

微波辅助 NaGdF₄:Yb,Er 快速自组装及其光谱特性

田雪英¹ 刘娟¹ 李西林¹ 赵文新¹ 李灏¹ 闫景辉¹ 康振辉² 连洪州³

¹ 长春理工大学化学与环境工程学院, 吉林 长春 130022

² 苏州大学功能纳米与软物质材料实验室, 江苏 苏州 215123

³ 中国科学院长春应用化学研究所稀土资源利用国家重点实验室, 吉林 长春 130022

摘要 通过微波辅助法快速合成 NaGdF₄:Yb,Er 上转换发光材料,合成时间仅 25 min。利用 X 射线衍射 (XRD)、场发射扫描电镜 (FE-SEM) 和能谱仪 (EDS) 对合成的样品进行了表征,并研究了样品的上转换发光性能。结果表明,材料的晶体结构为六方晶系;颗粒形貌为球形,分散性好,粒径约为 200 nm;980 nm 激光二极管激发下,发出红光和绿光,均为双光子发射且红光强度远远大于绿光,此独特的发光特性使该样品在固体激光器和彩色显示器方面具有潜在的应用价值。

关键词 激光光学;NaGdF₄:Yb,Er;微波辅助法;上转换发光

中图分类号 O614.113; O614.22 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.1116004

Rapid Self-Assemble of NaGdF₄:Yb, Er Phosphorescent Materials by Microwave Assistant Method and Its Luminescent Properties

Tian Xueying¹ Liu Juan¹ Li Xilin¹ Zhao Wenxin¹ Li Hao¹ Yan Jinghui¹
Kang Zhenhui² Lian Hongzhou³

¹ College of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China

² Institute of Functional Nano and Soft Materials, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215123, China

³ State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun, Jilin 130022, China

Abstract The Yb³⁺ and Er³⁺-codoped NaGdF₄ is synthesized by microwave assistant method. The reaction time is only 25 min. The synthesized phosphor is investigated by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FE-SEM), energy-dispersion spectrometer (EDS) and upconversion (UC) spectrum, respectively. The results show that the NaGdF₄:Yb, Er phosphor possessed hexagonal crystal structure, which is basically spherical in shape. The sample is well-dispersity and its mean particle size is about 200 nm. When excited by the 980 nm laser, the NaGdF₄:Yb, Er phosphor has shown red and green upconversion emissions. The red emission intensity is stronger than green emission. Due to the unique upconversion emission property, the as-prepared NaGdF₄:Yb, Er might have potential application for further fundamental research and find applications in color displays and solid-state lasers.

Key words laser optics; NaGdF₄:Yb, Er; microwave assistant method; upconversion luminescence

OCIS codes 220.4241; 160.4670; 160.5690

收稿日期: 2011-03-03; **收到修改稿日期**: 2011-06-03

基金项目: 国家 973 计划(2010CB934500)、国家自然科学基金项目(50702057)、吉林省科技厅(20050507)和吉林省教育厅重大科技支撑项目(2009JYT19)资助课题。

作者简介: 田雪英(1985—),女,硕士研究生,主要从事稀土离子上转换发光方面的研究。E-mail: tianjie1110@126.com

导师简介: 闫景辉(1963—),男,博士,教授,主要从事发光材料方面的研究。E-mail: yanjinghui8888@yahoo.com.cn (通信联系人)

1 引 言

近年来,上转换发光材料在固体激光、显示器、照明、光存储、LCD背光、光纤通讯和生物标记等领域有广阔的应用前景,受到了广泛的关注^[1~7]。上转换发光材料中基质的选择多种多样,其中氟化物的制备与研究最为广泛,是上转换发光材料的研究热点^[8~16]。这主要归因于氟化物作为基质材料声子能量低,上转换效率高^[17],激活离子易于掺杂,透光区域宽,激活离子掺杂到氟化物中寿命较长,能级跃迁丰富等特点^[18,19]。

