氧化物纳米材料 Y₂O₃:(Yb³⁺, Er³⁺)上转换发光性质的研究

刘晃清,王玲玲,李宏健

湖南大学应用物理系,湖南长沙 410082

摘 要 以 Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Er_2O_3 为原料, 利用燃烧法分别制备了 Y_2O_3 : Er^{3+} 和 Y_2O_3 : (Yb^{3+}, Er^{3+}) 两种 纳米材料和相应的体材料 Y_2O_3 : (Yb^{3+}, Er^{3+}) 。用发射波长为 978 nm 的半导体激光器和日立 F-4500 荧光 分析仪测量了它们的上转换发光,得到纳米材料 Y_2O_3 : Er^{3+} 的上转换发光主要为绿色上转换发射而纳米材 料 Y_2O_3 : (Yb^{3+}, Er^{3+}) 主要为红色上转换发射,而后者与激活离子掺杂浓度相同的体材料 Y_2O_3 : (Yb^{3+}, Er^{3+}) 的上转换发射相比较,体材料以绿色上转换发射为主、红色上转换发射很弱。

主题词 氧化物;纳米材料; Y₂O₃:(Yb³⁺, Er³⁺);上转换;发光 中图分类号:O482.3 文献标识码:A 文章编号:1000-0593(2006)08-1396-04

引 言

7

Y₂O₃ 氧化物材料声子能量低(约为 370 cm⁻¹), 是一种 很好的发光基质材料^[1]。在稀土掺杂中, Eu₂O₃ 是近年来研 究最多的。Y₂O₃: Eu³⁺ 是一种重要的红色发光材料,具有高 的发光效率、较高的色纯度和好的光衰减特性,已被广泛用 于制作三基色荧光灯、节能荧光灯、复印机和紫外真空激发的 气体放电彩色显示板 $^{[2]}$ 。1964 年 Y_2O_3 : Eu^{3+} 最早被用于制 造荧光粉,并推动了稀土发光材料的迅猛发展。近年来已有 许多人对其制备方法进行研究,如溶胶-凝胶技术^[3]、共沉淀 法^[4]等。但都有其不可克服的不足之处,如高温固相法制备 的发光材料颗粒较粗,经球磨后晶形易遭到破坏,而使发光 亮度大幅度下降,于是人们发展了"燃烧法"制备技术。低温 燃烧合成工艺制备纳米稀土氧化物粉末,是目前开展较少的 一门新兴的合成技术。这种燃烧反应的特点是燃烧波峰(1~ 100 mm)移动快速,点火温度低(150~200),燃烧火焰温 度低(1000~1400),可获得高比表面积的粉体,已用于 单一氧化物和复杂氧化物粉末的制备。用低温燃烧法制备氧 化钇掺稀土的纳米材料已引起了研究人员的浓厚兴趣[58]。 最初制备的材料大多为 Y2O3:Eu3+纳米材料,对于其他稀土 掺杂的纳米材料的研究相对较少。文献[1]是第一篇报道有 关用燃烧法制备 Y₂O₃: Er³⁺ 的纳米材料并研究其发光性质 的文章, 而后有关 Y_2O_3 : Er^{3+} 材料发光性质的报道^[9,10] 越来 越多。由于 Y₂O₃ 中单掺 Er³⁺ 的上转换发光效率不是很高, 为提高它的上转换发光效率,在其中掺入敏化剂 Yb³⁺离子。

有关 Y_2O_3 : Er^{3+} 的纳米材料中掺入另一种稀土 Yb_2O_3 作敏 化剂也开始有了报道^[11]。不同方法制备的相同组份的稀土 材料的发光性质可能不同,因而在本文中我们利用不同于文 献[11]的方法制备 Y_2O_3 : (Yb^{3+}, Er^{3+}) 纳米材料并主要研究 它的发光性质。有关上转换发光的研究,还可以参看文献 [12]。

1 实验

按摩尔百分比 94 5 1称取总质量为 1 g 的混合物 94 Y_2O_3 , 5 Yb_2O_3 , 1 Er_2O_3 (mol %),均匀混合后往其中加入 硝酸和去离子水,充分摇匀,使硝酸与其中的氧化物粉末充 分反应,其中硝酸的量和去离子水的量根据以下反应所需要 量的 2 倍量取。

