

下转换材料 β -NaYF₄: Tb³⁺, Yb³⁺ 的水热法合成和发光性质研究

姜桂铖¹, 韦先涛¹, 王林香^{1, 2}, 王晓纯¹, 陈永虎¹, 尹 民^{1*}

1. 中国科学技术大学物理系, 安徽 合肥 230026

2. 新疆师范大学物理系, 新疆 乌鲁木齐 830054

摘 要 利用水热法合成了粉末发光材料 NaYF₄: Tb³⁺, Yb³⁺。分别用 X 射线衍射(XRD), 光致发光谱(PL)和激发谱(PLE)测试了合成材料的物相结构和发光性质。研究表明: 合成的 NaYF₄: Tb³⁺, Yb³⁺ 材料为六方相的晶体, 无立方相的。改变 Tb³⁺ 和 Yb³⁺ 的掺杂浓度后晶格结构没有变化, 说明离子 Tb³⁺ 和 Yb³⁺ 取代的是 Y³⁺ 离子的晶格位置。在 355 nm 脉冲激光激发下, 检测到了 Tb³⁺ 的 ⁵D₃→⁷F_J (J=5-0) 和 ⁵D₄→⁷F_J (J=6, 5, 4, 3) 可见波段特征发射光和 Yb³⁺ 950~1 050 nm (²F_{5/2}→²F_{7/2}) 的近红外发光, 研究了可见和近红外的发射强度随 Yb³⁺ 掺杂浓度的变化, 表明 Tb³⁺ 和 Yb³⁺ 之间存在能量传递, 其可能的能量传递方式是共合作能量传递过程。当 Tb³⁺ 和 Yb³⁺ 的掺杂摩尔浓度分别是 1 mol% 和 6 mol% 时具有最强的近红外发射。

关键词 水热法; 下转换; 共合作能量传递

中图分类号: O482.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)02-0331-04

引 言

近年来, 下转换(DC)材料引起了人们的广泛关注。下转换发光材料可以通过调制太阳光谱, 降低硅太阳能电池的热损耗, 提高能量转化效率。下转换材料一般都是离子双掺杂, 即 Re³⁺ (Tb³⁺, Pr³⁺, Tm³⁺, Ce³⁺, Eu²⁺) 和 Yb³⁺ 的组合, 由紫外光激发 Re³⁺, 通过交叉弛豫或共合作能量传递把激发能传递给 Yb³⁺, 从而得到对应 Yb³⁺ ²F_{5/2}→²F_{7/2} 跃迁的 950~1 100 nm 的近红外发光, 该波段的近红外光对应的能量刚好与硅的禁带宽度匹配。利用下转换可以使太阳能电池能量转化效率的 Shockley-Queisser 极限从 30.9% 提高到 38.6%^[1, 2]。荷兰 Vergeer 等^[3] 首次用 489 nm 光激发材料 YPO₄: Tb³⁺, Yb³⁺ 实现了近红外量子剪裁发射, 之后在 Y₂O₃: Tb³⁺, Yb³⁺^[4], NaYF₄: Pr³⁺, Yb³⁺^[5], YPO₄: Tm³⁺, Yb³⁺^[6], B₂O₃-BaO-CaO-La₂O₃: Ce³⁺, Yb³⁺^[7], Na₂O-Al₂O₃-B₂O₃: Eu²⁺, Yb³⁺^[8] 等材料体系都观测到了近红外下转换发光现象。

相对于氧化物, 氟化物在很宽的光谱段都是透明的, 并

且由于其声子能量小、多声子弛豫率低, 从而发光效率较高, 更有利于实现能量下转换。NaYF₄ 是很好的发光材料基质, 结构有立方相和六方相两种, 研究表明稀土离子掺杂六方相 NaYF₄ 比立方相的发光更有效^[9, 10]。本文通过水热法制备了六方相的 NaYF₄: Tb³⁺, Yb³⁺ 下转换材料, 测试了样品的 X 射线衍射(XRD)谱, 光致发光谱(PL)和激发谱(PLE), 探索了 Tb³⁺ 和 Yb³⁺ 之间能量传递机理。