关于稀土氟化物的制备方法有很多,目前常用的方法有水热法^[20]、溶剂热法、共沉淀法和微乳液法等。水热法和溶剂热法反应时间长,能耗大,且重复性不好。共沉淀法制备工艺简单,反应时间短,但是团聚现象严重。微乳液法制备的产物粒径小,不易团聚,但样品产率低。微波法加热方式由内到外,具有反应时间短、能耗低、实验过程易操作、产物粒度较小和分散性好等优点,已经成为一种新的快速高效、节能、环保的绿色合成方法,越来越受到人们的重视^[21~24]。本文采用微波法快速合成了六方相的 NaGdF₄:Yb,Er 上转换材料,并对其形貌和发光性能进行了表征分析。

2 实 验

2.1 实验原料

氧化钆(Gd₂O₃)、氧化镱(Yb₂O₃)、氧化铒(Er₂O₃)、氟化钠(NaF)、柠檬酸钠(C₆H₅O₇Na₃·2H₂O)(以上化学品均为分析纯),浓硝酸(HNO₃,质量分数为65%)和去离子水。

2.2 实验过程

将氧化钆、氧化镱和氧化铒分别溶于过量的浓硝酸,均配制成0.5 mol/L的稀土硝酸盐溶液。取2 mmol柠檬酸钠溶于13 mL去离子水中,搅拌状态下滴入2 mL硝酸钆、0.3 mL硝酸镱和0.1 mL硝酸铒的混合溶液,搅拌1 h后加入8 mmol氟化钠,再搅拌至均匀。将搅拌均匀的反应液倒入20 mL聚四氟乙烯反应釜中,密封,微波加热25 min后自然冷却至室温。将得到的沉淀离心分离后用乙醇和水洗涤3次,烘干,研磨后置于350 °C电阻炉中灼烧1 h,即得样品。

2.3 表征方法

XRD采用日本Rigaku D/max II B型X射线衍射仪测试(日本理学公司),Cu Kα₁射线(λ =

0.15406 nm),高压40 kV,工作电流20 mA,扫描速度为4.0 °/min,步长0.02°,硅为内标;由XL-30型(荷兰Philips)扫描电镜,测量样品的颗粒尺寸、形貌特征及组成元素;用波长980 nm激光二极管为激发源和日立F-4500荧光光谱仪测量样品的上转换发射光谱。所有的测试都是在室温下进行的。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图1为NaGdF₄:Yb,Er样品的XRD谱图,样品的各个衍射峰的位置均与标准卡片PDF#27-0699较好的吻合,没有明显的杂峰,结晶度良好,产物为单一六方晶相。

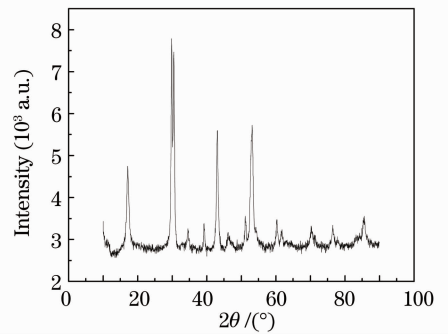


图1 NaGdF₄:Yb,Er样品的XRD谱图

Fig.1 XRD pattern of NaGdF₄:Yb,Er sample

3.2 FE-SEM 及 EDS 分析

图2为NaGdF₄:Yb,Er样品在不同分辨率下的扫描电镜图和能谱分析图。从图2(a),(b)中观察到样品形貌为均一的球形,平均粒径约为200 nm,分散性好,每个球的表面都有孔的存在。从图2(c)中看出该晶体的主要成分为Na,Gd和F,另外还发现掺杂的稀土离子Yb和Er的存在,说明稀土离子成功掺入基质中。

3.3 上转换光谱分析

图3为NaGdF₄:Yb,Er样品的上转换图谱。用980 nm光激发后在可见光范围内出现了三个明显的上转换发射峰,位于521 nm(绿光),540 nm(绿光)和655 nm(红光)处,分别对应于Er³⁺的²H_{11/2}→⁴I_{15/2},⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}和⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2}跃迁,红光发射峰强度比绿光强。

上转换发光强度与抽运功率之间的关系式为 $I_{up} \propto P^n$ (其中 I_{up} 为发光强度, P 为抽运功率, n 为发射一个可见光子所吸收的980 nm红外光子数)^[25],图4为NaGdF₄:Yb,Er上转换材料的发光强度与抽运功率的双对数关系曲线图,图中的521,540和

