

BaYF₅:Yb³⁺/Er³⁺ 上转换纳米晶的水热合成与发光特性

孙家跃 张玮航 周 威 杜海燕

(北京工商大学化学与环境工程学院, 北京 100048)

摘要 采用水热法合成了 Yb³⁺/Er³⁺ 共掺杂的 BaYF₅ 上转换发射纳米晶。采用 X 射线衍射仪和扫描电镜对样品的结构和形貌进行了分析。在 980 nm 半导体激光器激发下,研究了水热合成温度对 BaYF₅:Yb³⁺/Er³⁺ 材料上转换发光特性的影响。研究表明,200 ℃ 水热合成样品的上转换发光强度达到最大,220 ℃ 水热合成样品的大小和尺寸均匀,粒径约为 100 nm。通过研究光强与抽运功率的双对数曲线发现,523,546,649 和 667 nm 的发射均属于双光子过程。在此基础上讨论了样品的协作敏化和声子辅助共振能量传递的上转换发光机制。

关键词 光学材料;发光;水热法;上转换;BaYF₅:Yb³⁺/Er³⁺

中图分类号 O482.31

OCIS 160.2540 300.6280 260.2510

文献标识码 A

Synthesis and Up-Conversion Luminescence Properties of BaYF₅:Yb³⁺/Er³⁺ Nanocrystals

Sun Jiayue Zhang Weihang Zhou Wei Du Haiyan

(College of Chemistry and Environmental Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract Yb³⁺ and Er³⁺ co-doped BaYF₅ up-conversion nanocrystals are prepared by hydrothermal method. The sample is characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Upon 980 nm laser diode excitation, the effect of hydrothermal synthesis temperatures on up-conversion luminescence properties is discussed. Results show that the sample obtained at 200 ℃ has larger green emission intensity than that of other samples, while the sample synthesized by hydrothermal method at 220 ℃ has the average grain size about 100 nm. According to the law of luminescence intensity versus excitation power, the 523 and 546 nm green emission, 649 and 667 nm red emission are all due to the double-photon process. The up-conversion mechanism and processes are also analyzed.

Key words optical materials; luminescence; hydrothermal method; up-conversion; BaYF₅:Yb³⁺/Er³⁺

1 引 言

近年来,稀土掺杂上转换纳米材料得到广泛关注和研究,其在高清晰度显示、集成光学系统、特别是生物标记和防伪技术等领域显示着良好的应用前景^[1~4]。研究稀土离子掺杂纳米发光材料中的上转换过程以及影响上转换发光的因素,对于开拓新型的上转换发光材料及其应用领域具有重要意义。其中,碱土金属氟化物的研究越来越受到关注,这主要是因为氟化物的禁带宽度最大,声子能量小,红外吸收波长较长,而且氟化物的制备工艺相对简单,成本低,光化学性质稳定,适合作为稀土掺杂基质材料等^[5,6]。因此研究人员尝试用各种新方法来提高稀土掺杂氟化物的结构和性能。Zeng 等^[7]通过水热合成方法制备了单分散纳米晶体 KMF₃:Yb³⁺/Er³⁺ (M=Mn, Zn, Cd 或 Mg)。Naccache 等^[8]用热分解方法合成了 NaGdF₄:Yb³⁺/Ho³⁺ 纳米材料,此方法能很好地控制晶体生长并且能够很好地分散在非溶剂溶液中。Chen 等^[9]用微波合成法制备了 NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺, 此材料表现出微型管形态,并且在 980 nm 光波激发下发射出很强的蓝色光。

