

文章编号: 1000-7032(2012)10-1068-06

六角相 NaYF_4 纳米粒子的合成及粒子尺寸 对 Tb^{3+} , Er^{3+} 下转换效率的影响

王鹏程^{1,2}, 刘春旭¹, 赵海峰¹, 骆永石¹, 王立军^{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 100039)

摘要: 采用热溶剂法制备了 $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 六角相纳米粒子, 分析了合成条件对六角相粒子形成的影响。较高的反应温度有利于六角相 NaYF_4 晶体的形成。实验结果表明: 六角相是热力学更稳定和更有序的结构, 从立方相到六角相的转变是从无序到有序结构的转变。随着尺寸的减小, 纳米粒子的下转换效率明显降低。为进一步比较, 制备了 $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 核壳结构的纳米粒子。包覆后的纳米粒子的下转换效率明显提高, 其原因是包覆减少了表面缺陷进而降低了表面激发能量的猝灭。

关键词: 六角相; 纳米粒子尺寸; 核壳结构; 转换效率

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20123310.1068

Synthesis of Hexagonal NaYF_4 Nanoparticles and Its Particle Size Effect on Conversion Efficiency of Tb^{3+} , Er^{3+} Couples

WANG Peng-cheng^{1,2}, LIU Chun-xu¹, ZHAO Hai-feng¹, LUO Yong-shi¹, WANG Li-jun^{1*}

(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 100039, China)

* Corresponding Author, E-mail: wangljciomp@yahoo.cn

Abstract: Nanoparticles $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ with hexagonal phase were synthesized by hot solvent method and the influences of synthesis conditions on the formation and size of particles were also analyzed. The reaction temperature is the dominate condition. The results confirm that some conclusions that the hexagonal phase is thermodynamically more stable and a more orderly structure. It is found that with the nano-size decreasing, the conversion efficiency is significantly reduced. $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ nanoparticles with core/shell structure were prepared to analyze and compare further. It is indicated that the luminescence of the $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ particles with core/shell structure were enhanced significantly due to the reduced surface defects and the suppressed excitation energy quench.

Key words: hexagonal phase; nanoparticle size; core/shell structure; conversion efficiency

收稿日期: 2012-06-01; 修订日期: 2012-06-25

基金项目: 国家自然科学基金(61077025, 10904140, 10774142, 60308008)资助项目

作者简介: 王鹏程(1983-), 男, 吉林公主岭人, 主要从事半导体器件和发光材料的研究。

E-mail: cheng830502@163.com, Tel: (0431)86176337

1 引言

近几年来,具有良好下转换发光性能的稀土氟化物纳米晶受到了广泛关注,在许多方面都表现出了良好的应用前景^[1-4]。六角氟钇钠(NaYF₄,NYF)是迄今为止最有效的绿色(Yb³⁺/Er³⁺掺杂)和蓝色(Yb³⁺/Tm³⁺掺杂)上转换发光粉的基质材料^[5-6]。氟化物晶体比氧化物晶体具有更小的声子能,NaYF₄中大的声子能是~400 cm⁻¹^[7]。六角 NaYF₄ 的低能量的声子模和多格位性是其具有较高发光效率的主要原因。近年来,实验表明六角相的 NaYF₄ 基质材料也是很好的下转换基质材料,但这种下转换的应用主要是在 Si 基太阳能电池方面。

基于 GaAs($E_g = 1.43$ eV, ~867 nm) 的太阳能电池具有高的转换效率(~32%)和抗宇宙射线的特性,可为太空中的卫星和其他空间飞行器提供动力。在外层空间,太阳紫外辐射比地球表面更强,Tb³⁺-Er³⁺耦合对可以将一个高能 UV 光子剪裁成两个更低能量光子,一个是 800 nm 近红外光子,另一个是 470 nm 蓝色光子,可减少 GaAs 太阳能电池由于光谱失配导致的能量损耗,提高 GaAs 电池对太阳能的利用效率。NaYF₄ 微晶中 Tb³⁺到 Er³⁺的能量传递效率可达 88%,量子剪裁效率为 188%,接近于理论极限 200%^[8]。通常体材料的发光要比纳米材料的发光强很多,在 Y₂O₂S:Yb,Er 上转换发光中也观察到随着粒子尺寸的减小而发光强度变弱的现象,即在 Y₂O₂S:Yb,Er 粒子尺寸降低到 30 nm 时,发光效率下降到体材料的 22%;当尺寸由 30 nm 减小至 2 nm 时,发光效率急剧下降^[9]。这种效率的降低被认为是纳米粒子中低频声子模的缺少和大部分激发能的转移^[9-11],可见在上转换过程中粒子尺寸的变化起重要作用。