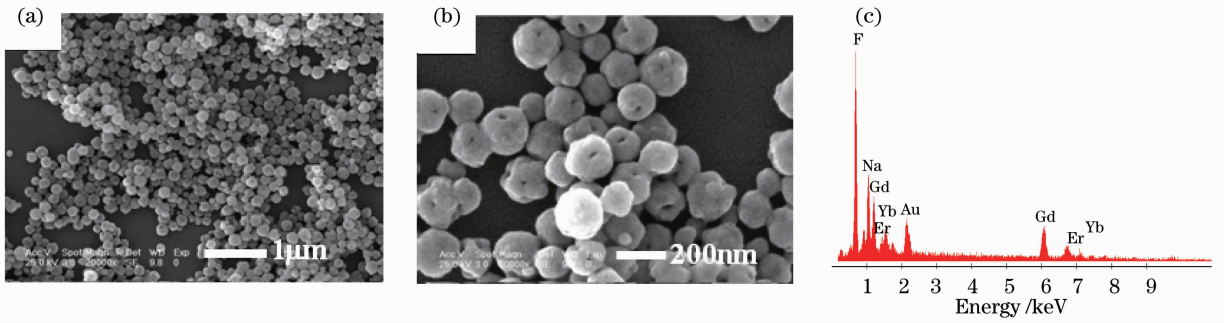


图 2 NaGdF₄:Yb,Er 的 FE-SEM(a),(b) 和 EDS(c) 图

Fig. 2 (a),(b) FE-SEM and (c) EDS patterns of NaGdF₄:Yb,Er

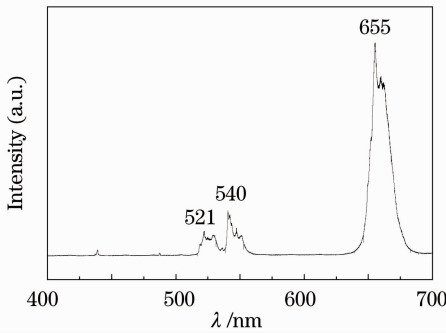


图 3 NaGdF₄:Yb,Er 的上转换谱

Fig. 3 Upconversion spectra of NaGdF₄:Yb,Er

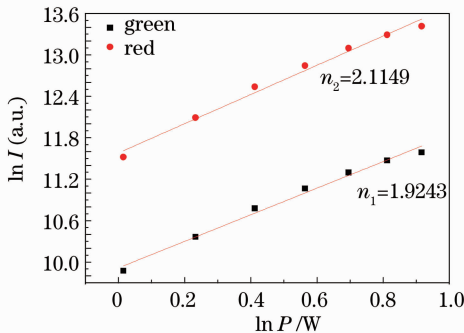


图 4 NaGdF₄:Yb,Er 上转换强度与抽运功率的双对数关系曲线

Fig. 4 Double-logarithm plots of the upconversion emission intensity versus the pump power in NaGdF₄:Yb,Er under 980 nm excitation

655 nm 处的双对数曲线斜率分别为 $n_1 = 1.9243$, $n_2 = 2.1149$, 即均为双光子发射。

图 5 为 980 nm 激光器激发下 NaGdF₄:Yb,Er 上转换机理图。Yb³⁺ 在 980 nm 处有大的吸收截面,且 Yb³⁺ 与稀土离子 Er³⁺ 之间存在有效的能量传递,可以很好地敏化 Er³⁺ 的上转换发光,提高稀土离子的上转换发光效率。在 980 nm 激发下,Yb³⁺ 从基态 ⁴F_{7/2} 跃迁至激发态 ²F_{5/2},然后再回到基态,将能量传递给邻近的 Er³⁺。Er³⁺ 吸收能量后由基态 ⁴I_{15/2} 跃迁至 ⁴I_{11/2},又接收一光子来自于 Yb³⁺ 的能量跃迁