收稿日期: 2010-06-28; 收到修改稿日期: 2010-08-12

基金项目: 国家自然科学基金(20876002,20976002)和北京市自然科学基金(2082009,2091002)资助课题。

作者简介: 孙家跃(1955—),男,博士,教授,主要从事光电功能材料方面的研究。E-mail: jiayue_sun@126.com

Vetrone 等^[10]通过研究合成 $\text{NaGdF}_4:\text{Er}^{3+}$ 核壳结构的方法来增强上转换发光。Li 等^[11]用水热法合成了多种形态和结构的 LnF_3 纳米晶体,不仅丰富了氟化物上转换材料,而且扩展了纳米材料晶体生长和形成机理的探讨和研究。

BaYF_5 是一掺杂稀土离子的典型上转换发光基质中心,据报道 $\text{BaYF}_5:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 的上转换发光强度远大于 $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 的发光强度^[12],而且 BaYF_5 是掺杂 $\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 的理想纳米级基质材料^[13]。Chen 等^[14]用水热合成方法讨论了掺杂不同稀土离子的浓度对 $\text{BaYF}_5:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 的结构和发光强度的影响。本文通过水热法合成了以 BaYF_5 为基质, $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 稀土离子共掺杂的上转换纳米粒子材料,研究了不同合成温度对 $\text{BaYF}_5:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶的结构和上转换发光强度的影响,并讨论了上转换发光机制。

2 实 验

实验所用原材料为 $\text{Y}_2\text{O}_3, \text{Yb}_2\text{O}_3, \text{Er}_2\text{O}_3$ (99.99%, 北京有色金属研究院), 硝酸钡 $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$ (优级纯, 北京化工厂), 氟硼化铵 (NH_4BF_4) (分析纯, 北京化工厂)。配比为 $(1-x-y) \text{Y}_2\text{O}_3 + 3\text{NH}_4\text{BF}_4 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + x\text{Er}_2\text{O}_3 + y\text{Yb}_2\text{O}_3$, 令 x 和 y 值分别为 0.002 和 0.100, 按化学计量比称重后, 首先将稀土氧化物 $\text{Er}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3$ 和 Yb_2O_3 溶于物质的量浓度为 2 mol/L 的盐酸中, 始终保持 pH 值在 2~3, 然后称取 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 用去离子水配成物质的量浓度为 2.0 mol/L 的溶液, 每次量取 10 mL 进行反应, 用 5 mL 去离子水将量取的适量 NH_4BF_4 溶解, 将稀土离子溶液和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液混合搅拌均匀后, 缓慢加入 NH_4BF_4 溶解中, 用氨水将混合液 pH 值调到 5 左右, 搅拌 1 h 后, 装入聚四氟乙烯容器内, 将聚四氟乙烯容器盖好, 放入不锈钢反应釜中。分别在 180 °C, 200 °C, 220 °C, 240 °C 下晶化 24 h, 得到的产物经过滤、洗涤、干燥, 即得到了 $\text{BaYF}_5:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米上转换发光材料。

用 D/max 2500VPC X 射线衍射 (XRD) 仪和 JEM-2010 型透射电镜测量样品的结构和粒度; 用波长为 980 nm 的半导体激光器作激发光源; 用 HitachiF-4500 分光光度计测量样品的上转换发射光谱。

3 结果与讨论

图 1 给出了不同合成温度下的 $\text{BaYF}_5:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶的 XRD 图谱。谱图中各主峰位的衍射角 2θ 分别为 26.3°(131), 30.38°(330), 43.55°(123), 51.37°(062), 53.80°(262), 63.09°(372), 69.79°(015), 71.42°(125) 和 79.98°(274), 与标准卡片 JCPDS Card No. 46-0039 (晶胞参数 $a=0.5029 \text{ nm}, b=0.5859 \text{ nm}, c=0.5074 \text{ nm}$) 的衍射峰相位对应, 说明该样品属于四方相结构。同时由图 1 可以看出, 随着温度的升高, 样品的晶相并没有发生改变, 仍然为 BaYF_5 纯相, 而且在样品中掺入稀土离子后基本上不改变材料的 XRD 谱的形状, 说明掺入稀土离子占据的是 Y^{3+} 离子的晶格位置。

