

学校编码：10384
学号：19820141152998

分类号_____密级_____
UDC_____

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

金属微腔内 NaYF₄:Yb,Er 微米棒的上转换发光

Upconversion luminescence of NaYF₄:Yb,Er micron rod
capped with metallic microcavity

杨俊

指导教师姓名：孙志军 教授
李艾华 副教授
专 业 名 称：电子与通信工程
论文提交日期：2017 年 5 月
论文答辩时间：2017 年 5 月
学位授予日期：2017 年 月

答辩委员会主席：
评 阅 人：

2017 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

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

镧系掺杂上转换发光材料因其能在长波长光激发下发出短波长光这一独特的发光性能,使其在上转换激光器、生物医学、太阳能电池等领域都有巨大的应用潜力。但到目前为止,镧系掺杂上转换发光材料普遍存在的低发光效率使得它并没有被广泛应用。因此,如何大幅度地提高镧系掺杂上转换发光材料的发光效率成为了该领域目前的研究热点。除了基于化学方法的材料工程外,近几年,基于物理方法的光操控日益引起研究人员的关注:各种金属微纳结构被广泛地与镧系掺杂上转换材料组合来提高上转换发光效率,但目前的大多数研究都只是利用金属微纳结构的表面等离子激元来提高上转换发光材料的发光效率,而该方法小的场增强区域限制了对微米晶内多数镧系离子的发光增强。我们前期的研究发现对于较大尺寸的上转换亚微米晶,可以通过在其外壳构建等离子激元微腔来提高上转换发光。本论文将尺寸进一步扩大至微米棒,通过构建一个微米腔来提高光子态密度进而提高其上转换发光强度,利用单微米棒的发光行为来阐明上转换发光增强机制。论文主要围绕两个方面展开,主要工作介绍如下:

(1) 通过改变合成条件获得尺寸不同、纵横比不同且分散均匀、表面无明显缺陷的上转换微米棒,通过 SEM 对上转换微米棒的尺寸和结构进行表征。挑选适合在光学显微镜下分辨的 $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ 上转换微米棒:其长度在 $8 \pm 2 \mu\text{m}$,直径在 $1.8 \pm 0.2 \mu\text{m}$ 。将之分别旋涂在载玻片和厚度为 200nm 的 Ag 膜上,利用实验室搭建的微区光谱测试系统对两种样品上已编号的上转换微米棒进行荧光光谱测试:

(2) 通过预固化 PDMS 剥离的方式得到金属微腔内的上转换微米棒,通过 SEM 证实上转换微米棒的三个面都包裹上了银膜,对金属微腔内的上转换微米棒进行单微米棒的荧光光谱测试后发现,从统计意义上讲,与载玻片上的裸棒相比,金属微腔内的 $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ 上转换微米棒的发光强度增强了 4 倍,而在 Ag 膜上的 $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ 上转换微米棒的发光强度仅增强 0.8 倍。为了探索上转换发光增强的原因,我们又对几根典型的金属微腔内的上转换微米棒进行散射光谱测试,结合荧光测试结果得出如下结论:微米棒的截面尺寸变化会导致金属微腔内的谐振峰移动,而谐振峰附近的光子态密度会增强。若腔内发射波长处的光子态密度增加,就会因 Purcell 效应导致该波长附近的上转换发光增强,也就是,当

谐振峰移动到与 Er^{3+} 的绿光带重叠时会引起绿色上转换发光的选择性增强；而当谐振峰移动到与 Er^{3+} 的红光带重叠时会引起红色上转换发光的选择性增强。谐振效应取决于微米棒内光子的被束缚程度，被束缚程度越高，最大增强就越高；谐振峰与发光带的重叠程度越高，选择性增强就越显著，从而导致金属微腔内的微米棒的上转换发光无论是强度还是绿光强度和红光强度的比值的波动都更大。

关键字：微米棒；金属腔；上转换发光；腔模调制；发光增强；

Abstract

Lanthanide ion(Ln^{3+}) doped up-conversion (UC) luminescent materials have enormous potential for applications in the fields such as up-conversion laser, biomedical imaging and solar cells due to the unique ability to emit short-wavelength light with long wavelength light excitation. But currently the efficiency of UC luminescence (UCL) is usually too low for viable implementation. Therefore, how to substantially enhance UCL become the hotspot in this field. In addition to materials engineering based on chemical method, light manipulation based on physical methods has also attracted the attention of researchers in recent years, various metal micro/nano-structures are widely combined with lanthanide-doped UC materials to improve the efficiency of UCL. While the small field enhancement region of this method limits the luminescence enhancement of large part of lanthanide ions in the micrometer crystals. Our previous study found that for submicron materials, it is possible to improve their UCL by constructing a plasmonic cavity on its periphery. In this paper, the size is further enlarged to micron rod and the improvement of the UCL by constructing a micron cavity to increase the density of the photo mode. Therefore, this paper mainly focuses on two aspects. The main results are as follows:

