

文章编号: 0253-2239(2010)07-1883-08

Er³⁺, Yb³⁺ : Y₃Al₅O₁₂ 上转换发光纳米纤维的制备与表征

董相廷 高续波 王进贤 范立佳 刘桂霞

(长春理工大学化学与环境工程学院, 吉林 长春 130022)

摘要 为了获得新形貌的上转换发光纳米纤维材料,采用静电纺丝技术制备了 PVP/[Y(NO₃)₃ + Al(NO₃)₃ + Er(NO₃)₃ + Yb(NO₃)₃]复合纳米纤维,将其进行热处理,获得了 Er³⁺, Yb³⁺ : Y₃Al₅O₁₂ (Er³⁺, Yb³⁺ : YAG) 上转换发光纳米纤维。热分析(TG-DTA)表明,当焙烧温度高于 550 ℃时,PVP/[Y(NO₃)₃ + Al(NO₃)₃ + Er(NO₃)₃ + Yb(NO₃)₃]复合纳米纤维中水分、有机物和硝酸盐分解挥发完毕,样品不再失重,总失重率为 90.2 %。X 射线衍射(XRD)分析表明,PVP/[Y(NO₃)₃ + Al(NO₃)₃ + Er(NO₃)₃ + Yb(NO₃)₃]复合纳米纤维为非晶态,经 900 ℃焙烧 10 h 后,获得了单相石榴石型的 Er³⁺, Yb³⁺ : YAG 发光纳米纤维。傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析表明,当焙烧温度为 900 ℃时,生成了 Er³⁺, Yb³⁺ : YAG 纳米纤维。扫描电子显微镜(SEM)分析表明,Er³⁺, Yb³⁺ : YAG 纳米纤维的直径约 75 nm,长度大于 100 μm。上转换发射光谱分析表明,该纤维在 980 nm 激光激发下发射出中心波长为 522 nm 和 554 nm 的绿色和 650 nm 的红色上转换荧光,对应于 Er³⁺ 离子的²H_{11/2}/⁴S_{3/2} → ⁴I_{5/2} 跃迁和 ⁴F_{9/2} → ⁴I_{5/2} 跃迁。对 Er³⁺, Yb³⁺ : YAG 纳米纤维的形成机理进行了讨论,该技术可以用来制备其他稀土石榴石型化合物纳米纤维。

关键词 光学材料;纳米纤维;静电纺丝;YAG;Er³⁺, Yb³⁺ : YAG;上转换发光

中图分类号 0614.33 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103007.1883

Fabrication and Characterization of Er³⁺, Yb³⁺ : Y₃Al₅O₁₂ Upconversion Luminescent Nanofibers

Dong Xiangting Gao Xubo Wang Jinxian Fan Lijia Liu Guixia

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China)

Abstract In order to obtain upconversion nanofibers materials of a new morphology, PVP/[Y(NO₃)₃ + Al(NO₃)₃ + Er(NO₃)₃ + Yb(NO₃)₃] composite fibers were prepared by electrospinning, and Er³⁺, Yb³⁺ : Y₃Al₅O₁₂ (Er³⁺, Yb³⁺ : YAG for short) upconversion nanofibers were fabricated by calcination of the as-prepared composite nanofibers. Thermogravimetry and differential thermal analysis (TG-DTA) revealed that the water, organic compounds and nitrate salts in the composite nanofibers were decomposed and volatilized totally, and the weight of the sample kept constant when temperature was above 550 ℃, and the total weight loss percentage was 90.2 %. X-ray diffraction (XRD) results showed that the composite nanofibers were amorphous in structure, and pure phase Er³⁺, Yb³⁺ : YAG nanofibers were obtained by calcination of the relevant composite fibers at 900 ℃ for 10 h. Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) analysis manifested that crystalline Er³⁺, Yb³⁺ : YAG upconversion nanofibers was formed at 900 ℃. Scanning electron microscope (SEM) analysis indicated that the diameter of Er³⁺, Yb³⁺ : YAG upconversion

收稿日期: 2010-04-19; 收到修改稿日期: 2010-06-04

基金项目: 国家自然科学基金(50972020)、吉林省科技发展计划重大项目(20070402, 20060504)、教育部科学技术研究重点项目(207026)、长春市科技计划项目(2007045)和吉林省教育厅“十一”科学技术研究项目(2007-45, 2006JYT05)资助课题。

作者简介: 董相廷(1964—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事无机纳米化学方面的研究。

E-mail: dongxiangting888@yahoo.com.cn

nanofibers was about 75 nm, and the length was greater than 100 μm . Upconversion emission spectra showed under the excitation of a 980 nm continuous-wave diode laser, $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ nanofibres emitted green and red upconversion emissions centered at 522, 554 and 650 nm, respectively. The green (522 nm and 554 nm) and red (650 nm) emissions were attributed to the transitions of ${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ and ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ energy levels of Er^{3+} ions. The formation mechanism of the $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ nanofibers were preliminarily discussed. This method could be applied to prepare the other rare earths garnet-typed compound nanofibers.