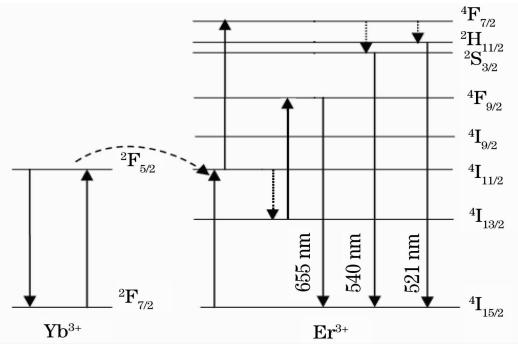


图 5 NaGdF₄:Yb,Er 样品的上转换机理图

Fig. 5 Upconversion mechanism of NaGdF₄:Yb,Er sample

至 ⁴F_{7/2} 能级,分别无辐射弛豫至 ²H_{11/2}、⁴S_{3/2} 能级,产生 ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2}, ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} 跃迁,发出 521 nm 和 540 nm 的可见光。Er 的红光(655 nm)发射机理为 Er³⁺ 跃迁至 ⁴I_{11/2} 能级后,无辐射弛豫至 ⁴I_{13/2},然后又接收一光子能量,跃迁至 ⁴F_{9/2},最后落回基态,发出 655 nm 的红光。图 3 可以看出红光发射比绿光强,这种强烈的红光发射是由 NaGdF₄ 基质晶体场特殊的环境所决定的。

4 结 论

通过微波辅助法合成 NaGdF₄:Yb,Er 上转换发光材料,该方法操作简单,反应迅速。产物为单一六方相、形貌均一的球形,平均粒径约为 200 nm,分散性好。980 nm 激发下,样品发出红光和绿光,红光强度为绿光的 50 倍。通过对 NaGdF₄:Yb,Er 上转换发光机理分析,红光和绿光发射均为双光子发射。

参 考 文 献

- 1 E. Downing, L. Hesselink, J. Ralston *et al.*. A three-color, solid-state, three-dimensional display [J]. *Science*, 1996, **273**(5279): 1185~1189
- 2 F. Meiser, C. Cortez, F. Caruso. Biofunctionalization of

