

文章编号: 1000-7032(2013)10-1283-05

NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ 纳米粒子的上转换发光的温度特性

赵承周^{1,2}, 孔祥贵^{1*}, 宋曙光¹, 曾庆辉¹

(1. 发光学及应用国家重点实验室 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 利用高温热溶剂法合成了 NaYF₄:20% Yb³⁺,2% Er³⁺ 纳米粒子,通过 X 射线衍射谱、扫描电镜及低温荧光光谱对其结构、形貌及发光性质进行了表征。研究表明:合成的纳米粒子为六角相,粒径大小约 30 nm。变温光谱研究表明:由于⁴S_{3/2}和²H_{11/2}能级差较小,当温度增加至 45 K 时,⁴S_{3/2}能级和²H_{11/2}能级的电子布局同时相应地增加;而当温度超过 45 K 之后,温度依赖的²H_{11/2}能级布局随着温度的提高而增多,表现为 520 nm 的发光随着温度的提高一直增强。由于无辐射弛豫速率随温度升高而快速增加,导致 545 nm 的发光随着温度的提高先增强后减弱。

关键词: 稀土离子; NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺; 上转换发光; 变温光谱

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20133410.1283

Temperature Dependence of Upconversion Luminescence in NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ Nanoparticles

ZHAO Cheng-zhou^{1,2}, KONG Xiang-gui^{1*}, SONG Shu-guang¹, ZENG Qing-hui¹

(1. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

* Corresponding Author, E-mail: xgkong14@ciomp.ac.cn.

Abstract: Uniform NaYF₄:20% Yb³⁺,2% Er³⁺ nanoparticles were synthesized *via* solvothermal method following high temperature. The X-ray diffraction (XRD) shows that the samples are β-NaYF₄ nanocrystals, and SEM images show that the nanoparticles have an average of 30 nm. The intensity of 520 nm emissions gradually increase with temperature rising from 13 K to 300 K, while the intensity of 545 nm emissions first increase and then decrease under 980 nm laser excitation. The reason for this phenomenon is that the electronic distribution of ²H_{11/2} is dependent on the temperature, while the emissions of ⁴S_{3/2} energy level is governed by a competition process between the thermal agitation and non-radiation decay.

Key words: rare-earth ions; NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺; upconversion luminescence; spectrum at various temperatures

收稿日期: 2013-05-16; 修订日期: 2013-08-03

基金项目: 国家自然科学基金(61275202,61275197,11174277,11004189,21304084)资助项目

作者简介: 赵承周(1986-),男,山东菏泽人,博士研究生,主要从事稀土纳米材料的研究。

E-mail: zhaochengzhou@126.com, Tel: (0431)86176313

1 引 言

由于上转换发光材料独特的光学性质,在诸如多色显示、场效应晶体管、生物标记与检测、太阳能电池等^[1-2]许多领域展现了巨大的应用潜力。近 10 年来,上转换发光纳米材料引起了众多科学家的强烈关注。最有效的上转换发光材料是基于 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 或者 Yb^{3+} 、 Tm^{3+} 共掺的氟化物材料^[3-5]。在氟化物为基质的材料中, Yb^{3+} 、 Er^{3+} 双掺的 NaYF_4 纳米材料受到越来越多的重视。众所周知,上转换发光强度与离子掺杂浓度、纳米粒子大小、激发功率及退火温度有很大的关系^[6-9]。研究稀土掺杂的上转换纳米材料与温度的关系,有助于更深一步认识和理解上转换发光机制,提高上转换发光的效率。利用上转换材料的温度依赖关系,可以构建温度传感器及生物传感器并拓展新的应用^[10-11]。迄今为止,这方面的研究多集中在稀土掺杂的氧化物上。例如,Pires 等^[12]报道的关于 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 共掺的 Y_2O_3 纳米材料, Er^{3+} 的发光随着温度从 10 K 提高到室温的 300 K 时是逐渐减弱的,他们认为无辐射多声子弛豫速率的增加是导致发光减弱的主要原因。Suyver 等^[13]报道了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 体材料的发光强度与温度的关系,发现初始时的发光是增强的,当温度到达 100 K 时,发光强度趋于饱和。他们认为热布居效应在这里起了很大的作用。

