

文章编号: 1000-7032(2012)07-0683-05

双掺 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的下转换 $\beta\text{-NaYF}_4$ 的合成与发光性能

蒋晨飞, 黄文娟, 丁明烨, 宋 艳, 倪亚茹, 陆春华*, 许仲梓

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

摘要: 采用高温溶剂热法合成了下转换发光材料 $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$, 采用 X 射线衍射 (XRD)、场发射扫描电镜 (FESEM)、激发 (PLE) 谱和光致发光 (PL) 谱对材料的物相结构、形貌特征和发光性质进行了表征和研究, 并分析了其发光原理。结果表明: 所合成的 $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 为纯六方相晶体, 尺寸在 100 nm 左右; 改变 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的掺杂浓度后晶格结构没有发生明显变化, 说明 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 取代的是 Y^{3+} 的晶格位置; 在 394 nm 光的激发下, 检测到 Eu^{3+} 在 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁处的特征发射光, 并且可见光强度随着 Eu^{3+} 离子掺杂浓度的变化而变化。另外 Tb^{3+} 离子浓度对 $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 晶体结构产生了一定的影响, 说明掺杂 Tb^{3+} 离子改变了 Eu^{3+} 离子所处的配位环境, 导致红色发光带增强, 而这主要源于电偶极子跃迁的贡献。

关键词: 下转换; $\beta\text{-NaYF}_4$; 高温溶剂热法; 偶极子跃迁

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20123307.0683

Synthesis and Luminescence Properties of $\beta\text{-NaYF}_4$ Doped with Eu^{3+} and Tb^{3+}

JIANG Chen-fei, HUANG Wen-juan, DING Ming-ye,
SONG Yan, NI Ya-ru, LU Chun-hua*, XU Zhong-zi

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

* Corresponding Author, E-mail: chhlu@njut.edu.cn

Abstract: Powdered samples $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ are successfully prepared by high temperature solvothermal method. The obtained samples are characterized by X-ray power diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), and photoluminescence (PL) spectra. Experiment results revealed that as-prepared $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ crystallized in hexagonal phase without cubic phase, and the size was about 80 nm \times 100 nm (side length \times thickness). When the doping concentration of Eu^{3+} and Tb^{3+} are various, the lattice structure of samples do not change, indicating that the Eu^{3+} and Tb^{3+} ions are completely dissolved in the NaYF_4 host lattice by substitution for the Y^{3+} . The emission from ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (595 nm) and ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (618 nm) of Eu^{3+} ions was observed under excitation of 394 nm light from Xe lamp. The visible light intensity changes with the doping ions of Eu^{3+} concentration and the influence to crystal structure of Tb^{3+} ions concentration have been investigated. These results show that the doping ions of Tb^{3+} change the coordination environment of Eu^{3+} , resulting to stronger red emissions, and

收稿日期: 2012-03-27; 修订日期: 2012-05-20

基金项目: 国家自然科学基金(20901040/B0111); 江苏省高校自然科学研究重大项目(10KJA430016); 江苏省普通高校研究生科研创新计划(CXLX11-0355, CXZZ11-0330); 江苏高校优势学科建设工程(PADP)资助项目

作者简介: 蒋晨飞(1987-), 男, 江苏无锡人, 主要从事纳米发光材料的研究。

E-mail: jiangcf1987@gmail.com

electric dipole transition occupied the main contribution.

Key words: down-conversion; β -NaYF₄; high temperature solvothermal method; dipole transition

1 引 言

下转换材料具有较高的量子转换效率并可以通过调制输入太阳能光谱来提高硅基太阳能电池的转换效率,减少硅基太阳能电池中的能量损失,近年来引起了人们广泛的关注。Truke 等^[1-2]通过计算发现,利用下转换可以将太阳能电池的能量转化效率极限从30.9%提高到38.6%。NaYF₄具有机械性能和化学稳定性好、转换效率高的优点,被广泛用作上转换发光的基质材料^[3-6],而对其下转换的性质研究则不多。NaYF₄具有立方相和六方相两种结构,稀土掺杂的六方相 NaYF₄ 比立方相的发光效果要好很多^[7],晶型结构以及粒子颗粒尺寸大小对发光效率都有着较大的影响。通常以 Tb³⁺, Eu³⁺ 离子作为 NaYF₄ 下转换的发光中心,研究大多集中在单掺 Eu³⁺^[8] 或者 Tb³⁺^[9-10],对 Eu³⁺ 和 Tb³⁺ 双掺的研究尚不多见。

