

烧结温度对NaYF₄:Yb,Er晶体结构和发光的影响研究

程杨华, 聂宗昊, 魏凌锋, 白一丹

长春理工大学物理学院, 吉林 长春

收稿日期: 2025年3月4日; 录用日期: 2025年4月18日; 发布日期: 2025年4月27日

摘要

为了探究烧结温度对NaYF₄:Yb,Er晶体结构和发光的影响, 采用水热法一步合成了六方相NaYF₄:Yb,Er, 通过烧结稳定过程去除杂质。利用X射线粉末衍射(XRD)、荧光光谱等手段对不同烧结温度下的产物进行物相及光学性能分析。结果表明, 烧结温度在500°C时NaYF₄:Yb,Er开始向立方相转变, 当烧结温度达到700°C时NaYF₄:Yb,Er完全变成立方相。并且其荧光性能也随温度的升高而发生变化, 随着温度升高绿光(²H_{11/2}→⁴I_{15/2}和⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}跃迁)的荧光强度越低, 红光(⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2}跃迁)的荧光强度越高。

关键词

稀土离子, NaYF₄:Yb,Er, 上转换发光, 荧光光谱

Research on the Influence of Sintering Temperature on the Crystal Structure and Luminescence of NaYF₄:Yb,Er

Yanghua Cheng, Zonghao Nie, Lingfeng Wei, Yidan Bai

School of Physics, Changchun University of Science and Technology, Changchun Jilin

Received: Mar. 4th, 2025; accepted: Apr. 18th, 2025; published: Apr. 27th, 2025

Abstract

In order to investigate the influence of sintering temperature on the crystal structure and luminescence of NaYF₄:Yb,Er, hexagonal NaYF₄:Yb,Er was synthesized by a one-step hydrothermal method, and the impurities were removed by sintering and stabilizing. The phase and optical properties of

the products under different sintering temperatures were analyzed by X-ray powder diffraction (XRD), fluorescence spectrum and other means. The results show that NaYF₄:Yb,Er to transform into cubic phase at 500°C, and NaYF₄:Yb,Er completely transforms into cubic phase when the sintering temperature reaches 700°C. Moreover, its fluorescence performance also changes with the increase of temperature. With the increase of temperature, the fluorescence intensity of green light (²H_{11/2}→⁴I_{15/2} and ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} transition) is lower and lower, and the intensity of red light (⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} transition) is higher and higher.

