

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学 号: 19820131152973

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

**NaGd_{0.3}Yb_{0.7}F₄:Er 亚微米晶粒在帽型金属腔内的上
转换发光增强**

**Enhanced Upconversion Luminescence of Metal-Capped
NaGd_{0.3}Yb_{0.7}F₄:Er Submicron Particles**

吕梦云

指导教师姓名: 孙志军 教授

李艾华 助理教授

专 业 名 称: 光 学

论文提交日期: 2016 年 4 月

论文答辩时间: 2016 年 5 月

学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

镧系掺杂上转换发光材料因其独特的发光性质在太阳能电池、生物医学等众多领域都具有广阔的应用前景,但其相对较低的发光效率一直是阻碍大规模应用的主要原因。因此寻找合适的手段来高效地提高材料的上转换发光效率是目前的研究热点。研究表明,通过金属微纳结构的表面等离子激元可以有效提高材料的上转换发光效率。理论计算显示,当等离子激元微腔的尺寸在约 200~350 nm 之间时会形成可见光区的腔模,有可能进一步增强镧系离子的上转换发光。而目前通过主流合成方法获得的上转换发光材料的尺寸通常在 10~50 nm 之间,不适合于上述等离子激元微腔结构的制备。因此,本论文主要围绕两个方面开展工作:一方面是关于尺寸约为 200 nm 亚微晶的制备;另一方面是以亚微晶为模板制备帽型金属腔结构,研究结构中的腔模对亚微晶上转换发光的影响。主要工作介绍如下:

(1) 实验发现采用溶剂热法制备 $\text{NaGdF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ 纳米/微米晶时,其大小同时与螯合剂(柠檬酸钠)的用量及 Yb^{3+} 掺杂量有关。因此,本实验采用溶剂热法,通过改变柠檬酸钠的用量及 Yb^{3+} 的掺杂量共合成了四组具有不同形貌及尺寸的 $\text{NaGdF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ 纳米/微米晶。利用 XRD 和 TEM 等测试手段对纳米晶的形貌、尺寸、结构及荧光性质进行了表征。最后发现,在减小柠檬酸钠用量的同时增加 Yb^{3+} 的掺杂量,可以获得尺寸均匀且大小约为 200 nm 的 $\text{NaGd}_{0.3}\text{Yb}_{0.7}\text{F}_4:\text{Er}^{3+}$ 球形亚微晶。

(2) 以 $\text{NaGd}_{0.3}\text{Yb}_{0.7}\text{F}_4:\text{Er}^{3+}$ 球形亚微晶为模板,采用 ICP 刻蚀、金属镀膜等微纳加工技术制备出了金属包覆亚微晶的帽型金属腔结构,并研究了金属腔结构对亚微晶上转换荧光增强的影响。实验结果表明,腔内亚微晶的上转换荧光增强不仅受等离子激元局域场增强的影响,同时也受腔内谐振模式的影响。当腔的尺寸及亚微晶在腔中位置发生变化时,荧光增强因子及衰减速率均会出现多次起伏,荧光强度最大可提高到 12 倍,并结合数值模拟对金属腔体积影响亚微晶发光的物理机制进行了分析。最后在已有认识的基础上,设计了一种制备工艺更为简单的金属腔结构,且更为有效地实现了其中亚微晶粒的上转换发光增强。

关键词: 上转换发光; 球形 NaGdF_4 亚微晶粒; 金属等离子激元微腔; 腔模增强

Abstract

Lanthanide doped up-conversion (UC) luminescent materials have broad potential applications in the fields such as solar cells, life science and medicine, due to their unique optical properties. However, low luminescence efficiency limits their applications in a large scale. Therefore finding appropriate means to efficiently improve the luminescence efficiency becomes the focus of many researches. The study shows that the upconversion luminescence (UCL) efficiency of the material can be improved by the plasmonic metal micro/nano-cavity structures. According to our theoretical calculations, when the plasmon micro-cavity is about 200~350 nm, the cavity mode is formed in the visible light region and can effectively improve the efficiency of the UCL. At present, the upconversion nanophosphors (UCNPs) obtained by the general methods is usually between 10~50 nm, which is not suitable for the fabrication of the above structures. Therefore, this thesis mainly focus on two aspects: one is about the synthesis conditions for obtaining a mean size of 200 nm UCNPs, the other one is about fabricating the plasmonic micro-cavity structure by this UCNPs to study the influence of cavity mode on UCL. The main work is as follows:

