

氧化物纳米材料 $Y_2O_3:(Yb^{3+}, Er^{3+})$ 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; $Y_2O_3:(Yb^{3+}, Er^{3+})$; 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

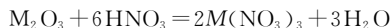
引言

Y_2O_3 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, Eu_2O_3 是近年来研究最多的。 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 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 °C), 燃烧火焰温度低(1 000~1 400 °C), 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^[5-8]。最初制备的材料大多为 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 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 $Y_2O_3:Er^{3+}$ 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 Y_2O_3 中单掺 Er^{3+} 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 Yb^{3+} 离子。

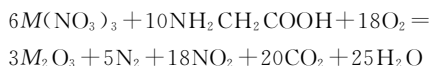
有关 $Y_2O_3:Er^{3+}$ 的纳米材料中掺入另一种稀土 Yb_2O_3 作敏化剂也开始有了报道^[11]。不同方法制备的相同组份的稀土材料的发光性质可能不同, 因而在本文中我们利用不同于文献[11]的方法制备 $Y_2O_3:(Yb^{3+}, Er^{3+})$ 纳米材料并主要研究它的发光性质。有关上转换发光的研究, 还可以参看文献[12]。

1 实验

按摩尔百分比 94 : 5 : 1 称取总质量为 1 g 的混合物 $94Y_2O_3, 5Yb_2O_3, 1Er_2O_3$ (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 and 去离子水的量根据以下反应所需量的 2 倍量取。



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



其中硝酸过量的目的是为了在反应中获取小尺寸的 Y_2O_3 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 °C 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 $Y_2O_3:(Yb^{3+}, Er^{3+})$ (称为 1[#] 样品)。根据同样的方法制备了纳米材料 $Y_2O_3:Er^{3+}$ (称为 2[#] 样品)。实验中钇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(03JJY3068)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 射线衍射图与 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 $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ 。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 Y_2O_3 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 $2\theta = 29.2^\circ$ 处, 半高线宽 $B = 1^\circ = 0.017$ 弧度。根据谢乐公式 $D = K\lambda/B\cos\theta$ 计算可得各衍射峰对应的颗粒粒径的平均值为 $D_{\text{平}} = 8.0$ 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 $K = 0.98$; λ 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 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 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 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 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 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 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 $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的发射。 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 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 I_0, I_1, I_2 和 I_3 ; 通过计算得到: $I_3 = 10I_0, I_2 = 30I_0, I_1 = 4I_0$ 这说明 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的红色上转换发射强度比 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的绿色上转换发射强得多, 即样品主要表现为发红光。

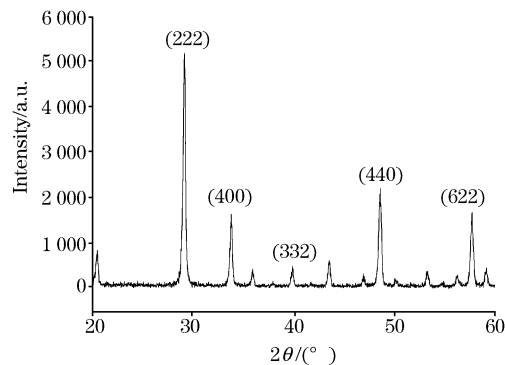


Fig. 1 XRD of sample 1[#]

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

$^2H_{11/2}$ 到 $^4I_{15/2}$ 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 $^4S_{3/2}$ 到 $^4I_{15/2}$ 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 $^4F_{9/2}$ 到 $^4I_{15/2}$ 跃迁, 主发射在 652 nm 处; 680 nm 处的上转换发射峰对应 $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 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: $I'_3 = 0.3I'_0, I'_2 = 1.6I'_0, I'_1 = 4I'_0$, 即样品的发光主要表现为发绿光。