Keywords

Rare Earth Ions, NaYF₄:Yb,Er, Up-Conversion Luminescence, Fluorescence Spectrum

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

上转换发光(upconversion, UC)主要是指材料吸收多个低能光子然后发射出高能光子的过程,属于反斯托克斯(anti-Stokes)发光[1]。由于镧系稀土离子掺杂上转换发光材料具有荧光光谱和颜色可调、荧光性能稳定、激发光源可调节、材料稳定性好、低细胞毒性以及近红外光波段激发等优势,已经在太阳能电池[2]、生物荧光标记[3]、光催化[4]、照明、3D显示器[5]、传感器[6]、防伪[7]和安全[8]等领域得到了广泛的研究与应用。因此,探索稀土掺杂上转换发光材料具有重要的科学价值和应用潜力。稀土元素掺杂的上转换发光材料,其核心构成涵盖基质、敏化剂与激活剂三大要素。基质提供一个合适的晶体场,为激活剂离子搭建起发射光子的舞台。氟化物凭借较低的声子能量特性,在上转换发光材料的基质选择中脱颖而出,备受青睐[9]。敏化剂吸收能量并将能量转移给激活剂。敏化剂则担任着能量的吸收与传递重任,它像一个桥梁,将捕获的能量精准地输送给激活剂。而要胜任这一角色,敏化剂离子需具备足够大的吸收截面,确保能有效捕捉并适应各种激发光源。激活剂同样扮演着发光核心的角色,它的功能在于接纳由敏化剂传递的能量,并为光子跃迁供应所需的能级。这就要求激活剂离子必须具备密集的能级结构。稀土离子中的Yb³⁺由于仅拥有一个激发态,避免了浓度淬灭、激发态吸收及能量转移等现象对晶体发光性能的负面影响,从而展现出较高的光吸收效率。其吸收波长与950~1000 nm激光高度匹配,且激发波长略高于Er³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺等离子的亚稳态能级。因此,Yb³⁺与Er³⁺、Tm³⁺、Ho³⁺之间能够实现高效的能量传递。将吸收的红外光子能量传递给这些激活剂离子Er³⁺ (520 nm、545 nm、660 nm), Tm³⁺ (452 nm、475 nm、650 nm、800 nm), Ho³⁺ (490 nm、545 nm、650 nm、750 nm)发生双光子或多光子发射,从而实现高效的上转换发光。镱离子的激发波长与铒离子第一激发态的吸收能量一致,且镱离子的吸收截面远大于铒离子。添加镱离子后,铒离子的上转换效率可提高1~2个数量级。近期研究发现,NaYF₄材料由于晶格的声子能量低,以其作为基质的NaYF₄:Yb,Er材料具有较高的上转换发光效率[10]。研究表明,NaYF₄:Yb,Er的制备方法有水热/溶剂热法、热分解法和共沉淀等方法,上述方法可以制备不同微观结构和形貌的NaYF₄:Yb,Er。与其它合成方法相比,水热法具有反应温和,操作简单,对设备和技术的要求少,与氧接触较少等优点。上转换荧光材料的形貌、晶体结构以及荧光强度受到水热时间、水热温度、络合剂、PH等的影响。但迄今为止,烧结温度对水热法合成的NaYF₄:Yb,Er的微观结构和荧光性能影响的研究甚少。

本文采用水热法成功设计制备了NaYF₄:Yb,Er,通过控制烧结温度探究了不同烧结温度下

NaYF₄:Yb,Er 的晶相与荧光,利用多晶 X 射线衍射仪(XRD)和荧光分光光度计对材料进行了分析与表征。

2. 实验部分

2.1. NaYF₄:Yb,Er 的合成

将 0.41048 gY(NO₃)₃·6H₂O, 0.11956 gYb(NO₃)₃·5H₂O 和 0.011508 gEr(NO₃)₃·5H₂O 分散在 4 mL 去离子水和 16 mL 乙醇中,搅拌 10 分钟。然后加入 0.16226 gNaCl 和 0.36148 gNH₄F, 交替超声搅拌 10 min 得到白色液体。将白色液体缓慢转移到 50 mL 水热釜中,然后将水热釜放入电热鼓风烘箱中,并在 180℃ 下加热 18 个小时。待水热釜自然冷却至室温后,用乙醇和去离子水洗涤三次。最后在 60℃ 下干燥 12 小时。

2.2. 烧结稳定过程

将制备的 NaYF₄:Yb,Er 样品分别放到瓷舟中,这些样品分别在马弗炉中以 5℃/min 的升温速率加热至 400℃、500℃、600℃、700℃,然后在各温度下保持 2 小时,随后随炉冷却。在不同温度下处理过的样品在室温下进行表征。

2.3. 材料表征

通过多晶 X 射线衍射仪(XD6)观察样品的结晶度和相结构。用荧光分光光度计(RF-530IPC)测试了不同烧结温度下 NaYF₄:Yb,Er 在 980 nm 处激发的上转换发射光谱。

3. 结果与讨论

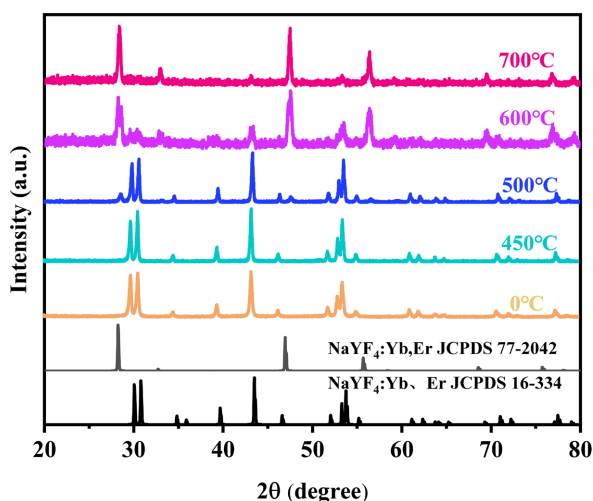


Figure 1. XRD patterns of NaYF₄:Yb,Er materials at different sintering temperatures
图 1. 不同烧结温度下 NaYF₄:Yb,Er 材料的 XRD 图