图 2 是不同温度下 $\text{BaYF}_5:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶的扫描电镜 (SEM) 照片, 图 2(a) 为水热合成温度为 180 °C 时合成的 $\text{BaYF}_5:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 样品。从图中可以看出, 团聚现象比较严重, 颗粒大小、尺寸都不均匀。图 2(b) 为合成温度为 200 °C 时样品的 SEM 照片, 可以看出, 粒径的尺寸和大小都发生了明显变化。此时颗粒的尺寸和大小趋于均匀, 晶粒形状规则, 晶型完整, 说明样品结晶性好, 平均粒径为 30 μm 。说明合成温度对样品晶体结构的生长有很大的影响。图 2(c) 为合成温度为 220 °C 时的 SEM 照片, 样品颗粒的尺寸和大小进一步变化, 分散比较均匀, 粒径减小到 100 nm, 当温度达到 240 °C 时, 如图 2(d) 所示, 颗粒的大小和尺寸又趋于不均匀, 同时粒径变大。表明水热反应温度是晶体生长的重要影响因素, 它决定反应速率常数的大小, 温度的提高将有利于生长基元在晶体表面的脱溶剂化、表面扩散等, 从而影响晶体的生长和晶体转变^[15]。从样品的尺寸和大小两方面考虑, 得知该样品的最佳合成温度为 220 °C。

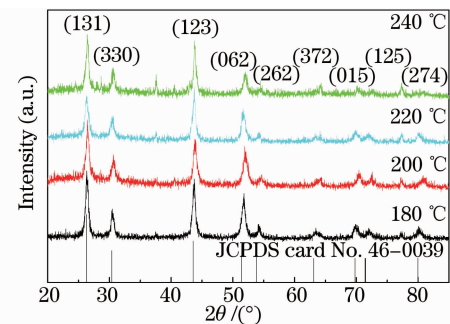


图 1 不同合成温度下的 $\text{BaYF}_5:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{BaYF}_5:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ samples synthesized at different temperatures

图3为980 nm红外激光激发下不同合成温度的BaYF₅:Yb³⁺/Er³⁺的上转换发射光谱。从图中可以看出:1)有4个比较明显的发射峰,其发光中心分别位于523,546,649和667 nm。其中523和546 nm处的绿光发射分别对应于Er³⁺离子从激发态²H_{11/2},⁴S_{3/2}到基态⁴I_{15/2}的跃迁,649和667 nm处的红光发射则对应Er³⁺离子从激发态⁴F_{9/2}到基态⁴I_{15/2}的跃迁。2)位于546 nm处的绿光发射强度最强,同时由于红光的发射强度也很强,所以在激发波长为980 nm的半导体激光器激发下,用肉眼就能观察到明亮的橘黄色光发射。3)不同的合成温度对样品上转换发射光谱的波形没有影响,但对发射光谱的发光强度有很大的影响。随着合成温度的升高,样品在200 °C时结晶性最好。考虑到结晶越完全,晶型越完整,表面缺陷、无辐射弛豫中心越少,发射强度越大^[16],所以发光强度在200 °C时达到最大值,之后随着温度的升高光谱强度又逐渐降低。

为了更好地讨论Er³⁺,Yb³⁺双掺发光系统的上转换发光过程的机理,我们研究了样品的上转换发光强度和激光功率之间的关系。图4为水热温度为200 °C条件下合成的BaYF₅:Yb³⁺/Er³⁺样品的上转换发光强度与激光功率的关系曲线图,插图为发光强度与激光器功率的双对数曲线。从图中可以看出,样品的上转换发光强度随着功率的增大而逐渐增强。发光强度 I_{uc} 与红外激光器的激发功率 P 的关系为

$$I_{uc} = kP^N, \quad (1)$$

式中 N 表示发射一个上转换光子所需要的激发光子数, k 为常数。从插图中可以得到,样品在523和546 nm发射峰的对数曲线斜率 n 分别为1.76和2.33,在649和667 nm发射峰的对数曲线斜率 n 为2.01。因此可得出,Er³⁺发出绿色和红色上转换光的过程均为双光子过程。