本文合成了六角相 NaYF₄ 纳米晶,分析了温度对粒子尺寸和晶相的影响。研究了六角 NYF 纳米晶尺寸与下转换效率的关系,并制备了核壳结构的纳米粒子,与前面结果进行了分析与比较。

2 实验

实验中使用的原料主要有 YCl₃·6H₂O (99.99%)、TbCl₃·6H₂O (99.99%)、ErCl₃·

6H₂O (99.9%)、NaOH (98%)、NH₄F (98%)、1-十八烯 (90%) 和油酸 (90%) 等,购买于 Sigma-Aldrich 公司。

2.1 NaYF₄:Tb³⁺,Er³⁺ 纳米粒子的合成

将 LnCl₃ (0.4 mol/L, Ln = Y, Tb, Er) 水溶液 1 mL 放入含有 4 mL 油酸的 50 mL 三颈瓶中,混合溶液升温至 150 °C 并保持 30 min 去除水分。再将 6 mL 的 1-十八烯加入三颈瓶,将溶液混合后在 150 °C 环境下持续 30 min,之后降温至 50 °C。将含有 NH₄F (1.5 mmol) 和 NaOH (1 mmol) 的 5 mL 甲醇溶液倒入三颈瓶,搅拌溶液 30 min,混合均匀后升温至 300~340 °C,在氩气保护环境下反应 1 h。将透明的白色反应混合物冷却至室温,用乙醇沉淀,离心清洗几遍后得到不同尺寸的 NaYF₄:Tb³⁺,Er³⁺ 样品。

2.2 NaYF₄:Tb³⁺,Er³⁺ 壳层结构的制备

将 YCl₃ (0.4 mol/L) 水溶液 1 mL 放入含有 4 mL 油酸的 50 mL 三颈瓶中,混合溶液升温至 150 °C,保持 30 min 去除水溶液。将 6 mL 的 1-十八烯加入三颈瓶,溶液混合后在 150 °C 环境下持续 30 min,之后降温至 50 °C。将含有 NH₄F (1.5 mmol) 和 NaOH (1 mmol) 的 5 mL 甲醇溶液倒入三颈瓶,并将含有 NaYF₄:Tb³⁺,Er³⁺ 核结构的 4 mL 环己烷溶液一同加热。将溶液搅拌 30 min,混合均匀后升温至 300 °C,在氩气保护环境下反应 1 h。将透明的白色反应混合物冷却至室温,用乙醇沉淀,离心清洗几遍后得到 Core (NaYF₄:Tb³⁺,Er³⁺)/Shell (NaYF₄) 样品。

样品测试用 Sunlight 光参量振荡(OPO)激光器作激发光源,用带有 R955 光电倍增管的 JY TRIAX 550 单色仪探测发射光谱,TDS 3052 数字荧光示波器记录发光衰减曲线。

3 结果与讨论

3.1 NaYF₄:Tb³⁺,Er³⁺ 纳米粒子的晶相和尺寸

图 1 给出了在 330 °C 下反应 1 h 合成的 NaYF₄:Tb³⁺,Er³⁺ 纳米粒子的透射电子显微镜(TEM)图像。从图中可以看出,纳米粒子的分散性很好且很均匀,平均尺寸为 11 nm。经扫描电镜测试,其粒子尺寸约为 12 nm,表明其透射电子显微镜图像和扫描电镜结果一致。

图 2 为 NaYF₄:Tb³⁺,Er³⁺ 纳米粒子的电子衍射(SAED)图像,各个衍射环分别对应于六角相

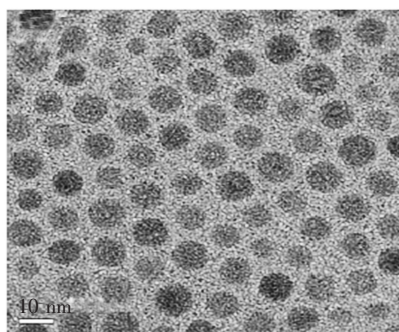


图 1 $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米粒子的 TEM 图像

Fig. 1 TEM image of $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanoparticles

