

文章编号: 1000-7032(2013)10-1259-05

Er³⁺/Yb³⁺ 共掺 KLaF₄ 纳米晶的制备和上转换发光

赖文彬, 周海芳*, 程树英, 赖云锋

(福州大学物理与信息工程学院 微纳器件与太阳能电池研究所, 福建 福州 350108)

摘要: 用水热法成功制备了 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺不同浓度比的 KLaF₄ 纳米晶, 并在 300 °C 氩气气氛下退火。利用 X 射线衍射谱(XRD)、透射电子显微镜(TEM)对样品的晶体结构和形貌进行了表征。测量了样品漫反射谱、980 nm 激发下的上转换发射光谱和²H_{11/2}能级的荧光寿命。研究表明: 制备得到的样品为六方相的纳米棒, 退火后纳米棒平均直径为 28 nm, 长为 130 nm; 在 Er³⁺ 浓度一定的情况下, 提高 Yb³⁺ 掺杂量有利于增强 973 nm 附近光的吸收; 980 nm 的近红外光可上转换为较强的绿光和红光, 且红绿光强度和²H_{11/2}能级的平均荧光寿命均会随着 Yb³⁺ 掺杂浓度的增加而下降。

关键词: 上转换性能; 水热法; KLaF₄: Er³⁺, Yb³⁺ 纳米棒

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20133410.1259

Preparation and Upconversion Luminescence of Er³⁺/Yb³⁺ Codoped KLaF₄ Nanocrystals

LAI Wen-bin, ZHOU Hai-fang*, CHENG Shu-ying, LAI Yun-feng

(Institute of Mico-nano Devices and Solar cells, College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

* Corresponding Author, E-mail: zhaha@163.com

Abstract: KLaF₄ nanocrystals (NCs) co-doped with 2% Er³⁺ (fixed) and varied Yb³⁺ doping mole fractions (10%, 14%, 18%) were synthesized by hydrothermal method. The samples were annealed in argon at 300 °C for 1.5 h. The crystal structure and morphology of the samples were confirmed by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM), respectively. The optical properties of the samples were evaluated by diffuse reflectance spectra and up-conversion photoluminescence spectroscopy with the average fluorescent lifetimes of ²H_{11/2} level under laser excitation at 980 nm. The results show hexagonal KLaF₄: Er³⁺, Yb³⁺ NCs are successfully obtained, which have a longitude of about 130 nm and a diameter of 28 nm for the annealed sample. The diffuse reflection spectra indicate that the absorbtion at around 973 nm is enhanced with the increase of Yb³⁺ mole fraction while Er³⁺ mole fraction is fixed. The near-infrared light at 980 nm can be up-converted to green and red light. Furthermore, both the intensities of the red and green light and the average fluorescence lifetimes for ²H_{11/2} level were decreased with the increase of Yb³⁺ ion concentration in KLaF₄: Er³⁺, Yb³⁺ NCs. In addition, the effect of Yb³⁺ doping concentration on the intensity of up-conversion luminescence and the average fluorescence lifetimes for ²H_{11/2} level were briefly clarified.

Key words: up-conversion properties; hydrothermal method; KLaF₄: Er³⁺, Yb³⁺ nanorods

收稿日期: 2013-06-09; 修订日期: 2013-07-10

基金项目: 国家自然科学基金(61006003); 福建省自然科学基金(2009J05146); 教育部留学回国人员科研启动基金(LXKQ201104); 中科院光电材料化学与物理重点实验室(2008DP173016)资助项目