BaYF₅:Yb³⁺/Er³⁺体系中Yb³⁺/Er³⁺双掺离子的上转换发光机理如图5所示,Yb³⁺离子本身不发光,只作为敏化离子,使Er³⁺离子作为发光中心。Yb³⁺离子的²F_{5/2}能级到²F_{7/2}能级的能量与980 nm光子能量相近,因此Yb³⁺离子能更有效地吸收980 nm光子,并通过能量传递将能量传给发光中心Er³⁺离子,从而大幅提高上转换光的强度^[17~19]。对于BaYF₅:Yb³⁺/Er³⁺,其上转换机理为:首先一个处于基态²F_{7/2}的Yb³⁺离子吸收一个980 nm光子后,到达激发态²F_{5/2};然后处于激发态的Yb³⁺离子通过能量传递将能量传给Er³⁺离子,将处于基态⁴I_{15/2}的Er³⁺离子激发至激发态⁴I_{11/2},同时Yb³⁺离子返回基态²F_{7/2};处于⁴I_{11/2}能级的Er³⁺离子进一步受到另一个处于激发态²F_{5/2}的Yb³⁺离子的激发,从而到达更高

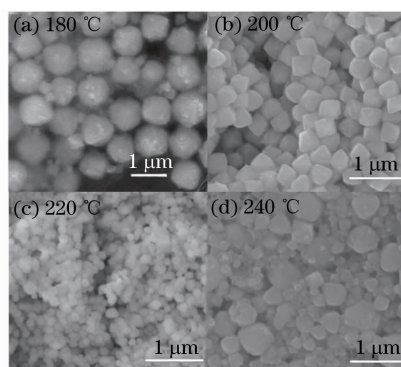


图2 不同合成温度下的BaYF₅:Yb³⁺/Er³⁺样品的SEM像

Fig. 2 SEM images of BaYF₅:Yb³⁺/Er³⁺ samples synthesized at different temperatures

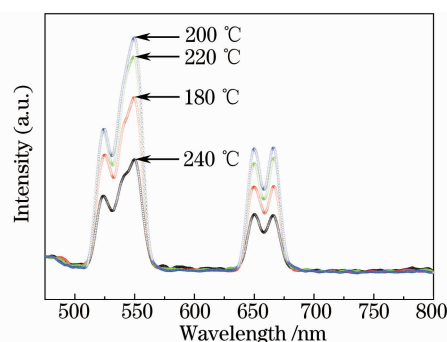


图3 在980 nm激发下不同合成温度的BaYF₅:Yb³⁺/Er³⁺的上转换发射光谱

Fig. 3 Upconversion spectra of BaYF₅:Yb³⁺/Er³⁺ synthesized at different temperatures excited by 980 nm

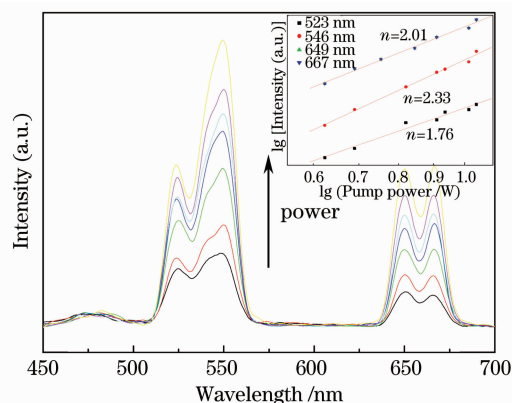


图4 水热温度为200 °C下合成的BaYF₅:Yb³⁺/Er³⁺样品的上转换发光强度与激光功率的曲线图,插图为发光强度与激光器功率的双对数曲线

Fig. 4 Power dependence of the UC fluorescent intensity for the BaYF₅:Yb³⁺/Er³⁺ samples synthesized at 200 °C. The inset is plot (lg-lg) of emission intensity versus excitation power for the samples

