迁至激发态⁴I_{15/2}和⁴F_{9/2},⁴I_{15/2}激发态不稳定,通过无辐射跃迁至⁴F_{9/2},从而实现Dy³⁺激发态⁴F_{9/2}的布居。由于Dy³⁺的激发态⁴F_{9/2}与基态⁶H_{15/2}的能量间隔和Er³⁺的⁴F_{7/2}与⁴I_{15/2}的能量间隔匹配,因此处于⁴F_{9/2}能级上的Dy³⁺可通过能量传递,将一部分能量转移给Er³⁺的激发态⁴F_{7/2},然后向下无辐射弛豫,完成对Er³⁺的²H_{11/2}和⁴S_{3/2}能级的布居。Dy³⁺的⁴F_{9/2}与Er³⁺的²H_{11/2}、⁴S_{3/2}分别向下跃迁到各自特定能级,产生中心波长位于480 nm(蓝光)、576 nm(黄光)、531 nm(绿光)及554 nm(绿光)特征上转换发射。对于Er³⁺,随着自身浓度的增加,Dy³⁺对Er³⁺的能量传递效率随之提高,因此Er³⁺的特征发射增强。但对Dy³⁺而言,由于能量传递效率提高,使得⁴F_{9/2}能级上的发光中心数量不断减少,从而造成Dy³⁺的发光强度减弱。

2.4 CIE 色度图分析

图10为NaY(WO₄)₂: 1.0mol% Dy³⁺, xmol% Er³⁺(x=0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 10.0)样品的色坐标在CIE色度图上的分布。当x=0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 10.0时,分别对应的色坐标为(0.37, 0.38)、(0.34, 0.38)、(0.32, 0.38)、(0.31, 0.37)、(0.27, 0.28)、(0.19, 0.19)。图10中,随着Er³⁺浓度的增加,荧光粉的颜色具有可调性,从近白光区进入到蓝光区,色坐标由(0.37, 0.38)逐渐变化至(0.19, 0.19),从而实现对上转换发光颜色的调节。

3 结论

1)以水和乙二醇为溶剂,采用水热法合成出一

图 10 NaY(WO₄)₂: 1.0mol% Dy³⁺, xmol% Er³⁺ (x=0~10.0)样品的 CIE 色度图Fig. 10 CIE chromaticity diagram of NaY(WO₄)₂: 1.0mol% Dy³⁺, xmol% Er³⁺ (x=0~10.0) samples

系列具有四方相结构的NaY(WO₄)₂: Dy³⁺, Er³⁺上转换荧光粉。在制备过程中加入表面活性剂PEG-2000,可使样品由不规则的团聚体转变成具有均一尺寸且分散性良好的微米针状球,该微米球的直径约为2 μm,针长在600~700 nm之间。

2)在Dy³⁺/Er³⁺共掺杂NaY(WO₄)₂体系中,实现了780 nm近红外光激发下,Dy³⁺在480 nm(蓝光)、576 nm(黄光)以及Er³⁺在531 nm(绿光)、554 nm(绿光)处的特征上转换发射。随着Er³⁺浓度的改变,各处发射峰强度发生规律性变化,这归因于Dy³⁺→Er³⁺的能量传递,且该能量传递的机制为电偶极-电偶极相互作用。