Key words optical materials; nanofibers; electrospinning; YAG; $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$; upconversion luminescence

1 引 言

上转换发光过程是指材料吸收较低能量光子发出较高能量光子的过程,上转换材料所具有的这一特殊性质使其在激光技术、光纤通讯技术、纤维放大器、显示技术和防伪等诸多领域具有广泛的应用前景^[1~3]。上转换材料通常包括激活剂、敏化剂和基质。目前研究较多的高效上转换材料多以 Yb^{3+} 离子为敏化剂、以 Er^{3+} 离子为激活剂^[4~8]。钇铝石榴石($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAG)基质具有硬度高、优良的导热性和机械强度以及良好的物理与化学性能,结构从低温到高温均很稳定,被广泛用作激光和发光材料的基质,特别是以 YAG 为基质掺杂了稀土离子的发光材料,以其特殊的优越性得到人们的普遍关注^[9~15]。因此, $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$) 是一种高效的上转换发光材料。 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米粉体的制备与性质研究已有报道^[16,17]。随着纳米光电子器件的发展,研制具有光电特性的一维纳米纤维材料已成为前沿热点研究领域之一。目前未见 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 上转换纳米纤维的制备及上转换发光研究的报道。为了探索一种新形态的固体上转换发光材料,制备了 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 上转换纳米纤维,将一维纳米材料的特性与 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 上转换发光性能相结合,渴望获得新的性质及应用。静电纺丝技术是制备一维纳米结构材料的一种行之有效的新方法,其特点是简单易行,所制备的纳米纤维均匀,并可达到满足光电子器件要求的长度,广泛地应用于制备高分子纳米纤维^[18,19]。最近,人们将该技术进行改进,用来制备多种无机物纳米纤维,已成为制备无机氧化物纳米纤维的主要方法之一^[20~28]。本文采用溶胶-凝胶法与静电纺丝技术相结合,制备出 $\text{PVP}/[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Er}(\text{NO}_3)_3 + \text{Yb}(\text{NO}_3)_3]$ 复合纳米纤维,经热处理得到 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米纤维,对其结构进行了系统地表征,研究了其在 980 nm 激光激发下的上转换发光性质,获得了一些有意义的新结果。

2 实验过程

2.1 前驱体溶胶的配制

以 Y_2O_3 (纯度 99.99%), Er_2O_3 (纯度 99.99%), Yb_2O_3 (纯度 99.99%) 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (AR) 为原料,按摩尔比 $\text{Er}^{3+} : \text{Yb}^{3+} : \text{Y}^{3+} = 1 : 9 : 90$ 称取稀土氧化物,用 HNO_3 (AR) 溶解 Y_2O_3 , Er_2O_3 和 Yb_2O_3 ,蒸发掉多余硝酸,得到稀土硝酸盐混合物。称取一定量的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入到上述的稀土混合盐中,满足 $[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Er}(\text{NO}_3)_3 + \text{Yb}(\text{NO}_3)_3]$ 与 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的摩尔比为 3 : 5,加入一定量的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)配成溶液。然后称取适量的聚乙烯吡咯烷酮(PVP, AR, 分子量为 1300000)加入到上述溶液中,在室温下放到数码恒温磁力搅拌器上搅拌,直至均匀,然后放置到密闭容器中静置,直到溶液澄清无气泡存在为止,即得到均匀、透明且有一定粘度的前驱体溶胶。其中金属硝酸盐的质量分数为 6%,硝酸盐与 PVP 及 DMF 的质量比为 6 : 16 : 78。

2.2 静电纺丝技术制备 $\text{PVP}/[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Er}(\text{NO}_3)_3 + \text{Yb}(\text{NO}_3)_3]$ 复合纳米纤维

进行静电纺丝过程的装置如图 1 所示。将适量 $\text{PVP}/[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Er}(\text{NO}_3)_3 + \text{Yb}(\text{NO}_3)_3]$ 前驱体溶胶注入带针头的注射器中,针头口径为 1 mm,调整针头与水平面的倾角约为 15° ,所施加直流电压为 20 kV,固化距离为 15 cm,在室温高于 18°C ,相对湿度为 50%~60% 时进行

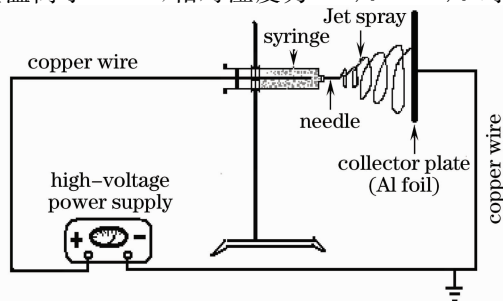


图 1 静电纺丝技术装置图

Fig. 1 Schematic diagram of electrospinning setup

静电纺丝,在作为负极的铝箔上就可以收集到复合纳米纤维。

2.3 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 上转换发光纳米纤维的制备

将所制备的复合纳米纤维放到梯度马弗炉中,分别在 $600\text{ }^\circ\text{C}$, $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下各焙烧 10 h ,升温速率为 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,将收集到的样品放入干燥器中保存以备测试。