作者简介: 赖文彬(1988-), 男, 福建龙岩人, 主要从事光电材料和器件方面的研究。

E-mail: wenbin_1@163.com

1 引 言

纳米上转换发光材料在生物医学^[1]、发光器件^[2]、固态激光器^[3]、太阳电池等领域具有广泛的应用前景,已经成为纳米材料领域中一个新的研究热点。氟化物具有低的声子能量和较高的化学热稳定性,常被选作上转换发光材料的基质材料,在 KY_3F_{10} 、 $Gd_4O_3F_6$ 、 $LiYF_4$ 、 $NaYF_4$ 等稀土掺杂材料中已实现了较强的上转换发光^[4-7],其中 $NaYF_4$ 被认为是最具有潜力的纳米上转换发光材料之一。 $KLaF_4$ 具有与 $NaYF_4$ 类似的立方和六方晶系两种结构,但稳定性高于 $NaYF_4$,其最高声子能量与 $NaYF_4$ 接近^[8]。近年来,国内外的学者针对 $KLaF_4$ 进行了一定的研究,N Tyagi 等^[9]用溶剂法合成了立方相 $Er^{3+}:KLaF_4$ 纳米颗粒,研究得到较强的上转换绿光发射;S Ahmad 等^[10]用溶剂法制备出了六方相的 $Er^{3+}:KLaF_4$ 并研究了其上转换发光性能;R Liu 等^[11]用热分解法制备立方相 $Er^{3+}/Yb^{3+}:KLaF_4$ 纳米晶及其核壳结构,得到了较强的上转换荧光发射。

水热法合成的纳米材料具有结晶性好、纯度高优点,目前,尚鲜有水热法合成 $KLaF_4$ 纳米晶的报道。因此,本文采用水热法合成了六方相的 $Er^{3+}/Yb^{3+}:KLaF_4$ 纳米晶,并研究了 Yb^{3+} 浓度对上转换光谱性能的影响。

2 实 验

2.1 样品制备

实验中采用水热法制备 $KLaF_4:Er^{3+},Yb^{3+}$ 纳米晶样品,其中 Er^{3+} 摩尔分数固定为 2%, Yb^{3+} 摩尔分数分别为 10%,14%,18%。首先将一定量的 La_2O_3 、 Yb_2O_3 与 Er_2O_3 分别与盐酸充分反应制得稀土氯化物,经一定处理后,加适量的去离子水配成溶液。将溶液与 40 mL 的乙二醇倒入反应釜中并充分搅拌。在适量的 KF 溶液中,加入 20 mL 酒精,搅拌均匀后倒入反应釜中,室温搅拌约 15 min 后,将反应釜密封,在 150 °C 烘箱中保温 6 h。将得到的反应物用去离子水和无水酒精反复离心几次,烘干,并在 300 °C 氩气气氛中退火 1.5 h,得到 $KLaF_4:Er^{3+},Yb^{3+}$ 纳米晶样品。

2.2 样品性能测试

采用 XPert Pro MPD 的 X 射线衍射仪(XRD)

测试样品的物相结构。采用 Tecnai G2 F20 S-TWIN 200 kV 场发射透射电子显微镜测试样品形貌(TEM)。采用 CARY5000 Scan UV-VIS-NIR 分光光度计测试样品的漫反射光谱。采用 Ultima2 型等离子发射光谱仪测试样品的掺杂离子成分比,证实 Er^{3+}/Yb^{3+} 比值实验值与理论值相近。采用 FLS920 荧光光谱仪测试上转换荧光光谱和荧光寿命。所有的测试均在常温下完成。

3 结果与讨论

3.1 结构与形貌分析

图 1 是 $KLaF_4:Er^{3+},Yb^{3+}$ 纳米晶样品在 300 °C 退火前后的 XRD 图,从中可看出所有样品均为六方相的 $KLaF_4$ (JCPDS No. 01-075-1927)。根据 Debye-Scherrer 公式^[12]可算出样品的晶粒尺寸。对于 $KLaF_4:2\%Er^{3+},10\%Yb^{3+}$ 样品,其未退火时的晶粒大小约为 15 nm,而退火后为 26 nm。从图 1 也可看出微量的掺杂对样品的物相没有影响。