对不同烧结温度下 NaYF₄:Yb,Er 材料的晶相结构进行了研究,如图 1 所示。从图中可以看到烧结温度为 0℃时,2θ 值在 30.1、30.8、43.5、53.8 角度上分别对应 NaYF₄:Yb,Er 的(110)、(101)、(201)、(211)平面,并且没有看到其他杂峰,与纯六方相 NaYF₄:Yb,Er(JCPDS card 16-334)峰位相对应。说明成功制备了六方相的 NaYF₄:Yb,Er。当烧结温度为 450℃时 2θ 值依旧在 30.1、30.8、43.5、53.8 角度处出现了峰位,未检测到立方结构的杂峰,表明在 450℃的温度下 NaYF₄:Yb,Er 仍然是六方相的。然而在烧结温度为 500℃时除了检测到六方相 NaYF₄:Yb,Er 的峰外,2θ 值在 28.24、46.94、55.68 角度处出现了微弱的立方相

NaYF₄:Yb,Er (JCPDS 77-2042)的峰。当烧结温度达到 600 °C时立方相的峰更加明显且要高于六方相 NaYF₄:Yb,Er (JCPDS card 16-334)的峰,当烧结温度达到 700 °C时 NaYF₄:Yb,Er 完全变成了立方相。结果表明温度改变会影响 NaYF₄:Yb,Er 的晶相,并且随着温度升高晶相改变越明显在烧结温度为 700 °C时 NaYF₄:Yb,Er 完全变为了立方相。

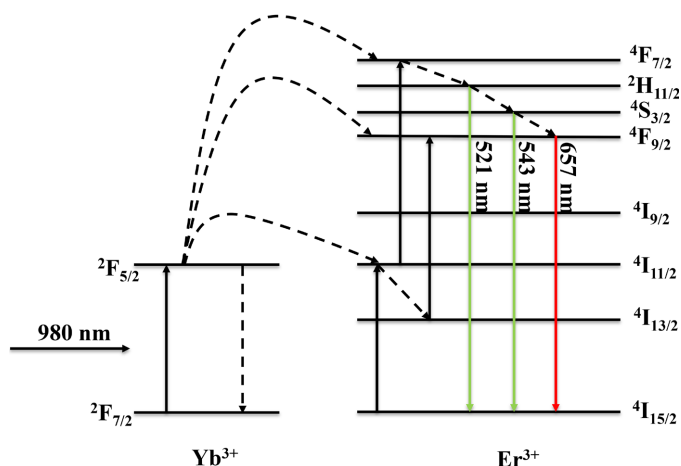


Figure 2. Schematic diagram of the transition mechanism corresponding to the fluorescence of NaYF₄:Yb,Er
图 2. NaYF₄:Yb,Er 的荧光对应的跃迁机理图

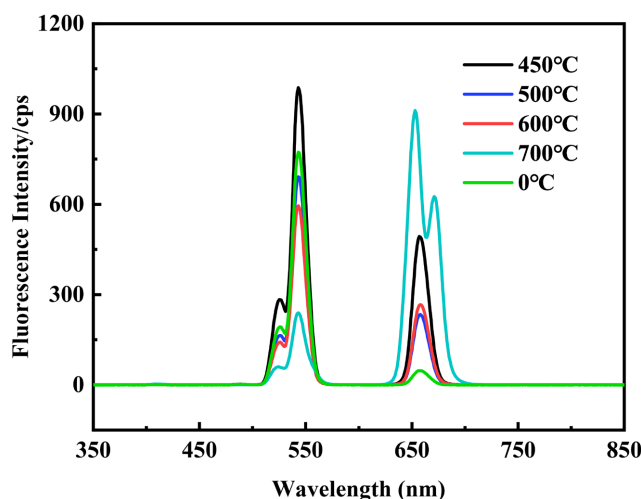


Figure 3. Fluorescence spectra of NaYF₄:Yb,Er at different sintering temperatures
图 3. NaYF₄:Yb,Er 在不同烧结温度下的荧光光谱

