燃烧法合成 Li^+ 共掺 $Er^{3+}:Y_2O_3$ 纳米晶体发光增强特性

吕健滔[1] 王可嘉[1*] 刘劲松[1] 张清泉[1,2] 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 利用甘氨酸燃烧法制备了 Li^+ 和 Er^{3+} 共掺的 Y_2O_3 纳米晶体粉末，进行了 X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和光致发光测试，研究了 Li^+ 掺杂浓度对粉末的晶形结构和荧光强度的影响。结果表明，制备出的样品结晶性较好，随着 Li^+ 共掺分数的增大，$Er^{3+}:Y_2O_3$ 纳米晶体在室温下的 1.5 μm 光致发光强度有了显著的提高。Li^+ 的引入对改变 $Er^{3+}:Y_2O_3$ 的晶格对称性，提高的 Er^{3+} 发光效率起到了重要的作用。

关键词 材料；$Er^{3+}:Y_2O_3$ 纳米晶体；甘氨酸燃烧法；Li^+ 共掺

中图分类号 O482.31 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/AOS201131.0216006

Enhancement of Luminescent Properties in Li^+ Codoping $Er^{3+}:Y_2O_3$ Nanocrystals Synthesized by Combustion Method

Lü Jiantao[1] Wang Kejia[1] Liu Jinsong[1] Zhang Qingquan[1,2]
Zhu Qihua[2] Zeng Xiaoming[2] 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, 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 $Er^{3+}:Y_2O_3$ nanocrystals codoping with Li^+ are prepared by glycine combustion method. The samples are characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and photoluminescent measurements. Effect of the Li^+ molar fraction on the structure and the fluorescence intensity of the nanocrystals are investigated. The XRD result indicates good crystallinity. The luminescent test results show that with the increase of the Li^+ codoping fraction, the fluorescence intensity of the nanocrystals around 1.5 μm enhances remarkably. The luminous efficiency of Er^{3+} is increased by codoping Li^+, which can modify the lattice symmetry of the nanocrystals.

Key words material; $Er^{3+}:Y_2O_3$ nanocrystals; glycine combustion method; Li^+ codoping

OCIS codes 160.2540; 160.4236; 300.6280

收稿日期: 2010-08-10; **收到修改稿日期:** 2010-09-10

基金项目: 国家自然科学基金(60778003)和国家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: wkjtode@sina.com

1 引　言

由于 Er^{3+} 的辐射跃迁($^4I_{13/2}$～$^4I_{15/2}$)可以产生 1.5 μm 的近红外光,使掺 Er^{3+} 材料广泛应用于光通信系统中的激光器与光放大器。同时,由于其对人眼安全,因此也广泛应用于遥感、激光测距和激光医疗等多个领域。近年来,人们对掺 Er^{3+} 材料的发光特性进行了广泛的研究[1~4],并发现由于 Er^{3+} 的跃迁禁戒及容易产生声子猝灭等原因,在 1.5 μm 附近的发光效率非常低。研究人员提出了很多方法来提高 Er^{3+} 在 1.5 μm 附近的发光效率,其中包括以下几个方面:1)选择不同的基质材料,如氧化物、氟化物和玻璃介质等,通过改变 Er^{3+} 的格位环境来提高其发光效率[5,6];2)纳米颗粒与 Er^{3+} 共掺的方式提高 Er^{3+} 的发光效率,包括硅纳米颗粒[7]、贵金属纳米颗粒[8]和氧化物纳米颗粒[9]等,其作用机理是纳米颗粒对 Er^{3+} 产生能量传递;3)通过掺杂金属氧化物的方式提高 Er^{3+} 的发光效率,如 MgO[10] 和 In_2O_3[11] 等;4)通过双掺离子提高 Er^{3+} 的发光效率,包括 Y^{3+},Ce^{3+} 和 Yb^{3+} 等。