2.4 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 上转换发光纳米粒子的制备

为了比较 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米纤维与 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米粒子的上转换发光效果,采用柠檬酸溶胶-凝胶法制备了 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米粒子。以 Y_2O_3 (纯度 99.99%), Er_2O_3 (纯度 99.99%), Yb_2O_3 (纯度 99.99%) 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (AR) 为原料,按摩尔比 $\text{Er}^{3+} : \text{Yb}^{3+} : \text{Y}^{3+} = 1 : 9 : 90$ 称取稀土氧化物,用硝酸(AR)溶解 Y_2O_3 , Er_2O_3 和 Yb_2O_3 ,蒸发掉多余硝酸,得到稀土硝酸盐混合物。称取一定量的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入到上述的稀土混合盐中,满足 $[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Er}(\text{NO}_3)_3 + \text{Yb}(\text{NO}_3)_3]$ 与 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的摩尔比为 $3 : 5$,加入一定量的去离子水配成溶液,加入柠檬酸(AR),满足金属离子与柠檬酸的摩尔比为 $1 : 2$,调节溶液的 $\text{pH} = 2 \sim 3.80$ $^\circ\text{C}$ 搅拌下蒸发至透明凝胶,将凝胶在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 12 h ,然后在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h ,得到 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米粒子。

2.5 测试方法

采用丹东奥龙射线仪器有限公司生产的 Y-2000 型 X 射线衍射(XRD)仪进行结构分析,采用 Cu 靶 Ka 辐射,用 Ni 作滤波片,工作电流 20 mA ,电压 40 kV ,扫描速度为 $3\text{ }^\circ/\text{min}$,步长为 0.02° ;采用日本日立公司生产的 S-4200 型扫描电子显微镜(SEM)进行纳米纤维形貌与直径分析;采用美国 TA 仪器公司的 SDT-2960 型热分析(TG-DTA)仪对样品进行差热和热重分析,空气气氛,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$;采用日本岛津公司 FTIR8400S 型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪进行样品的 FTIR 分析,采用 KBr 压片法,波数范围 $4000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$;采用日本日立公司的 F-4500 型荧光光谱仪测试样品的发射光谱。

3 结果与讨论

3.1 TG-DTA 分析

图 2 为 $\text{PVP}/[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Er}(\text{NO}_3)_3 + \text{Yb}(\text{NO}_3)_3]$ 复合纤维的 TG-DTA 曲线。复合纤维在

室温下开始加热,DTA 曲线上可看到在 $67\text{ }^\circ\text{C}$ 处有个小的吸热峰,对应的 TG 曲线上有一个失重台阶,质量损失为 14.2% ,这是由于复合纤维中水份和 DMF 挥发造成的。从差热分析(DTA)曲线上可看到,在 $219\text{ }^\circ\text{C}$ 有个小的放热峰,对应的热量(TG)曲线上有一个失重台阶,质量损失为 6.3% ,这可能是 PVP 侧链的分解。DTA 曲线在 $338\text{ }^\circ\text{C}$ 处有一个较大的放热峰,对应的 TG 曲线上有一个较大的失重台阶,质量损失为 56.3% ,这是 PVP 主链与硝酸盐的分解造成的。由图 2 可见, $550\text{ }^\circ\text{C}$ 以后 DTA 曲线和 TG 曲线都趋于平稳,说明此时 PVP/ $[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Er}(\text{NO}_3)_3 + \text{Yb}(\text{NO}_3)_3]$ 复合纤维中的水分、有机物都已除去,硝酸盐也已经全部分解,形成晶态的 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米纤维,总失重率为 90.2% 。

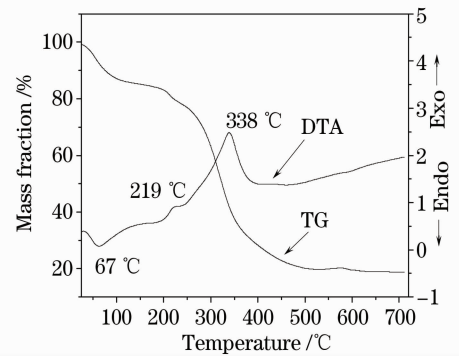


图 2 $\text{PVP}/[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Er}(\text{NO}_3)_3 + \text{Yb}(\text{NO}_3)_3]$ 复合纳米纤维的差热-热重曲线

Fig. 2 TG-DTA curves of $\text{PVP}/[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Er}(\text{NO}_3)_3 + \text{Yb}(\text{NO}_3)_3]$ composite nanofibers

3.2 XRD 分析

图 3 为 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米粒子和 $\text{PVP}/[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Er}(\text{NO}_3)_3 + \text{Yb}(\text{NO}_3)_3]$ 复合纤维在不同温度焙烧 10 h 的样品的 X 射线衍射图。从图 3 可见,随着煅烧温度的升高纤维由无定型逐渐过渡到晶态。当焙烧温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时,还没有形成晶态,纤维为无定型,没有明显衍射峰。 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米纤维和纳米粒子都可以看到明显的衍射峰。通过对比,其 d 值(晶面间距)和相对强度与标准卡片 JCPDS(33-40)所列 d 值和相对强度基本吻合,而无其它杂相,属于立方晶系,空间群为 I_a3d 。说明此时已形成了晶态的 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米纤维。同时可见, $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米粒子的衍射强度明显高于纳米纤维的衍射强度,表明纳米粒子的结晶性更好。

