

Li⁺ 与 Er³⁺ 共掺 Y₂O₃ 纳米晶体上转换发光增强研究

吕健滔¹ 王可嘉^{1*} 刘劲松¹ 张清泉² 朱启华² 曾小明² 姚建铨^{1,3}

¹ 华中科技大学光电子科学与工程学院武汉光电国家实验室, 湖北 武汉 430074

² 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900

³ 天津大学精仪学院激光与光电子研究所光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300072

摘要 研究了 Li⁺ 和 Er³⁺ 共掺 Y₂O₃ 纳米晶体粉末的上转换发光特性, 并重点分析了 Li⁺ 的掺杂浓度对粉末晶体结构和发光强度的影响。结果表明, 采用燃烧法制备出来的样品在 Li⁺ 掺杂浓度较高的情况下仍能保持良好的晶型, 随着 Li⁺ 共掺浓度的增大, Er³⁺:Y₂O₃ 纳米晶体在绿光和红光波段的上转换发光强度有了显著的提高。造成发光增强的原因是 Li⁺ 的引入改变了 Er³⁺:Y₂O₃ 的晶格对称性, 从而提高了 Er³⁺ 中 4f 组态内层电子的跃迁几率。

关键词 光学材料; Y₂O₃ 纳米晶体; 上转换; Li⁺ 共掺

中图分类号 O482.31 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201131.1116001

Enhancement of Upconversion Luminescence in Li⁺ Codoping Er³⁺:Y₂O₃ Nanocrystals

Lü Jiantao¹ Wang Kejia¹ Liu Jinsong¹ Zhang Qingquan²
Zhu Qihua² Zeng Xiaoming² Yao Jianquan^{1,3}

¹ Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, School of Optoelectronic Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China

² Laser Fusion Research Center of China Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621900, China

³ Key Laboratory of Optoelectronics Information and Technical Science, Ministry of Education, Institute of Lasers and Optoelectronics, College of Precision Instrument and Optoelectronics Engineering, Tianjin University, Tianjin, 300072, China

Abstract The upconversion luminescent properties are investigated in Li⁺ and Er³⁺ codoped Y₂O₃ nanocrystals, especially the effect of the Li⁺ molar fraction on the crystalline structure and the luminescent intensity. Results indicate that the samples prepared by combustion method have good crystallinity even with high Li⁺ codoping concentration. The luminescent test results show that with the increase of the Li⁺ codoping concentration, the upconversion luminescent intensity of the nanocrystals in green and red range will enhance remarkably. The lattice symmetry of the nanocrystals is modified by codoping Li⁺, which increases the intra-4f transition probability in Er³⁺.

Key words optical material; Y₂O₃ nanocrystals; upconversion; Li⁺ codoping

OCIS codes 160.2540; 160.4236; 300.6280

1 引言

掺稀土离子的纳米晶体发光材料由于具有良好的物理与化学稳定性以及出色的上转换发光能力, 在平面显示、水下通信、生物医疗、光学成像与探测

等领域都具有广阔的应用前景^[1~7]。然而, 由于掺稀土离子发光材料的上转换发光效率较低, 因此在上述的应用中受到了很大的限制。近年来, 人们对掺 Er³⁺ 材料的发光特性进行了广泛的研究, 并利用

收稿日期: 2011-05-20; 收到修改稿日期: 2011-06-12

基金项目: 国家自然科学基金(60778003) 和自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金资助项目(10876010)资助课题。

作者简介: 吕健滔(1980—), 男, 博士, 主要从事随机激光现象与发光材料等方面的研究。E-mail: kentle@sina.com

* 通信联系人。E-mail: wjktode@sina.com

了某些方法使其在 $1.5 \mu\text{m}$ 附近的发光效率有了一定的提高。但由于 Er^{3+} 内层 $4f$ 组态跃迁禁戒及容易产生声子猝灭等原因,其可见光波段的上转换发光效率仍然非常低^[8,9]。最近,科研人员通过改变稀土离子在基质中的格位对称性等方式,使其红外-可见上转换发光效率有了一定的提高,而主要方法是在纳米晶体中共掺另外一种金属离子^[10~13]。