目前对 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米材料上转换发光与温度的关系尚鲜有报道。本文研究了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米材料上转换发光与温度的依赖关系。研究表明: Er^{3+} 离子 520 nm 的发光随着温度的提高而逐渐增强,而 545 nm 的发光则随着温度的提高先增强后减弱。这是由于⁴ $\text{S}_{3/2}$ 能级和² $\text{H}_{11/2}$ 能级差较小,而随着温度的增加,两个能级的布局对温度具有不同的依赖关系所致。

2 实 验

2.1 主要实验试剂

实验中所用的氧化钇(Y_2O_3)、氧化铈(Y_2O_3)、氧化镱(Yb_2O_3)购于长春应化所稀土实验室,纯度为 99.999%。稀土氯化物是由稀土氧化物和稀盐酸反应,然后通过旋转蒸发仪烘干制得。油酸和 ODE 从 Sigma-Aldrich 公司购买,乙醇、甲醇、

环乙烷购于北京化工厂。

2.2 材料制备与表征

样品的合成采用已有文献报道的方法并对其进行了一些改进,具体步骤如下:将 1 mmol 的稀土氯化物(其中包括 0.78 mmol $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.20 mmol $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.02 mmol $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)放入容量为 100 mL 的三颈瓶中,然后加入 15 mL 的 ODE 和 6 mL 的油酸。将三颈瓶放入磁力搅拌加热器中,并同时通入氮气进行保护,缓慢加热到 160 °C,并在该温度下维持 30 min。待氯化物完全溶解后,得到颜色略有淡黄澄清透明的溶液,冷却到室温下,将溶有 4 mmol 的 NH_4F 、2.5 mmol 的 NaOH 的 10 mL 甲醇溶液缓慢滴加到三颈瓶中,再缓慢加热到 70 °C,保持 30 min,将溶液中的甲醇完全蒸发掉。然后,将溶液加热到 300 °C,反应 90 min,这时一直保持通氩气进行保护,并有冷却水回流。90 min 后,将溶液冷却到室温,加入乙醇离心醇化 3 次,将得到的样品溶解到 6 mL 环己烷中备用。

XRD 图谱采用 Bruker D8 Focus X 射线衍射仪测试,用铜靶 $\text{K}\alpha$ 射线($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$)作为辐射源,管电压 40 kV,管电流 200 mA,步长 $0.02(^{\circ})/\text{step}$,扫描范围 $10^{\circ} \sim 60^{\circ}$ 。将环己烷中的样品稀释超声分散,然后滴到表面带有羟基的硅片上,用 Hitachi S-4800 场发射扫描电镜观测纳米粒子的形貌。变温光谱用 Jobin-Youbin TRI-AX550 光谱仪测试,采用一个液氮的冷却装置放置样品,激发光源是 Nlight 的 980 nm 半导体激光器。

3 结果与讨论

3.1 XRD 结果分析

图 1 是 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+},2\%\text{Er}^{3+}$ 的 X 射线衍射(XRD)图。从图中可以看出,合成样品的 X 射线衍射峰位置与标准卡片 JCPDS No. 16-0344 完全一致,没有其他的衍射峰出现,表明所合成的样品是纯 $\beta\text{-NaYF}_4$ 相。以样品(100)面作为计算晶粒尺寸的晶面,通过谢乐公式计算得到的样品的平均直径为 29 nm。

图 2 给出了样品的扫描电镜照片(SEM)。从图 2 中可见样品为尺寸大小均一的纳米球,其直径为 30 nm,与经过谢乐公式计算得到的尺寸数值非常接近。

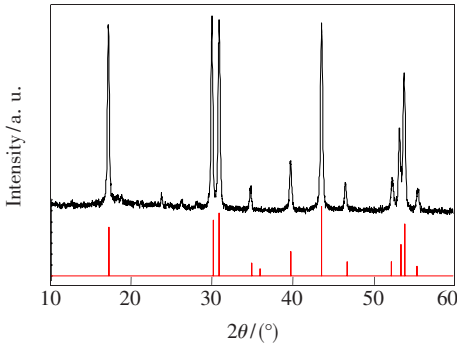


图 1 样品 $\text{NaYF}_4:20\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$ 纳米粒子的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{NaYF}_4:20\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$ nanoparticles sample

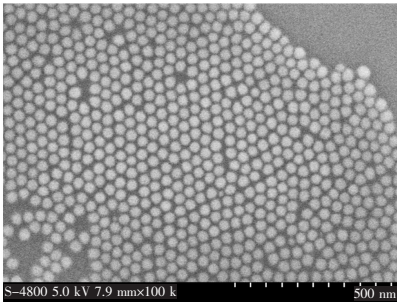


图 2 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米粒子的扫描电镜图

Fig. 2 SEM image of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ nanoparticles