1 实 验

Y₂O₃ (分析纯), Tb₂O₅ (分析纯), Yb₂O₃ (分析纯) 按一定化学计量比混合溶于稀硝酸, 按摩尔比 NH₄HF: NaF: RE³⁺ (RE³⁺ 为 Y³⁺, Tb³⁺, Yb³⁺ 三种阳离子摩尔量的和) 为 10: 2: 1 量取 NH₄HF 和 NaF, 并将其混合溶于蒸馏水且搅拌均匀, 再把得到的稀土混合溶液倒入氟化物的混合水溶液中, 用氨水调节其 pH 值至 9, 搅拌均匀后放入聚四氟乙烯容器中, 将聚四氟乙烯容器放入不锈钢反应釜中。把不锈钢反应釜置于烘箱中, 在 200 °C 下晶化 24 h 后, 将得到的反应物过滤、洗涤, 在 80 °C 下烘干, 便得到了样品粉末材料。

收稿日期: 2010-04-21, 修订日期: 2010-08-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(10774140, 10904139), 国家自然科学基金国际(地区)合作与交流项目(50711120504), 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KJXC2-YW-M11), 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20060358054)和安徽省人才开发基金项目(2007Z021)资助

作者简介: 姜桂铖, 1984 年生, 中国科学技术大学物理系博士研究生 e-mail: gcjiang@mail.ustc.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: yinmin@ustc.edu.cn

样品的 XRD 是用日本玛珂公司产的 18 kW JJG009-1996 转靶 X 射线多晶体衍射仪测定。样品的微观结构是用美国 FEI 电子光学公司产的 JY/T 010-1996 分析型扫描电子显微镜测得。355 nm 紫外激发光源使用的是一台重复频率为 10 Hz 的 YAG: Nd 激光器的三倍频激光输出, 可见光发射光谱的测量使用的是 Jobin-Yvon 的 HRD1 型双光栅单色仪, 输出信号由 Hamamtsu 公司的 R928 型光电倍增管采集。近红外发射光谱的测量使用的是 Zolix 的 SBP750 型单色仪, 输出信号由 Acton 公司的 ID-441-C 型砷化镓近红外探测器采集。从探测器采集的信号再经 EG&G 7265 DSP 锁相放大器处理后储存于计算机中。所有的测量均在室温下进行。

2 结果与讨论

图 1 给出了 NaYF₄ 掺杂 Tb³⁺ 的摩尔浓度是 1%, Yb³⁺ 的浓度分别是 0%, 6%, 8% 的 XRD 图。图中所有衍射峰都和标准卡片^[11]相符, 没有任何杂相峰, 说明我们成功制备了六方相的 NaYF₄。六方相 NaYF₄ 属于 *p63/m* 空间群, 其结构单元有三个阳离子格位, 一个是 Y³⁺ 的, 一个是 Y³⁺ 和 Na³⁺ 共同的, 第三个格位是 Na³⁺ 的^[5]。从图中可以看到改变掺杂稀土的浓度基本上不影响材料的结构, 这是因为 Tb³⁺ (0.092 nm) 和 Yb³⁺ (0.086 nm) 离子的半径与 Y³⁺ 离子 (0.089 nm) 的相近, 掺入稀土离子 Tb³⁺ 和 Yb³⁺ 取代的是 Y³⁺ 的晶格位置, 对晶格参数影响不大。