图 2 是 NaYF₄:Yb,Er 的荧光对应的跃迁机理图,处于 $^2F_{7/2}$ 能级的 Yb^{3+} , 吸收一个 980 nm 的光子使其跃迁到 $^2F_{5/2}$ 激发态,随后把能量传递给临近的 Er^{3+} 并返回基态。这一过程使得 Er^{3+} 从基态 $^4I_{15/2}$ 能级跃迁到 $^4I_{11/2}$ 能级。紧接着 Er^{3+} 吸收第二个光子的能量,从 $^4I_{11/2}$ 能级跃迁到 $^4F_{7/2}$ 能级。由于 $^4F_{7/2}$ 能级的寿命极短,电子会迅速通过无辐射跃迁回落到 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级上。最终,电子从这两个能级分别跃迁回基态 $^4I_{15/2}$ 能级,分别发射出 521 nm, 543 nm 的绿光,并释放能量[11]。而对于 657 nm 的红光,其产生机制是 Er^{3+} 的电子从 $^2F_{9/2}$ 能级跃迁到基态 $^4I_{15/2}$ 能级。有两种途径一种是占据 $^4S_{3/2}$ 能级的一些电子通过非辐射跃迁迅速跃迁到 $^4F_{9/2}$ 能级;另一种机制是, Er^{3+} 首先吸收一个光子,从基态 $^4I_{15/2}$ 跃迁至 $^4I_{11/2}$ 能级。由于 $^4I_{11/2}$ 能级寿命较短,部分电子会通过无辐射跃迁降至 $^4I_{13/2}$ 能级。在此能级上, Er^{3+} 再次吸收由 Yb^{3+} 传递过来

的光子能量, 跃迁至 ${}^2F_{9/2}$ 能级。由于 ${}^2F_{9/2}$ 能级寿命较长, 当电子从该能级跃迁回基态 ${}^4I_{15/2}$ 时, 会释放出波长为 657 nm 的红光, 并伴随能量释放[12]。

用 $\lambda = 980$ nm 激光激发的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 在不同烧结温度下的上转换发光光谱如图 3 所示, 从图中可以清楚的看到温度并没有影响 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 的发射峰位, 它们的发射峰位都在 521 nm、543 nm 和 657 nm 处, 这些峰位分别源自稀土 Er^{3+} 离子 ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 、 ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 和 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 的能级跃迁[13]。

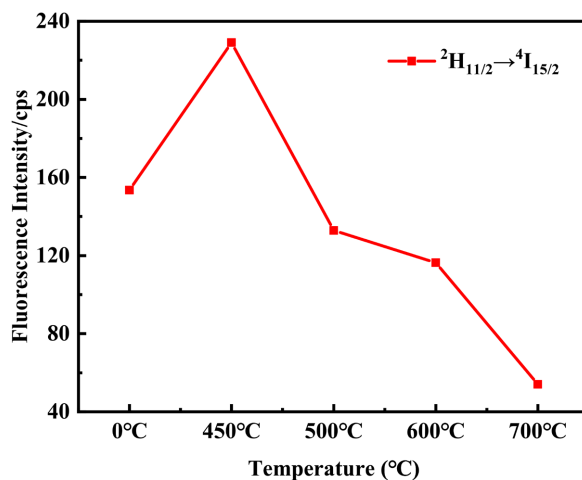


Figure 4. Fluorescence intensity of $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ at 521 nm under different sintering
图 4. 不同烧结温度下的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 在 521 nm 处的荧光强度

图 4 是不同烧结温度下的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 在 521 nm 处的荧光强度, 从图中可以看出随着烧结温度的升高 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 在 521 nm 处的荧光强度越弱, 在烧结温度为 450°C 时荧光有所升高是因为烧结之后样品结晶质量的提高引起的。