 $M_2O_3 + 6 HNO_3 = 2M(NO_3)_3 + 3H_2O$

其中, *M* = Yb, Y, Er。充分溶解后, 往烧杯(500 mL)中 加入甘氨酸, 充分摇匀后放在敞开式电炉上加热。燃烧出现 了如下的反应

 $6M(NO_3)_3 + 10NH_2CH_2COOH + 18O_2 =$

 $3M_2O_3 + 5N_2 + 18NO_2 + 20CO_2 + 25H_2O$

其中硝酸过量的目的是为了保证在反应中获取小尺寸的 Y₂O₃ 颗粒。为了除去产物稀土混合物中残余的硝酸根离子, 把所制得的粉末放入已加热至 600 的高温硅钼炉中退火 1 h,得到了我们所需要的氧化物纳米材料 Y₂O₃:(Yb³⁺, Er³⁺)(称为 1[#] 样品)。根据同样的方法制备了纳米材料 Y₂O₃:Er³⁺(称为 2[#] 样品)。实验中铒离子的摩尔掺杂浓度均

收稿日期:2005-04-30,修订日期:2005-10-20 基金项目:湖南省自然科学基金(03JJ Y3068)资助项目 作者简介:刘晃清,1972年生,湖南大学应用物理系讲师

为1%。

用理学 D/ Max-ra 转靶 X 射线衍射仪(管压为 35 kV,管 流为 30 mA)测量低温退火 1[#] 样品和 2[#] 样品的结构,并根 据衍射峰半高线宽和谢乐公式计算其颗粒尺寸;用发射波长 为 978 nm 的半导体激光器和日立 F-4500 荧光分析仪测量以 上几种样品的上转换发光。

2 结果与讨论

1[#] 样品的 X 射线衍射如图 1 所示 (2[#] 样品的 X 射衍射 图与1[#]样品基本相同,我们只标出1[#]样品的 X 射线衍射 图),其中衍射角扫描范围为 20°2 60°X 射线衍射图表 明,主衍射峰(通过与粉末衍射标准联合会的粉末衍射卡 No. 43-1036 立方结构 Y₂O₃ 体材料相比得到其对应晶面为 (222),其他衍射峰对应的晶面结构如图1所示)的位置在2 = 29.2 处,半高线宽 B = 1° = 0.017 弧度。根据谢乐公式 D = K / Bcos 计算可得各衍射峰对应的颗粒粒径的平均值为 $D_{\Psi} = 8.0 \text{ nm}$, 式中 D 表示纳米颗粒的粒径; K 是一个与 X 射线衍射仪和晶体结构有关的常数,在公该式中取 K =0.98; 是 X 射线的波长,为0.154 nm; B 是各射峰的半高线 宽。由于 Yb 离子浓度比较低,在 X 射线衍射图中没有显示 出来。用发射波长为 978 nm 的半导体激光器激发 1[#] 样品, 得到如图 2 所示的上转换光谱图。从图中看到,在 517 nm 附 近有一个很弱的发射,它来自² H_{11/2} ⁴ I_{15/2}的跃迁,这种发 射受材料颗粒尺寸的影响^[1];在 536, 551 和 561 nm 处有三 个锐线发射峰,它们均来自 ${}^{4}S_{3/2}$ ${}^{4}I_{15/2}$ 的绿色上转换发射, 主发射在 561 nm 处;在 652, 656 和 672 nm 处有三个锐线发 射峰,它们来自⁴ F_{9/2} ⁴ I_{15/2}的红色上转换发射,主发射在 656 nm 处;在 681 nm 处有一个发射峰,它对应⁴ I_{9/2} ⁴ I_{15/2} 的发射。⁴ S_{3/2} ⁴ I_{15/2} 和⁴ F_{9/2} ⁴ I_{15/2} 绿红上转换的多峰发 射可能是由激活离子在基质中处在不同的格位所引起的。设 以上上转换发射的相对发射强度分别为 Io, I1, I2 和 I3; 通 过计算得到: $I_3 = 10 I_0$, $I_2 = 30 I_0$, $I_1 = 4 I_0$ 这说明⁴ $F_{9/2}$ ⁴ *I*15/2 的红色上转换发射强度比⁴ *S*3/2 ⁴ *I*15/2 的绿色上转换发 射强得多,即样品主要表现为发红光。