3.2 温度对 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米粒子上转换发光的影响

图 3 给出了 $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 在 980 nm 的激光激发下随温度变化的上转换发光光谱。可以观测到以 520, 545 nm 为中心的绿光谱带和以 650 nm 为中心的红外光谱带, 这 3 个谱带分别来源于 Er^{3+} 离子的 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁。从图中可以看出, 520 nm 的发光强度在低温下非常小, 随着温度的升高逐渐变大;

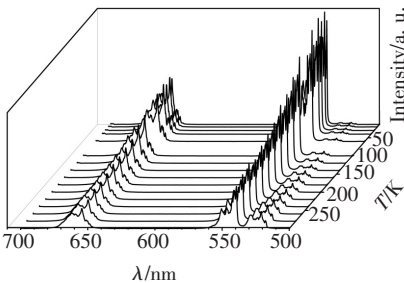


图 3 $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 随温度变化的上转换发光光谱

Fig. 3 Upconversion emission spectra of hexagonal-phase $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ nanocrystals at different temperature

545 nm 和 650 nm 的发光则是随着温度的提高先增强后减弱。

图 4 给出了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米粒子的能级结构和跃迁示意图。 Yb^{3+} 离子向 Er^{3+} 上转换布居则通过两步来激发 Er^{3+} 离子: (1) 首先, Yb^{3+} 离子吸收一个 980 nm 的光子从基态 $^2\text{F}_{7/2}$ 被激发到激发态 $^2\text{F}_{5/2}$ 。由于 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级和 Er^{3+} 离子的 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级非常匹配, 发生共振能量传递, 将 Er^{3+} 离子从基态的 $^4\text{I}_{15/2}$ 激发到中间态的 $^4\text{I}_{11/2}$, 然后再吸收从 Yb^{3+} 离子传递过来的能量, 被激发到 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级。 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级上的 Er^{3+} 离子通过无辐射弛豫到 $^2\text{H}_{11/2}$ 能级, 由于 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级间隔非常小, Er^{3+} 离子极容易发生无辐射弛豫到达 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级。一旦 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级被布居, $^2\text{H}_{11/2}$ 能级则通过遵循波尔兹曼分布的热布居过程而布居。当 Er^{3+} 通过辐射发光跃迁到基态时, 即 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (520 nm) 和 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (545 nm), 就会发射出绿光。(2) Er^{3+} 离子还可以继续从 $^4\text{S}_{3/2}$ 向下无辐射弛豫到 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级, 这时 Er^{3+} 离子如果跃迁到基态 ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) 就会发射出红光 (650 nm)^[12]。而 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级还可以通过另外一种途径被布居, 就是当 Er^{3+} 被激发到 $^4\text{I}_{11/2}$ 时, 无辐射弛豫到 $^4\text{I}_{31/2}$, 吸收从 Yb^{3+} 传递过来的能量, 激发到 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级。

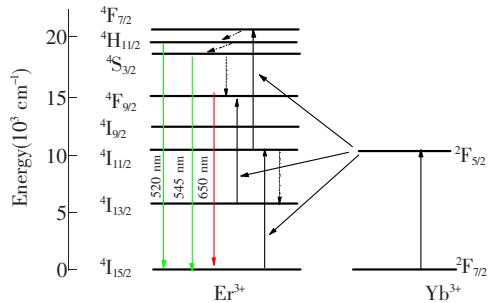


图 4 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米粒子的能级结构和跃迁示意图
Fig. 4 Schematic diagram of energy levels and transitions of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ under 980 nm excitation

图 5 给出了 545 nm 和 520 nm 发光谱带的强度随温度的变化关系。当温度升高时, 545 nm 谱带发光强度先增大, 然后逐渐减小, 其发光强度达到最高点时的温度约为 45 K; 520 nm 的发光则是随着温度的提高而持续增强, 这与 Suyver 等^[13]报道的体材料 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 的变化规律不同。Suyver 发现当温度升高到 100 K 左右时, 545 nm 的发光强度将会达到饱和而不会继续增加。体材