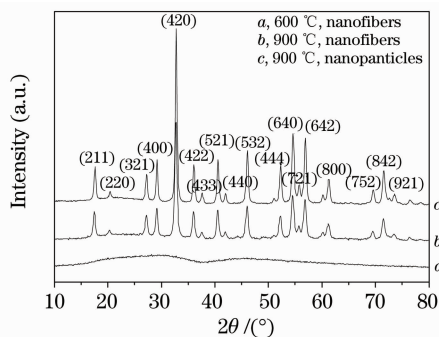


图 3 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米纤维和纳米粒子的 XRD 图

Fig. 3 XRD results of $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ nanofibers and nanoparticles

3.3 FTIR 分析

图 4 为 $\text{PVP}/[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Er}(\text{NO}_3)_3 + \text{Yb}(\text{NO}_3)_3]$ 复合纤维, 以及 600 °C 和 900 °C 焙烧之后的样品的红外光谱。如图 4 中 *a* 曲线所示, $\text{PVP}/[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Er}(\text{NO}_3)_3 + \text{Yb}(\text{NO}_3)_3]$ 复合纤维中属于 PVP 键的振动明显。在 3455 cm^{-1} 附近出现的吸收峰属于羟基 ($-\text{OH}$) 的伸缩振动, 1649 cm^{-1} 和 1382 cm^{-1} 处吸收峰为 PVP 中 $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{H}$ 键的振动, 属于 PVP 中各键的特征振动峰。因为无机物的含量比较低, 所以样品中并没有出现无机物的吸收峰。经过 600 °C 焙烧后, 如图 4 中 *b* 曲线所示, PVP 的特征吸收峰消失; 1543 cm^{-1} 附近碳酸盐振动吸收峰明显, 在 815 cm^{-1} 附近的吸收峰代表金属-氧键的初步形成。经过 900 °C 焙烧后, 如图 4 中 *c* 曲线所示, 在低波数段 799, 732 和 460 cm^{-1} 附近的吸收峰分别对应于 $\text{Al}-\text{O}$ 键和 $\text{Y}-\text{O}$ 键的振动; 3488 cm^{-1} 和 1593 cm^{-1} 附近的吸收峰为吸收空气中的水和 CO_2 所致。说明经过 900 °C 烧结 PVP 分解完

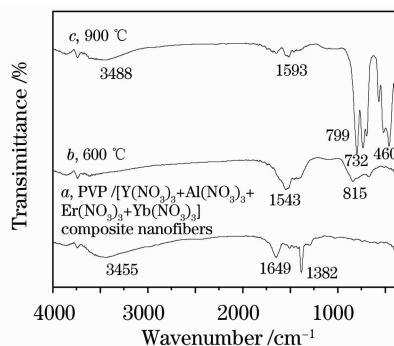


图 4 $\text{PVP}/[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Er}(\text{NO}_3)_3 + \text{Yb}(\text{NO}_3)_3]$

复合纳米纤维和不同焙烧温度下样品的 FTIR 图

Fig. 4 FTIR spectra of the samples obtained at different calcination temperatures

3.4 SEM 分析

图 5 分别为 $\text{PVP}/[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Er}(\text{NO}_3)_3 + \text{Yb}(\text{NO}_3)_3]$ 复合纤维以及在 600 °C, 900 °C 焙烧后的样品, 和 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米粒子 (900 °C) 的 SEM 照片。可以看出, $\text{PVP}/[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Er}(\text{NO}_3)_3 + \text{Yb}(\text{NO}_3)_3]$ 复合纤维的表面非常光滑, 平均直径约 150 nm [图 5(a)]。随焙烧温度的升高, 纤维表面的粗糙程度增加。当焙烧温度达到 600 °C 时, 有机物和硝酸盐已经分解, 直径趋于均匀化, 平均直径为 120 nm [图 5(b)]。900 °C 时, 纤维直径进一步减小, 为 75 nm, 如图 5(c) 所示, 长度大于 $100 \mu\text{m}$ 。由 XRD 分析可知, 此时已获得纯净的 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米纤维。从 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米粒子的 SEM 照片可见 [图 5(d)], $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米粒子的平均直径约 120 nm。

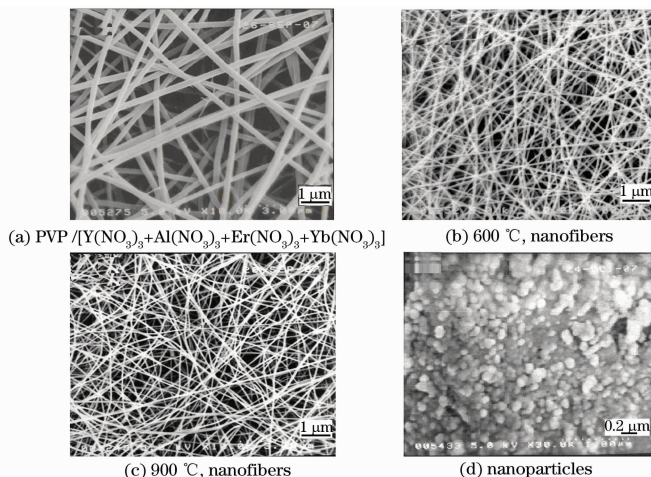


图 5 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米纤维和纳米粒子的扫描电镜照片

Fig. 5 SEM images of the samples $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$