(1) The UC micron rods with different sizes and aspect ratio were synthesized by changing the synthesis conditions. The morphology of UC micron rods was characterized after sparsely dispersing them on glass slide by a Zeiss Sigma scanning electron microscope (SEM). Select $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ micron rods with length of $8\pm 2\mu\text{m}$ and diameter of $1.8\pm 0.2\mu\text{m}$ for discriminability under an optical microscope and then spin them on a clean glass slide and on a clean glass slide deposited with 200nm thick Ag film. Single-rod UCL spectra of numbered UC micron rod were measured by a home built micro spectroscopy system .

(2) Ag-capped micron rods were designed and fabricated by a procured PDMS quickly peeled off from the substrate, SEM also confirmed that three surfaces of the rod were wrapped in silver film. Micro-spectral measurement was used to characterize the UCL of single rods. UCL of the Ag-capped $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ micron rods is

enhanced by 4-fold compared to that of bare rods on glass, based on statistics from 32 rods, while UCL of rods on Ag film is only enhanced by 0.8-fold. In order to explore the reason for UCL enhancement, combination with back scattering spectra of several typical Ag-capped micron rods lead us to make such conclusion. The resonant peaks in the metal micron cavity will move due to the change of micron rods section size and the photon mode density (PMD) near the resonant peak will increase. Then UCL near the emission wavelength will enhance because of Purcell effect. That is, when the resonant peak is moved to overlap with the green emission band of Er^{3+} , will cause the selectively enhancement of the green UCL. When the resonant peak is moved to overlap with the red emission band of Er^{3+} , will cause the selectively enhancement of the red UCL. The resonance depends on the bondage of the photons in the micron rods: The higher the degree of bondage, the greater the maximum increase; The higher the overlap between the resonant peak and the emission band, the selectively enhancement is more notable. Thus the Ag-capped micron rods have stronger fluctuations both in intensity and intensity ratio.

Keywords: micro-rod; metallic microcavity; upconversion luminescence; cavity mode tailor; luminescence enhancement

目录

摘要	I
Abstract.....	I
第一章 绪论	1
1.1 镧系掺杂上转换发光材料概述	1
1.2 上转换发光材料的发光机制	4
1.3 上转换发光材料的应用	7
1.4 上转换发光材料面临的问题及解决办法	9
1.5 论文的主要内容及研究意义	11
第二章 上转换微米棒的制备及其发光特性.....	13
2.1 引言	13
2.2 实验试剂与仪器	14
2.3 上转换微米棒的制备	16
2.3.1 以油酸作为表面稳定剂合成上转换微米棒	16
2.3.2 以柠檬酸钠为螯合剂合成上转换微米棒	19
2.3.3 以 EDTA 为螯合剂合成上转换微米棒	21
2.4 以柠檬酸钠为螯合剂合成上转换微米棒的发光特性	25
2.5 本章小结	28
第三章 金属微腔内 NaYF ₄ :Yb,Er 上转换微米棒	29
3.1 引言	29
3.2 金属微腔内上转换微米棒的制备	30
3.3 金属微腔内上转换微米棒的发光特性	34
3.4 金属微腔内上转换微米棒发光增强的原因探索	39
3.5 本章小结	42
第四章 工作总结及展望	43
参考文献	45