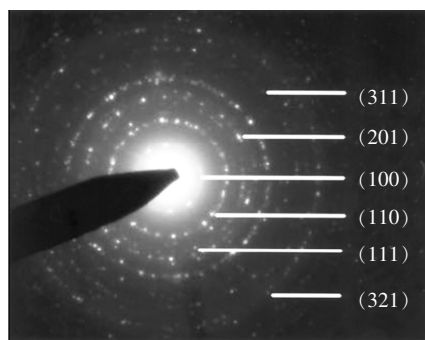


图 2 电子衍射 (SAED) 模式显示相应 NaYF_4 的六角形晶格结构

Fig. 2 SAED micrograph of nanoparticles $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ with the hexagonal phase structure

NaYF_4 晶格的 (100)、(110)、(111)、(201)、(311) 和 (321) 晶向。图 3 为在不同合成温度下反应 1 h 的 $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米粒子的 X 射线衍射 (XRD) 谱。可以看出图 2 与图 3 的结果基本相同, 无论是峰值位置还是峰强度都符合得很好, 但是在 X 射线衍射谱中仍能看到立方相的微小残留, 即混相。测量 XRD 衍射峰的半高全宽, 应用 Scherrer's 公式 $D = K\lambda/\beta\cos\theta$ 计算纳米粒子

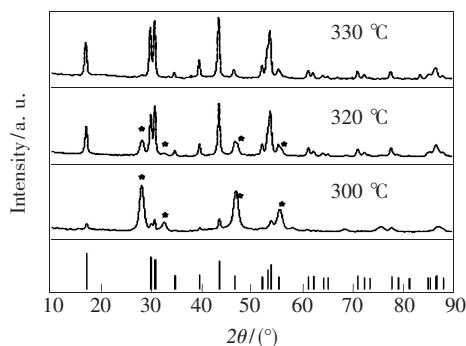


图 3 NaYF_4 样品的 XRD 谱, 星号表示立方相结构, 下面的线条为标准的六角相结构峰。

Fig. 3 XRD of $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanoparticles, the sign (*) represents the cubic phase, and the line pattern (lower part) represents the hexagonal phase.

的尺寸, 其平均粒径为 11.6 nm, 与扫描电镜和透射电子显微镜所得到的结果相同。

3.2 温度对六角相 $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米晶合成的影响

从图 3 可以看出, 温度为 300 °C 时, 大部分粒子为立方相结构, 但也存在小部分的六角相, 说明在 300 °C 时立方相已经开始向六角相转变, 只是转化率很低。在 320 °C 时, 六角相纳米的峰值强度显著增加, 立方相已经所剩不多, 说明此时晶体结构发生了明显的变化。在 330 °C 时, 几乎所有的粒子都为六角相, 同时衍射峰也变得尖锐, 说明粒子尺寸有所增大。

为进一步研究温度在 NaYF_4 纳米粒子成核和生长过程中的影响, 我们测试了 NaYF_4 纳米粒子的电子透射显微镜图像, 如图 4 所示。图 4 (a) ~ (c) 分别为在 300, 320, 340 °C 反应 1 h 合成的 $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米粒子的 TEM 图像 (330 °C 的 TEM 图像如图 1 所示)。300 °C 下合成的粒子

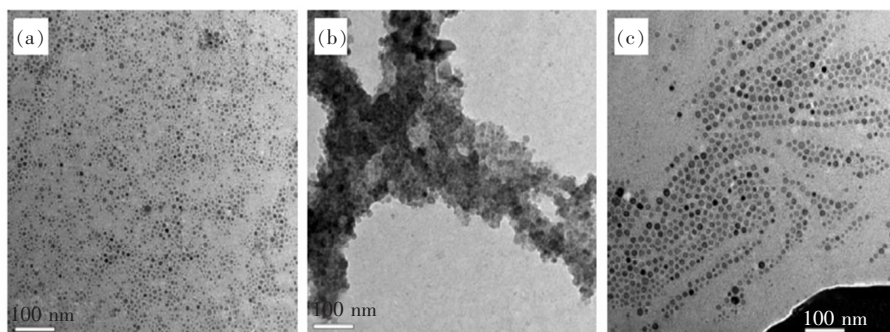


图 4 不同温度下反应 1 h 合成的 $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米粒子的 TEM 图像。(a) 300 °C; (b) 320 °C; (c) 340 °C。

Fig. 4 TEM images of $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanoparticles synthesized for 1 h at 300 °C (a), 320 °C (b), and 340 °C (c), respectively.