基质的选择对提高稀土离子的发光效率尤为重要,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分数。由于氧化铒(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[12]。除此之外,Y_2O_3 还具很宽的透明区域(0.2～8 μm),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[13,14]。2005 年,Zhou 等[15] 在 Li^+ 与 Er^{3+} 双掺 ZnO 粉末的光致发光实验中发现了荧光增强现象,这是 Li^+ 对掺铒材料 1.5 μm 荧光增强的首次报道,其作用机理是通过掺杂 Li^+ 可以改变 Er^{3+} 周围的局部对称性。在另一方面,Li^+ 也被证明了对 Er^{3+}:Y_2O_3 的上转换绿光增强具有一定的作用[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)与场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)对晶形进行表征,并研究其光致发光特性,讨论 1.5 μm 荧光强度对 Li^+ 掺杂分数的依赖关系。

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,实验过程简单,节约能源。由于过高的 Er^{3+} 掺杂分数会产生荧光猝灭现象,因此实验的所有样品均选择 2% 的 Er^{3+} 掺杂分数。按照一定的比例将 $Y(NO_3)_3$,$Er(NO_3)_3$ 和 $LiNO_3$ 的水溶液与甘氨酸混合,获得 6 种不同 Li^+ 摩尔分数(0%～5%)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 8 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,并在 900 ℃的环境下焙烧 3 h。

2.2 样品测试

利用 FEI 公司的 Sirion 200 FE-SEM 对纳米晶体样品进行形貌测试,工作参数为 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-Kα 靶,工作电压与电流分别为 40 kV 和 35 mA,扫描角度 2θ 为 10°～80°,扫描速率为 4 (°)/min。利用 Coherent 公司的 Micra-5 fs 激光器作为激励源(中心波长为 800 nm,脉宽为 100 fs,重复频率为 80 MHz),Newport 公司的 MS-260 光谱仪(分辨率 0.15 nm,配备低温 InGaAs 线阵探测器)对样品进行光致发光实验,激发光与荧光探测方向为 45°。所有测试均在室温下进行。

3 结果与分析

3.1 形貌分析

图 1 给出了 Li^+ / Er^{3+} 共掺 Y_2O_3 纳米晶体的 FE-SEM 图,其中 Li^+ 的摩尔分数为 3%。从图中可以看出,纳米晶体的外形为类球形,直径从 50～70 nm不等,颗粒的分散性较好,但存在轻微的团聚现象。

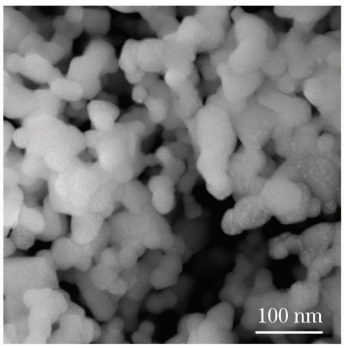

图 1 Li^+(摩尔分数 3%)共掺 Er^{3+}:Y_2O_3 纳米晶体的 FE-SEM 图

Fig. 1 FE-SEM image of Er^{3+}:Y_2O_3 nanocrystals codoped with 3% of mole fraction of Li^+

3.2 X 射线衍射

通过 XRD 实验对 Li^+ / Er^{3+} 共掺 Y_2O_3 纳米晶体进行结构分析，其 XRD 图像如图 2 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^+ 很好的取代了 Y^{3+} 在晶格中的位置。随着 Li^+ 掺杂浓度的增大，XRD 衍射峰的宽度变得越来越窄，同时强度也在增加，这也说明了 Li^+ 的掺杂可以提高样品的结晶度。利用 Scherrer 方程可以粗略估算出 6 种样品（Li^+ 摩尔分数分别为 0%～5%）的颗粒直径分别为 25，32，43，52，56 和 62 nm，这也说明了随着 Li^+ 含量的增加，纳米晶体的粒径也随之增大。

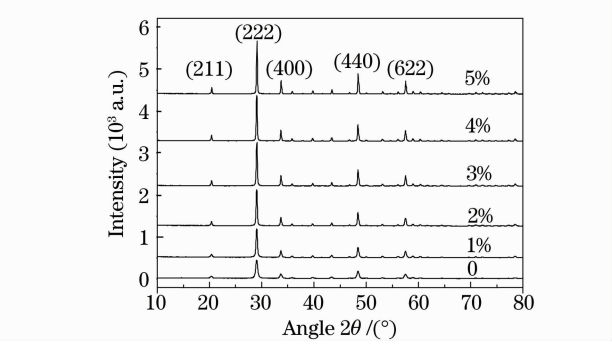

图 2 不同 Li^+ 掺杂浓度下 Er^{3+}：Y_2O_3 纳米晶体的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of Er^{3+}：Y_2O_3 nanocrystals codoped with Li^+ at different molar fraction