基质的选择对提高稀土离子的发光效率也非常重要,只有选择晶体结构相同,晶格常数相近的基质才能保证有较高的离子掺杂浓度。由于氧化铪(Er_2O_3)和氧化钇(Y_2O_3)具有相同的晶体结构和非常相近的晶格常数,而且 Er^{3+} 与 Y^{3+} 的半径几乎相等^[14]。除此之外, Y_2O_3 还具有很宽的透明区域($0.2\sim 8 \mu\text{m}$),较高的熔点,较低的声子能量,良好的导热性和热稳定性等性质。因此, Y_2O_3 被广泛应用于 Er^{3+} 的基质材料^[15,16]。本文利用甘氨酸燃烧法制备 Li^+ 和 Er^{3+} 共掺的 Y_2O_3 纳米晶体,采用 X 射线衍射(XRD)与场发射电子扫描电子显微镜(FE-SEM)对晶形进行表征,并研究在红外激励的情况下的上转换发光增强特性,讨论在可见光波段的发光强度与 Li^+ 掺杂浓度的关系。结果表明,用“燃烧”合成的非平衡反应法能够最大限度地掺入 Li^+ , 并提高 Er^{3+} 位于可见光波段的发光效率。

2 样品制备与测试

2.1 样品制备

实验所采用的甘氨酸燃烧法是近年来提出的一种新的纳米晶体合成方法,其优点是反应迅速、合成物疏松、分散性好和节约能源。由于过高的 Er^{3+} 摩尔分数会产生荧光猝灭现象,因此实验中的所有样品均选择 3% 的 Er^{3+} 掺杂摩尔分数。按照一定的比例将 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 和 LiNO_3 的水溶液与甘氨酸混合,获得 10 种不同 Li^+ 摩尔分数(0%~9%)的溶液,并保持溶液中甘氨酸与硝酸盐的摩尔比例为 1:1。通过加热使溶液中多余的水分挥发并发生自燃,约 10 s 后燃烧结束,合成也随之完成。待所获得的颗粒状样品自然冷却到室温后,用研钵进行充分研磨使粉末分散,并在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 的环境下焙烧 3 h。

2.2 样品测试

利用 FEI 公司的 Sirion 200 场发射扫描电子显微镜对纳米晶体样品进行形貌测试,工作电压为 15 kV。采用 Panalytical 公司的 X'Pert Pro X 射线衍射仪对样品进行 XRD 测试,主要参数为: Cu-K α 靶,工作电压与电流分别为 40 kV 和 35 mA,扫描角度 2θ

为 $10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$ 。利用 Laserwave 公司的 980 nm 激光器作为激励源,Avantes 公司的 AvaSpec-2048FT-2 光谱仪(分辨率 0.6 nm)对样品进行光致发光实验,激发光与辐射光的探测方向夹角为 45° 。所有测试均在室温下进行。

3 结果与分析

3.1 X 射线衍射

通过 X 射线衍射实验对 Li^+ 和 Er^{3+} 共掺 Y_2O_3 纳米晶体进行结构分析,其 XRD 图像如图 1 所示。通过 XRD 图谱的对照发现,纳米晶体样品表现出非常纯净的立方 Y_2O_3 结构,没有 Li_2O 相的存在,这说明了 Li^+ 很好地取代了 Y^{3+} 在晶格中的位置。随着 Li^+ 掺杂浓度的增大,XRD 衍射峰的强度逐渐增大,半峰全宽逐渐减小,而当 Li^+ 离子浓度继续增加时,衍射峰强度和半峰全宽基本保持不变。衍射峰的强度增大说明粉末的结晶性越来越好,衍射峰宽的减小意味着纳米晶尺寸的增大。利用 Scherrer 方程计算得到 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ (Er^{3+} 摩尔分数为 3%), Li^+ (Li^+ 摩尔分数分别为 0%, 1%, 3%, 5%, 7% 和 9%) 纳米晶的平均晶粒大小分别为 48, 52, 57, 62, 67 和 68 nm,这说明 Li^+ 离子的加入有利于 Y_2O_3 尺寸的增大,当 Li^+ 离子摩尔分数增大到一定值后,纳米晶的尺寸不再继续增大。

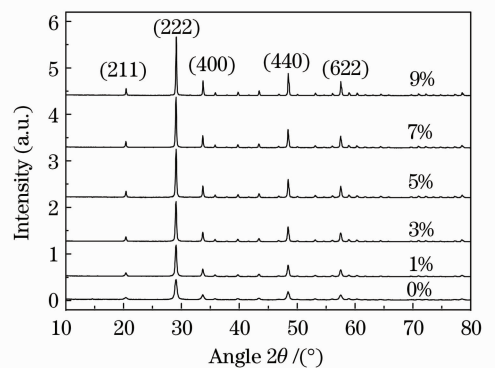


图 1 不同 Li^+ 摩尔分数下 $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 纳米晶体的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ nanocrystals codoped with Li^+ at different molar fractions