的能级 $^4F_{7/2}$;随后 Er^{3+} 离子通过无辐射跃迁至 $^2H_{11/2}$ 能级和 $^4S_{3/2}$ 能级,然后分别跃迁至基态 $^4I_{15/2}$,同时发出523 nm和546 nm的绿光;而处于 $^4S_{3/2}$ 能级的部分 Er^{3+} 离子无辐射跃迁至 $^4F_{9/2}$ 能级,然后跃迁至基态 $^4I_{15/2}$,同时发出649和667 nm的红光。与此同时,声子辅助的无辐射弛豫导致了 $^4F_{9/2}$ 能级上电子布居数的增加,提高其上转换效率。

4 结 论

采用水热法成功合成了 Yb^{3+}/Er^{3+} 共掺的 $BaYF_5$ 上转换纳米晶。实验发现:1)用XRD,SEM确定了样品的四方晶相结构和形貌;2)通过SEM分析,得知合成温度为220℃时样品的尺寸和大小均匀,粒径大小为100 nm;3)通过光谱分析确定了当合成温度为200℃时样品的上转换发光强度达到最强,此时获得了发光效率最高的上转换发光材料;4)通过研究分析上转换发光强度与激发光功率之间的双对数曲线,得到523,546 nm绿光发射以及649和667 nm红光发射均属于双光子过程。

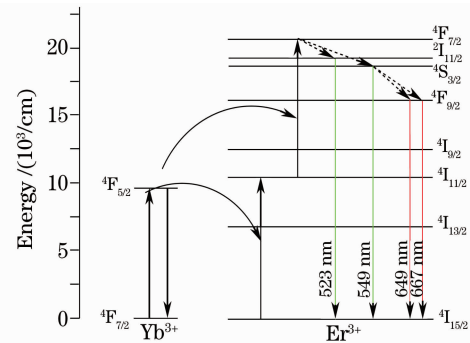


图5 $BaYF_5:Yb^{3+}/Er^{3+}$ 样品的上转换发光机制图
Fig. 5 Upconversion mechanism of $BaYF_5:Yb^{3+}/Er^{3+}$ samples