本文采用高温溶剂热法制备了纯六方相单掺 NaYF₄:Eu³⁺ 和双掺 NaYF₄:Eu³⁺, Tb³⁺, 测试了样品的 X 射线衍射 (XRD) 和荧光发射 (PL) 谱,探索了 Eu³⁺ 和 Tb³⁺ 的发光机理。

2 实 验

YCl₃·6H₂O(99.99%)、EuCl₃·6H₂O(99.99%) 或者 TbCl₃·6H₂O(99.99%) 按照一定的化学计量比混合溶于体积比为 1:1 的油酸和 1-十八烯混合溶液中,置于三颈烧瓶内,通氮气升温至 100 °C 蒸发水分 30 min,然后升温至 160 °C,保温 30 min 后自然降温,形成澄清溶液 A。称取一定化学计量比的 NH₄F 和 NaOH 溶于 20 mL 甲醇溶液中,得到溶液 B。将溶液 A 加热到 60 °C,缓慢滴加溶液 B,保温 30 min 后,升温至 100 °C,保温 10 min 以蒸发甲醇,然后快速升温至 310 °C,反应 60 min。反应结束后自然降温至 100 °C,加入 20 mL 无水乙醇,继续搅拌降温至 60 °C,取出溶液离心洗涤 3 次后在 80 °C 下真空烘干,得到样品粉末。

采用美国热电公司生产的型号为 ARL X'TRA 的 2.2 kW 铜靶 X 射线多晶体衍射仪测定

了样品的晶体结构。采用 Hitachi S-4800 冷场发射扫描电镜测得了样品的形貌和尺寸。使用上海精密科学仪器有限公司生产的 970CRT 荧光分光光度计测定样品的激发光谱和发射光谱。

3 结果与讨论

图 1(a) 为 NaYF₄:Eu³⁺ 的 XRD 图, Eu³⁺ 的摩尔分数分别为 1%、2%、5%、10%、20% 和 30%, 对应于样品 E1、E2、E3、E4、E5 和 E6。图 1(b) 为 NaYF₄:Eu³⁺, Tb³⁺ 的 XRD 图,其中 Eu³⁺ 的摩尔分数为 5%, Tb³⁺ 的摩尔分数分别为 0.5%、1%、2%、5%、10% 和 20%, 对应于样品 ET1、ET2、ET3、ET4、ET5 和 ET6。图中的所有衍射峰都和标准卡片 JCPDS Card No. 16-0334 相符,没有任何杂相峰,说明所制备的 NaYF₄ 为纯六方相结

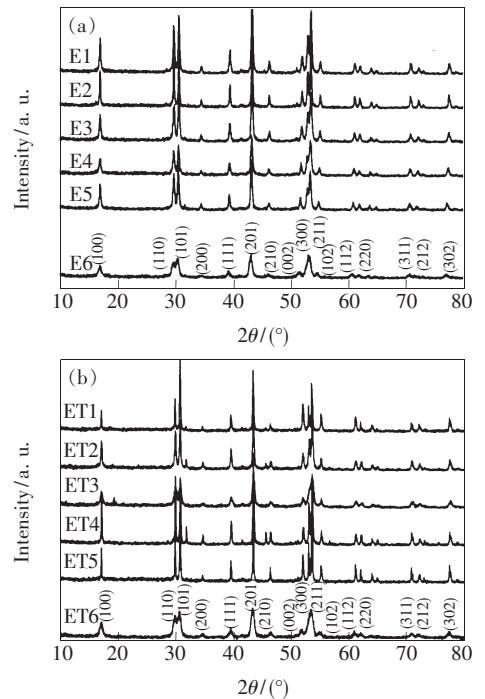


图 1 (a) NaYF₄:x% Eu³⁺ 的 XRD 图, $x = 1, 2, 5, 10, 20, 30$; (b) NaYF₄:5% Eu³⁺, x% Tb³⁺ 的 XRD 图, $x = 0.5, 1, 2, 5, 10, 20$ 。

Fig. 1 XRD patterns of (a) NaYF₄:x% Eu³⁺ ($x = 1, 2, 5, 10, 20, 30$), and (b) NaYF₄:5% Eu³⁺, x% Tb³⁺ ($x = 0.5, 1, 2, 5, 10, 20$).