3.2 形貌分析

图 2 给出了 Li^+ , Er^{3+} 共掺 Y_2O_3 纳米晶体的场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)图,其中 Li^+ 的摩尔分数为 5%。从图中可以看出,纳米晶体的外形为类球形,直径从 $50\sim 70 \text{ nm}$ 不等,颗粒的分散性较

好,但仍存在轻微的团聚现象。

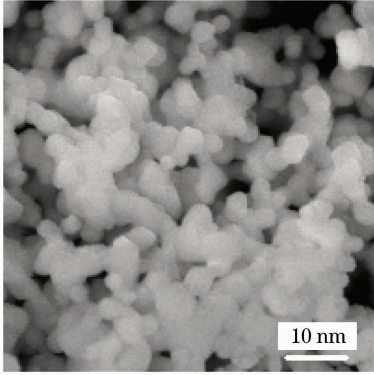


图2 Li^+ (摩尔分数 5%) 共掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 纳米晶体的 FE-SEM 图

Fig. 2 FE-SEM image of $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ nanocrystals codoped with 5 % Li^+

3.3 上转换光致发光光谱

图3给出了在波长为 980 nm 的激光激励下,不同 Li^+ 掺杂摩尔分数的 $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 纳米晶体中 Er^{3+} 的上转换发光光谱图。其中波长范围在 520~560 nm 的绿光辐射来源于 $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 的跃迁,而波长范围在 640~680 nm 的红光辐射来源于 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 的跃迁。从图3中可以看出,对于没有 Li^+ 掺杂的 $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 纳米晶体,上转换发光强度非常弱,随着 Li^+ 掺杂摩尔分数的提高, $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 纳米晶体的可见光波段辐射强度有了显著的增强。当掺杂摩尔分数为 7% 时,上转换发光强度同时达到最大值,其中绿光波段的辐射积分强度是无 Li^+ 掺杂时的 90 倍,而红光波段强度也达到了无掺杂 Li^+ 时的 65 倍。然而,随着 Li^+ 掺杂摩尔分数的进一步提高,上转换发光强度反而下降。图4是相应的可见光波段辐射光积分强度随 Li^+ 掺

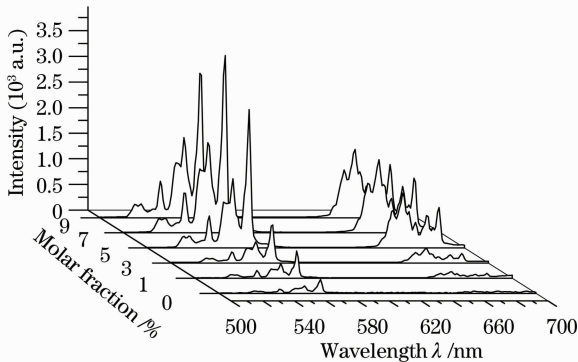


图3 不同 Li^+ 掺杂摩尔分数 $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 纳米晶体的荧光光谱图

Fig. 3 Photoluminescent spectra of $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ nanocrystals codoped with Li^+ at different molar fractions

杂摩尔分数的变化曲线,对于文中所讨论的样品, Li^+

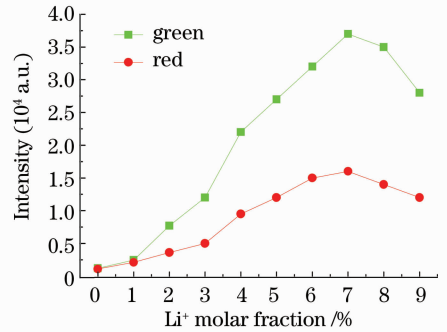


图4 不同 Li^+ 摩尔分数 $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 纳米晶体的光致发光强度曲线

Fig. 4 Photoluminescent intensity of $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ nanocrystals codoped with Li^+ at different molar fractions