3)通过调节 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$: 1.0mol% Dy^{3+} , xmol% Er^{3+} 荧光粉中 Er^{3+} 的浓度, 可实现从准白光到蓝光的转变, 即可达到光色可调的目的, 因此使该荧光粉在光学领域具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] GRZYB T, KUBASIEWICZ K, SZCZESZAK A, *et al.* Energy migration in YBO_3 : Yb^{3+} , Tb^{3+} materials: down- and upconversion luminescence studies. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **686**: 951–961.
- [2] VENNBERG D, LIN Z Q. Upconversion nanocrystals: synthesis, properties, assembly and applications. *Science of Advanced Materials*, 2011, **3**(1): 26–40.
- [3] WANG D M, FAN H H, CHEN Z M, *et al.* Upconversion luminescence of Eu^{3+} ion in aluminoborate/ NaYF_4 vitreous composite matrix induced by 800 nm laser. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **657**: 115–121.
- [4] JIANG G C, ZHOU S S, WEI X T, *et al.* 794 nm excited core-shell upconversion nanoparticles for optical temperature sensing. *RSC Advances*, 2016, **6**(14): 11795–11801.
- [5] LI J J, LI T, SUO H, *et al.* Up-conversion emission color tuning in $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$: $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ excited at 808 nm. *Ceramics International*, 2017, **43**: 6333–6339.
- [6] XUE X J, QING W P, ZHANG D S, *et al.* Synthesis and upconversion luminescence of NaYF_4 : Yb^{3+} , $\text{Tm}^{3+}/\text{TiO}_2$ nanocrystal colloidal solution. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, **10**(3): 2028–2031.
- [7] ZHENG W, HUANG P, TU D T, *et al.* Lanthanide-doped upconversion nano-bioprobes: electronic structures, optical properties, and biodetection. *Chemical Society Reviews*, 2015, **44**(6): 1379–1415.
- [8] WANG D, XUE B, KONG X G, *et al.* 808 nm driven Nd^{3+} -sensitized upconversion nanostructures for photodynamic therapy and simultaneous fluorescence imaging. *Nanoscale*, 2015, **7**(1): 190–197.
- [9] TANG J F, GOU J, LI G N, *et al.* Tunable upconversion luminescence from the phosphors of Yb^{3+} , Tm^{3+} and Ho^{3+} tri-doped Re_2TeO_6 (Re = La, Gd, and Lu). *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **672**: 1–6.
- [10] WANG Y F, LIU G Y, SUN L D, *et al.* Nd^{3+} -sensitized upconversion nanophosphors: efficient *in vivo* bioimaging probes with minimized heating effect. *ACS Nano*, 2013, **7**(8): 7200–7206.
- [11] ZHANG Z, WANG Y J, XIAO L J, *et al.* Research on upconversion spectra of NaYF_4 : Nd^{3+} , Dy^{3+} nanoparticles. *Journal of Shenyang University of Chemical Technology*, 2012, **26**(2): 106–109.
- [12] WANG Y J, SHI Z X, XIAO L J, *et al.* Upconversion luminescence particles of $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$: Dy^{3+} , Ho^{3+} at 776 nm laser excitation. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2016, **47**(8): 2608–2613.
- [13] LI X, LIU G X, DONG X T, *et al.* Preparation and properties of GdF_3 : Eu^{3+} luminescent nanomaterials with special morphology. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2011, **32**(1): 23–27.
- [14] ZHANG X J, WANG J, HUANG L, *et al.* Tunable luminescent properties and concentration-dependent, site-preferable distribution of Eu^{2+} ions in silicate glass for white LEDs applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(18): 10044–10054.
- [15] REN Q, WEI T Y, WU X L, *et al.* Influence of Eu^{3+} doping on luminescence properties of $\text{Na}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_3$: Tb^{3+} and the relevant energy transfer mechanism. *Materials Review*, 2017, **31**(3): 7–10.
- [16] WANG Z, MI X Y, XIE L J, *et al.* Preparation and luminescent properties of $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7$: Ce^{3+} , Tb^{3+} nano-phosphors. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, **32**(12): 2136–2142.
- [17] BLASSE G. Energy transfer in oxidic phosphors. *Physics Letters A*, 1968, **28**(6): 444–445.
- [18] DEXTER D L, SCHULMAN J H. Theory of concentration quenching in inorganic phosphor. *Journal of Chemical Physics*, 1954, **22**(6): 1063–1070.
- [19] CHEN J H, ZHAO W R, WANG J Q, *et al.* Energy transfer and thermal stability of $\text{K}_2\text{Ba}(\text{WO}_4)_2$: Eu^{3+} , Sm^{3+} phosphors. *Ceramics International*, 2015, **41**(9): 11945–11952.