图 6 为样品的直径分布直方图,从图中可以明显地看出,随着焙烧温度的升高,纤维直径逐渐减小,并且直径趋于均匀化,分布较为集中。图 6(a)表明, PVP/[$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Er}(\text{NO}_3)_3 + \text{Yb}(\text{NO}_3)_3$]复合纳米纤维直径主要分布在 100~180 nm 范围内,占总数的 88%,峰值直径约为 150 nm。经过 600 °C 焙烧后[图 6(b)],纤维明显变细,直径主要分

布在 70~120 nm 范围内,占总数的 95%,峰值直径为 120 nm。当焙烧温度达到 900 °C 时[图 6(c)],纤维直径主要分布在 20~100 nm 范围内,占总数的 95%,峰值直径约为 75 nm。 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米粒子直径主要分布在 100~160 nm 范围内,占总数的 90%,峰值直径为 120 nm[图 6(d)]。

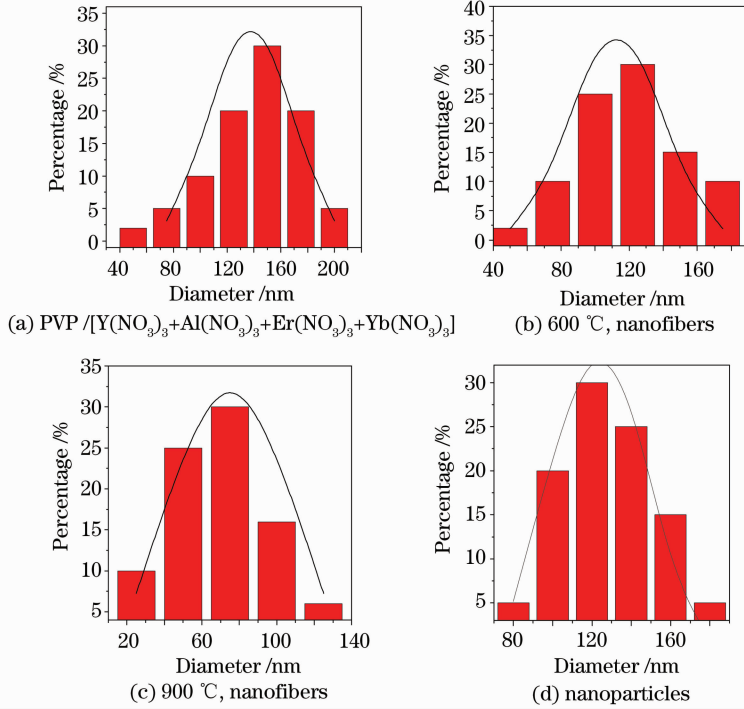


图 6 样品的直径分布直方图

Fig. 6 Distribution histograms of the samples' diameter

3.5 透射电镜(TEM)分析

图 7 为 900 °C 时 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米纤维的 TEM 和电子衍射照片。从图中可以看出,纤维

由纳米粒子构成,纳米粒子的平均直径约 25 nm;通过电子衍射照片可见, $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米纤维为结晶结构。

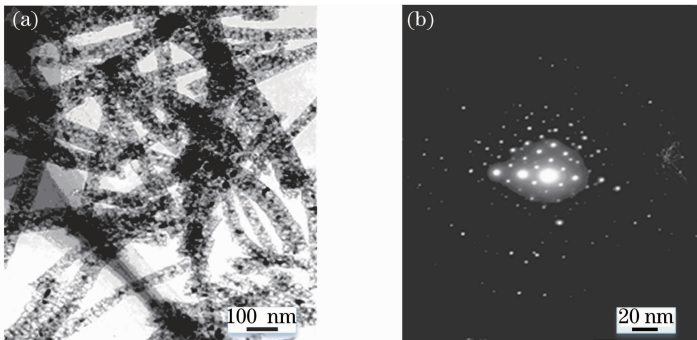


图 7 900 °C 时 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米纤维的透射电镜(a)和电子衍射(b)照片

Fig. 7 TEM (a) and electron diffraction (b) images of $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ nanofibers when the temperature is 900 °C

3.6 上转换发射光谱分析

图 8 为在功率为 532 mW 的 980 nm 半导体激光器激发下, $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米纤维和 $\text{Er}^{3+},$

$\text{Yb} : \text{YAG}$ 纳米粒子(900 °C)的室温上转换发射光谱。图 8(a)可见,522 nm 和 554 nm 两个绿光发射峰和 650 nm 红光发射峰。根据 Er^{3+} 离子的上转换

发光能级可知,绿光的两个发射峰分别对应于 Er^{3+} 离子 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 的跃迁,红光 650 nm 的发射对应于 Er^{3+} 离子的 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 的跃迁。比较 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米纤维和 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米粒子的上转换光谱可以看到,二者有两个不同点:1) $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米纤维