料和具有很大比表面积的纳米材料的性质是有区别的,正是这种区别造成了它们的发光特性与温度之间具有不同的依赖性。545 nm 的光强与温度的依赖关系主要是由于两种机制竞争而导致的:一种是敏化剂 Yb^{3+} 离子的吸收截面随温度增高而逐渐变大, Yb^{3+} 离子的吸收截面可以用公式

$$\sigma(T) = \sigma(0) [\exp(h\omega/kT) - 1]^{-\Delta E/h\omega}, \quad (1)$$

表示,其中 $\sigma(0)$ 是温度 0 K 时的吸收截面, $h\omega$ 是声子能量。另一种机制则是无辐射弛豫速率随温度的变化,它随温度的升高而增大,这样就会导致发光随温度的升高而减弱。不同能级间的无辐射弛豫几率取决于多声子弛豫过程,无辐射弛豫几率与温度的关系可以用公式

$$W_{\text{NR}} = W_{\text{NR}}(0) [1 - \exp(-h\omega/kT)]^{-\Delta E/h\omega}, \quad (2)$$

表示,式中 $W_{\text{NR}}(0)$ 是温度为 0 K 的无辐射弛豫速率。通过以上分析可知,当温度较低时,无辐射弛豫速率基本不变,发光强度主要取决于 Yb^{3+} 离子的吸收截面的变化,所以发光强度随着温度的升高而变大;当温度升高到一定数值时,无辐射弛豫几率成指数型增长,起主导作用,使得辐射速率变小,从而使上转换发光在高温阶段减弱。

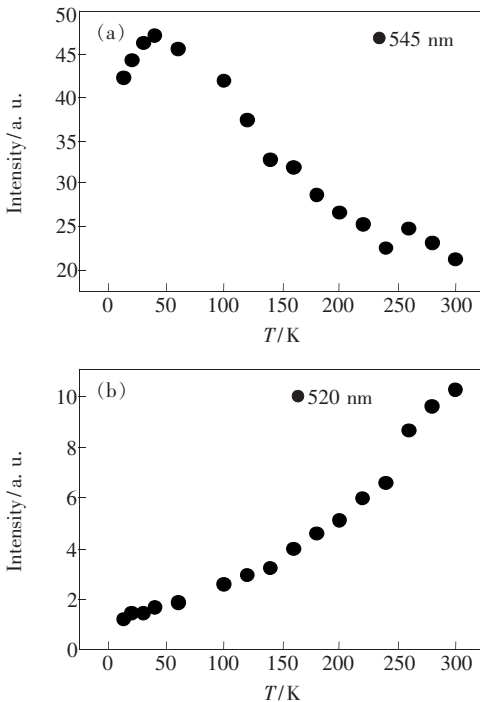


图 5 545 nm 谱带 (a) 和 520 nm 谱带 (b) 的上转换发光强度与温度的关系

Fig. 5 545 nm (a) and 520 nm (b) green-upconversion emission intensity as a function of temperature

依 Boltzmann 分布, Er^{3+} 离子激发态 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 的粒子数密度 n_{H} 和 n_{S} 比为:

$$\frac{n_{\text{H}}}{n_{\text{S}}} = \frac{g_{\text{H}}}{g_{\text{S}}} \exp\left(-\frac{E_{\text{H}} - E_{\text{S}}}{kT}\right) = \frac{g_{\text{H}}}{g_{\text{S}}} \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{HS}}}{kT}\right), \quad (3)$$

式中 n_{H} 和 n_{S} 分别是能级 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 上的粒子数密度, g_{H} 和 g_{S} 是相应能级的简并度, ΔE_{HS} 是两能级间的能量差, k 是波尔兹曼常数, T 为绝对温度。520 nm 和 545 nm 上转换发光强度比为^[14]:

$$R = \frac{I_{525}}{I_{545}} = \frac{g_{\text{H}}\sigma_{\text{H}}\omega_{\text{H}}}{g_{\text{S}}\sigma_{\text{S}}\omega_{\text{S}}} \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{HS}}}{kT}\right) = C \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{HS}}}{kT}\right), \quad (4)$$

式中 σ_i, ω_i ($i = \text{H}, \text{S}$) 分别是相应能级上的发射截面和角频率, $C = g_{\text{H}}\sigma_{\text{H}}\omega_{\text{H}}/g_{\text{S}}\sigma_{\text{S}}\omega_{\text{S}}$ 。从公式可知 520 nm 和 545 nm 两者的发光强度比 R 与 $1/T$ 是单指数关系。我们将得到的数据用单指数拟合得到图 6。其中拟合值 $E_{\text{HS}} = 627 \text{ cm}^{-1}$, 与文献报道的两者的能级差 750 cm^{-1} 相比略小。当忽略掉温度导致的斯托克斯移动时,这个数值是可信的。