(1) In solvothermal synthesis of Er^{3+} and Yb^{3+} doped NaGdF_4 UCNPs, size of the nanocrystals is dependent on the addition of chelating agent (e.g., trisodium citrate) and Yb^{3+} dopant concentration. In this article, four series of $\text{NaGdF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ nanocrystals were synthesized at various Yb^{3+} concentrations and Cit dosages. X-ray powder diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and other tools were used to characterize the crystal phase, morphology, size and UCL spectra of as-synthesized UCNPs. At last, the $\text{NaGd}_{0.3}\text{Yb}_{0.7}\text{F}_4: \text{Er}^{3+}$ UCNPs in the size of 200 nm can be obtained when the Yb^{3+} doping concentration increases while chelating agent decreases.

(2) Here UCL enhancement of submicron-size $\text{NaGd}_{0.3}\text{Yb}_{0.7}\text{F}_4:\text{Er}$ particles in cap-like metal cavities, formed by ICP etching, metal coating and other micro/nano fabrication technologies, is studied. UCL of the particles is shown to be influenced by

not only the plasmon-enhanced local field, but also the cavity modes. By varying the cavity size and location of the particles in the cavities, fluctuant variations of the UCL enhancement and electronic depopulation rate are observed in experiments. Typically, a maximum of 12-fold enhancement of the UCL intensity is obtained. Combining the results with numerical simulations, we ascribe the phenomenon to effects of metal quenching, plasmonic field enhancement and the cavity modes for the excitation and emission photons. Finally, we designed a more simple metal cavity structure model to improve the efficiency of the fluorescence emission of upconversion luminescent materials.

Key words: upconversion luminescence; NaGdF₄ nanocrystals; metal-capped plasmon cavity; cavity modes

摘 要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪 论	1
1.1 镧系上转换发光材料概述.....	1
1.1.1 镧系上转换材料简介.....	1
1.1.2 上转换发光机制.....	4
1.1.3 镧系上转换材料的制备.....	6
1.2 镧系上转换发光材料的应用.....	7
1.3 上转换发光增强的方法.....	9
1.4 论文的主要内容及研究意义.....	11
第二章 NaGd _{0.3} Yb _{0.7} F ₄ : Er 亚微晶的合成及发光特性.....	13
2.1 引言	13
2.2 实验部分	14
2.2.1 实验试剂与仪器.....	14
2.2.2 亚微晶的合成.....	15
2.2.3 亚微晶的表征.....	17
2.3 实验结果与讨论	19
2.3.1 Yb ³⁺ 的掺杂量对颗粒形貌、尺寸的影响	19
2.3.2 柠檬酸钠的用量对颗粒形貌、尺寸的影响.....	22
2.3.3 亚微晶的形成机制.....	29
2.3.4 合成晶体的上转换发光特性.....	30
2.4 本章小结	33
第三章 帽型金属腔对 NaGd _{0.3} Yb _{0.7} F ₄ : Er 亚微晶发光性能的影响	34
3.1 引言	34
3.2 实验部分	35

3.2.1 结构设计及实验实现.....	35
3.2.2 帽型金属腔的结构表征.....	37
3.3 实验结果与讨论.....	39
3.3.1 腔内台阶高度对发光强度的影响.....	39
3.3.2 腔内台阶高度对辐射寿命的影响.....	40
3.3.3 数值模拟腔体积变化对发光的影响.....	43
3.3.4 其它结构的探索.....	46
3.4 本章小结.....	47
第四章 工作总结及展望.....	48
参考文献.....	50
附录攻读学位期间发表的论文.....	61
致谢.....	62

