

文章编号: 1000-7032(2009)02-0239-04

# 水热法合成纳米晶 $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 的上转换发光特性

李 岳<sup>1</sup>, 翟海青<sup>1</sup>, 杨魁胜<sup>1</sup>, 张月平<sup>2</sup>

(1. 长春理工大学 材料科学与工程学院, 吉林 长春 130022;

2. 东北师范大学 化学学院应用化学系, 吉林 长春 130024)

**摘要:** 以 EDTA 为络合剂, 用水热法合成了  $\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  共掺杂的  $\text{NaYF}_4$  纳米晶。XRD 和 TEM 的结果表明: 粒径约为 30 nm, 属于六方晶系。在 980 nm 半导体激光器激发下, 研究了不同  $\text{Er}^{3+}$  离子掺杂浓度对  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  离子上转换发光性能的影响, 光强与泵浦功率的双对数曲线表明, 474, 525, 539, 650 nm 的发射均属于双光子过程, 408 nm 的发射属于三光子过程。讨论了样品的协作敏化和声子辅助共振能量传递的上转换发光机制。

**关键词:** 水热法; 上转换; 纳米晶;  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

## 1 引 言

近年来, 纳米材料成为稀土离子上转换发光领域中一个新的研究热点<sup>[1~9]</sup>。这主要是因为与体材料相比, 纳米发光材料表现出许多特性, 如材料的光学非线性、光吸收、光反射、光传输过程中的能量损耗等性能都与纳米微粒的尺寸有很强的依赖关系, 这些光学特性对于改善稀土离子上转换发光材料的性能是非常有吸引力的。

对于纳米稀土材料光学性质的研究不仅能够从微观的尺度理解稀土离子中能量传递和转移过程, 更重要的是其在高清晰度显示、集成光学系统、特别是生物标记和防伪技术等领域有着光明的应用前景。研究稀土离子掺杂纳米发光材料中的上转换过程以及影响上转换发光的因素, 对于开拓新型的上转换发光材料及其应用领域具有重要意义。

几年来人们对纳米上转换发光材料的研究已经取得了一些非常好的结果, 例如, Capobianco 等<sup>[2~5]</sup>系统地研究了用燃烧法合成的  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}; \text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}; \text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}; \text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  等材料的上转换发光性质, 比较了纳

米材料和体材料上转换发光性质的不同; 研究了  $\text{Yb}^{3+}$  对  $\text{Er}^{3+}$  发光的影响等。Chen 等<sup>[6]</sup>在  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  纳米材料中首次观测到  $\text{Tm}^{3+}$  的五光子和六光子上转换发光。清华大学 Yang 等<sup>[8,9]</sup>用共沉淀法制备了  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  上转换纳米晶, 制得样品在 980 nm 光激发下观察到了很强的 474 nm 蓝光发射。但关于水热法合成稀土离子三掺杂  $\text{NaYF}_4$  纳米晶的报道却相对较少。本文以 EDTA 为络合剂, 采用水热法合成了  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  纳米晶上转换发光材料。研究了  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  纳米晶的上转换发光现象, 并讨论了上转换发光机制。

## 2 实 验

实验所用原材料为:  $\text{Y}_2\text{O}_3, \text{Yb}_2\text{O}_3, \text{Er}_2\text{O}_3$  和  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (99.9%, 北京有色金属研究院), 氟化钠 (优级纯, 北京化工厂), 氟化氢铵 (分析纯, 北京化工厂), 乙二胺四乙酸二钠 (分析纯, 北京化工厂)。配比为  $(1-x-y-z)\text{Y}_2\text{O}_3 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 + 2\text{NaF} + x\text{Er}_2\text{O}_3 + y\text{Yb}_2\text{O}_3 + z\text{Tm}_2\text{O}_3 + 2\text{EDTA}$ , 令  $y$  和  $z$  值分别为 0.02 和 0.04,  $x$  值为 0.002, 0.003, 0.004, 0.005, 0.006, 按化学计量比称重, 然后装