附录攻读学位期间发表的论文53

致谢.....54

厦门大学博硕士论文摘要库

Contents

Chinese Abstract	I
English Abstract.....	I
Chapter1 Introduction	1
1.1 Review of lanthanide doped upconversion materials	1
1.2 The mechanism of upconversion materials	4
1.3 Applications of upconversion materials.....	7
1.4 Problems and solutions of upconversion materials.....	9
1.5 Main contents and significance of the paper	11
Chapter2 Synthesis and luminescence properties of upconversion micron rods.....	13
2.1 Introduction.....	13
2.2 Experimental reagents and instruments.....	14
2.3 Synthesis of upconversion micron rods.....	16
2.3.1 Synthesis of upconversion micron rods with OA as surface stabilizer	16
2.3.2 Synthesis of upconversion micron rods with NaCit as chelating agent	19
2.3.3 Synthesis of upconversion micron rods with EDTA as chelating agent	21
2.4 Luminescence properties of upconversion micron rods with NaCit as chelating agent.....	25
2.5 Brief summary.....	28
Chapter 3 Ag-capped NaYF₄:Yb,Er micron rods	29
3.1 Introduction.....	29
3.2 Design and fabricate Ag-capped NaYF₄:Yb,Er micron rods	30
3.3 Luminescence of Ag-capped NaYF₄:Yb,Er micron rods	34

3.4 The discussion of luminescence enhancement of Ag-capped micron rods	39
.....	
3.5 Brief summary	42
Chapter 4 Conclusions and expectation	43
References	45
Appendix Publications	53
Acknowledgements	54

厦门大学博硕士学位论文摘要

第一章 绪论

1.1 镧系掺杂上转换发光材料概述

镧系元素 (Ln) 是指化学元素周期表中从镧元素到镱元素, 原子序数从 57 号到 71 号的 15 个元素。镧系元素通常以+3 价的形式存在, 三价镧系离子具有电子组态 $[\text{Xe}]4f^N$, 也就是说所有的三价镧系离子 (Ln^{3+}) 具有未填满的 4f 电子层 ($4f^N$, $N=1-14$), 他们的差别仅仅在于 4f 壳层上的电子数不同, 这使得他们具有相似的化学性质和光学性质, 表 1.1 为三价镧系离子的外层电子排布^[1]。通过测量掺杂在 LaCl_3 晶体中的三价镧系离子的光谱绘制出了他们的能级图^[2-4]

(如图 1.1), 多达 1641 个三价镧系离子的 4f 组态能级数目均显示在 Dieke 图中, 因为在不同基质中 4f 组态能级位置的移动量不会超过几百个波数, 因此我们认为 Dieke 图能够反映出在不同基质材料中三价镧系离子 4f 组态能级的共性。

表 1.1 三价镧系离子的电子排布^[1]

原子序数	元素符号	电子排布	离子半径 (Å)
58	Ce	$4f^1 5s^2 5p^6$	1.034
59	Pr	$4f^2 5s^2 5p^6$	1.013
60	Nd	$4f^3 5s^2 5p^6$	0.995
61	Pm	$4f^4 5s^2 5p^6$	0.980
62	Sm	$4f^5 5s^2 5p^6$	0.964
63	Eu	$4f^6 5s^2 5p^6$	0.950
64	Gd	$4f^7 5s^2 5p^6$	0.938
65	Tb	$4f^8 5s^2 5p^6$	0.923
66	Dy	$4f^9 5s^2 5p^6$	0.908
67	Ho	$4f^{10} 5s^2 5p^6$	0.894
68	Er	$4f^{11} 5s^2 5p^6$	0.881
69	Tm	$4f^{12} 5s^2 5p^6$	0.869
70	Yb	$4f^{13} 5s^2 5p^6$	0.858
71	Lu	$4f^{14} 5s^2 5p^6$	0.848

