

研究揭示氟化铒锂上转换发光纳米晶激发态动力学机制

稀土高掺上转换纳米晶相对其低掺体系具有更强的离子间相互作用，在单颗粒示踪、超分辨成像、微纳光学等领域具有应用前景。然而，受浓度猝灭的影响，稀土高掺纳米晶普遍存在上转换发光效率较低的问题。能量迁移和交叉弛豫是引起浓度猝灭的主要原因，但何种机制占主导地位尚存争议。对稀土高掺上转换纳米晶开展基础发光物理研究，并揭示浓度猝灭的物理机制，对于探讨上转换发光机理、开发高亮度的稀土上转换纳米发光材料及其应用具有重要意义。

中国科学院福建物质结构研究所陈学元团队研究员黄萍和郑伟，通过变温上转换荧光光谱和荧光寿命等测试手段，对氟化铒锂（LiErF₄）体系上转换纳米晶的激发态动力学开展研究，揭示其浓度猝灭的物理机制主要源于Er³⁺离子⁴I_{13/2}激发态能量到纳米晶晶格和表面缺陷的长距离迁移，而非此前文献报道的NaErF₄体系中Er³⁺的交叉弛豫过程。研究发现，利用惰性壳层包覆、三明治夹心结构的空间限域以及引入Tm³⁺作为能量俘获中心的协同优化策略，可抑制Er³⁺:⁴I_{13/2}能量迁移介导的激发态能量耗散，将Er³⁺的上转换发光强度提高760倍，且其上转换发光量子产率从<0.01%提升到2.29%。

该团队基于能量扩散理论，并利用限域能量迁移模型，解析Er³⁺:⁴I_{13/2}能级的变温荧光衰减动力学过程，计算出LiYF₄@LiErF₄@LiYF₄（Y@100Er@Y）纳米晶中Er³⁺的能量迁移速率（KD）。当温度从室温降到77 K时，KD从 3.74×10^3 s⁻¹降到 3.57×10^2 s⁻¹，因此在低温下Y@100Er@Y纳米晶的上转换发光强度显著提升。当共掺微量Tm³⁺离子后，由于引入Er³⁺ → Tm³⁺ → Er³⁺新的能量传递通道，使Er³⁺的长距离能量迁移受到抑制。因此，与Y@100Er@Y相比，Y@Er/0.5Tm@Y纳米晶Er³⁺的上转换发光强度和热稳定性均得到提升，473 K下上转换发光强度仍能保持室温值的81%。

这一研究为稀土高掺上转换纳米发光体系的激发态动力学研究提供了新发现，并为高效上转换稀土纳米晶的设计合成及其在单颗粒尺度的应用开发奠定了理论基础。

相关研究成果在线发表在《纳米快报》（Nano Letters）上。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/226570.html>