掺杂摩尔分数为 7% 时 Er^{3+} 可以获得最高的上转换发光效率。

掺 Er^{3+} 材料中的上转换光致发光过程来源于 Er^{3+} 中的内层 4f 组态跃迁,上转换发光增强意味着跃迁几率增大,其根本原因是作为发光中心的 Er^{3+} 周围环境发生了改变。晶体 Y_2O_3 是具有空间群 $\text{Ia}3$ 的立方晶系,这种结构给 Li^+ 和稀土发光离子提供了 C_2 和 C_{3i} 两种对称点, C_2 和 C_{3i} 对称点的比例是 3:1。其中 C_{3i} 对称点具有反演对称性,在这个点对于稀土发光离子的电偶极跃迁是被禁止的。当 Li^+ 离子进入 C_{3i} 对称点,稀土离子被禁阻的电偶极跃迁被允许,因为 Li^+ 离子进入 Y_2O_3 晶格,改变了反演对称性^[17];当 Li^+ 离子进入更高数量的 C_2 对称点时,这个点的对称性更加降低,从而使得稀土发光离子的发光强度进一步增强。但是当过量的 Li^+ 离子引入晶格,将导致稀土发光离子的局域畸变,从而使荧光猝灭。结果表明,对称的晶体场结构并不利于 Er^{3+} 的上转换光致发光过程,要想提高 Er^{3+} 的上转换发光效率,必须采取一定的方式破坏其周围晶格的对称性,通过共掺的方式引入一些非发光的金属离子是一个可行的方法,而金属离子的选择的基本要求是有效离子半径应该相近。

图5给出了在 980 nm 激发情况下 Y_2O_3 纳米晶体中 Er^{3+} 的能级跃迁和上转换发光过程示意图。从图5中可以看出,在波长为 980 nm 的激光激励下,处于基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 的 Er^{3+} 被激发到 $^4\text{I}_{11/2}$ 能态,这个过程称为基态吸收(GSA);随后由于发生了激发态吸收(ESA)过程, Er^{3+} 被进一步激发到 $^4\text{F}_{7/2}$ 能态。然而,根据选择定则, $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 过程属于跃迁禁

戒,因此电子必须先通过无辐射跃迁的方式到达 $^4H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级,并最终通过辐射跃迁的方式到达基态,产生绿色波段的辐射光。中心波长为660nm的红色辐射光对应于 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的跃迁过程,而位于 $^4F_{9/2}$ 能级的电子则主要来源于 $^4S_{3/2}$ 的无辐射跃迁。然而,在 Er^{3+} 中还可以通过能量转移(ET)的方式获得位于 $^4F_{9/2}$ 能级的电子,其过程如下:如果存在两个靠得很近的 Er^{3+} ,当发生 $^4F_{7/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ 的跃迁时,其释放出的能量将被相邻的 Er^{3+} 所吸收,并发生了 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ 的跃迁。

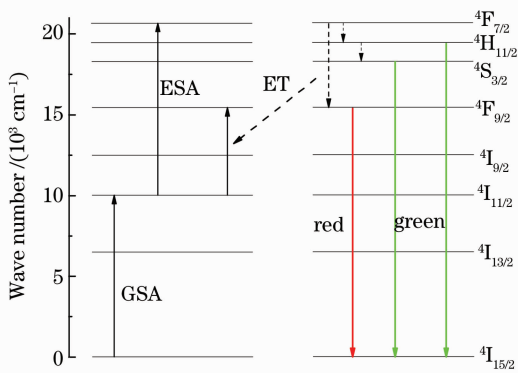


图5 在980 nm激发情况下 Y_2O_3 纳米晶体中 Er^{3+} 能级和上转换发光过程示意图

Fig. 5 Energy level diagram of Er^{3+} in the Y_2O_3 nanocrystals and upconversion luminescence processes under 980 nm excitation

从图4可以看出,随着 Li^+ 掺杂摩尔分数的增加,绿光强度的增长速度大于红光,其原因可以利用上述的发光过程来解释。当 Li^+ 扩散到 Er^{3+} 周围时,根据电荷守恒原则,将破坏了Er团簇的聚集性,并导致相邻 Er^{3+} 之间的相互作用减弱。由于 $^4F_{9/2}$ 能级的电子部分来源于相邻 Er^{3+} 的能量转移过程,因此这一过程将随着 Li^+ 掺杂摩尔分数的增加而减弱,从而导致了红色辐射光强度的降低。

4 结 论

研究了利用甘氨酸燃烧法合成的 Li^+ 共掺 $Er^{3+}:Y_2O_3$ 纳米晶体的结构与红外-可见光的上转换发光特性。FE-SEM和XRD实验结果表明,所合成的纳米粉末分散性较好,粒径均匀,在 Li^+ 掺杂摩尔分数较高的情况下仍然能够形成纯净的立方 Y_2O_3 晶相。利用980 nm的激光作为激励源研究样品的上转换光致发光特性,结果显示, $Er^{3+}:Y_2O_3$ 在掺入 Li^+ 后可见光波段的发光强度有了显著的增加,