图 2 为 $KLaF_4:2\%Er^{3+},10\%Yb^{3+}$ 样品退火前

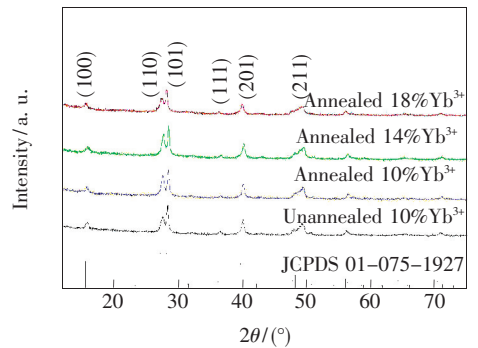


图 1 $KLaF_4:Er^{3+},Yb^{3+}$ 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $KLaF_4:Er^{3+},Yb^{3+}$

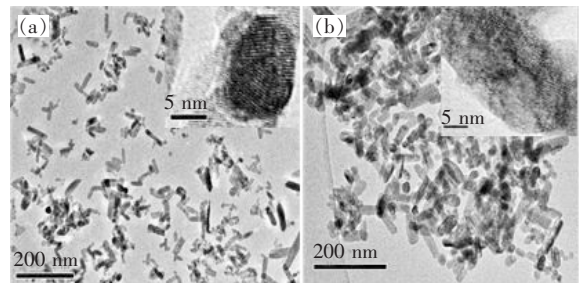


图 2 未退火 (a) 和已退火 (b) 的 $KLaF_4:2\%Er^{3+},10\%Yb^{3+}$ 的 TEM 图像,插图为 HRTEM 图像。

Fig.2 TEM images of unannealed (a) and annealed (b) $KLaF_4:2\%Er^{3+},10\%Yb^{3+}$ sample. The inserts are corresponding HRTEM images.

后的 TEM 图。从图中可以看出,退火前晶粒呈棒状,纳米棒长约为 100 nm,平均直径约为 17 nm;经 300 °C 退火后,纳米棒变长变粗,长约为 130 nm,直径约为 28 nm。该结果与 Debye-Scherrer 公式计算结果相近。从插入的高分辨图像中可以看出纳米棒的截面形状为准六方,这与 XRD 结果相符;另外,从中也可以明显观察到晶格畸变和位错等缺陷,这是由于掺杂离子 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 的半径与 La^{3+} 的相差较大而引起的。

3.2 光谱分析

图 3 给出了 $\text{KLaF}_4: 2\% \text{Er}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ ($y = 10\%, 14\%, 18\%$) 样品退火后的漫反射谱图。其中 379, 522, 540, 656 nm 附近的吸收峰分别对应于 Er^{3+} 从 $^4\text{I}_{15/2}$ 基态至 $^4\text{G}_{11/4}$ 、 $^2\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的跃迁, 973 nm 处的吸收峰是由 Er^{3+} 离子的 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 跃迁和 Yb^{3+} 离子的 $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ 跃迁共同产生的。从图 3 还可以看出,在 973 nm 附近的吸收会随着 Yb^{3+} 掺杂量的增大而略有增强。

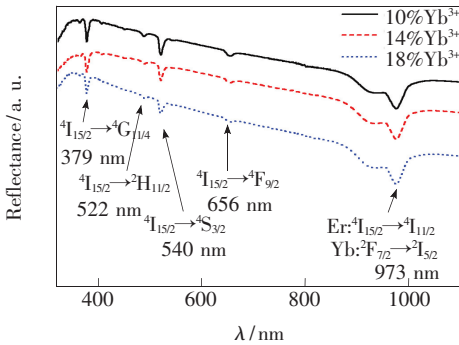


图 3 $\text{KLaF}_4: 2\% \text{Er}^{3+}, 10\% \text{Yb}^{3+}$ 退火后的反射谱

Fig. 3 Reflection spectra of the annealed $\text{KLaF}_4: 2\% \text{Er}^{3+}, 10\% \text{Yb}^{3+}$ samples