收稿日期: 2008-11-25; 修订日期: 2008-12-20

作者简介: 李岳(1959-), 男, 山东青岛人, 主要从事光电功能材料的研究。

E-mail: lc19901120@sina.com

入聚四氟乙烯容器内,加入 20 mL 去离子水搅拌、混匀,用氢氟酸调溶液的 pH 为 4,将聚四氟乙烯容器盖好,放入不锈钢反应釜中。在 230 °C 下晶化 4 d,得到的产物过滤,洗涤,干燥,即得到了  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Tm}^{3+},\text{Yb}^{3+}$  纳米上转换发光材料。

用 D/max 2500VPC X 射线衍射仪和 JEM-2010 型透射电镜测量样品的结构和粒度;用波长为 980 nm 的半导体激光器作激发光源;用 Hitachi F-4500 分光光度计测量样品的上转换发射光谱。

### 3 结果与讨论

图 1 给出了  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Tm}^{3+},\text{Yb}^{3+}$  的 XRD 图谱,它与标准卡片 PDF#27-0689 号基本符合,属于六方相结构。测量结果表明:在  $\text{NaYF}_4$  材料中掺入稀土离子后基本上不改变材料的 XRD 谱的形状。说明掺入稀土离子占据的是  $\text{Y}^{3+}$  离子的晶格位置。由 Debye-Scherrer 方程:  $D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}$ , 计算样品的平均粒径约为 26.30 nm。

图 2 是  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Tm}^{3+},\text{Yb}^{3+}$  材料的 TEM 像,(a)图为未加入络合剂 EDTA 的  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Tm}^{3+},\text{Yb}^{3+}$  的 TEM 像,从图可看出:团聚现象比较严重,没有生成纳米颗粒(粒径约为 400 ~ 600 nm),颗粒大小也不均匀。(b)图为加入络合剂 EDTA 样品的 TEM 像,EDTA 是稀土离子的强螯合剂,它的加入量对颗粒的大小有很大影响,当 EDTA 与金属离子的比为  $n(\text{EDTA}):n(\text{Ln}) = 1$  时,所有的稀土离子都被 EDTA 螯合,此时 EDTA

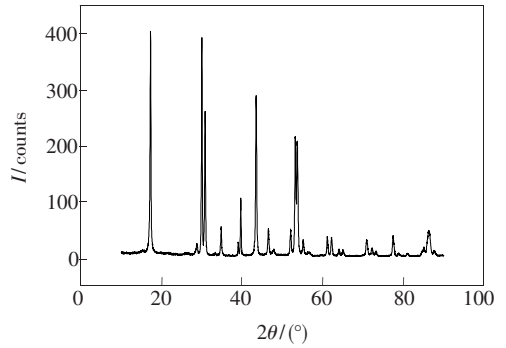


图 1  $n(\text{Yb}^{3+}):n(\text{Er}^{3+}) = 7:1$  的  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Tm}^{3+},\text{Yb}^{3+}$  样品的 XRD 图谱

Fig. 1 The XRD spectrum of  $n(\text{Yb}^{3+}):n(\text{Er}^{3+}) = 7:1$   $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Tm}^{3+},\text{Yb}^{3+}$  sample

对粒径的调控能力达到最大<sup>[9]</sup>。从图可以看出,粒子无论尺寸还是形貌都发生了很大变化。此时粒径约为 30 nm,分散性比较理想。(c)图为  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Tm}^{3+},\text{Yb}^{3+}$  单晶衍射图,对衍射斑点的对称性进行分析可确定样品属六方晶系。

图 3 为 980 nm 红外激光激发下  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Tm}^{3+},\text{Yb}^{3+}$  的上转换发射光谱。从图中可以看出:(1)有 6 个比较明显的发光峰,其发光峰值分别位于 408, 450, 474, 525, 539, 650 nm。其中 450, 474 nm 的蓝光发射分别对应  $\text{Tm}^{3+}$  离子从激发态  $^1\text{D}_2$  到  $^3\text{F}_4$  的跃迁和  $^1\text{G}_4$  到基态  $^3\text{H}_6$  的跃迁; 525 nm 和 539 nm 处的绿光发射分别对应于  $\text{Er}^{3+}$  离子从激发态  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$  到基态  $^4\text{I}_{15/2}$  的跃迁。650 nm 处的红光发射则是:  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  的共同作用,分别对应  $\text{Tm}^{3+}$  的激发态  $^1\text{G}_4$  到  $^3\text{F}_4$  的跃迁和