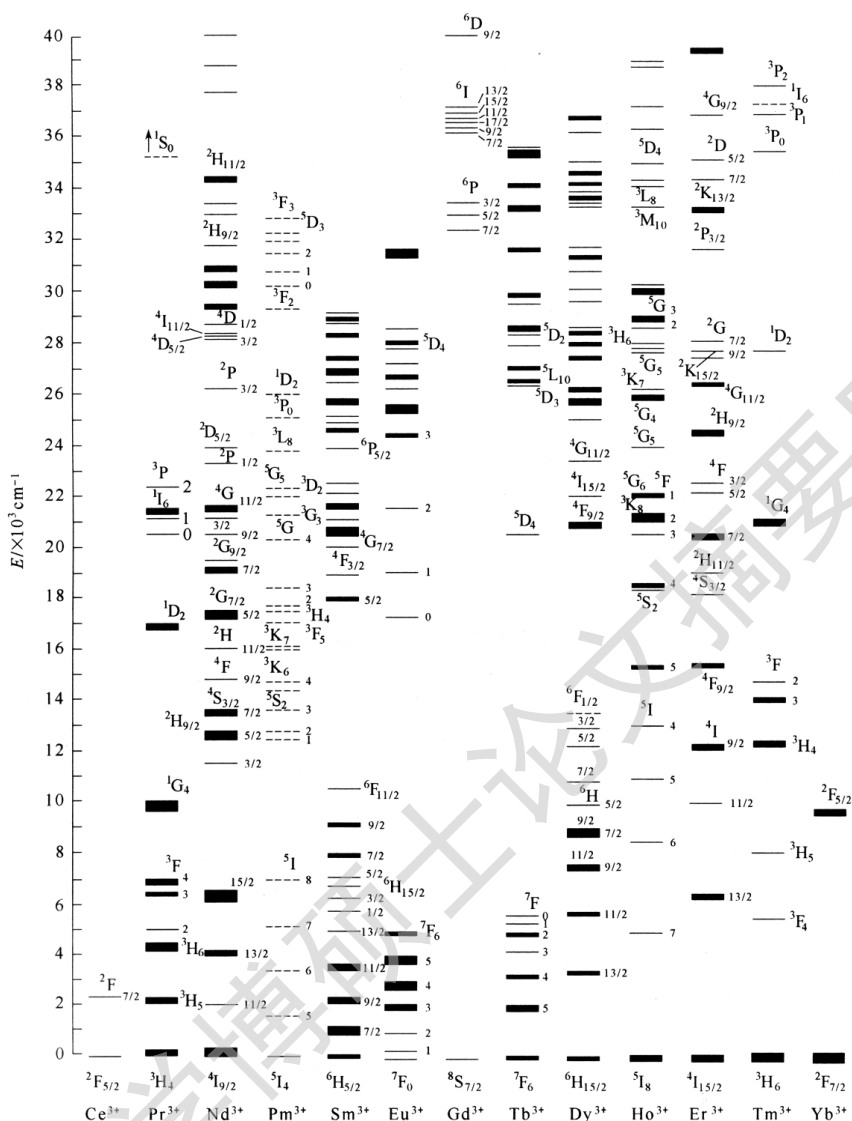


图 1.1 三价镧系离子的能级图 (Dieke 图) [2]

发光是指物体吸收能量后将内部多余的能量转化为光辐射的过程。根据激发方式的不同可将发光分为光致发光、电致发光、生物发光、化学发光等。其中，化学发光是指物质在进行化学反应过程中伴随的一种光辐射现象，生物发光是生物体发光或生物体提取物在实验室中发光的现象，电致发光是通过加在两电极的电压产生电场，被电场激发的电子碰击发光中心，导致电子在能级间的跃迁、变化、复合从而导致发光的一种物理现象。在这里，我们主要研究的是光致发光，而光致发光是指用外来光激发物体引起的发光现象，大致经过吸收、能量传递及光发射三个主要阶段，通常是波长短、频率高的光激发出波长长、频率低的光，即发光材料在光子高能光子的激发下发出低能光子，比如紫外线激发发出可见光。我

们把这种发光称为符合斯托克斯定律的下频移发光^[5]。但在 1959 年, Bloemberge 发现当他用 960nm 的红外光激发多晶 ZnS 时, 观察到了 525nm 的绿光^[6]。1966 年, Auzel 在研究钨酸镱钠玻璃时发现当在基质材料中掺杂 Yb^{3+} 后, 在红外光激发下 Er^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Tm^{3+} 离子的发光效率都有大幅度提高, 由此首次提出了“上转换发光”的概念^[7]。因为上转换发光的现象与斯托克斯定律刚好相反, 因此人们称其为反斯托克斯发光 (Anti-Stokes)。上转换发光是指吸收两个或多个低能量光子而发射出较高能量光子, 是一个非线性的发光过程。具体过程为: 发光中心相继吸收两个或多个低能量光子使得处于基态的电子被激发到较高的激发态, 再经过无辐射弛豫达到发光能级, 由此跃迁到基态发出高能量光子^[8]。

上转换发光材料通常是一种掺杂了镧系离子的无机化合物, 一般由基质、激活剂和敏化剂三部分组成。基质本身虽然不发光, 却为激活离子提供了合适的晶体场使其产生合适的发光。综合考虑材料制备的难易程度和其对发光效率的影响之后, 人们通常选择声子能量低且具备良好的物理和化学稳定性的材料作为基质材料。根据基质材料组份的不同, 基质主要可以分为氟化物体系、氧化物体系和硫化物体系三大类, 下面对这三类基质材料做一个简要分析。