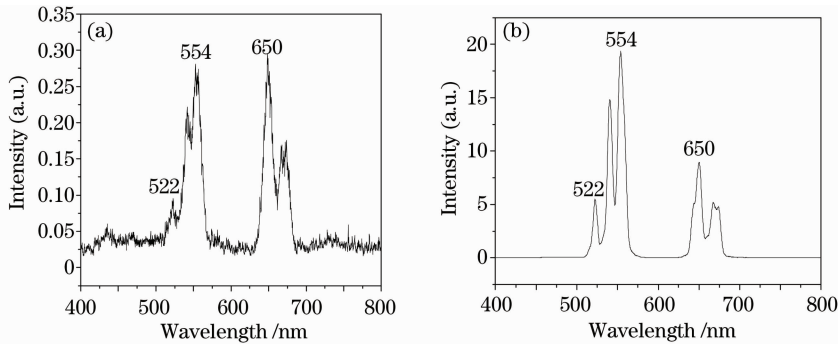


图 8 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米纤维(a)和纳米粒子(b)在 980 nm 半导体激光激发下的上转换发射光谱
Fig. 8 Upconversion emission spectra of $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ nanofibers (a) and nanoparticles (b) under the excitation of 980 nm diode laser

已有研究表明,上转换发光强度 I_{up} 与激发功率 P 之间具有如下关系: $I_{\text{up}} \propto P^n$ [29,30], 其中 n 代表发射一个上转换光子所需要的激发光子数。如图 9 所示,为 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米纤维和 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米粒子的上转换发光强度与激发功率关系的双对数图。属于 $^4\text{S}_{3/2}, ^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃

迁。随着激发功率的增大,上转换发光均显著增强,由于图 9 中没有出现突变点,因此可以排除光子雪崩机制的发生。得到绿荧光双对数拟合直线的斜率 n 接近于 2,这也进一步证明无论是绿光还是红光,均为双光子过程。

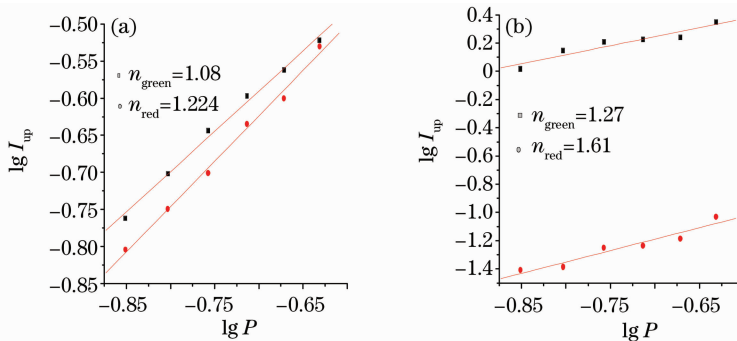


图 9 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米纤维(a)和纳米粒子(b)上转换发光强度与激发功率的双对数图

Fig. 9 Plots of logarithm luminescent intensity of the upconversion emissions versus logarithm pump power of diode laser for $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ nanofibers (a) and nanoparticles (b)

3.7 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米纤维的形成机理

图 10 为 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米纤维的形成机理示意图。 $\text{Y}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{NO}_3^-, \text{PVP}$ 和 H_2O 混合形成溶胶,在高电压作用下进行静电纺丝得到 $\text{PVP} / [\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Er}(\text{NO}_3)_3 + \text{Yb}(\text{NO}_3)_3]$ 复合纳米纤维,其中 $\text{Y}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{NO}_3^-, \text{H}_2\text{O}$ 与 PVP 混合或吸附在 PVP 分子上。在 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 发光纳米纤维形成过程中, PVP 分子起到了导向模板作用。由于每根

$\text{PVP} / [\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Er}(\text{NO}_3)_3 + \text{Yb}(\text{NO}_3)_3]$ 复合纤维较细,其中的 $\text{Y}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 和 Yb^{3+} 含量有限,并且主要沿着复合纤维长度方向分布,而沿着复合纤维径向分布很少。当将 $\text{PVP} / [\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Er}(\text{NO}_3)_3 + \text{Yb}(\text{NO}_3)_3]$ 复合纳米纤维进行热处理过程中,复合纤维中的水分子挥发,同时 PVP 和 NO_3^- 氧化分解后挥发,由于热运动,稀土离子之间的距离缩短, $\text{Y}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 和 Yb^{3+} 在空气气氛中氧化形成 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$

纳米颗粒,在高温下, $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米颗粒沿着原来复合纤维伸展的方向相互连接,最终形成了直径较小的 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 上转换发光纳米纤维。

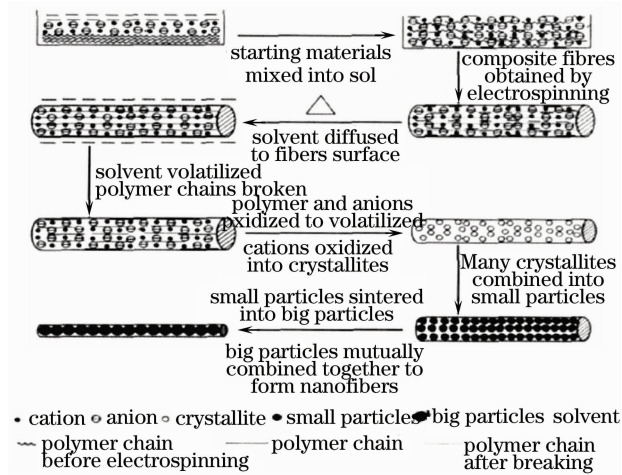


图 10 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米纤维的形成机理

Fig. 10 Formation mechanism of $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ nanofibers