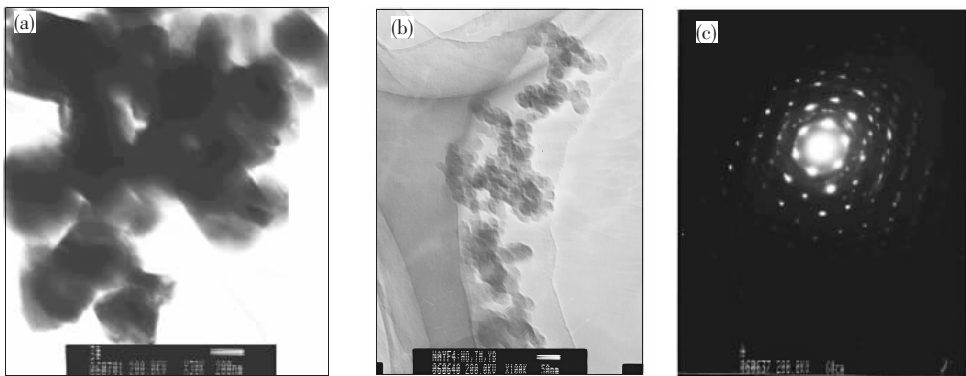


图 2  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Tm}^{3+},\text{Yb}^{3+}$  样品的 TEM 像,(a)未加入络合剂 EDTA 的  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Tm}^{3+},\text{Yb}^{3+}$  的 TEM 像;(b)加入络合剂 EDTA 样品的 TEM 像;(c)  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Tm}^{3+},\text{Yb}^{3+}$  单晶衍射图

Fig. 2 The TEM images of  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Tm}^{3+},\text{Yb}^{3+}$  sample, (a) TEM image of  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Tm}^{3+},\text{Yb}^{3+}$  sample without EDTA; (b) TEM image of  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Tm}^{3+},\text{Yb}^{3+}$  sample with EDTA; (c) single crystal diffraction pattern of  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Tm}^{3+},\text{Yb}^{3+}$  sample.

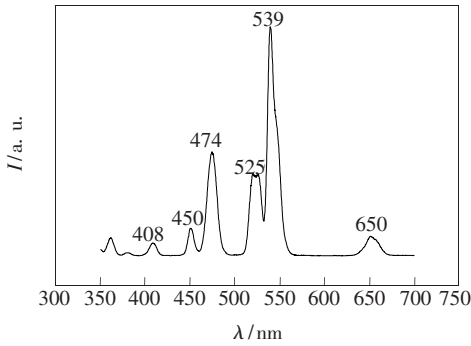


图3  $n(\text{Yb}^{3+}) : n(\text{Er}^{3+}) = 7 : 1$   $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  上转换发射光谱

Fig. 3 Up-conversion spectrum of  $n(\text{Yb}^{3+}) : n(\text{Er}^{3+}) = 7 : 1$   $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  excited by 980 nm

$\text{Er}^{3+}$  离子从激发态  $^4\text{F}_{9/2}$  到基态  $^4\text{I}_{15/2}$  的跃迁。(2) 位于 539 nm 处的绿光发射强度最强。

水热合成法与文献报道的高温固相法合成的相同组分的  $\text{NaYF}_4$  材料相比<sup>[9]</sup>, 前者绿光发射处于主导地位, 而后者红光发射处于主导地位。产生这种差异是因为高温固相法合成的样品可能含有  $\text{YOF}:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  和其它一些具有较高声子能量的氧化物杂质。声子辅助的无辐射弛豫导致了  $^4\text{F}_{9/2}$  能级上电子布居数的增加。利用水热法合成的氟化物材料中的含氧量很低<sup>[10]</sup>, 所以该材料可以有效抑制无辐射弛豫过程, 提高其上转换效率。