氧化物体系具有制备工艺简单、物理化学稳定性好、对环境条件要求低等优点^[9]。典型的氧化物体系有 $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ 、 TeO_2 、 YVO_4 等, 其中 $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ 在 808nm 的红外激光激发下可以发出 457nm 的蓝光和 657nm 的红光^[11]。因为氧化物体系很有可能在获得上转换激光输出的基础上实现实际应用, 从而成为近几年的研究热点^[12-14], 但氧化物体系声子能量较高导致上转换转化效率较低限制了其在很多方面的应用。氟化物体系具有声子能量低、透光范围宽、发光效率高等优点, 氟化物体系因为较低的声子能量拥有较高的上转换效率, 但氟化物体系化学稳定性差、对制备环境要求高、制备工艺难度大以及制备成本高等缺点也急需解决^[15,16]。目前常见的氟化物体系有 NaYF_4 、 CaF_2 、 LaF_3 等, 其中 NaYF_4 是目前上转换发光效率最高的基质材料^[17,18]; 清华大学的李亚栋等对该体系进行了深入的实验研究^[19]; 硫化物体系具有声子能量低、热稳定性良好、折射系数高、发光效率高等优点; 在室温条件下, 镧系离子掺杂的 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{La}_2\text{S}_3$ 玻璃在波长为 1060nm 的泵浦光激发下可以发出 480-680nm 的可见光^[20]; 但硫化物体系在制备过程中必须隔绝氧气和水, 这对制备所需的设备要求较高, 因而目前还很难实现大规模制

备^[21]。

激活剂是指在基质材料中作为发光中心而掺入的离子,因为三价镧系离子特殊的阶梯状能级结构可以使得镧系掺杂上转换发光材料具有较高的发光效率,所以我们一般选用镧系离子作为激活剂,目前最常用的激活剂是 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Ho^{3+} 。激活剂的主要作用是吸收外来光子或接受敏化剂传递的能量从而辐射出荧光。在基质材料中,激活剂的含量一般都有一个最佳浓度范围,如果激活剂的掺杂浓度太高,它们之间的相互作用会增强从而导致无辐射跃迁机率增大,这会使得上转换发光材料的发光效率变低,即激活剂的掺杂浓度太高会发生浓度猝灭^[22,23]。

敏化剂是为了增强上转换发光效率而在基质材料中经常掺杂的另一种镧系离子,其主要作用是从外界吸收能量并将吸收的激发能快速传递给激活剂,从而达到显著提高上转换发光强度的目的,目前最常用的敏化剂是 Yb^{3+} ,除了 Yb^{3+} 的吸收峰与近红外半导体激光器的发射峰匹配外,还因为 Yb^{3+} 离子具有远大于 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 等镧系离子的吸收截面并且能够与激活剂产生能量共振传递,从而能大大提高上转换发光材料的发光强度。目前在氟化物基质中我们通常掺 Er^{3+} & Yb^{3+} 或 Tm^{3+} & Yb^{3+} 来获得发光强度更高的上转换发光材料^[24,25]。

1.2 上转换发光材料的发光机制

上转换发光是将长波长光转化为短波长光的非线性发光过程,不同的基质材料和掺杂离子组合对应着不同的发光过程,经过多年研究,人们将上转换材料的发光机制归结为以下几种:激发态吸收(ESA, Excited State Absorption)、能量传递上转换(ETU, Energy Transfer Up-conversion)和光子雪崩(PA, Photo Avalanche),而能量传递上转换又可以分为:连续能量传递(SET, Successive Energy Transfer)、交叉弛豫(CR, Cross Relaxation)和合作上转换(CU, Cooperative Up-conversion)^[26,27]。

(1) 激发态吸收(ESA)

激发态吸收过程如图 1.2 所示,激发态吸收是最早提出的上转换发光过程,因为它是单离子吸收过程,所以激发态吸收与材料中掺杂离子的浓度无关。其过程主要是位于基态能级 G 上的离子吸收能量为 $h\nu_1$ 的光子跃迁至亚稳态能级 E_1 ,亚稳态能级上的离子在弛豫回基态之前可以再吸收一个光子跃迁至 E_2 能级形成双光子吸收,如果此时还能满足能量匹配的要求,那么 E_2 能级上的离子向更高

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts 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.

厦门大学博硕士论文摘要库