3.3 光致发光光谱

图 3 给出了在中心波长为 800nm 的飞秒激光脉冲激励下，不同 Li^+ 掺杂浓度 Er^{3+}：Y_2O_3 纳米晶体的荧光光谱图。图 4 是相应的荧光光谱积分强度

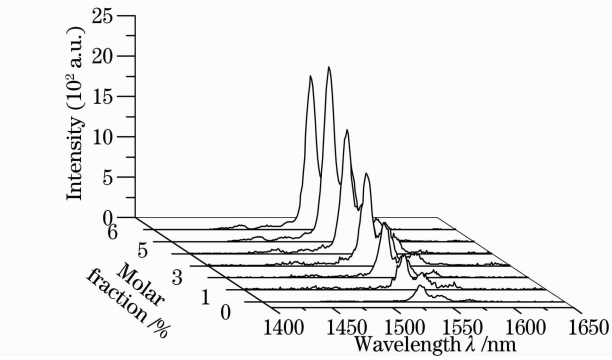

图 3 不同 Li^+ 掺杂浓度 Er^{3+}：Y_2O_3 纳米晶体的荧光光谱图

Fig. 3 Photoluminescent spectra of Er^{3+} ： Y_2O_3 nanocrystals codoped with Li^+ at different molar concentration

随 Li^+ 掺杂浓度的变化曲线。从图 4 中可以清晰看出，随着 Li^+ 掺杂浓度的提高，Er^{3+}：Y_2O_3 纳米晶体的荧光强度有了显著的增强，当摩尔分数为 5%时，其荧光强度是无掺杂时的 10 倍。同时，当掺杂了 Li^+ 后，荧光峰的中心波长也发生了轻微的蓝移现象，这也不同于文献[15]中所提到的掺铒 ZnO 样品的红移情形。然而，随着 Li^+ 掺杂浓度的进一步提高，荧光强度反而下降，这也说明了过高的掺杂浓度会发生荧光猝灭现象。对于本文所讨论的样品，Li^+ 摩尔分数为 5%时可以获得最高的发光效率。

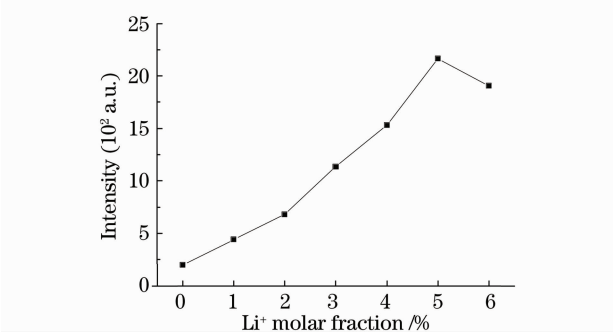

图 4 不同 Li^+ 掺杂浓度 Er^{3+}：Y_2O_3 纳米晶体的光致发光强度曲线

Fig. 4 Photoluminescent Intensity of Er^{3+} ： Y_2O_3 nanocrystals codoped with Li^+ at different molar fraction

由于 Li^+ 和 Y^{3+} 的有效离子半径分别为 76 pm 和 89 pm，因此将有更多的 Li^+ 进入 Y_2O_3 立方晶格的 C_2 格位中，从而对 Er^{3+} 附近的局部晶格环境起到了一个剪裁作用。这样的改变将破坏了 Er^{3+} 所在的 C_2 格位的对称性，改变了其宇称选择定则，从而提高了 Er^{3+} 的跃迁效率[17]。光致发光强度提高的另外一个原因是纳米晶体中非辐射中心的存在。掺入的 Li^+ 会在纳米材料中产生氧空穴，由于电荷迁移态的强烈耦合作用，氧空穴可以充当能量转移的敏化剂[18]。同时，纳米粒子表面的氧空穴还可以有效减少发光猝灭中心，提高结晶度，从而提高发射强度。值得一提的是，结晶度的提高对纳米晶体的发光强度的增强也有一定的作用[19]。从 XRD 结果可以看到，随着 Li^+ 掺杂浓度的提高，纳米晶体的粒径逐渐增大，这也使晶体表面的缺陷减少，从而提高了样品的结晶度。