构。六方相的 NaYF_4 属于 $P63/m$ 空间群, 其结构单元中有 3 个阳离子格位, 一个是 Y^{3+} 的, 一个是 Y^{3+} 和 Na^+ 共用的, 第三个格位是 Na^+ 的^[11]。从图中可以看出, 稀土掺杂离子浓度的改变基本上不影响材料的晶体结构, 这是因为 Eu^{3+} (0.094 nm) 和 Tb^{3+} (0.092 nm) 的离子半径和 Y^{3+} 离子 (0.090 nm) 的半径很相近, 掺杂稀土离子 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 离子取代的是 Y^{3+} 离子的格点位置, 对晶格参数的影响不大。

图 2 分别给出了 $\text{NaYF}_4: 5\% \text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{NaYF}_4: 5\% \text{Eu}^{3+}, 10\% \text{Tb}^{3+}$ 的 SEM 图。从图中可以看出, 样品颗粒均呈现规则的六棱柱, 边长大约为 80 nm, 厚度在 100 nm 左右, 说明样品的尺寸均一性比较好。图中也没有出现明显的团聚现象, 表明样品的分散性较好。掺杂 Tb^{3+} 离子对样品的形貌没有明显的影响。纳米晶的形成经历成核和生长^[12]两个阶段, 在纳米晶的形成过程中, 有机配体始终包裹在纳米晶的周围, 抑制或者促进纳米晶的生长。油酸有利于纳米晶的生长, 在高温下纳米晶各个晶面对油酸的吸附能力不同, 使得纳米晶取向生长, 最后生成六方相的纳米晶^[12]。

图 2(a) 为样品 $\text{NaYF}_4: 10\% \text{Eu}^{3+}$ 的激发谱, 监测波长为 590 nm。激发谱由 323, 361, 383, 394, 465 nm 5 个峰组成, 来源于 Eu^{3+} 离子的基态到 4f 能级的跃迁, 从图中可以看出, 394 nm 可以

有效地激发样品。

图 2(b) 为单掺 Eu^{3+} 的 $\text{NaYF}_4: x\% \text{Eu}^{3+}$ ($x = 1, 2, 5, 10, 20, 30$) 样品的荧光发射谱图, 图中样品发光强度在 Eu^{3+} 摩尔分数为 5% 和 10% 时都具有较好的发光效果。其中 513 nm 峰位对应于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ 跃迁, 其峰强随 Eu^{3+} 离子的浓度增加而降低, 这与文献[13]所报道的相一致。538 nm 和 558 nm 的峰位对应于 ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 和 ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁, 这两处峰位随着 Eu^{3+} 离子掺杂的增加而逐渐消失。这可能是随着 Eu^{3+} 离子浓度的增加, 一些能级之间, 如 $\text{Eu}^{3+} ({}^5\text{D}_1) + \text{Eu}^{3+} ({}^7\text{F}_0) \rightarrow \text{Eu}^{3+} ({}^5\text{D}_0) + \text{Eu}^{3+} ({}^7\text{F}_3)$ 和 $\text{Eu}^{3+} ({}^5\text{D}_3) + \text{Eu}^{3+} ({}^7\text{F}_0) \rightarrow \text{Eu}^{3+} ({}^5\text{D}_2) + \text{Eu}^{3+} ({}^7\text{F}_4)$, 在一定的浓度下由于跃迁能量与其相互匹配, 能级对之间会产生交叉弛豫过程, 从而产生了浓度猝灭现象^[14]。单掺 Eu^{3+} 的主要发射峰位在 595 nm 黄光带和 618 nm 红光带处, 595 nm 对应于 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁, 其中 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 跃迁属于磁偶极子跃迁, 而 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁属于电偶极子跃迁, 磁偶极子跃迁受配位环境的影响要小于电偶极子跃迁。该电偶极子跃迁遵循 $|J| = 2, |L| \leq 2$ 的选择定则, 被称为超敏跃迁^[15]。当 Eu^{3+} 取代阳离子格点位置, 若 Eu^{3+} 处于有严格反演中心格位时, 将以 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 的磁偶极子跃迁为主; 当 Eu^{3+} 处于无反演中心格位时, 就以 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 的电偶极子跃迁为主。比较 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁的发光特征值 $I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)/I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)$ 可知, 在 Eu^{3+} 浓度比较小时 $I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)/I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2) = 4.77$, Eu^{3+} 大部分占据着严格反演中心格位; 而当 Eu^{3+} 浓度增加时, 发光特征值增加至 1, 无反演中心格位上的 Eu^{3+} 比重增加, 电偶极子跃迁增多, 甚至在 Eu^{3+} 摩尔分数达到 5% 时超过了磁偶极子跃迁。