4 结 论

采用静电纺丝技术制备了 $\text{PVP}/[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Er}(\text{NO}_3)_3 + \text{Yb}(\text{NO}_3)_3]$ 复合纳米纤维,经 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧获得了平均直径约 75 nm 、长度大于 $100\text{ }\mu\text{m}$ 、由纳米颗粒连接而成的 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米纤维,属于立方晶系,空间群为 I_h3d 。在 980 nm 半导体激光激发下, $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米纤维发射出 522 nm 和 554 nm 的绿光和 650 nm 的红色荧光,分别对应于 Er^{3+} 离子的 ${}^2\text{H}_{11/2}/4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 和 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 的跃迁,都属于双光子过程。由于 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米纤维表面缺陷增多,形成许多非辐射迟豫中心,导致非辐射跃迁增强,使其发射光强度比 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{YAG}$ 纳米粒子的发射光强度降低。

参 考 文 献

- 1 A. J. Silversmith, W. Lenth, R. M. Macfarlane. Green infrared-pumped erbium upconversion laser[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(24): 1977~1979
- 2 G. S. Maciel, C. B. de Araújo, Y. Messaddeq *et al.*. Frequency upconversion in Er^{3+} -doped fluorindate glasses pumped at $1.48\text{ }\mu\text{m}$ [J]. *Phys. Rev. B*, 1997, **55**(10): 6335~6342
- 3 H. Xu, Z. Dai, Z. Jiang *et al.*. Luminescence characteristics of ultraviolet upconversion from $\text{Er}^{3+} : \text{YAG}$ crystal by Ar^+ laser (488 nm) excitation[J]. *Eur. Phys. J. D*, 2001, **17**(1): 79~83
- 4 S. Tanabe, H. Hayashi, T. Hanada *et al.*. Fluorescence properties of Er^{3+} ions in glass ceramics containing LaF_3 nanocrystals[J]. *Optical Materials*, 2002, **19**(3): 343~349
- 5 Ren Fang, Xiang Wanghua, Zu Peng *et al.*. Experimental study

- on Er/Yb co-doped double-clad all fiber laser[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(3): 622~626
- 任芳, 向望华, 祖鹏等. Er/Yb 共掺双层全光纤激光器的实验研究[J]. *中国激光*, 2010, **37**(3): 622~626
- 6 Yu Chunlei, He Dongbing, Wang Guonian *et al.*. The effects of $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ doping concentration on $2\text{ }\mu\text{m}$ wavelength luminescence in germanium glasses[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(11): 3143~3147
- 于春雷, 何冬兵, 汪国年等. 锗酸盐玻璃中 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 掺杂浓度对 $2\text{ }\mu\text{m}$ 发光的影响[J]. *光学学报*, 2009, **29**(11): 3143~3147
- 7 J. A. Capobianco, F. Vetrone, J. C. Boyer. Enhancement of red emission (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) via upconversion in bulk and nanocrystalline cubic $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Er}^{3+}$ [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**: 1181~1187
- 8 F. Vetrone, J. C. Boyer, J. A. Capobianco. NIR to visible upconversion in nanocrystalline and bulk $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Er}^{3+}$ [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**: 5622~5628
- 9 J. R. Lu, K. Ueda, H. Yagi *et al.*. Neodymium doped yttrium aluminum garnet ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) nanocrystalline ceramics—a new generation of solid state laser and optical materials[J]. *J. Alloys and Compounds*, 2002, **341**(1-2): 220~225
- 10 Cheng Lihong, Cao Wanghe, Xia Tian *et al.*. Up-conversion luminescence of fluoro-oxide glass co-doped with Er^{3+} and Yb^{3+} under 980 nm excitation[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2004, **25**(4): 355~358
- 程丽红, 曹望和, 夏天等. 980 nm 激光激发下 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 共掺杂氟氧玻璃的上转换发光[J]. *发光学报*, 2004, **25**(4): 355~358
- 11 A. K. Pradhan, K. Zhang, G. B. Loutts. Synthesis of neodymium-doped yttrium aluminum garnet (YAG) nanocrystalline powders leading to transparent ceramics [J]. *Materials Research Bulletin*, 2004, **39**(9): 1291~1298
- 12 Gao Xubo, Dong Xiangting, Fan Lijia *et al.*. Fabrication and characterization of $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ nanofibers [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(6): 1517~1522
- 高续波, 董相廷, 范立佳等. $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ 发光纳米纤维的制备与表征[J]. *中国激光*, 2009, **36**(6): 1517~1522
- 13 Bai Shengmao, Wang Jing, Miao Hongli *et al.*. Luminescence properties of the $\text{Y}_{3-x-y}\text{Pr}_x\text{Gd}_y\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ phosphors for white light emitting diodes[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(5): 1402~1405
- 白生茂, 王晶, 苗洪利等. 用于白光 LED 的 $\text{Y}_{3-x-y}\text{Pr}_x\text{Gd}_y\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ 荧光粉发光特性研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(5): 1402~1405
- 14 Zhang Xiang, Su Likun, Cai Qing. Analysis of thermal effect and experimental test of beam wavefront aberration in all solid-state $\text{Nd} : \text{YAG}$ laser[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(3): 802~807
- 张翔, 苏礼坤, 蔡青. 全固态 $\text{Nd} : \text{YAG}$ 激光器热效应及输出光束波前像差分析[J]. *光学学报*, 2010, **30**(3): 802~807
- 15 Zhao Xinghai, Gao Yang, Su Wei *et al.*. Analysis on the $\text{Nd} : \text{YAG}$ laser-induced damage to fiber end faces[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(4): 923~926
- 赵兴海, 高杨, 苏伟等. 光纤端面 $\text{Nd} : \text{YAG}$ 激光诱导损伤分析[J]. *光学学报*, 2009, **29**(4): 923~926
- 16 M. Liu., S. W. Wang, J. Zhang *et al.*. Dominant red emission (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) via upconversion in $\text{YAG} (\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}) : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanopowders [J]. *Optical Materials*, 2007, **29**(11): 1352~1357
- 17 X. Li, Q. Li, J. Wang *et al.*. Effect of process parameters on the synthesis of YAG nano-crystallites in supercritical solvent[J]. *J. Alloys and Compounds*, 2006, **421**(1-2): 298~302
- 18 Z. M. Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki *et al.*. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites[J]. *Composites Science and Technology*, 2003,