图 4 是已退火的 $\text{KLaF}_4: 2\% \text{Er}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ ($y = 10\%, 14\%, 18\%$) 样品在 10 mW、980 nm 激光二极管激发下的上转换荧光光谱。其中 522 nm 和 540 nm 的绿光分别来自 Er^{3+} 离子的 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 能级跃迁, 656 nm 的红光来自 Er^{3+} 离子的 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 能级跃迁。图 4 中发射峰谱线比较丰富且发射带较宽, 这是因为六方相材料的晶场对称性较低使得 Er^{3+} 的 Stark 分裂能级较多所致^[13]。

图 4 中的插图为上转换发光机理图。在 980 nm 光的激发下, Er^{3+} 进行基态吸收 ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 跃迁); 而 Yb^{3+} 的 $^2\text{F}_{7/2}$ 能级与 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级相近, 与 Er^{3+} 相比, 其对 980 nm 的光有更大的吸收

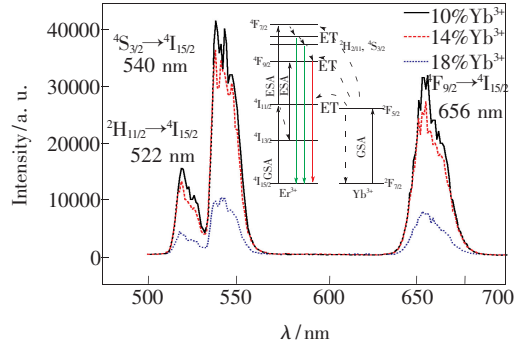


图 4 退火样品的上转换荧光光谱 (插图为上转换发光机理图)

Fig. 4 Upconversion luminescence spectra of the annealed samples (insert is upconversion fluorescent mechanism of the samples)

截面, 因此进行基态吸收后 ($^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ 跃迁), 其以共振方式将能量传递 (ET) 给 Er^{3+} 。 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级是亚稳态, 因此在该能级上布居的电子一部分通过无辐射弛豫至 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级; 另一部分电子通过激发态吸收与能量传递 ($^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ 跃迁) 布居到 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级上。随后, 在 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级上布居的电子通过无辐射弛豫至 $^4\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级后向基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 辐射跃迁, 发出中心波长为 522 nm 和 540 nm 的绿色上转换光。另一方面, 弛豫到 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的电子通过吸收 Yb^{3+} 传递的能量跃迁至 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级, 而在 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级上布居的电子, 少数通过无辐射弛豫至 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级, 随后向基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 辐射跃迁, 发出中心波长为 656 nm 的较强红光。从图 4 可以看出, 在 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级上布居的电子, 参与激发态吸收的比例要高于无辐射至 $^4\text{I}_{13/2}$ 的比例, 从而发出的绿光强度要大于红光。另外还可以发现, 红绿光强度随着 Yb^{3+} 掺杂浓度的增加而降低, 荧光强度最高的是掺 10% Yb^{3+} 的样品。分析认为: 当 Er^{3+} 掺杂浓度一定、 Yb^{3+} 掺杂浓度较大时, 会促进 Yb^{3+} 与 Yb^{3+} 之间的 ET 过程, 从而减弱了 Yb^{3+} 至 Er^{3+} 的 ET 过程^[14], 导致 Yb^{3+} 离子间的浓度猝灭, 使得 Er^{3+} 离子高能级激发态粒子数减少^[14], 从而导致上转换荧光强度随 Yb^{3+} 掺杂浓度的增加而呈下降趋势。

在室温条件 980 nm 光激发下, 测试了样品在 522 nm 处的荧光衰减曲线。图 5 对应的是 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁的荧光衰减曲线, 由拟合得知荧光呈双指数衰减:

$$I_t = I_1 \exp(-t/\tau_1) + I_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (1)$$

其中 I_t 为某一时刻的荧光强度, I_1 和 I_2 分别为不同衰减路径的初始荧光强度, τ_1 和 τ_2 为相应的荧光寿命。由于在材料制备中选用乙二胺为配位基, 水为溶剂, 所以纳米晶表面不可避免地含有这两种物质的基团, 所以稀土离子在纳米晶表面和中心的无辐射概率不同应该是造成双指数衰减的主要原因^[12]。