Contents

Chinese Abstract	I
English Abstract.....	II
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Overview of lanthanide doped upconversion materials.....	1
1.1.1 Introduction of lanthanide doped upconversion materials.....	1
1.1.2 Upconversion luminescence mechanism	4
1.1.3 Preparation of lanthanide doped upconversion materials	6
1.2 Applications of lanthanide doped upconversion materials.....	7
1.3 Upconversion luminescence enhancement method	9
1.4 Main contents and significance of the paper.....	11
Chapter 2 Synthesis and luminescence properties of NaGd_{0.3}Yb_{0.7}F₄ : Er crystals	13
2.1 Introduction	13
2.2 Experiments	14
2.2.1 Experimental reagents and instruments	14
2.2.2 Synthesis methods of nanocrystals	15
2.2.3 Characterization of nanocrystals.....	17
2.3 Experimental results and discussion.....	19
2.3.1 Effect of Yb ³⁺ concentration on the morphology and size of particles.....	19
2.3.2 Effect of trisodium citrate concentration on the morphology and size of particles.....	22
2.3.3 Formation mechanism of nanocrystals	29
2.3.4 Upconversion luminescence properties of nanocrystal.....	30
2.4 Brief summary	33

Chapter 3 Enhanced Upconversion Luminescence of Metal-Capped NaGd_{0.3}Yb_{0.7}F₄:Er Submicron Particles	34
3.1 Introduction	34
3.2 Experiments	35
3.2.1 Structural design and experimental realization.....	35
3.2.2 Structural characterization of metal submicron cavities.....	37
3.3 Experimental results and discussion.....	39
3.3.1 Effect of etching depth on luminescence intensity	39
3.3.2 Effect of etching depth on fluorescence lifetime	40
3.3.3 Theoretical explanation of the influence of the cavity volume by numerical simulation.....	43
3.3.4 Exploration of other structures.....	46
3.4 Brief summary	47
Chapter 4 Conclusions and expectation	48
References.....	50
Appendix Publications.....	61
Acknowledgements	62

第一章 绪论

1.1 镧系上转换发光材料概述

1.1.1 镧系上转换材料简介

发光是物体把吸收的能量转化为光辐射的过程。发光现象在我们的日常生活中非常普遍，按照激发方式的不同，发光可以分为光致发光、电致发光、热释发光、阴极射线发光、摩擦发光、生物发光、化学发光等。其中光致发光是指发光体在受到光激发后产生的发光，主要有两种形式。比较常见的一种是发光体在高能量光子的激发下，辐射出低能量的光子，这种发光形式叫做下转换发光，它是服从斯托克斯定律的，也称为斯托克斯发光^[1]。另一种发光形式是指发光体在长波长光的激发下可以发出短波长光的发光现象，称为上转换发光，通常是指将近红外光转换为可见光^[2, 3]。上转换发光是违背斯托克斯定律的，因此又称为反斯托克斯（Anti-Stokes）发光。

上转换发光可以将两个或多个低能光子转换成一个高能光子输出，是一个非线性的发光过程^[4]。在上转换发光过程中，通常需要两个或多个亚稳态能级来储存光子能量，然后再将储存的能量以短波高能的形式辐射出去，为了更有效的实现该发光过程，通常需要发光体的发光中心具有较长的亚稳态能级寿命。