- 63(15): 2223~2253
- 19 Du Jianshi, Yang Qingbiao, Wang Ce *et al.*. Preparation of PVP helical fibers by electrospinning and study on the mechanism of helix formation [J]. *Chem. J. Chin. Univ.*, 2006, **27**(6): 1178~1181
杜建时, 杨清彪, 王 策 等. 静电纺丝法制备 PVP 螺旋纤维及其机理研究[J]. *高等学校化学学报*, 2006, **27**(6): 1178~1181
- 20 J. T. McClann, M. Marquez, Y. Xia. Melt coaxial electrospinning: a versatile method for the encapsulation of solid materials and fabrication of phase change nanofibers[J]. *Nano Letters*, 2006, **6**(12): 2868~2872
- 21 H. Q. Yu, H. W. Song, G. H. Pan *et al.*. Preparation and luminescent properties of europium-doped yttria fibers by electrospinning[J]. *J. Luminescence*, 2007, **124**(1): 39~44
- 22 Dong Xiangting, Liu Li, Wang Jinxian *et al.*. Fabrication and characterization of $Y_2O_3 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ upconversion nanofibers by electrospinning[J]. *Chem. J. Chin. Univ.*, 2010, **31**(1): 20~25
董相廷, 刘 莉, 王进贤 等. 静电纺丝技术制备 $Y_2O_3 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ 上转换纳米纤维及其表征[J]. *高等学校化学学报*, 2010, **31**(1): 20~25
- 23 Wang Jinxian, Che Hongrui, Dong Xiangting *et al.*. Fabrication and characterization of $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ luminescent nanofibres via electrospinning[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(2): 473~479
王进贤, 车红锐, 董相廷 等. 静电纺丝技术制备 $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ 发光纳米纤维与表征[J]. *光学学报*, 2010, **30**(2): 473~479
- 24 Wang Jinxian, Zhang He, Dong Xiangting *et al.*. $ZnO@SiO_2$ coaxial nanocable: preparation via electrospinning and characterization[J]. *Chin. J. Inorganic Chem.*, 2010, **26**(1): 29~34
王进贤, 张 贺, 董相廷 等. $ZnO@SiO_2$ 同轴纳米电缆的静电纺丝技术制备与表征[J]. *无机化学学报*, 2010, **26**(1): 29~34
- 25 X. Yang, C. Shao, H. Guan *et al.*. Preparation and characterization of ZnO nanofibers by using electrospun PVA/zinc acetate composite fiber as precursor[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2004, **7**(2): 176~178
- 26 X. Dong, J. Wang, Q. Cui *et al.*. Preparation of $LaFeO_3$ porous hollow nanofibers by electrospinning[J]. *Internat. J. Chem.*, 2009, **1**(1): 13~17
- 27 H. Song, H. Yu, G. Pan *et al.*. Electrospinning preparation, structure, and photoluminescence properties of $YBO_3 : Eu^{3+}$ nanotubes and nanowires[J]. *Chem. Mater.*, 2008, **20**(14): 4762~4767
- 28 Q. Cui, X. Dong, J. Wang *et al.*. Direct fabrication of cerium oxide hollow nanofibers by electrospinning[J]. *J. Rare Earths*, 2008, **26**(5): 664~669
- 29 G. Yi, B. Sun, F. Yang *et al.*. Synthesis and characterization of high-efficiency nanocrystal up-conversion phosphors; ytterbium and erbium codoped lanthanum molybdate[J]. *Chem. Mater.*, 2002, **14**(7): 2910~2914
- 30 M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Lüthi *et al.*. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, **61**(5): 3337~3346