根据公式(2)可计算出样品的平均荧光寿命 τ_{av} ^[12]:

$$\tau_{av} = (I_1\tau_1^2 + I_2\tau_2^2)/(I_1\tau_1 + I_2\tau_2), \quad (2)$$

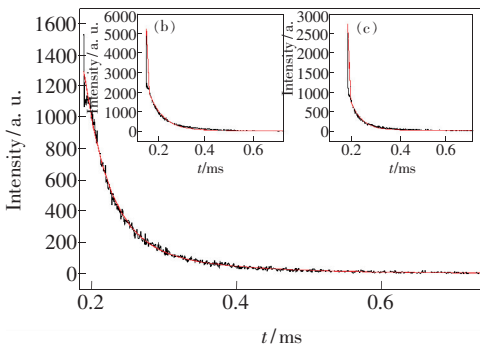


图5 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{KLaF}_4$ 样品 522 nm 波长的衰减曲线。
(a) 10% Yb^{3+} ; (b) 14% Yb^{3+} ; (c) 18% Yb^{3+}

Fig. 5 Luminescence decay curves of the 522 nm emission for $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{KLaF}_4$ samples. (a) 10% Yb^{3+} . (b) 14% Yb^{3+} . (c) 18% Yb^{3+} .

因此得到 $\text{KLaF}_4:2\% \text{Er}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ ($y = 10\%, 14\%, 18\%$) 样品 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 能级的 τ_{av} 分别为 80, 59, 52 μs 。可见样品的平均荧光寿命随 Yb^{3+} 离子掺杂浓度的增大而减小, 该变化趋势与上转换荧光强度的变化趋势一致。较低的荧光寿命主要是由于纳米棒表面的微观缺陷引起的。掺杂离子 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 与 La^{3+} 的半径差别较大引起的晶格畸变(已由 TEM 证实)以及表面存在的一些高声子基团(水、乙二胺基团)都会产生附加的无辐射弛豫, 从而使得荧光寿命降低, 但六方相样品的 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 能级的荧光寿命还是要高于立方相 $\text{KLaF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 纳米晶的 41 μs ^[11]。

4 结 论

采用水热法合成了 $\text{KLaF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 六方相纳米棒。对样品漫反射谱的研究表明, 提高 Yb^{3+} 掺杂量有利于增强 973 nm 附近光的吸收。对样品上转换荧光谱的研究表明, 980 nm 的近红外光可上转换为较强的绿光和红光, 且绿光强度随着 Yb^{3+} 掺杂浓度的增加而下降。样品 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 能级的荧光衰减曲线呈双指数关系, 其荧光寿命也会随着 Yb^{3+} 掺杂浓度的增加而降低。通过制备工艺的改进和表面修饰可提高样品的上转换性能(如转换效率、荧光寿命和生物兼容性等), 相应的研究工作正在进行中。

参 考 文 献:

- [1] Shen J, Sun L D, Yan C H. Luminescent rare earth nanomaterials for bioprobe applications [J]. *Dalton Trans.*, 2008(42):5687-5697.
- [2] Xie G X, Lin J M, Wu J H, et al. Application of upconversion luminescence in dye-sensitized solar cells [J]. *Chin. Sci. Bull.* (科学通报), 2011, 56(1):96-101 (in English).
- [3] Scheps R. Upconversion laser processes [J]. *Prog. Quant. Electr.*, 1996, 20(4):271-358.
- [4] Kim K J, Jouini A, Yoshikawa A, et al. Growth and optical properties of Pr, Yb-codoped KY_3F_{10} fluoride single crystals for up-conversion visible luminescence [J]. *J. Cryst. Growth*, 2007, 299(1):171-177.
- [5] Passuello T, Piccinelli F, Pedroni M, et al. White light upconversion of nanocrystalline Er/Tm/Yb doped tetragonal $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6$ [J]. *Opt. Mater.*, 2011, 33(4):643-646.
- [6] Tsuboi T, Murayama H. Energy-transfer upconversion of rare earth ions in ionic crystals: Case of $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -codoped LiYF_4 crystals [J]. *J. Alloys Compd.*, 2006, 408:680-686.
- [7] Schäfer H, Ptacek P, Kömpe K, et al. Lanthanide-doped NaYF_4 nanocrystals in aqueous solution displaying strong up-conversion emission [J]. *Chem. Mater.*, 2007, 19:1396-1400.
- [8] Groen C P, Oskam A. Theoretical study of mixed MLaX_4 ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}; X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) rare earth/alkali metal halide complexes [J]. *Inorg. Chem.*, 2003, 42(3):851-858.
- [9] Tyagi N, Reddy A A, Nagarajan R. $\text{KLaF}_4:\text{Er}$ an efficient upconversion phosphor [J]. *Opt. Mater.*, 2010, 33(1):