镧系元素（Ln）是化学元素周期表中从 57 号元素镧（La）到 71 号元素镥（Lu）共 15 个元素^[5]。镧系元素的电子结构为 $[\text{Xe}]4f^N6s^2$ ，不同元素的差别仅仅在于 4f 壳层上的电子数不同，不同的镧系元素通常具有十分相似的化学和光学性质。形成镧系离子时 4f 电子会收缩到 $5s^25p^6$ 满壳层之内，内层 4f 电子可以在不同的能级间进行跃迁而发光。三价镧系离子 4f 组态的能级数目可达 1641 个，可观测到超过 30000 多条谱线，其光谱范围从中红外区域覆盖到了真空紫外区域^[6]。4f-4f 产生的发光还具有浓度淬灭效应显著、温度淬灭效应较弱、激发态能级寿命长等特点^[7]。正是由于镧系离子 4f 电子壳层独特的发光特性，通常作为上转换发光体掺杂离子的首选。

镧系上转换发光材料通常由基质，激活剂，敏化剂三部分组成。基质是发光

材料的主体，在很大程度上决定着材料的上转换发光效率，其本身不发光，它的主要作用是为激活离子提供合适的晶体场，使其产生合适的发射^[8]。基质材料通常要求具有较低的声子能量（晶格振动能量）^[9]。一般情况下，当声子能量较低时，可以降低无辐射弛豫的概率，而声子能量较高时，多声子弛豫的几率就会增大，基质晶格会因吸收声子能量而导致发光效率降低^[10]，因此在实际的制备过程中，选择合适的基质材料是十分重要的。根据基质材料的组分不一样，可将基质分为氧化物、硫化物、氟化物三大类，下面对这三类基质材料的优缺点做一个简单的分析。

氧化物是一种比较常见的基质材料，具有制备工艺简单，热膨胀系数小、化学稳定性好、机械强度高等优点^[11,12]，但是声子能量较高，材料中稀土离子无辐射跃迁的几率较大，因此上转换发光效率较低。与氧化物相比，硫化物的声子能量要小得多，并且具有折射系数较高，对红外光谱吸收宽等特点，常被应用在光纤放大器、红外探测器等设备上。但是硫化物的制备工艺要求较高，必须在密封条件下进行，不能与氧和水接触，因而使大规模制备受到了限制。与其他两类基质材料相比，氟化物具有声子能量小(约为 500 cm^{-1})，透光范围宽，荧光效率高等优点^[13]。同时由于氟离子与稀土离子之间形成的离子键具有很强的作用力，使得稀土离子易掺杂到氟化物基质中，且具有较高的稳定性，正是因为这些特点使得氟化物基质材料受到了越来越广泛的关注^[14]。目前比较常见的氟化物基质材料有 CaF_2 、 LaF_3 、 $\beta\text{-NaLnF}_4$ ($\text{Ln} = \text{Y, Gd, Lu}$)等^[15,16]，其中 NaYF_4 是现阶段公认的发光效率最高的氟化物基质材料^[17-19]。