其原因在于 Li^+ 的掺入可以破坏 Er^{3+} 附近晶格的局部对称性,从而提高了内层4f组态的跃迁几率。然而,过高的掺杂摩尔分数会使晶格重新形成对称结构,并使发光强度降低。本文为提高 Er^{3+} 在可见光波段的上转换发光效率提供了一个有效的手段,这将有助于推进基于掺 Er^{3+} 发光材料光电器件的实用化进程。而且对于以稀土离子为发光中心的材料,破坏发光中心周围的晶格对称性将有助于提高离子的发光效率。

参 考 文 献

- Elizabeth Downing, Lambertus Hesselink, John Ralston *et al.*. A three-color, solid-state, three-dimensional display [J]. *Science*, 1996, **273**(5279): 1185~1189
- Hai Lin, Gerald Meredith, Shibin Jiang *et al.*. Optical transitions and visible upconversion in Er^{3+} doped niobic tellurite glass [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(1): 186~191
- Can T. Xu, Niclas Svensson, Johan Axelsson *et al.*. Autofluorescence insensitive imaging using upconverting nanocrystals in scattering media [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(17): 171103
- Daisuke Matsuura. Red, green, and blue upconversion luminescence of trivalent-rare-earth ion-doped Y_2O_3 nanocrystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(24): 4526~4528
- Cao Baosheng, Feng Zhiqing, He Yangyang *et al.*. Effect of Li^+ codoping on the upconversion emissions of Er^{3+} -doped TiO_2 [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(7): 1861~1865
曹保胜, 冯志庆, 何洋洋等. Li^+ 共掺杂对掺 $Er^{3+}:TiO_2$ 粉末上转换发光特性的影响[J]. *光学学报*, 2010, **30**(7): 1861~1865
- Dong Xiangting, Gao Xubo, Wang Jinxian *et al.*. Fabrication and characterization of $Er^{3+}, Yb^{3+}: Y_3Al_5O_{12}$ upconversion luminescent nanofibers [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(7): 1883~1890
董相廷, 高续波, 王进贤等. $Er^{3+}, Yb^{3+}: Y_3Al_5O_{12}$ 上转换发光纳米纤维的制备与表征 [J]. *光学学报*, 2010, **30**(7): 1883~1890
- Zhang Zhenzhong, Zhang Jihong, Hu Qi *et al.*. Structure and upconversion luminescence properties in Er^{3+} -doped TiO_2 nanocrystals [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(s1): 172~176
张振众, 张继红, 胡奇等. Er^{3+} 掺杂 TiO_2 晶体结构及其上转换发光特性 [J]. *光学学报*, 2009, **29**(s1): 172~176
- Amitava Patra, Christopher S. Friend, Rakesh Kapoor *et al.*. Effect of crystal nature on upconversion luminescence in $Er^{3+}: ZrO_2$ nanocrystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(2): 284~286
- Rakesh Kapoor, Christopher S. Friend, Abani Biswas *et al.*. Highly efficient infrared-to-visible energy upconversion in $Er^{3+}: Y_2O_3$ [J]. *Opt. Lett.*, 2000, **25**(5): 338~340
- Fiorenzo Vetrone, J. Christopher Boyer, John A. Capobianco *et al.*. Effect of Yb^{3+} codoping on the upconversion emission in nanocrystalline $Y_2O_3: Er^{3+}$ [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**(5): 1107~1112
- Huijuan Liang, Yangdong Zheng, Guanying Chen *et al.*. Enhancement of upconversion luminescence of $Y_2O_3: Er^{3+}$ nanocrystals by codoping Li^+-Zn^{2+} [J]. *J. Alloys Compd.*, 2011, **509**(2): 409~413
- Z. Zhou, T. Komori, T. Ayukawa *et al.*. Li- and Er-codoped ZnO with enhanced 1.54 μm photoemission [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(9): 091109
- Y. F. Bai, K. Yang, Y. X. Wang *et al.*. Enhancement of the

- upconversion photoluminescence intensity in Li^+ and Er^{3+} codoped Y_2O_3 nanocrystals [J]. *Opt. Commun.*, 2008, **281**(10): 2930~2932
- 14 J. Zhang, S. Wang, T. Rong *et al.*. Upconversion luminescence in Er^{3+} doped and $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ codoped yttria nanocrystalline powders [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **87**(6): 1072~1075
- 15 J. A. Capobianco, F. Vetrone, J. C. Boyer *et al.*. 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**(6): 1181~1187
- 16 T. T. Van, J. P. Chang. Controlled erbium incorporation and photoluminescence of Er-doped Y_2O_3 [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(1): 011907
- 17 L. Sun, C. Qian, C. Liao *et al.*. Luminescent properties of Li^+ doped nanosized $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ [J]. *Solid State Commun.*, 2001, **119**(6): 393~396

栏目编辑: 胡 冰