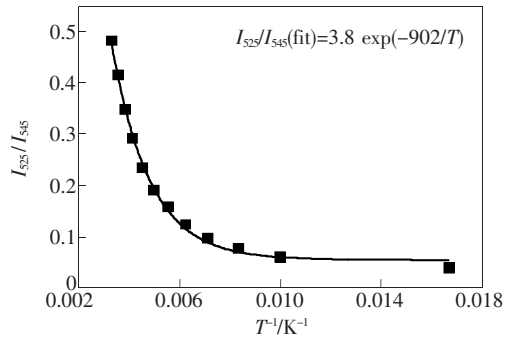


图 6 I_{520}/I_{545} 比值与温度 $1/T$ 的关系,其中黑色实线是拟合曲线。

Fig. 6 Curve of intensity ratio I_{520}/I_{545} vs. $1/T$. The solid line is the fitted curve with single exponential function.

4 结 论

通过高温热溶剂法合成了粒径为 30 nm 的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米粒子, XRD 图谱表明为六角相。通过变温光谱研究了 Er^{3+} 离子的上转换发光与温度的关系,实验数据表明 Er^{3+} 离子的 545 nm 的发光随着温度的逐渐升高,先增强后减弱,这是由于热布局及无辐射弛豫速率两种机制相互竞争导致的。520 nm 和 545 nm 的发光强度比与温度的关系是单指数关系,拟合数据表明能级 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 的能量差约为 627 cm^{-1} , 与文献报道基本符合。

参 考 文 献:

- [1] Ji T H, Yang F, Du H Y, *et al.* Preparation and characterization of upconversion nanocomposite for $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ -supported TiO_2 nanobelts [J]. *J. Rare Earths*, 2010, 28(4):529-533.
- [2] Ehlert O, Thomann R, Darbandi M, *et al.* A four-color colloidal multiplexing nanoparticle system [J]. *ACS Nano*, 2008, 2(1):120-124.
- [3] Boyer J C, Vetrone F, Cuccia L A, *et al.* Synthesis of colloidal upconverting NaYF_4 nanocrystals doped with $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ and $\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ *via* thermal decomposition of lanthanide trifluoroacetate precursors [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(3):7444-7445.
- [4] Chen G Y, Ohulchanskyy T Y, Kumar R, *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.
- [5] Li H, Yang K S, Qi N, *et al.* Preparation and luminescence properties of $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ -codoped oxyfluoride glass ceramics [J]. *Chin. Opt.* (中国光学), 2011, 4(6):672-677 (in Chinese).
- [6] Pollnau M, Gamelin D R, Lüthi S R, *et al.* Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, 61(5):3337-3346.
- [7] Suyver J F, Aebischer A, García-Revilla S, *et al.* Anomalous power dependence of sensitized upconversion luminescence [J]. *Phys. Rev. B*, 2005, 71(12):125123-1-9.
- [8] Wang X, Kong X G, Yu Y, *et al.* Effect of annealing on upconversion luminescence of $\text{ZnO}:\text{Er}^{3+}$ nanocrystals and high thermal sensitivity [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111(41):15119-15124.
- [9] Lei Y Q, Song H W, Yang L M, *et al.* Upconversion luminescence, intensity saturation effect, and thermal effect in $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ nanowires [J]. *J. Chem. Phys.*, 2005, 123(17):174710-1-5.
- [10] Wang Y, Tu L P, Zhao J W, *et al.* Upconversion luminescence of $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ @ $\beta\text{-NaYF}_4$ core/shell nanoparticles: Excitation power density and surface dependence [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113(17):7164-7169.
- [11] Pires A M, Serra O A, Heer S, *et al.* Low-temperature upconversion spectroscopy of nanosized $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}, \text{Yb}$ phosphor [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, 98(6):063529-1-5.
- [12] Suyver J F, Grimm J, Kramer K W, *et al.* Highly efficient near-infrared to visible up-conversion process in $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ [J]. *J. Lumin.*, 2005, 114(1):53-59.
- [13] Silver J, Martinez-Rubio M I, Ireland T G, *et al.* Yttrium oxide upconverting phosphors. Part 2: Temperature dependent upconversion luminescence properties of erbium in yttrium oxide [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105(30):7200-7204.
- [14] Zheng L J, Gao X Y, Xu W, *et al.* Temperature characteristic of blue up-conversion emission in $\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ codoped oxyfluoride glass ceramic [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(9):944-948 (in Chinese).