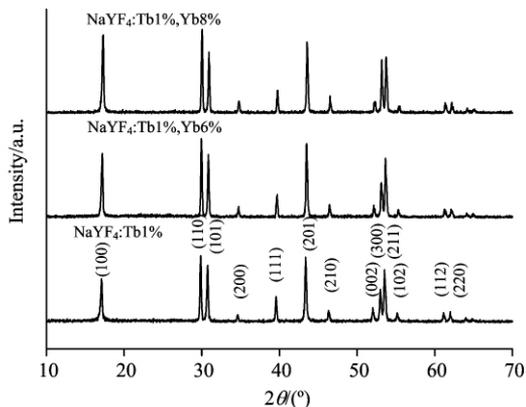


Fig 1 XRD patterns of NaYF₄: Tb³⁺, Yb³⁺

图 2(a) 所示为 NaYF₄: Tb³⁺ 1%, Yb³⁺ 6% 样品监测 488 nm 的激发谱, 激发谱由 341, 349, 353, 359, 368, 378 nm 六个峰组成, 它们来源于的 Tb³⁺ 的基态到 4f 能态的跃迁, 从图中可看出, 355 nm 可以有效激发样品。(b) 图中 400~475 nm 的发射峰相应于 Tb³⁺ 的 ⁵D₃→⁷F_J (J=5-0) 跃迁, 由于 ⁵D₃ 的发射很容易通过 Tb³⁺ (⁵D₃) + Tb³⁺ (⁷F₆) → Tb³⁺ (⁵D₄) + Tb³⁺ (⁷F₀) 交叉弛豫过程产生浓度猝灭, 所以当 Tb³⁺ 的浓度过高时, 它会能量传递给周围相邻的离子。而峰值位于 489, 542, 584, 619 nm 的发射则来源于 Tb³⁺ 的 ⁵D₄→⁷F_J (J=6, 5, 4, 3) 跃迁, 其中以位于 542 nm 左右的 ⁵D₄→⁷F₅ 跃迁发射峰最强, 这是因为 ⁵D₄→⁷F₅ 的能级跃迁属于电偶极和磁偶极允许跃迁。图中所有的发射光谱是在同一条件下测得, 强度具有可比性, 样品 untreated 是未经水热

处理的 NaYF₄: Tb³⁺ 1%, Yb³⁺ 8% 前驱物粉末。从图中可以看到, 当 Tb³⁺ 的浓度不变时, 掺杂浓度为 6% Yb³⁺ 时 Tb³⁺ 的发光反而比不掺杂 Yb³⁺ 时 Tb³⁺ 的发光更强, 原因可能是由于当掺入少量的 Yb³⁺ 时, 使得 Tb³⁺ 的分散性更好, 减弱了相邻的 Tb³⁺ 之间的能量传递, 增强了 Tb³⁺ 的发光。而后随 Yb³⁺ 的浓度增加而 Tb³⁺ 的发光减弱是因为 Tb³⁺ 把能量传递给了 Yb³⁺。没有经水热法处理 NaYF₄: Tb³⁺, Yb³⁺ 的粉末基本没有 Tb³⁺ 的特征发射。