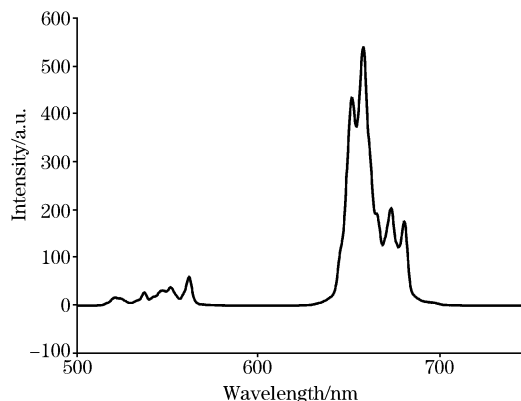


Fig. 2 Up-conversion spectrum of sample 1[#] under the 978 nm excitation

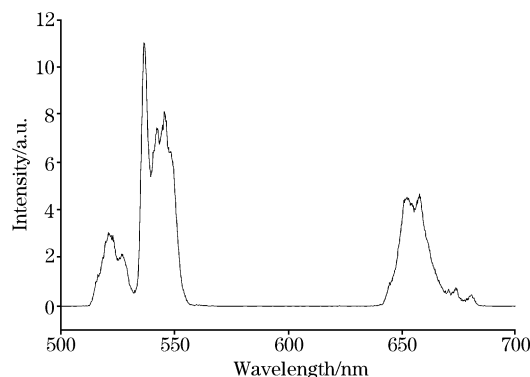


Fig. 3 Up-conversion spectrum of the sample 2[#] under the 978 nm excitation

由此可得到, Yb^{3+} 掺入前后, 相对 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的相对发射强度而言, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的相对上转换发射强度没有变化, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的相对上转换发射强度增加了约 20 倍, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的相对上转换发射强度增加了约 30 倍; 也就是说, Yb^{3+} 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: $^4I_{15/2}$ 上的电子吸收激发光子的能量后, 电子由 $^4I_{15/2}$ 跃迁到第二激发态 $^4I_{11/2}$ 能级, 这是一个基态吸收跃迁过程, 也称 GSA 过程; $^4I_{11/2}$ 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 $^4F_{7/2}$ 能级, 或者 $^4I_{11/2}$ 上的电子无辐射跃迁到 $^4I_{13/2}$ 能级, 该能级上的电子吸收激发光能后往上跃迁到 $^4F_{9/2}$ 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 $^4F_{7/2}$ 能级上的电子不太稳定, 即刻往下能级无辐射跃迁到 $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ 和 $^4F_{9/2}$ 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。

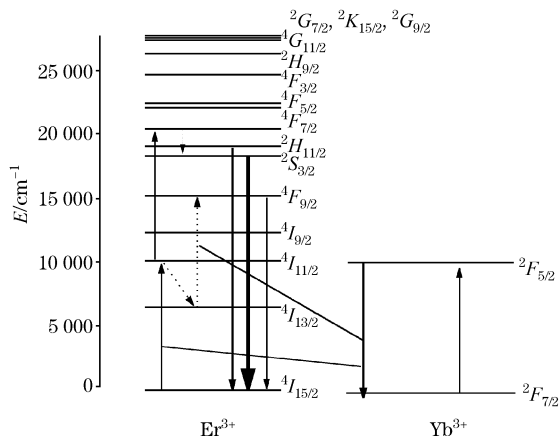


Fig. 4 Energy levels of up-conversion emission diagram of Er^{3+} ions

图 3 中较强的绿光发射是 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁产生的, 由于 $^4S_{3/2}$ 能级和 $^4F_{9/2}$ 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, $^4S_{3/2}$ 能级上的电子向 $^4F_{9/2}$ 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, $^4F_{9/2}$ 能级上的电子数绝大部分来源于下能级 $^4I_{13/2}$ 能级, 该能级为亚稳态能级, 通过无辐射而来自 $^4I_{11/2}$ 能级的电子在 $^4I_{13/2}$ 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 $^4F_{9/2}$ 能级, 以提高该能级的布居数。然而在掺入 Yb^{3+} 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 Yb^{3+} 和激活离子之间主要出现如下的能量传递: $^2F_{5/2} + ^4I_{15/2} \rightarrow ^2F_{7/2} + ^4I_{11/2}$, $^2F_{5/2} + ^4I_{13/2} \rightarrow ^2F_{7/2} + ^4F_{9/2}$, 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 $^4F_{9/2}$ 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: $^2F_{5/2} + ^4I_{13/2} \rightarrow ^2F_{7/2} + ^4F_{9/2}$, 这样使得有利于 $^4F_{9/2}$ 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 $^4I_{11/2}$ 和 $^4I_{13/2}$ 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弛豫发生。