用发射波长为 978 nm 的半导体激光器激发 2[#] 样品,其 上转换光谱如图 3 所示。在 521 和 527 nm 处有发射,对应 ² $H_{11/2}$ 到⁴ $I_{15/2}$ 跃迁引起的,主发射峰在 521 nm 处,537,542 和 546 nm 处的上转换发射,对应⁴ $S_{3/2}$ 到⁴ $I_{15/2}$ 跃迁引起的, 主发射峰在 537 nm 处;652 和 657 nm 处的上转换发射对应 ⁴ $F_{9/2}$ 到⁴ $I_{15/2}$ 跃迁,主发射在 652 nm 处;680 nm 处的上转换 发射峰对应⁴ $I_{9/2}$ ⁴ $I_{15/2}$ 的发射。设以上上转换发射的相对发 射强度分别为 I_0 , I_1 , I_2 和 I_3 。同样通过计算得到: $I_3 =$ 0.3 I_0 , $I_2 = 1.6 I_0$, $I_1 = 4 I_0$,即样品的发光主要表现为发 绿光。



由此可得到,Yb³⁺掺入前后,相对² $H_{11/2}$ ⁴ $I_{15/2}$ 的相对 发射强度而言,⁴ $S_{3/2}$ ⁴ $I_{15/2}$ 的相对上转换发射强度没有变 化,⁴ $F_{9/2}$ ⁴ $I_{15/2}$ 的相对上转换发射强度增加了约 20 倍, ⁴ $I_{9/2}$ ⁴ $I_{15/2}$ 的相对上转换发射强度增加了约 30 倍;也就是 说,Yb³⁺掺入后,相对绿色上转换发射而言,红色上转换发 射大大增强了。它们的上转换发射过程如图 4 所示。

其上转换发射过程为:⁴ *I*_{15/2}上的电子吸收激发光子的能量后,电子由⁴ *I*_{15/2}跃迁到第二激发态⁴ *I*_{11/2}能级,这是一个基态吸收跃迁过程,也称 GSA 过程;⁴ *I*_{11/2}上的电子可能吸收激发光子的能量后,向上跃迁到更高的激发态能级⁴ *F*_{7/2}能级,或者⁴ *I*_{11/2}上的电子无辐射跃迁到⁴ *I*_{13/2}能级,该能级上的电子吸收激发光能后往上跃迁到⁴ *F*_{9/2}能级,而后该能级上的电子往基态跃迁发出 652 nm 的红光,这两个过程均是一个激发态吸收过程,也称 ESA 过程,这个过程发生的概率远小

于前一个 GSA 过程。因⁴ F_{7/2}能级上的电子不太稳定,即刻 往下能级无辐射跃迁到² H_{11/2},⁴ S_{3/2}和⁴ F_{9/2}能级,然后这些 能级上的电子均向基态跃迁而发出不同颜色的光。2[#]样品吸 收激发光能量的基本上来自激活离子,而激活离子直接吸收 激发光能的效率比较低,因而其上转换发光效率比较低。



emission diagram of Er³⁺ ions

图 3 中较强的绿光发射是⁴ S_{3/2} ⁴ I_{15/2}跃迁产生的,由于 ⁴ S_{3/2}能级和⁴ F_{9/2}能级相距约为 3 000 cm⁻¹ (声子阶数大于 8) 和掺杂浓度比较低, ${}^{4}S_{3/2}$ 能级上的电子向 ${}^{4}F_{9/2}$ 能级无辐射跃 迁的概率比较小,因而红色上转换发射相对绿色上转换来说 比较弱。此时,⁴ F_{9/2}能级上的电子数绝大部分来源于下能级 ⁴ *I*_{13/2} 能级,该能级为亚稳态能级,通过无辐射而来自⁴ *I*_{11/2} 能 级的电子在4 113/2 能级上停留的时间比较长,达到毫秒级,因 而该能级上的电子很容易吸收激发光能而往上跃迁至⁴ F9/2 能级,以提高该能级的布居数。然而在掺入 Yb³⁺后,上转换 发光出现了变化,在图2中看到了增强的红色上转换发射, 我们认为这是由于吸收截面大的 Yb³⁺ 和激活离子之间主要 出现如下的能量传递: ${}^{2}F_{5/2} + {}^{4}I_{15/2} - {}^{2}F_{7/2} + {}^{4}I_{11/2}$, ${}^{2}F_{5/2} + {}^{4}I_{11/2}$ ⁴ *I*_{13/2} ² *F*_{7/2} + ⁴ *F*_{9/2},其中第二激发态和第一激发态之间出 现无辐射跃迁,在外界光能的激发下,第一激发态能级布居 数逐渐增多,这又有利于⁴ F9/2 能级的布居,因而红色上转换 增强是可以理解的。文献^[10]认为,其中的红色上转换发射是 由于激活离子之间出现了离子对,在声子的辅助下使得如下 的交叉弛豫发生: ${}^{2}F_{5/2} + {}^{4}I_{13/2} = {}^{2}F_{7/2} + {}^{4}F_{9/2}$, 这样使得有 利于⁴ F9/2能级的布居,因而红色上转换出现了增强。文献 [11]认为,这种现象是在激活离子浓度较大时才会出现。当 激活离子浓度增大时,上能级的荧光猝灭越严重,此时越有 利于下能级的发射,即红色上转换发射会随激活离子浓度增 加而增强,同时绿色上转换发射会随激活离子浓度增加而减 弱,这是由于411/2和413/2能级之间的无辐射跃迁概率增加 的结果。但是当浓度达到一定程度时,就会出现荧光猝灭, 此时红色和绿色上转换发射均消失。因而在本文中,我们研 究的激活离子掺杂浓度比较低,主要是为了减少激活离子之 间的交叉驰豫发生。