参 考 文 献

- 1 T. Sandrock, H. Scheife, E. Heumann. High-power continuous-wave upconversion fiber laser at room temperature[J]. *J. Opt. Lett.*, 1997, **22**(11): 808~810
- 2 Zhao Yuxing. An analytical model for Pr^{3+} -doped fluoride fiber upconversion lasers [J]. *Opt. Commun.*, 1997, **134**(1~6): 470~478
- 3 Fang Aiping, Dai Zhenwen, Yang Haigui *et al.*. Theoretical study of $4f \sim 5d$ upconversion excitation in $Yb^{3+}/Pr^{3+}:ZBLAN$ Fiber[J]. *Chinese J. Luminescence*, 2004, **25**(5): 487~494
方爱平, 戴振文, 杨海贵 等. $Yb^{3+}:Pr^{3+}:ZBLAN$ 光纤中 $4f \sim 5d$ 上转换激发的理论研究[J]. *发光学报*, 2004, **25**(5): 487~494
- 4 Jiang Shibin, Luo Tao, Hwang Bor-Chyuan *et al.*. Er^{3+} -doped phosphate glasses for fiber amplifiers with high gain per unit length[J]. *Non-Cryst Solids*, 2000, **263&264**: 364~368
- 5 Meng Qingyu, Chen Baojiu, Zhao Xiaoxia. Study on UV excitation spectra of Eu^{3+} or Tb^{3+} doped Y_2O_3 nanomaterials[J]. *Chinese J. Luminescence*, 2008, **29**(1): 107~113
孟庆裕, 陈宝玖, 赵晓霞. Eu^{3+} 或 Tb^{3+} 掺杂 Y_2O_3 纳米材料紫外激发光谱[J]. *发光学报*, 2008, **29**(1): 107~113
- 6 Ren Qi, Dai Rucheng, Shen Yuhua *et al.*. Color design based on upconversion luminescence of $NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ [J]. *Chinese J. Luminescence*, 2010, **31**(1): 69~73
任 琪, 代如成, 沈宇华 等. 基于 $NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ 上转换发光材料的色彩设计[J]. *发光学报*, 2010, **31**(1): 69~73
- 7 Zeng Jinghui, Xie Ting, Li Zhihua *et al.*. Mono-dispersed nano-crystalline fluoroperovskite up-conversion phosphors[J]. *Crystal Growth & Design*, 2007, **7**(12): 2775~2777
- 8 R. Naccache, F. Vetrone, V. Mahalingam *et al.*. Controlled synthesis and water dispersibility of hexagonal phase $NaGdF_4:Ho^{3+}/Yb^{3+}$ nanoparticles[J]. *Chem Mater.*, 2009, **21**(4): 717~723
- 9 Chen Xun, Wang Wanjun, Chen Xueyuan *et al.*. Microwave hydrothermal synthesis and upconversion properties of $NaYF_4:Yb^{3+}/Tm^{3+}$ with microtube morphology[J]. *Materials Letters*, 2009, **63**(12): 1023~1026
- 10 F. Vetrone, R. Naccache, V. Mahalingam *et al.*. The active-core/active-shell approach: a strategy to enhance the upconversion luminescence in lanthanide-doped nanoparticles[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**(22): 2924~2927
- 11 Li Chunxia, Yang Jun, Yang Piaoping *et al.*. Hydrothermal synthesis of lanthanide fluorides LnF_3 ($Ln=La$ to Lu) nano-/microcrystals with multiform structures and morphologies[J]. *Chem. Mater.*, 2008, **20**(13): 4317~4326
- 12 L. F. Johnson, H. J. Guggenheim, T. C. Rich *et al.*. Infrared to visible conversion by rare earth ions in crystals[J]. *J. Appl. Phys.*, 1972, **43**(3): 1125~1137
- 13 F. Vetrone, V. Mahalingam, J. A. Capobianco. NIR to blue upconversion emission from $BaYF_5$ nanocrystals[J]. *Chem. Mater.*, 2009, **21**(19): 1847~1856

- 14 X. P. Chen, Q. Y. Zhang, C. H. Yang *et al.*. Comparative investigation on structure and luminescence properties of fluoride phosphors codoped with $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [J]. *J. Spectrochimica Acta Part A*, 2009, **74**: 441~445
- 15 J. W. Touwdam, F. J. Mvan. Near-infrared emission of redispersible Er^{3+} , Nd^{3+} and Ho^{3+} doped LaF_3 nanoparticles[J]. *Nano Lett.*, 2002, **2**(11): 733~737
- 16 H. Guo, Y. M. Qiao. Preparation, characterization, and strong upconversion of monodisperse $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ microspheres[J]. *Opt. Mater.*, 2009, **31**(4): 583~589
- 17 M. M. Hawkeye, M. J. Brett. Relationship between optical properties and crystallinity of nanometer $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ phosphor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(4): 1549
- 18 F. Vetrone, J. C. Boyer, J. A. Capobianco *et al.*. Upconversion in nanocrystalline and bulk $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Er}^{3+}$ [J]. *Chem. Mater.*, 2003, **15**(25): 2737~2743
- 19 J. A. Capobianco, F. Vetrone, J. C. Boyer *et al.*. Enhancement of red emission via upconversion in bulk and nanocrystalline cubic $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Er}^{3+}$ [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**(12): 1181~1187