- fluorescent rare-earth-doped lanthanum phosphate colloidal nanoparticles[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**(44): 5954~5957
- 3 L. Y. Wang, Y. D. Li. Green upconversion nanocrystals for DNA detection[J]. *Chem. Commun.*, 2006, (24): 2557~2559
- 4 G. A. Kumar, C. W. Chen, J. Ballato *et al.*. Optical characterization of infrared emitting rare-earth-doped fluoride nanocrystals and their transparent nanocomposites [J]. *Chem. Mater.*, 2007, **19**(6): 1523~1528
- 5 H. Hu, L. Xiong, J. Zhou *et al.*. Multimodal-luminescence core-shell nanocomposites for targeted imaging of tumor cells [J]. *Chem. Eur.*, 2009, **15**(14): 3577~3584
- 6 Wu Zhuoliang, Zhao Shanghong, Chu Xingchun *et al.*. Experimental research on external cavity-based spectral beam combining of three- $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped fiber lasers [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(2): 0214001
吴卓亮, 赵尚弘, 楚兴春等. 三路 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺光纤激光器的外腔谱组束实验研究[J]. *光学学报*, 2011, **31**(2): 0214001
- 7 B. C. Li, D. W. Zhang, Y. S. Huang *et al.*. A new structure of multi-layer phosphor package of white LED with high efficiency [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2010, **8**(2): 221~223
- 8 X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng *et al.*. Hydrothermal synthesis of rare-earth fluoride nanocrystals [J]. *Inorg. Chem.*, 2006, **45**(17): 6661~6665
- 9 H. Y. Peng, K. Zhang, L. H. Zhang *et al.*. Spectroscopic properties of Tm, Ho: LiLuF_4 [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2010, **8**(1): 63~65
- 10 C. X. Li, Z. W. Quan, J. Yang *et al.*. Highly uniform and monodisperse p- $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}:\text{Eu, Tb, Yb/Er}$ and Yb/Tm) hexagonal microprism crystals: hydrothermal synthesis and luminescent properties [J]. *Inorg. Chem.*, 2007, **46**: 6329~6337
- 11 C. X. Li, Z. W. Quan, P. P. Yang *et al.*. Shape-controllable synthesis and upconversion properties of lutetium fluoride (doped with $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$) microcrystals by hydrothermal process [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(35): 13395~13404
- 12 F. Wang, X. G. Liu. Upconversion multicolor fine-tuning: visible to near-infrared emission from lanthanide-doped NaYF_4 nanoparticles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(17): 5642~5643
- 13 F. Zhang, D. Y. Zhao. Synthesis of uniform rare earth fluoride (NaMF_4) nanotubes by in situ ion exchange from their hydroxide $[\text{M}(\text{OH})_3]$ parents [J]. *ACS Nano*, 2009, **3**(1): 159~164
- 14 S. L. Gai, P. P. Yang, C. X. Li *et al.*. Synthesis of magnetic, up-conversion luminescent, and mesoporous core-shell-structured nanocomposites as drug carriers [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**(7): 1166~1172
- 15 G. Y. Chen, T. Y. Ohulchanskyy, R. Kumar *et al.*. Ultrasmall monodisperse $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ nanocrystals with enhanced near-infrared to near-infrared upconversion photoluminescence [J]. *ACS Nano*, 2010, **4**(6): 3163~3168
- 16 Han Wanlei, Jia Yutao, Song Yinlin. Characters of luminescence from $\text{Tm}^{3+}-\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ tri-doped oxyfluoride glass ceramics [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(2): 0216001
韩万磊, 贾玉涛, 宋瑛林. $\text{Tm}^{3+}-\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 共掺的氟氧化物玻璃陶瓷的发光特性 [J]. *光学学报*, 2011, **31**(2): 0216001
- 17 Zhang Xisheng, Yan Chunyu, Zheng Hairong. Spectroscopic study of the upconversion effect of Tm^{3+} [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(8): 1515~1518
张喜生, 晏春瑜, 郑海荣. 光谱学方法研究 Tm^{3+} 离子的上转换发光影响因素 [J]. *光子学报*, 2010, **39**(8): 1515~1518
- 18 P. Hagemuller. *Inorganic Solid Fluoride Chemistry and Physics* [M]. New York: Academy press Inc, 1985. 477~492
- 19 R. X. Yan, Y. D. Li. Down/up conversion in Ln^{3+} -doped YF_3 nanocrystals [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15**(5): 763~770
- 20 An Yin, Yao Cheng, Qiao Xiaofen *et al.*. Influence of Yb^{3+} concentration on the fluorescence emission of Tm^{3+} in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaF}_3$ nanoparticles [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(3): 508~512
安莹, 姚程, 乔晓粉等. $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaF}_3$ 纳米体系中掺杂离子 Yb^{3+} 对 Tm^{3+} 离子荧光发射的影响 [J]. *光子学报*, 2010, **39**(3): 508~512
- 21 Jia Ruokun, He Dongliang, Dai Jie *et al.*. Microwave-assistant fabrication of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ particles [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2007, **23**(8): 1288~1290
贾若琨, 和东亮, 戴洁等. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 粒子的微波制备 [J]. *物理化学学报*, 2007, **23**(8): 1288~1290
- 22 Xu Huamin, Zhang Xiufeng, Zhang Maisheng. Rapid synthesis of light rare earth fluorides in a microwave field [J]. *Chinese J. Rare Metals*, 2004, **28**(5): 875~879
涂华民, 张秀凤, 张迈生. 轻稀土氟化物的微波固相快速合成法 [J]. *稀有金属*, 2004, **28**(5): 875~879
- 23 Zhang Ling, Zhu Yinjie. Microwave hydrothermal synthesis of hexagonal NaYF_4 and $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ -doped NaYF_4 microtubes [J]. *J. Inor. Mater.*, 2009, **24**(3): 553~558
张凌, 朱英杰. 微波水热合成六方相 NaYF_4 以及 $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 掺杂 NaYF_4 微米管 [J]. *无机材料学报*, 2009, **24**(3): 553~558
- 24 L. Ma, W. X. Chen, Y. Zheng *et al.*. Microwave-assisted hydrothermal synthesis and characterizations of PrF_3 hollow nanoparticles [J]. *Mater. Lett.*, 2007, **61**(13): 2765~2768
- 25 G. S. Yi, B. Q. Sun, F. Z. Yang *et al.*. Synthesis and characterization of high-efficiency nanocrystal upconversion phosphors: ytterbium and erbium codoped lanthanum molybdate [J]. *Chem. Mater.*, 2002, **14**(7): 2910~2914

栏目编辑: 韩峰