4 结　　论

本文研究了利用甘氨酸燃烧法合成的 Li^+ 共掺 Er^{3+}：Y_2O_3 纳米晶体的结构特性与光致发光特性。

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，Li^+ 掺入后形成了很好的立方 Y_2O_3 晶相。利用中心波长为 800 nm 的飞秒激光作为激励源研究样品的光致发光特性，结果表明，Er^{3+}：Y_2O_3 在掺入 Li^+ 后荧光强度有了显著的增强。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，减少发光猝灭中心以及提高纳米晶体的结晶度。然而，过高的掺杂浓度会发生荧光猝灭现象，因此存在一个最佳的 Li^+ 掺杂浓度，对于本文所讨论的样品，这个最佳值为 5%。综上所述，利用甘氨酸燃烧法制备的纳米晶体可以使 Li^+ 成功掺入 Er^{3+}：Y_2O_3 中而不破坏其原有的晶形结构，并能大幅度提高 Er^{3+} 在 1.5 μm 的发光效率。

参　考　文　献

1 Tang Bin, Wang Zheng, Yang Yi *et al*.. Synthesis and luminescence properties of Er^{3+}-doped transparent oxy-fluoride germanate glass ceramics[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(8): 2344～2349
唐　彬，王　政，羊　毅 等. 掺铒透明氧氟锗酸盐微晶玻璃的制备及发光性能研究[J]. 光学学报，2010，**30**(8)：2344～2349

2 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

3 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

4 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

5 A. J. Silversmith, W. Lenth, R. M. Macfarlane. Green infrared-pumped erbium upconversion laser [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(24): 1977～1979

6 T. Hebert, R. Wannermacher, W. Lenth *et al*.. Blue and green cw upconversion lasing in Er：$YLiF_4$[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(17): 1727～1729

7 P. G. Kik, M. L. Brongersma, A. Polman. Strong exciton-erbium coupling in Si nanocrystal-doped SiO_2[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(17): 2325～2327

8 C. Strohhofer, A. Polman. Silver as a sensitizer for erbium [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(8): 1414～1416

9 N. Chiodini, A. Paleari, G. Brambilla *et al*.. Erbium doped nanostructureed tin-silicate glass-ceramic composites [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(23): 4449～4451

10 L. Sun, A. H. Li, F. Y. Guo *et al*.. Enhanced 1.5 μm emission and simultaneously suppressed green upconversion emission in Er：$LiNbO_3$ crystals heavily codoped with MgO [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(7): 071914～071916

11 L. Sun, C. H. Yang, A. H. Li *et al*.. In/Er-codoped $LiNbO_3$ crystals with enhanced 1.5 μm emission and suppressed upconversion emission [J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, **105**(4): 043512～043517

12 J. Zhang, S. Wang, T. Rong *et al*.. Upconversion luminescence in Er^{3+} doped and Yb^{3+}/Er^{3+} codoped yttria nanocrystalline powders [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **87**(6): 1072～1075

13 J. A. Capobianco, F. Vetrone, J. C. Boyer *et al*.. Enhancement of red emission ($^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) via upconversion in bulk and nanocrystalline cubic Y_2O_3：Er^{3+}[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**(6): 1181～1187

14 T. T. Van, J. P. Chang. Controlled erbium incorporation and photoluminescence of Er-doped Y_2O_3[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(1): 011907～011910

15 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): 091109～091111

16 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

17 L. Sun, C. Qian, C. Liao *et al*.. Luminescent properties of Li^+ doped nanosized Y_2O_3：Eu [J]. *Solid State Commun.*, 2001, **119**(6): 393～396

18 S. Yi, J. S. Bae, B. K. Moon *et al*.. Enhanced luminescence of pulsed-laser-deposited Y_2O_3：Eu^{3+} thin-film phosphors by Li doping [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(18): 3344～3346

19 J. Y. Cho, Y. R. Do, Y-D. Huh Analysis of the factors governing the enhanced photoluminescence brightness of Li-doped Y_2O_3：Eu thin-film phosphors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(13): 131915～131917