的分散性很好,轮廓清晰,为直径 7 nm 左右的立方相晶体(图 4(a))。在 320 °C 时,颗粒开始出现团聚(图 4(b))。因为这几个样品除了合成温度不同以外其他条件都相同,所以可以排除干燥过程导致的集聚。粒子特征的缺失说明粒子发生了相变,不再是清晰、分散的晶体特征,而是团聚一起发生了晶相重组,同时出现六角相和立方相结构。在 330 °C,六角形纳米粒子的均匀性很好,尺寸约为 11 nm(图 1)。在 340 °C,所合成的六角相粒子的尺寸达到 15 nm,呈更广泛的粒度分布(图 4(c))。当全部转变成六角相后,粒子的尺寸随着温度的升高而逐渐变大,但仍然保持了很好的均匀性,这与电子衍射和 X 射线衍射的结果相一致。这些实验结果表明:立方相 NaYF₄ 纳米粒子形成于 300 °C,在 320 °C 开始发生立方相向六角相的转变,当温度为 330 °C 时几乎全部转变成六角相,在 330 ~ 340 °C 粒子处于生长过程。

3.3 粒子尺寸对下转换发光的影响

NaYF₄: Tb³⁺, Er³⁺ 的下转换发光机制如图 5 所示。通过 Tb³⁺-Er³⁺ 耦合对将一个 294 nm 紫外光子(Tb³⁺的⁷F₆→⁵L₁)剪裁成 800 nm(Er³⁺的

⁴I_{9/2}→⁴I_{15/2}) 和 467 nm(Tb³⁺的⁵D₄→⁷F₆) 两个都能被 GaAs 太阳能电池吸收的低能光子。在以前的研究工作中,我们计算了微米晶 NYF: 1% Tb³⁺, 2% Er³⁺ 的能量传递效率和量子剪裁效率分别为 88% 和 188%,接近于理论极限 200%^[8]。下文我们将研究不同尺寸的纳米晶粒子的下转换效率。

图 6 为不同尺寸的纳米晶粒子的扫描电镜图,图 7 为 294 nm 激发下的 3 种不同尺寸粒子的发射谱,表 1 给出了 10,25,55 nm 3 种不同尺寸粒

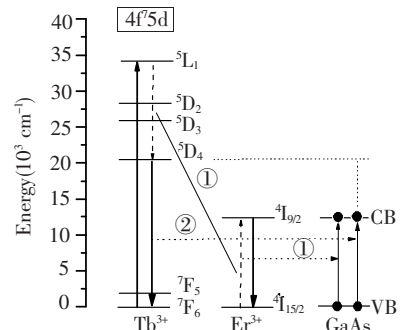


图 5 Tb³⁺-Er³⁺ 耦合对的能级和量子剪裁机制示意图
Fig. 5 Energy levels and quantum cutting mechanism of Tb³⁺ and Er³⁺ couple

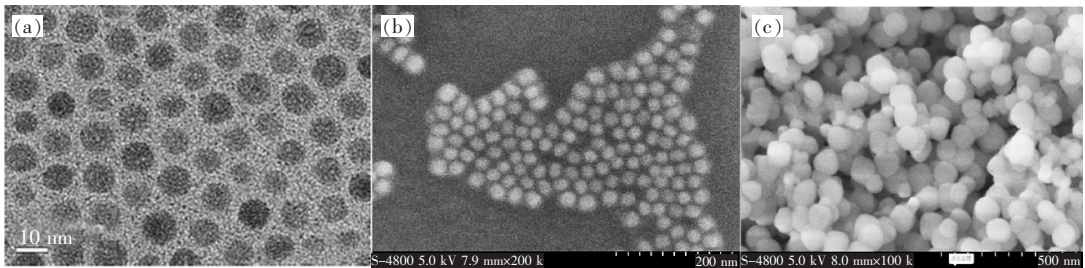


图 6 不同尺寸的 NaYF₄:Tb³⁺, Er³⁺ 纳米粒子的 SEM 图像。(a) 12 nm;(b) 25 nm;(c) 55 nm。

Fig. 6 SEM images of hexagonal phase particles with (a) 12 nm, (b) 25 nm, and (c) 55 nm, respectively.