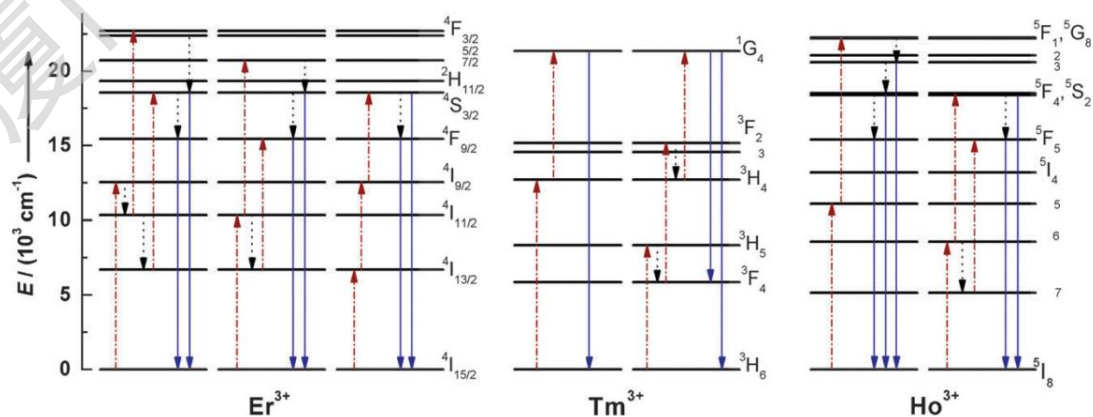


图 1.1 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 的能级结构图及可能的能级跃迁图

在基质材料中通常作为发光中心而掺入的镧系离子称为激活剂，在敏化发光过程中，激活剂的主要作用是接受能量，辐射荧光，而给予能量的离子通常叫做敏化剂。镧系离子具有独特的 4f 电子结构、能级呈阶梯状分布且激发态能级寿命较长等特点，通常作为激活剂的首选^[20]。目前常用的激活剂离子主要有 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Ho^{3+} 等，其能级结构及可能发生的跃迁过程如图 1.1 所示。为了避免浓度淬灭现象的发生^[21, 22]，激活剂在稀土上转换发光材料中的掺杂量一般都存在一个最佳浓度范围，若掺入激活剂的量过多，通常会引发浓度淬灭。

为提高上转换发光材料的近红外光吸收能力，通常会在基质材料中掺入另一种镧系离子，称之为敏化剂^[23]。敏化剂的主要作用是吸收外界辐射，并将吸收到的能量传递给激活离子，激活剂通过敏化可以显著提高材料的发光性能。实验中常用的敏化剂为 Yb^{3+} 离子，其能级结构较简单，仅由基态 $^2\text{F}_{7/2}$ 和激发态 $^2\text{F}_{5/2}$ 两个能级组成。由于 Yb^{3+} 离子只有一个激发态能级，与其他稀土离子相比 Yb^{3+} 离子具有无激发态吸收、无浓度淬灭的优点，且吸收截面、吸收光谱和发射光谱均很宽，可以有效吸收外界辐射并将其传递给激活剂，从而能够大大地提高上转换发光效率^[24]。目前较高效的上转换发光材料是在氟化物基质中掺杂 $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ 或 $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ 组合^[15]，如图 1.2 为在 980 nm 激光激发下， Yb^{3+} 与 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 的上转换能量转移过程。

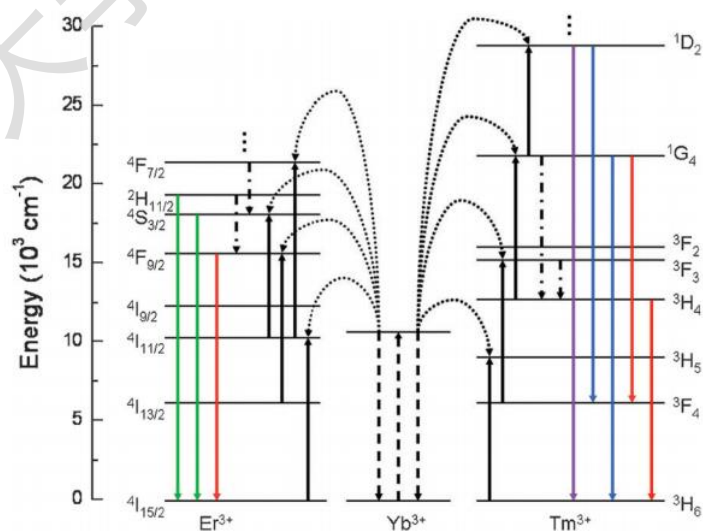


图 1.2 在 980nm 激光激发下， Yb^{3+} 与 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 的上转换能量转移过程图^[25]

1.1.2 上转换发光机制

上转换发光是基于双光子或多光子逐步吸收，将长波长的光转换为短波长光的发光过程。当选择的基质材料与掺杂离子不同时，对应的上转换发光过程也不尽相同。常见的上转换发光机制有以下三类：激发态吸收（ESA, Excited State Absorption）、能量传递上转换（ETU, Energy Transfer）、以及光子雪崩（PA, Photo Avalanche）。其发光过程分别对应于图 1.3 (a), (b), (c)。