1[#] 样品中 Yb³⁺离子的作用是增强 Er³⁺ 的上转换发射,

在我们的实验中发现,Yb³⁺的掺入主要增强了 Er^{3+} 的红色 上转换发射,即主要敏化了 Er^{3+} 的⁴ $F_{9/2}$ 能级。在 $1^{#}$ 样品的 基础上,我们逐步增加激活离子浓度使 Er^{3+} 离子摩尔掺杂浓 度从 2 %到 10 %、降低基质 Y_2O_3 的掺杂浓度和固定 Yb³⁺的 掺杂浓度,结果出现强的红色上转换发射现象。

在 978 nm LD 激发下, Er³⁺ 掺杂的 Y₂O₃:(Yb³⁺, Er³⁺) 纳米材料上转换发射主要为红光,它与未掺敏化剂的纳米材 料的上转换发射有很大的不同,这可能是由于敏化剂参与了 能量传递, 增强了⁴ F9/2 能级布居的结果。是否与 1[#] 样品相 应的体材料也有这样的增强⁴ F9/2 能级布居而使材料主要发 红光的性质呢?在1[#]样品的基础上,我们提高退火温度得到 相应的体材料(称为3[#]样品)。在978 nm LD 的激发下,其 上转换光谱图如图 5 所示。从图 5 中看到, 3* 样品的上转换 光谱与 2[#] 样品的相似, 与 1[#] 样品的大不相同, 它主要表现 为绿色上转换发射,红色上转换主要发射峰对应的相对强度 不到绿色上转换发射相对强度的 1/5, 这表明, 在体材料中 敏化剂参与能量传递的结果不是增强了⁴ F9/2 能级布居而是 大大增强了 ${}^{4}S_{3/2}$ 和 ${}^{2}H_{11/2}$ 能级的布居。纳米材料 $Y_{2}O_{3}$: (Yb^{3+}, Er^{3+}) 和其相应的体材料 $Y_2 O_3 : (Yb^{3+}, Er^{3+})$ 上转换 发光性质大不相同,这种现象的出现可能是由于颗粒尺寸对 Er³⁺的⁴ I_{13/2}与⁴ I_{11/2}能级间无辐射跃迁概率发生了很大的影 响,颗粒尺寸变小,⁴ I_{13/2}与⁴ I_{11/2}两个能级间无辐射跃迁概率 可能提高, 使⁴ I_{13/2}能级的寿命增长, 在该能级上吸收激发光 能后往上能级4F9/2跃迁而有利于4F9/2能级布居。颗粒尺寸增 大, ${}^{4}I_{13/2}$ 与 ${}^{4}I_{11/2}$ 两个能级间无辐射跃迁概率大降低,这样在 978 nm 激光的激发下增强了⁴ I11/2 能级的激发态吸收, 跃迁 至上能级⁴ F_{7/2},有利于绿色上转换发光能级的布居。