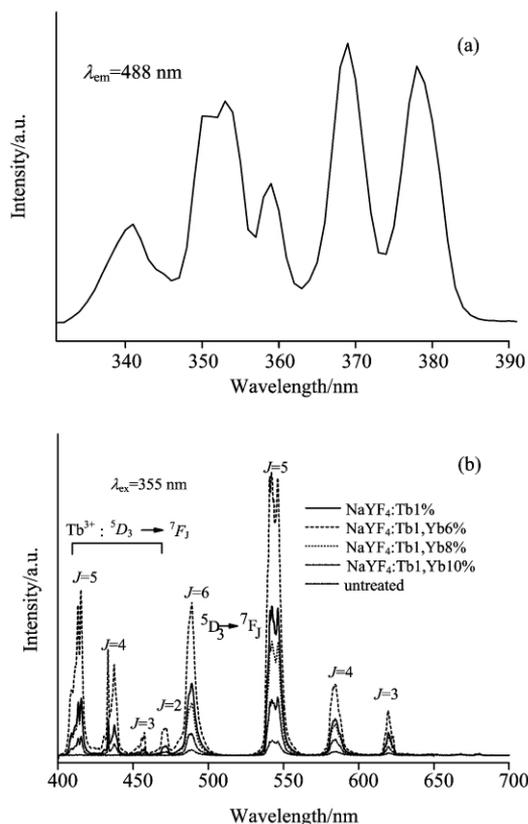


Fig 2 Excitation and the visible emission spectra of NaYF₄: Tb³⁺, Yb³⁺ samples

(a): Excitation spectrum; (b): Emission spectra

从图 3 可以看到, 用 355 nm 脉冲激光激发样品, 未经水热处理的 NaYF₄: Tb³⁺ 1%, Yb³⁺ 8% 粉末无近红外发光, 当 NaYF₄ 中只掺 Tb³⁺ 时也没有近红外发光, 而当 NaYF₄ 中同时掺入 Tb³⁺ 和 Yb³⁺ 时检测到 Yb³⁺ 950~1 050 nm (²F_{5/2}→²F_{7/2}) 近红外发光。钠和锂属同一主族, Yb³⁺ 掺杂 LiYF₄ 和 NaYF₄ 电荷迁移态的能级位置也应相似, 355 nm 的激光不足以激发 NaYF₄ 中 Yb³⁺ 电荷迁移态^[12], 所以检测到 Yb³⁺ 的近红外发光只可能是通过 Tb³⁺ 向 Yb³⁺ 的能量传递^[3], 即发生了近红外下转换。图 3 中 Yb³⁺ 有 976 和 1 001 nm 两个发射峰, 这是由于从两个不同的斯塔克多重态 ²F_{5/2} 向最低的斯塔克多重态 ²F_{7/2} 跃迁引起的^[13], 和文章献^[3]中 Yb³⁺ 的近红外发光相比, 峰值变宽, 可能是由于近红外发光比较弱, 仪器的分辨率低。从插图中可以看到, 随 Yb³⁺ 的浓度增加 Yb³⁺ 的红外发光强度先增强后减弱, 当 Yb³⁺ 的浓度是 6% 时近红外发光最强。发光强度减弱是由于 Yb³⁺ 的浓度

猝灭，猝灭的原因主要是能量向缺陷迁移。

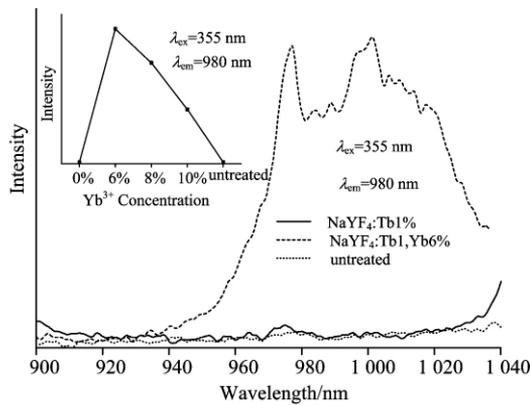


Fig 3 NIR emission spectra of NaYF₄ : Tb³⁺, Yb³⁺ samples excited at 355 nm. Inset shows the dependence of the Yb³⁺ emission intensities on the Yb³⁺ doping concentration