(1) 激发态吸收 (ESA)

激发态吸收是单离子上转换发光最基本的过程，它的原理是位于基态的同一个离子通过相继地吸收多个光子到达较高激发态能级，其过程如图 1.3(a)所示。过程如下：首先，位于基态能级 G 上的一个离子吸收一个能量为 $h\nu_1$ 的光子，跃迁到中间亚稳态能级 E1 上，若激发光光子的能量正好与亚稳态能级 E1 和更高激发态能级 E2 的能量差相匹配，那么位于 E1 能级上的离子会继续吸收一个能量为 $h\nu_2$ 的光子，从激发态 E1 跃迁至激发态 E2，从而实现双光子吸收。若继续满足能量匹配的要求，那么位于 E2 能级上的离子还可以继续吸收光子跃迁至更高的激发态能级，实现三光子、四光子吸收等。当高能级上的离子直接返回至基态能级时，辐射出的光子能量将大于吸收光子的能量，这样就完成了一次上转换发光过程。由于激发态吸收是单离子吸收过程，因此该过程具有不依赖于材料中掺杂离子浓度的特点。

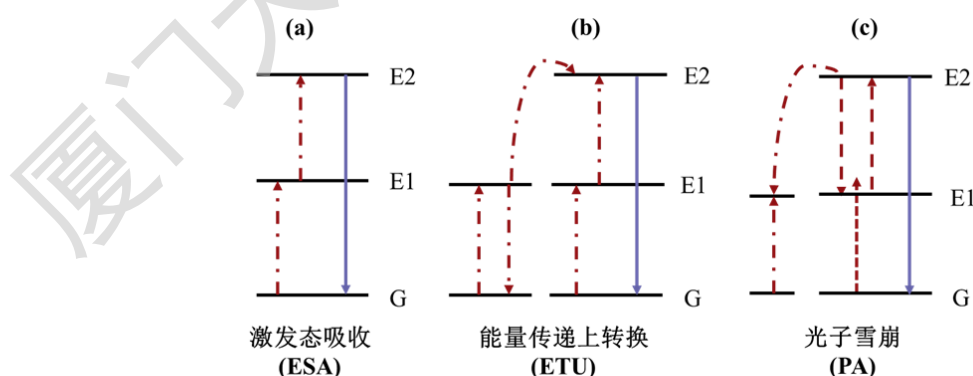


图 1.3 上转换发光机制:(a)激发态吸收;(b)能量传递上转换;(c)光子雪崩。 [15]

(2) 能量传递上转换 (ETU)

能量传递上转换的发光过程如图 1.3 (b) 所示。与激发态吸收不同的是，能

量传递上转换发生在 2 个处于激发态的离子之间，既可以发生在相同离子之间也可以发生在不同离子之间。根据能量传递方式的不一样，能量传递上转换又可以分为以下 3 种：

(a) 连续能量传递 (SET, Successive Energy Transfer)

连续能量传递过程如图 1.4 (a) 所示，该过程一般发生在不同类型的离子之间。当处于激发态的离子（敏化剂）作为施主离子与处于基态的受主离子（激活剂）满足能量匹配要求时，施主离子会将能量传递给受主离子，自身通过无辐射弛豫返回至基态，而受主离子则跃迁至激发态能级，同时位于激发态能级上的受主离子还可以继续通过能量传递过程而跃迁至更高的激发态能级。这种能量传递的方式称为连续能量传递。