图 2(c) 是双掺 $\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 的 $\text{NaYF}_4: 5\% \text{Eu}^{3+}, x\% \text{Tb}^{3+}$ ($x = 0.5, 1, 2, 5, 10$) 样品的荧光发射谱图。从图中可以看出, 在掺杂 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 离子后, 样品的荧光发射峰位产生了一定的偏移, 这可能是由于 Tb^{3+} 离子的增加使得晶格畸变增加, 影响了发光中心离子的周围环境。掺杂 Tb^{3+} 之后, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁所对应的峰强有了明显的变化, 发光特征值 $I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)/I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)$ 达到了 1.25, 电偶极子跃迁超过了磁偶极子跃迁, 红光带的发射占主要地位。这是由于 Tb^{3+} 离子

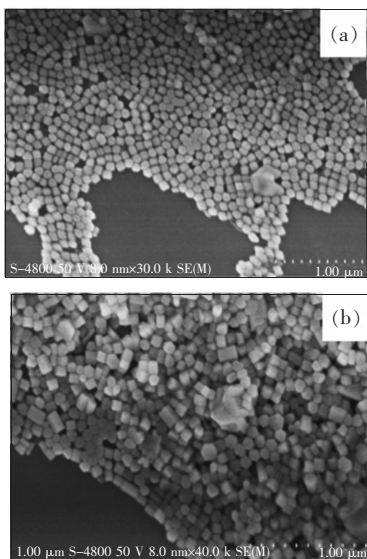


图 2 场发射扫描电镜照片。(a) $\text{NaYF}_4: 5\% \text{Eu}^{3+}$; (b) $\text{NaYF}_4: 5\% \text{Eu}^{3+}, 10\% \text{Tb}^{3+}$ 。

Fig. 2 FESEM images of (a) $\text{NaYF}_4: 5\% \text{Eu}^{3+}$, and (b) $\text{NaYF}_4: 5\% \text{Eu}^{3+}, 10\% \text{Tb}^{3+}$.