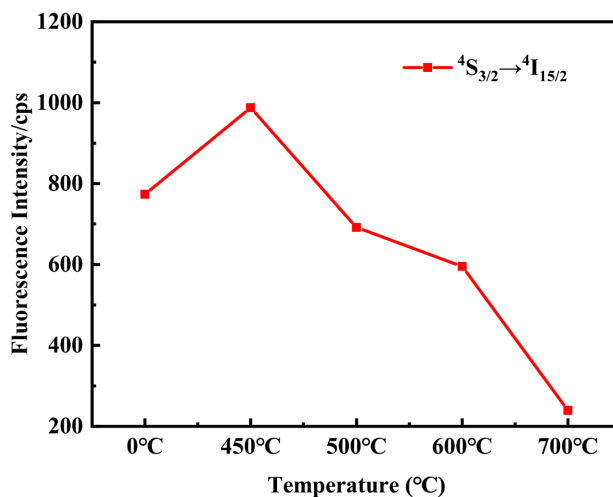


Figure 5. Fluorescence intensity of $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ at 543 nm under different sintering
图 5. 不同烧结温度下的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 在 543 nm 处的荧光强度

图 5 是不同烧结温度下的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 在 543 nm 处的荧光强度, 从图中可以看出随着烧结温度的升高 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 在 543 nm 处的荧光强度越弱, 在烧结温度为 450°C 时荧光有所升高是因为烧结之后样品结晶质量的提高引起的[14]。样品的 XRD 谱图可以证明这一点。

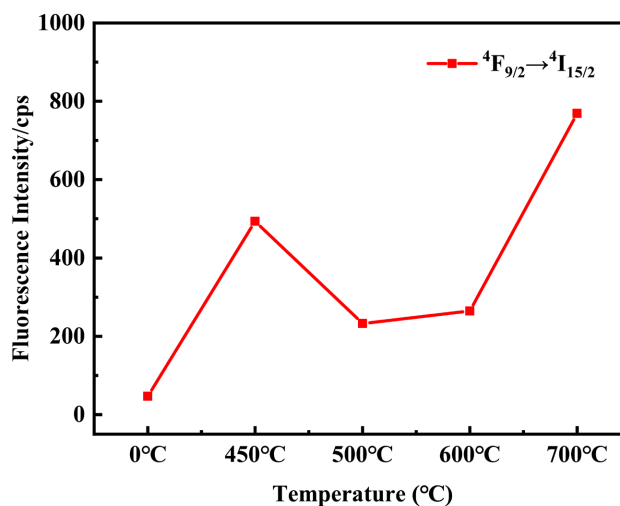


Figure 6. Fluorescence intensity of NaYF₄:Yb,Er at 657 nm under different sintering
图 6. 不同烧结温度下的 NaYF₄:Yb,Er 在 657 nm 处的荧光强度

图 6 是不同烧结温度下的 NaYF₄:Yb,Er 在 657 nm 处的荧光强度,从图中可以看出随着烧结温度的升高 NaYF₄:Yb,Er 在 657 nm 处的荧光强度越强,并且在 500°C 处有一处下降。从上面所测的 NaYF₄:Yb,Er 在不同烧结温度下的 XRD 图可以知道随着温度升高 NaYF₄:Yb,Er 在 500°C 开始发生了从六方相向立方相的转变,这使得荧光整体变弱。但之后随着温度升高 NaYF₄:Yb,Er 在 657 nm 处的荧光强度越强。

4. 结论

采用水热法成功设计制备了六方相 NaYF₄:Yb,Er, 荧光光谱证明 NaYF₄:Yb,Er 在 980 nm 左右的近红外光激发下可以发射出 521 nm、543 nm、657 nm 的可见光,研究了其发光机理。并且探究了不同烧结温度对 NaYF₄:Yb,Er 的晶体结构与荧光性能的影响,XRD 谱确认烧结温度会改变 NaYF₄:Yb,Er 的晶体结构,并且随着温度变化荧光也发生了变化。