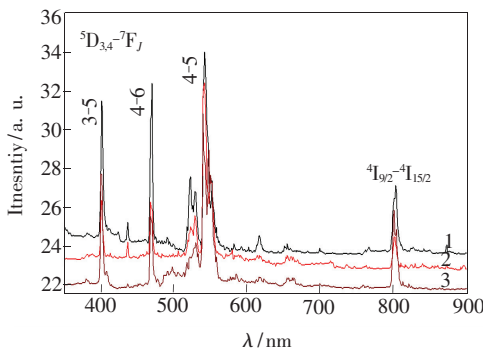


图 7 294 nm 激发下的 3 种不同尺寸粒子的发射谱

Fig. 7 Emission spectra for nanoparticles with three sizes under 294 nm excitation

表 1 NaYF₄:Tb³⁺, Er³⁺ 参数及计算结果

Table 1 The parameters and measurement results of NaYF₄: Tb³⁺, Er³⁺

Sample	Size/nm	Crystal phase	$\tau/\mu\text{s}$	$\eta_{\text{QE}}/\%$
1	55 nm	六角相	64.10 ± 0.15	158
2	25 nm	六角相	52.05 ± 0.01	136
3	10 nm	六角相	43.10 ± 0.01	122

子的下转换效率。可以看出,随着粒子尺寸的减小,其下转换效率明显减小,均小于微米晶粒子的 188%。这种效率降低的原因被认为是在纳米粒子中缺少低频声子模式和激发能的转移受到了有

效限制^[9-10]。

颗粒变小导致效率降低,我们认为小粒子的表面猝灭是其根本原因。每个波峰的总强度是粒子内部和表面的掺杂离子发光的总和。由于表面缺陷会使激发的能量猝灭,所以表面的光发射强度相对弱于内部。随着粒子尺寸的减小,表面离子的数量不断增多,表面缺陷增多,导致下转换效率明显下降。为减少表面缺陷,我们制备了核壳结构的纳米粒子,分别在 12 nm 和 25 nm 核粒子表面包覆了 5 nm 厚的 NaYF₄。图 8 为包覆 5 nm 厚 NaYF₄ 壳后的 12 nm 和 25 nm 粒子在 294 nm

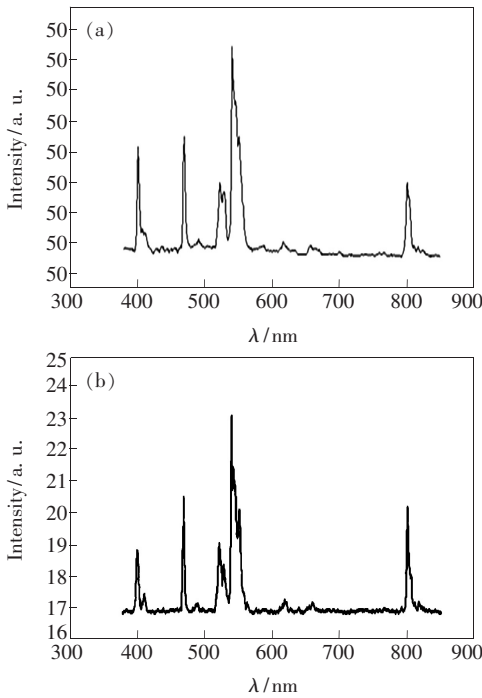


图 8 294 nm 激发下包覆 5 nm 厚 NaYF₄ 壳后的 (a)12 nm 和 (b)25 nm 粒子的发射谱

Fig. 8 Emission spectra of (a) core (12 nm)/shell (5 nm) and (b) core (25 nm)/shell (5 nm) under 294 nm excitation