3 结 论

随 Yb³⁺ 的掺入,在 978 nm LD 的激发下,纳米材料 Y₂O₃: Er³⁺ 的上转换发光由主要为绿色上转换发射变成 Y₂O₃: (Yb³⁺, Er³⁺)的主要为红色上转换发射,这是由于 Yb³⁺和激活离子 Er³⁺之间存在着² $F_{5/2}$ +⁴ $I_{15/2}$ ² $F_{7/2}$ +⁴ $F_{9/2}$ 的能量传递而有利于 Er³⁺的⁴ $F_{9/2}$ 能级的布居的结果。然而 纳米材料 Y₂O₃: (Yb³⁺, Er³⁺)与相应的激活离子摩尔掺杂 浓度相同的体材料上转换发光比较得到后者是以绿色上转换 发射为主、红色上转换发射很弱,这可能是由于颗粒尺寸对 Er^{3+} 的⁴ $I_{13/2}$ 与⁴ $I_{11/2}$ 能级间无辐射跃迁概率产生了很大的影响,颗粒尺寸变小,⁴ $I_{13/2}$ 与⁴ $I_{11/2}$ 两个能级间无辐射跃迁概率可能提高,有利于⁴ $F_{9/2}$ 能级布居。颗粒尺寸增大,⁴ $I_{13/2}$ 与

⁴ *I*_{11/2}两个能级之间无辐射跃迁概率降低,这样,在 978 nm 激光的激发下增强了⁴ *I*_{11/2}能级的激发态吸收,进而有利于绿 色上转换发光能级的布居。

参考文献

- [1] Capabianco J A, Vetrone F D'Alesio T, et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 2000, 2: 3203.
- [2] XU Yan(徐 燕). Luminescence and Display(发光与显示), 1981, 1:52.
- [3] ZHAI Yong-qing, et al (翟永清, 等). Journal of Inorganic Material (无机材料学报), 2003, 18(2): 439.
- [4] Carla Cannas, Mariano Casu, et al. J. Mater. Chem., 2003, 13(12): 3079.
- [5] WANG Hui-qin, HU Jian-guo, XU Yan (王惠琴, 胡建国, 徐 燕). Journal of Fudan University ·Natural Science (复旦大学学报 ·自然 科学版), 1995, 34(5): 521.
- [6] LI Dan, LÜ Shao-zhe, et al (李 丹, 吕少哲, 等). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2000, 21(2): 134.
- [7] LIDan, HUANG Shi-hua, et al (李 丹, 黄世华, 等), Acta Physica Sinica(物理学报), 2001, 50(5): 933.
- [8] PENG Hong shang, SONG Hong wei, et al (彭洪尚, 宋宏伟, 等). Acta Physica Sinica (物理学报), 2002, 51(12): 2875.
- [9] Vetrone F, Boyer J C, Capobianco J A, et al. Chem. Mater., 2003, 15: 2737.
- [10] Rakesh Kapoor. Optics Letters, 2000, 25(5): 338.
- [11] Bettinelli M. J. Phys. Chem. B., 2003, 107: 1107.
- [12] LEIJun-hui, XIAO Si-guo, YAN Lei, et al (雷军辉,肖思国,闫 磊,等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2005, 25(9): 1382.

Upconversion of Oxide Y_2O_3 Doped with (Yb^{3+}, Er^{3+}) Ions with 978 nm Excitation

LIU Huang-qing, WANGLing-ling, LI Hong-jian

Department of Applied Physics, Hunan University, Changsha 410082, China

Abstract Two nanomaterials Y_2O_3 : Er^{3^+} and Y_2O_3 : (Yb^{3^+}, Er^{3^+}) were prepared by combustion on the basis of reagents Y_2O_3 , Yb_2O_3 and Er_2O_3 . The corresponding host Y_2O_3 : (Yb^{3^+}, Er^{3^+}) was obtained by increasing calcination temperature. Upconversion emission was obtained under 978 nm LD excitation. Comparing nanopowder oxide Y_2O_3 : Er^{3^+} with nanometer materials Y_2O_3 : (Yb^{3^+}, Er^{3^+}) with respect to upconversion spectra, the upconversion emission of the former mainly was green upconversion and that of the latter mainly red light. However, the upconversion emission of nanopowder Y_2O_3 : (Yb^{3^+}, Er^{3^+}) was different from that of its corresponding host, with main red upconversion emission for the former but main green upconversion emission on the latter.

Keywords Oxide; Nanomaterials; Y_2O_3 : (Yb³⁺, Er³⁺); Upconversion; Luminescence

(Received Apr. 30, 2005; accepted Oct. 20, 2005)