上述实验显示了存在 Tb³⁺ 向 Yb³⁺ 能量传递，从 Tb³⁺ 和 Yb³⁺ 的 Dieke 能级图^[14, 15]可知，Yb³⁺ 只有一个位于 10 000 cm⁻¹ 的多重激发态²F_{5/2}，远低于 Tb³⁺ 的⁵D₄ 能级，因此 Tb³⁺ 和 Yb³⁺ 不可能发生共振能量传递，只可能是在 Tb³⁺ ⁵D₄→⁷F_J 和 Yb³⁺ ²F_{5/2}→²F_{7/2} 之间发生二阶能量传递，可能的共合作能量传递如图 4 所示，在 355 脉冲激光激发下，紫外光把 Tb³⁺ (4f⁸) 激发到 4f 能级中的较高能级，然后无辐射弛豫到 Tb³⁺ 的⁵D₃ 和⁵D₄ 能级，⁵D₃→⁷F_J (J=0~6) 跃迁产生 λ<474 nm 的可见光，⁵D₄→⁷F_J (J=6, 5, 4, 3) 跃迁产生 489, 542, 584, 619 nm 的可见光，同时 Tb³⁺ 的⁵D₄ 能级与基态的能量差恰好 2 倍于 Yb³⁺ 的²F_{5/2} 向²F_{7/2} 跃迁的能量，可以发生 Tb³⁺ (⁵D₄)→2 Yb³⁺ (²F_{5/2}) 共合作能量传递。但在实验中观测到的 Yb³⁺ 950~1 050 nm (²F_{5/2}→²F_{7/2}) 近红外发光强度很弱，原因可能有两个，一是二阶能量传递概率比一阶能量传递概率低 10⁴~10⁸^[4]，大部分能量在 Tb³⁺

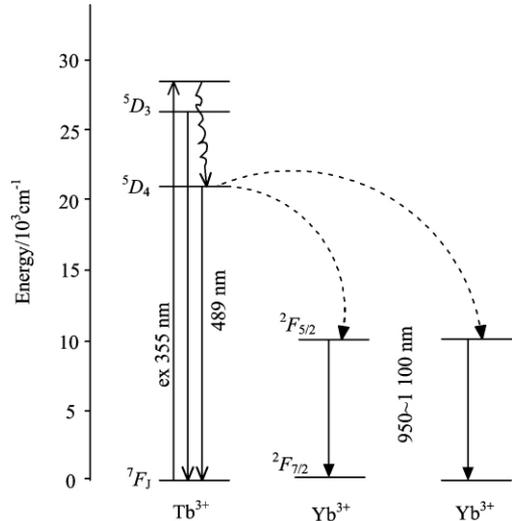


Fig 4 Schematic energy level diagram of Tb³⁺ and Yb³⁺ with transitions that may be responsible for the cooperative energy transfer

之间发生⁵D₄→⁵D₄ 的能量迁移。二是 Tb³⁺ ⁵D₄ 能级向低能级跃迁的概率远大于发生共合作能量传递的概率。

3 结 论

在 pH 值为 9、水热温度为 200℃ 和水热时间为 24 h 条件下，成功制备了 NaYF₄ 稀土掺杂样品的六方相微晶。在基质 NaYF₄ 中 Tb³⁺ 的⁵D₄→⁷F_J (J=6, 5, 4, 3) 跃迁发射峰位于 489, 542, 584, 619 nm，其中以位于 542 nm 的⁵D₄→⁷F₅ 跃迁发射峰最强。在 355 nm 紫外光激发下，通过 NaYF₄ 中单掺 Tb³⁺ 和双掺 Tb³⁺, Yb³⁺ 近红外发光的比较，发现存在 Tb³⁺ (⁵D₄)→2 Yb³⁺ (²F_{5/2}) 的能量传递，且很可能是共合作的能量传递方式。当 Tb³⁺ 的浓度是 1%，Yb³⁺ 是 6% 时，近红外发光最强。