激发下的发射谱,两种 NaYF₄:Tb³⁺,Er³⁺核壳结构的效率计算结果如表 2 所示。

表 2 两种 NaYF₄:Tb³⁺,Er³⁺核壳结构的效率计算结果
Table 2 The calculation results of energy transfer and quantum cutting efficiencies for two core (NaYF₄:Tb³⁺,Er³⁺)/shell (NaYF₄) structures

Size/nm	$\tau/\mu\text{s}$	$\eta_{\text{ET}}/\%$	$\eta_{\text{QE}}/\%$
12	45.58 ± 0.08	72	172
25	47.92 ± 0.22	76	176

从图 8 和表 2 可以看出,12 nm 和 25 nm 纳米粒子的发光强度较包覆前有较大的提高,其量子效率在包覆后分别达到 172% 和 176%,相比于包覆前的 122% 和 136% 有了明显的提高,但相对于微晶粒子的 188% 还相差较远。虽然包覆有效地减少了表面缺陷,但是仍未改变效率随着粒子尺寸的减小而下降的趋势,12 nm 粒子的下转换效率仍然低于 25 nm 粒子。然而我们发现,相比于 55 nm 未包覆粒子 158% 的剪裁效率,包覆后的 12 nm 和 25 nm 纳米粒子分别达到 172% 和 176%,都超过了未包覆的 55 nm 粒子,包覆对下转换效率提高的效果非常明显。

4 结 论

用热溶剂法制备了 NaYF₄:Tb³⁺,Er³⁺六角相纳米粒子,分析了温度对六角相粒子形成的影响。较高的合成温度有利于六角相 NaYF₄ 晶体的形成。随着尺寸的减小,NaYF₄:Tb³⁺,Er³⁺纳米粒子的下转换效率明显降低。包覆后的 NaYF₄:Tb³⁺,Er³⁺核壳结构的纳米粒子的下转换发光效率明显提高,主要原因是包覆使表面缺陷减少,发光增强。

参 考 文 献:

- [1] Sandrock T, Scheife H, Heumann E, *et al.* High-power continuous-wave upconversion fiber laser at room temperature [J]. *Opt. Lett.*, 1997, 22(11):808-810.
- [2] Downing E, Hesselink L, Ralston J, *et al.* A three-color, solid-state, three-dimensional display [J]. *Science*, 1996, 273(5279):1185-1189.
- [3] Shionoya S, Yen W M. *Phosphor Handbook* [M]. Boca Raton: CRC Press, 1999.
- [4] van de Rijke F, Zijlmans H, Li S, *et al.* Up-converting phosphor reporters for nucleic acid microarrays [J]. *Nat. Biotechnol.*, 2001, 19(3):273-276.
- [5] Ren Q, Dai R C, Shen Y H, *et al.* Color design based on upconversion luminescence of NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ [J]. *Chin.*

- J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(1):69-74 (in Chinese).
- [6] Sommerdijk J L, Bril A, de Jager A W. Two photon luminescence with ultraviolet excitation of trivalent praseodymium [J]. *J. Lumin.*, 1974, 8(4):341-343.
- [7] Aarts L, van der Ende B M, Meijeriink A. Downconversion for solar cells in NaYF₄:Er,Yb [J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, 106(2):023522-1-3.
- [8] Liu C X, Liu J Y, Zhang J S, *et al.* Tb³⁺-Er³⁺ couples as spectral converters in NaYF₄ for GaAs solar cells [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2011, 44(14):145502-1-5.
- [9] Chen H, Chuai X H, Wang L L, *et al.* Synthesis and optical properties of water soluble upconversion NaYF₄:Yb, Tm nanoparticles [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(4):538-542 (in Chinese).
- [10] Liu G K, Chen X Y, Zhuang H Z, *et al.* Confinement of electron-phonon interaction on luminescence dynamics in nanophosphors of Er³⁺:Y₂O₂S [J]. *J. Solid State Chem.*, 2003, 171(1-2):123-132.
- [11] Liu G K, Zhuang H Z, Chen X Y, *et al.* Restricted phonon relaxation and anomalous thermalization of rare earth ions in nanocrystals [J]. *Nano Lett.*, 2002, 2(5):535-539.