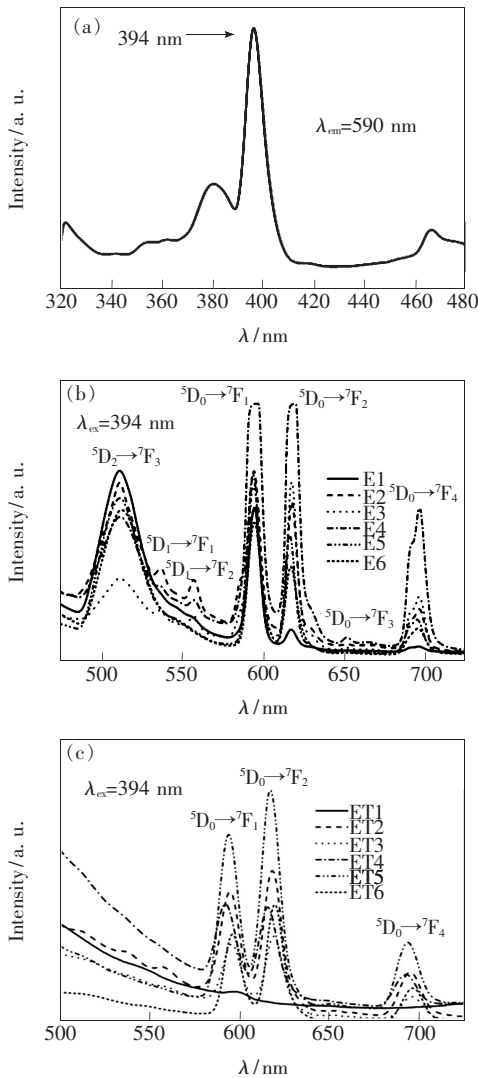


图 3 NaYF₄:Eu³⁺ 和 NaYF₄:Eu³⁺,Tb³⁺ 的荧光激发和发射图谱。(a) NaYF₄:Eu³⁺ 的激发谱;(b) NaYF₄:x%Eu³⁺ (x=1,2,5,10,20,30) 的发射谱;(c) NaYF₄:5%Eu³⁺,x%Tb³⁺ (x=0.5,1,2,5,10,20) 的发射谱。

Fig. 3 Excitation and the visible emission spectra of NaYF₄:Eu³⁺ and NaYF₄:Eu³⁺,Tb³⁺ samples. (a) Excitation of NaYF₄:Eu³⁺; (b) The visible emission spectra of NaYF₄:x%Eu³⁺ (x=1,2,5,10,20,30); (c) NaYF₄:5%Eu³⁺,x%Tb³⁺ (x=0.5,1,2,5,10,20).

的进入引起 Eu³⁺ 离子周围格点环境的变化,一些处于严格反演中心格点位置的 Eu³⁺ 周围的离子被 Tb³⁺ 取代后,其局部对称性受到破坏, Eu³⁺ 所处环境转变为无反演中心格点;其次,纳米材料的表面效应也有利于电偶极子的跃迁。⁵D₁→⁷F₁ 和 ⁵D₁→⁷F₂ 跃迁也由于 Tb³⁺ 加入产生交叉弛豫,对应峰位减弱甚至消失。595 nm 和 618 nm 两个

主峰峰强随着 Tb³⁺ 离子浓度的增加而增大,在 Tb³⁺ 摩尔分数达到 10% 时发光最强,说明 Tb³⁺ 离子增强了 Eu³⁺ 离子的发光。这可能是 Tb³⁺ 离子中 ⁵D₄→⁷F₃ 跃迁产生的峰位和 Eu³⁺ 中 ⁵D₀→⁷F₂ 跃迁产生的峰位位置基本重叠,从而增强了样品在 618 nm 处的发光。

图 3 是 Eu³⁺ 和 Tb³⁺ 在 NaYF₄ 中的发光原理图。处于基态的 Eu³⁺ 离子在 394 nm 光的照射下从基态(⁷F₀)跃迁到较高的激发态(⁵L₆),然后经过无辐射跃迁到达 ⁵D_J (J=0,1,2,3) 这些能级上,再经过辐射跃迁到达低能级的激发态 ⁷F_J (J=1,2,3,4),发射出 437,513,538,558,595,618,652,696 nm 可见光。处于较高激发态(⁵L₆)的 Eu³⁺ 也通过离子间的能量传递^[10],将 Tb³⁺ 激发至 ⁵D₄ 能级,然后通过辐射跃迁到达 ⁷F₂ 能级,辐射出 617 nm 的可见光。随着 Tb³⁺ 离子浓度的增加,617 nm 处的发光会增强。当 Tb³⁺ 离子增加到一定浓度时,离子间距缩短,Tb³⁺ 离子之间发生交叉弛豫而导致浓度猝灭。

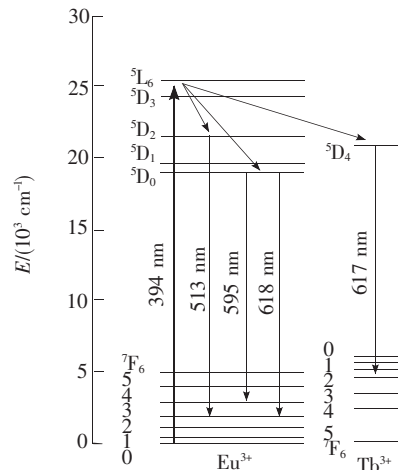


图 4 Eu³⁺ 和 Tb³⁺ 的能级跃迁原理图
Fig. 4 Schematic energy level diagram and corresponding transition of Eu³⁺ and Tb³⁺ ions