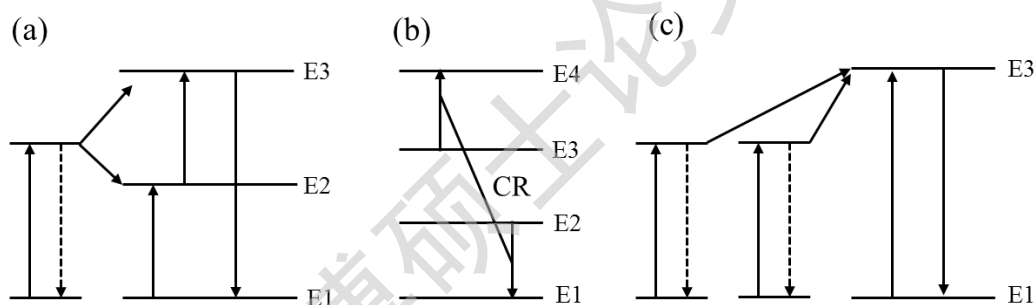


图 1.4 能量传递上转换过程三种不同的传递方式：(a)连续能量传递；(b)交叉弛豫；(c)合作上转换

(b) 交叉弛豫 (CR, Cross Relaxation)

交叉弛豫过程既可以发生在同种类型的离子之间也可以发生不同种类型的离子之间，其原理如图 1.4 (b)。同时处于激发态能级上的两个离子，其中一个离子将能量传递给另外一个离子，使其跃迁至更高的激发态能级 E4 上，而自身则通过无辐射弛豫方式回到基态 E1 上。

(c) 合作上转换 (CU, Cooperative Upconversion)

合作上转换过程一般发生在三个离子之间，其原理图如图 1.4 (c) 所示。处于激发态能级上的两个离子将能量同时传递给位于基态能级 E1 上的离子，使其跃迁至更高的激发态能级 E3，而传递能量的两个离子则通过无辐射弛豫过程返

回基态能级 E1。

能量传递上转换虽然具有三种不同形式的发光过程,但其共同点可以归纳为是相邻的、处于激发态的离子间发生的无辐射能量交换,一个离子返回基态,而另一个离子到达更高激发态能级的过程。由于能量传递过程是镧系离子之间的相互作用,因此对掺杂离子的浓度有要求,只有当离子浓度达到一定范围值时,能量传递上转换过程才能发生。

(3) 光子雪崩 (PA)

光子雪崩是激发态吸收 (ESA) 与能量传递上转换 (ETU) 相结合的过程,发光过程如图 1.3 (c) 所示。激发光的能量对应的是 E1 能级和 E2 能级的能量差,位于 E1 能级上的一个离子吸收激发光子后跃迁到较高激发态能级 E2 上, E2 能级上的离子与处于基态能级 G 上的离子之间发生交叉弛豫,使离子都积累到 E1 能级上,如此反复使得 E1 能级上的粒子数像雪崩一样增加,这个过程就称为光子雪崩过程。

光子雪崩过程取决于中间亚稳态能级上离子数的积累,因此,只有当掺杂离子浓度足够高时,光子雪崩过程才会发生。另外光子雪崩过程的发生明显依赖泵浦功率,当激发功率低于泵浦功率阈值时,上转换发光很微弱,而当激发功率高于泵浦功率阈值时,上转换发光强度会明显增强。

1.1.3 镧系上转换材料的制备

镧系上转换发光材料的制备方法有很多,包括水/溶剂热法、共沉淀法、溶胶凝胶法、高温热分解法等,下面就这几种方法作些简要介绍。

(1) 水/溶剂热法

溶解热法是指在特制的密闭容器(反应釜)中,利用水或溶剂在高压和临界温度下可以极大地增加固体溶解性以及加快反应速度的特点来合成上转换纳米晶的方法,是一种新型的无机合成方法。通常以水或者其他有机溶剂作为反应体系,是一种典型的液相—固相—溶液三相(LSS, Liquid-Solid-Solution)界面反应法^[26]。与其它制备方法相比溶剂热法具有以下优点:(a) 制备工艺简单,原材料易获得且成本较低;(b) 合成的产物颗粒均匀、尺寸可以调控且在溶液中分散性好;

(c) 产物结晶性好,不需要进行后续的热处理。缺点是整个反应在密封的反应

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.