图4为上转换发光强度与  $\text{Er}^{3+}$  浓度的关系图。

从图可以看出, 发光强度随  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度的增加而增强, 当  $\text{Er}^{3+}$  的浓度达到某一值后又随  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度的增加而变弱。当  $\text{Er}^{3+}$  离子的浓度

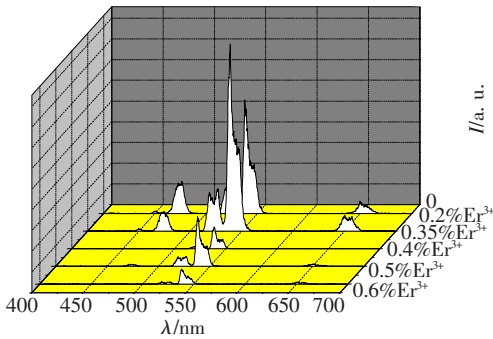


图4  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  的上转换发光强度与  $\text{Er}^{3+}$  浓度的关系图

Fig. 4 Up-conversion emission intensities of  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  with different concentrations of  $\text{Er}^{3+}$  ion

为 0.3%, 且  $n(\text{Yb}^{3+}) : n(\text{Er}^{3+}) = 7 : 1$  时, 上转换发光强度达到最强, 但红光的强度与绿光相比显得非常弱。当  $\text{Er}^{3+}$  离子的浓度为 0.2%, 且  $n(\text{Yb}^{3+}) : n(\text{Er}^{3+}) = 6 : 1$  时, 绿光发射和红光发射均变弱, 而蓝光发射最强, 这是由于  $\text{Er}^{3+}$  离子与  $\text{Tm}^{3+}$  离子之间的交叉弛豫现象所产生的。

上转换发光过程需要多光子参与, 输出的可见光的强度与激发光功率之间存在这样的关系:  $I_{\text{VIS}} \propto (I_{\text{IR}})^n$ 。  $I_{\text{VIS}}$  表示输出的可见上转换发光强度,  $I_{\text{IR}}$  表示激发光功率,  $n$  表示发射一个可见光子所吸收的红外光子数。图5给出了上转换发光强度与激发光功率之间的双对数曲线, 图中曲线的斜率就是  $n$ 。由图可以判定 474 nm 蓝光发射、525 nm 和 539 nm 绿光发射、650 nm 红光发射均属于双光子过程, 而 408 nm 紫光发射属于三光子过程。

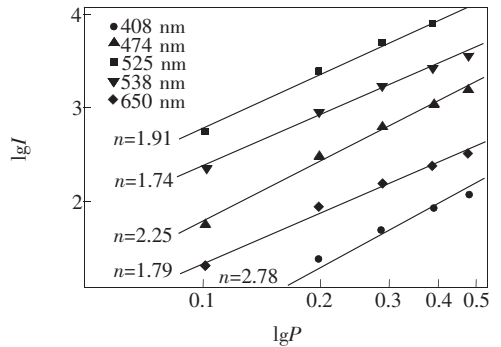


图5  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  样品上转换发光强度与激发光功率之间的双对数曲线

Fig. 5 log-log plot of upconversion emission intensity as a function of the excitation power at 980 nm for the  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  sample