参考文献

- [1] Wu, H., Yang, L., Zhang, L., Wu, H., Pan, G., Luo, Y., *et al.* (2024) Quantitative Evaluation of Various Nir-to-Red Upconversion Mechanisms in NaYF₄:20%Yb³⁺,2%Er³⁺ Nanoparticles. *Science China Materials*, **67**, 3115-3123. <https://doi.org/10.1007/s40843-024-3022-y>
- [2] Hao, S., Shang, Y., Hou, Y., Chen, T., Lv, W., Hu, P., *et al.* (2021) Enhance the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells by Constructing Upconversion-Core/Semiconductor-Shell Structured NaYF₄:Yb,Er @Biocl Microprisms. *Solar Energy*, **224**, 563-568. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.05.090>
- [3] Liu, L., Wang, S., Zhao, B., Pei, P., Fan, Y., Li, X., *et al.* (2018) Er³⁺ Sensitized 1530 Nm to 1180 Nm Second Near-Infrared Window Upconversion Nanocrystals for *in Vivo* Biosensing. *Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 7518-7522. <https://doi.org/10.1002/anie.201802889>
- [4] Jarosz-Duda, A., O'Callaghan, P., Kunczewicz, J., Łabuz, P. and Macyk, W. (2020) Enhanced UV Light Emission by Core-Shell Upconverting Particles Powering up TiO₂ Photocatalysis in Near-Infrared Light. *Catalysts*, **10**, Article 232. <https://doi.org/10.3390/catal10020232>
- [5] Deng, R., Qin, F., Chen, R., Huang, W., Hong, M. and Liu, X. (2015) Temporal Full-Colour Tuning through Non-Steady-State Upconversion. *Nature Nanotechnology*, **10**, 237-242. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.317>
- [6] Wu, H., Zhang, X., Zhao, Y., Leng, X., Xinyue, H. and Li, B. (2022) Optical Ammonia Sensor Based on Yb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ Co-Doped NaYF₄ Up-Conversion Material/Phenol Red Composites. *Optical Materials*, **128**, Article 112441. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112441>
- [7] Ren, W., Lin, G., Clarke, C., Zhou, J. and Jin, D. (2019) Optical Nanomaterials and Enabling Technologies for High-security-Level Anticounterfeiting. *Advanced Materials*, **32**, Article 1901430. <https://doi.org/10.1002/adma.201901430>

-
- [8] Yao, W., Tian, Q. and Wu, W. (2018) Tunable Emissions of Upconversion Fluorescence for Security Applications. *Advanced Optical Materials*, **7**, Article 1801171. <https://doi.org/10.1002/adom.201801171>
- [9] 贾松, 王雪飞, 史祎诗. 稀土掺杂上转换发光材料的研究进展[J]. 工程研究——跨学科视野中的工程, 2024, 16(2): 114-136.
- [10] Tian, L., Shang, Y., Hao, S., Han, Q., Chen, T., Lv, W., *et al.* (2018) Constructing a “Native” Oxyfluoride Layer on Fluoride Particles for Enhanced Upconversion Luminescence. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article 1803946. <https://doi.org/10.1002/adfm.201803946>
- [11] Chen, Z., Zhu, H., Qian, J., Li, Z., Hu, X., Guo, Y., *et al.* (2023) Rare Earth Ion Doped Luminescent Materials: A Review of Up/Down Conversion Luminescent Mechanism, Synthesis, and Anti-Counterfeiting Application. *Photonics*, **10**, Article 1014. <https://doi.org/10.3390/photonics10091014>
- [12] 冯志强. NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺上转换荧光标记纳米晶的制备与性能表征[D]: [硕士学位论文]. 烟台: 烟台大学, 2011.
- [13] Thu Huong, T., Thi Phuong, H., Thi Vinh, L., Thi Khuyen, H., Thi Thao, D., Dac Tuyen, L., *et al.* (2021) Upconversion NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺@Silica-TPGS Bio-Nano Complexes: Synthesis, Characterization, and *in Vitro* Tests for Labeling Cancer Cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, **125**, 9768-9775. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c05472>
- [14] 赵军伟, 单含, 贾铁昆, 等. 氮气气氛中高温退火对 NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺纳米粒子上转换发光的影响[J]. 发光学报, 2011, 32(12): 1227-1232.