1[#] 样品中 Yb^{3+} 离子的作用是增强 Er^{3+} 的上转换发射,

在我们的实验中发现, Yb^{3+} 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 $^4F_{9/2}$ 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 Yb^{3+} 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, Er^{3+} 掺杂的 $Y_2O_3:(Yb^{3+}, Er^{3+})$ 纳米材料上转换发射主要为红光, 它与未掺杂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 $^4F_{9/2}$ 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 $^4F_{9/2}$ 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 $^4F_{9/2}$ 能级布居而是大大增强了 $^4S_{3/2}$ 和 $^2H_{11/2}$ 能级的布居。纳米材料 $Y_2O_3:(Yb^{3+}, Er^{3+})$ 和其相应的体材料 $Y_2O_3:(Yb^{3+}, Er^{3+})$ 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 Er^{3+} 的 $^4I_{13/2}$ 与 $^4I_{11/2}$ 能级间无辐射跃迁概率发生了很大的影响, 颗粒尺寸变小, $^4I_{13/2}$ 与 $^4I_{11/2}$ 两个能级间无辐射跃迁概率可能提高, 使 $^4I_{13/2}$ 能级的寿命增长, 在该能级上吸收激发光能后往上能级 $^4F_{9/2}$ 跃迁而有利于 $^4F_{9/2}$ 能级布居。颗粒尺寸增大, $^4I_{13/2}$ 与 $^4I_{11/2}$ 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 $^4I_{11/2}$ 能级的激发态吸收, 跃迁至上能级 $^4F_{7/2}$, 有利于绿色上转换发光能级的布居。

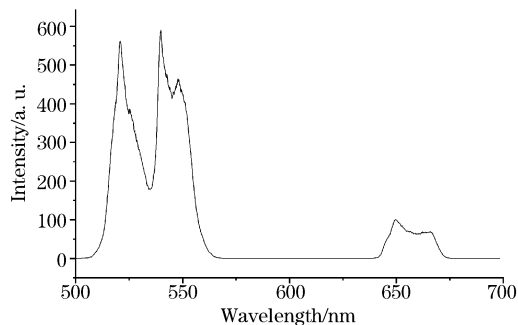


Fig. 5 Up-conversion spectrum of sample 3[#] under the 978 nm excitation

3 结 论

随 Yb^{3+} 的掺入, 在 978 nm LD 的激发下, 纳米材料 $Y_2O_3:Er^{3+}$ 的上转换发光由主要为绿色上转换发射变成 $Y_2O_3:(Yb^{3+}, Er^{3+})$ 的主要为红色上转换发射, 这是由于 Yb^{3+} 和激活离子 Er^{3+} 之间存在着 $^2F_{5/2} + ^4I_{15/2} \rightarrow ^2F_{7/2} + ^4F_{9/2}$ 的能量传递而有利于 Er^{3+} 的 $^4F_{9/2}$ 能级的布居的结果。然而纳米材料 $Y_2O_3:(Yb^{3+}, Er^{3+})$ 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 $^4I_{13/2}$ 与 $^4I_{11/2}$ 能级间无辐射跃迁概率产生了很大的影响, 颗粒尺寸变小, $^4I_{13/2}$ 与 $^4I_{11/2}$ 两个能级间无辐射跃迁概率可能提高, 有利于 $^4F_{9/2}$ 能级布居。颗粒尺寸增大, $^4I_{13/2}$ 与 $^4I_{11/2}$ 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 $^4I_{11/2}$ 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] LI Dan, 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] LEI Jun-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 $(\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+})$ Ions with 978 nm Excitation

LIU Huang-qing, WANG Ling-ling, LI Hong-jian

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

Abstract Two nanomaterials $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Er}^{3+}$ and $\text{Y}_2\text{O}_3 : (\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+})$ were prepared by combustion on the basis of reagents Y_2O_3 , Yb_2O_3 and Er_2O_3 . The corresponding host $\text{Y}_2\text{O}_3 : (\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+})$ was obtained by increasing calcination temperature. Upconversion emission was obtained under 978 nm LD excitation. Comparing nanopowder oxide $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Er}^{3+}$ with nanometer materials $\text{Y}_2\text{O}_3 : (\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+})$ 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 $\text{Y}_2\text{O}_3 : (\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+})$ 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; $\text{Y}_2\text{O}_3 : (\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+})$; Upconversion; Luminescence

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