## 4 结 论

采用水热法, 以 EDTA 为络合剂, 合成了  $\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  共掺的  $\text{NaYF}_4$  纳米晶材料。实验发现: (1) 用 X 射线衍射和透射电镜确定了样品的结构和粒度, 粒径为 30 nm 以下, 属于六方晶相。(2) 通过光谱分析确定了  $\text{Er}^{3+}$  离子的浓度为 0.3%,  $n(\text{Yb}^{3+}) : n(\text{Er}^{3+}) = 7 : 1$  时, 上转换发光强度达到最强; (3) 通过上转换发光强度与激发光功率之间的双对数曲线, 得到 474 nm 蓝光发射、525, 539 nm 绿光发射和 650 nm 红光发射均属于双光子过程, 而 408 nm 紫光发射属于三光子过程。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Li Xiuming, Lu Shuchen, Liu Jinxia. Preparation and luminescent properties of nanocrystalline  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$  [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(6):378-382 (in Chinese).
- [ 2 ] Vetrone F, Boyer J C, Capobianco J A, *et al.* Concentration-dependent near-infrared to visible up-conversion in nanocrystalline and bulk  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  [J]. *Chemistry of Materials*, 2003, **15**(14):2737-2743.
- [ 3 ] Capobianco J A, Vetrone F, Boyer J C, *et al.* Enhancement of red emission  $^4\text{F}_{9/2}\rightarrow^4\text{I}_{15/2}$  via upconversion in bulk and nanocrystalline cubic  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**(6):1181-1187.
- [ 4 ] Vetrone F, Boyer J C, Capobianco J A, *et al.* Significance of  $\text{Yb}^{3+}$  concentration on the upconversion mechanisms in co-doped  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  nanocrystals [J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, **96**(1):661-667.
- [ 5 ] Vetrone F, Boyer J C, Capobianco J A, *et al.* Effect of  $\text{Yb}^{3+}$  codoping on the upconversion emission in nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**(5):1107-1112.
- [ 6 ] Chen G Y, Somesfalean G, Zhang Z G, *et al.* Ultraviolet upconversion fluorescence in rare-earth-ion-doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  induced by infrared diode laser excitation [J]. *Opt. Lett.*, 2007, **32**(1):87-89.
- [ 7 ] Yang Linmei, Song Hongwei. Synthesis and luminescence properties of nanowires and nanoslices of  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2006, **27**(6):987-990 (in Chinese).
- [ 8 ] Yang Wei, Lu Fengqi, Zhang Xinrong, *et al.* Synthesis and characterization of efficient near infrared upconversion Yb and Tm codoped  $\text{NaYF}_4$  nanocrystal reporter [J]. *J. Alloys Compounds*, 2007, **427**(1-2):333-340.
- [ 9 ] Yang Wei, Lu Fengqi, Zhang Xinrong, *et al.* Polyol-mediated synthesis and luminescence of lanthanide-doped  $\text{NaYF}_4$  nanocrystal upconversion phosphors [J]. *J. Alloys Compounds*, 2008, **455**(1-2):376-384.
- [ 10 ] Xu Shiqing, Huang Jun, Zhang Liyan, *et al.* Investigation on upconversion luminescence of  $\text{Yb}^{3+}$ -sensitized  $\text{Tm}^{3+}$ -doped oxyhalide tellurite glasses [J]. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2006, **26**(2):225-229 (in Chinese).

## The Upconversion Luminescence Properties of Nanocrystal $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ , $\text{Tm}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ Synthesized by Hydrothermal Method

LI Yue<sup>1</sup>, ZHAI Hai-qing<sup>1</sup>, YANG Kui-sheng<sup>1</sup>, ZHANG Yue-ping<sup>2</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China;

2. Applied Chemistry Department, College of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, China)

**Abstract:** Nanocrystals of up-conversion phosphor  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{NaYF}_4$  were prepared by hydrothermal method in the presence of complexing agent EDTA. Under 980 nm diode laser exciting, the impact of different concentration of  $\text{Er}^{3+}$  ion on the up-conversion luminescence intensity was discussed.

The samples were characterized by transmission electron microscopy and X-ray diffraction, the results showed that hexagonal nanocrystal  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  was prepared by hydrothermal method. According to the law of luminescence intensity versus excitation power, the 474 nm blue emission, 525 nm and 539 nm green emission, 650 nm red emission are all due to double photon process, while the 408 nm violet emission is a three-photon process. The up-conversion mechanism and processes were also analyzed.

**Key words:** hydrothermal method; up-conversion; nanocrystal;  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$

**CLC number:** O482.31

**PACS:** 78.55.Hx

**PACC:** 3250F; 7855

**Document Code:** A