42-47.

- [10] Ahmad S, Prakash G V, Nagarajan R. Hexagonally ordered KLaF_4 host: Phase-controlled synthesis and luminescence studies [J]. *Inorg. Chem.*, 2012, 51(23):12748-12754.
- [11] Liu R, Tu D, Liu Y, *et al.* Controlled synthesis and optical spectroscopy of anthanide-doped KLaF_4 nanocrystals [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(15):4485-4491.
- [12] Singh N S, Ningthoujam R S, Luwang M N, *et al.* Luminescence, lifetime and quantum yield studies of $\text{YVO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$) nanoparticles: Concentration and annealing effects [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2009, 480(4):237-242.
- [13] Jia R K, Yang S, Li C X, *et al.* Liquid preparation of soluble $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ nanocrystals [J]. *Acta Chim. Sinica* (化学学报), 2008, 66(21):2439-2444 (in Chinese).
- [14] Luo Z D, Huang Y D. *Physical Spectroscopy of Solid-State Laser Material* [M]. Fuzhou: Fujian Science and Technology Publishing House, 2003:152-155 (in Chinese).

《中国光学》征稿启事

《中国光学》, 双月刊, A4 开本; 刊号: ISSN 2095-1531/CN22-1400/O4; 国内外公开发行人, 邮发代号: 国内 12-140, 国外 BM6782。

- ★中国科技核心期刊
- ★中国光学学会会刊
- ★中国学术期刊(光盘版)源期刊
- ★万方数字化期刊全文数据库源期刊
- ★中国科技期刊数据库源期刊
- ★荷兰 Scopus 数据库源期刊
- ★美国《化学文摘》(CA)源期刊
- ★美国乌利希国际期刊指南(Ulrich LPD)源期刊
- ★俄罗斯《文摘杂志》(AJ)源期刊
- ★波兰《哥白尼索引》(IC)源期刊

报道内容:基础光学、发光理论与发光技术、光谱学与光谱技术、激光与激光技术、集成光学与器件、纤维光学与器件、光通信、薄膜光学与技术、光电子技术与器件、信息光学、新型光学材料、光学工艺、现代光学仪器与光学测试、光学在其他领域的应用等。

发稿类型:学术价值显著、实验数据完整的原创性论文; 研究前景广阔, 具有实用、推广价值的技术报告; 有创新意识, 能够反映当前先进水平的阶段性研究简报; 对当前学科领域的研究热点和前沿问题的专题报告; 以及综合评述国内外光学技术研究现状、发展动态和未来发展趋势的综述性论文。

欢迎投稿、荐稿, 洽谈合作。

主管单位:中国科学院

主办单位:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

编辑出版:《中国光学》编辑部

投稿网址: <http://www.chineseoptics.net.cn>

邮件地址: chineseoptics@ciomp.ac.cn, zgngxn@126.com

联系电话: (0431)86176852; (0431)84627061 **传 真:** (0431)84613409

编辑部地址: 长春市东南湖大路 3888 号 (130033)

《中国光学》编辑部