References

[1] Trupke T, Green M A, Würfel P. J. Appl. Phys., 2002, 92: 1668.
 [2] Trupke T, Green M A, Würfel P. J. Appl. Phys., 2002, 92: 4117.
 [3] Vergeer P, Vlught T J H, Kox M H F, et al. Phys. Rev. B, 2005, 71: 014119.
 [4] Yuan Junlin, Zeng Xiaoyan, Zhao Jingtai, et al. J. Phys. D: Appl. Phys., 2008, 41: 105406.
 [5] Chen X P, Huang X Y, Zhang Q Y. J. Appl. Phys., 2009, 106: 063518.
 [6] Xie Lechun, Wang Yuhua, Zhang Huijuan. Appl. Phys. Lett., 2009, 94: 061905.
 [7] Chen Daqin, Wang Yuansheng, Yu Yunlong, et al. J. Appl. Phys., 2008, 104: 116105.
 [8] Zhou Jiajia, Zhuang Yixi, Ye Song, et al. Appl. Phys. Lett., 2009, 95: 141101.
 [9] Li C X, Quan Z W, Yang J, et al. Inorg. Chem., 2007, 46: 6329.
 [10] WANG Meng, MI Cong-cong, WANG Dan, et al (王 猛, 密丛丛, 王 单, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2009, 29(12): 3327.
 [11] JCPDS Card No. 16-0334.
 [12] van Pieterse L, Heeroma M, de Heer E, et al. Journal of Luminescence, 2000, 91: 177.
 [13] Chen D Q, Wang Y S, Yu Y L, et al. Mater. Chem. Phys., 2007, 101: 464.
 [14] Dieke G H. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals. New York: Interscience Pub., 1968. 401.
 [15] Dieke G H, Crosswhite H M. Appl. Opt., 1963, 2: 675.

Preparation and Luminescence of Down-Conversion Material β -NaYF₄ : Tb³⁺, Yb³⁺

JIANG Gui-cheng¹, WEI Xian-tao¹, WANG Lin-xiang^{1, 2}, WANG Xiao-chun¹, CHEN Yong-hu¹, YIN Min^{1*}

1. Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

2. Department of Physics, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China

Abstract NaYF₄ : Tb³⁺, Yb³⁺ down-conversion (DC) phosphors were synthesized by hydrothermal method. X-ray diffraction (XRD), photoluminescence (PL) and photoluminescence excitation (PLE) spectra were used to characterize the samples. Experiment results revealed that samples of NaYF₄ : Tb³⁺, Yb³⁺ crystallized in hexagonal shape without cubic shape. When the doping concentration of Tb³⁺ and Yb³⁺ was altered, the lattice structure of samples did not change, indicating that the Tb³⁺ and Yb³⁺ ions are completely dissolved in the NaYF₄ host lattice by substitution for the Y³⁺. The emission from ⁵D₄ → ⁷F₆ (489 nm), ⁵D₄ → ⁷F₅ (542 nm), ⁵D₄ → ⁷F₄ (584 nm), and ⁵D₄ → ⁷F₃ (619 nm) of Tb³⁺ ions was observed, in which the dominant emission was at 542 nm. With single Tb³⁺ doping, no near-infrared (NIR) emission was observed under excitation of 355 nm pulsed laser. However, while with Tb³⁺ and Yb³⁺ codoping, the NIR emission at around 950~1100 nm from Yb³⁺ (²F_{5/2} → ²F_{7/2}) was observed under the same excitation. The dependence of the visible and NIR-emissions on Yb³⁺ doping concentration has been investigated. These results show that there is energy transfer process between Tb³⁺ and Yb³⁺. Furthermore, it is a possible DC process through cooperative energy transfer from Tb³⁺ to Yb³⁺. When the doping concentration is 1% mol Tb³⁺ and 6% mol Yb³⁺ respectively, the intensity of NIR emission reaches its strongest.

Keywords Hydrothermal method; Down-conversion; Cooperative energy transfer

(Received Apr. 21, 2010; accepted Aug. 8, 2010)

* Corresponding author

敬告读者——《光谱学与光谱分析》已全文上网

从 2008 年第 7 期开始在《光谱学与光谱分析》网站(www.gpxygpx.com)“在线期刊”栏内发布《光谱学与光谱分析》期刊全文,读者可方便地免费下载摘要和 PDF 全文,欢迎浏览、检索本刊当期的全部内容;并陆续刊出自 2004 年以后出版的各期摘要和 PDF 全文内容。2009 年起《光谱学与光谱分析》每期出版日期改为每月 1 日。

光谱学与光谱分析期刊社