4 结 论

利用高温溶剂热法成功制备得到了纯六方相的 NaYF₄:Eu³⁺ 和 NaYF₄:Eu³⁺,Tb³⁺。NaYF₄:Eu³⁺ 的发光强度在 Eu³⁺ 摩尔分数为 10% 时达到最大,并且 Eu³⁺ 离子在其中主要位于具有反演中心的格位。在 NaYF₄:Eu³⁺ 中再掺杂 Tb³⁺ 离子后, Eu³⁺ 更多的占据无反演中心格位,⁵D₀→⁷F₂ 跃迁占主要贡献,红光带的发光增强。Tb³⁺ 离子增

强了 618 nm 处的发光, 同时还导致 513 nm 处发光的猝灭。当 Tb^{3+} 摩尔分数达到 10% 时, 发光效果较好。 Tb^{3+} 离子增加了晶格畸变, 导致发光峰位有所偏移。

参 考 文 献:

- [1] Truke T, Green M A, Wurfel P. Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, 92(3):1668-1674.
- [2] Truke T, Green M A, Wurfel P. Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, 92(7):4117-4122.
- [3] Boyer J C, Vetrone F, Cuccia L A, *et al.* Synthesis of colloidal upconverting NaYF_4 nanocrystals doped with Er^{3+} , Yb^{3+} and Tm^{3+} , Yb^{3+} via thermal decomposition of lanthanide trifluoroacetate precursors [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(23):7444-7445.
- [4] Mai H X, Zhang Y W, Yan C H, *et al.* Highly efficient multicolor up-conversion emissions and their mechanisms of monodisperse NaYF_4 : Yb, Er core and core/shell-structured nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111(37):13721-13729.
- [5] Lin C K, Berry M T, May P S, *et al.* Highly luminescent NIR-to-visible upconversion thin films and monoliths requiring no high-temperature treatment [J]. *Chem. Mater.*, 2009, 21(14):3406-3413.
- [6] Qian H S, Zhang Y. Synthesis of hexagonal-phase core shell NaYF_4 nanocrystals with tunable upconversion fluorescence [J]. *Langmuir*, 2008, 24(21):12123-12125.
- [7] Wang Y S, Chen D Q, Liu F, *et al.* Tunable red-green upconversion luminescence in novel transparent glass ceramics containing Er: NaYF_4 nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110(42):20843-20846.
- [8] Ghosh P, Patra A. Tuning of crystal phase and luminescence properties of Eu^{3+} doped sodium yttrium fluoride nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112(9):3223-3231.
- [9] Ma D K, Huang S M, Dong Y Q, *et al.* Rare-earth-ion-doped hexagonal-phase NaYF_4 nanowires: controlled synthesis and luminescent properties [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113(19):8136-8142.
- [10] Lin J, Li C X. Hydrothermal synthesis, formation mechanisms and luminescence properties of the rare earth fluorides nano and micro-materials [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(6):519-534 (in Chinese).
- [11] Chen X P, Huang X Y, Zhang Q Y. Concentration-dependent near-infrared quantum cutting in NaYF_4 : Pr^{3+} phosphor [J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, 106(6):63518-63521.
- [12] Mai H X, Zhang Y W, Yan C H, *et al.* High-quality sodium rare-earth fluoride nanocrystals: Controlled synthesis and optical properties [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(19):6426-6436.
- [13] Li C X, Zhang C M, Lin J, *et al.* $\beta\text{-NaYF}_4$ and $\beta\text{-NaYF}_4$: Eu^{3+} microstructures: Morphology control and tunable luminescence properties [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113(6):2332-2339.
- [14] Li C X, Quan Z W, Lin J, *et al.* Highly uniform and monodisperse $\beta\text{-NaYF}_4$: Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Yb/Er}$ and Yb/Tm) hexagonal microprism crystals: Hydrothermal synthesis and luminescent properties [J]. *Inorg. Chem.*, 2007, 46(16):6329-6337.
- [15] Zhang S Y. *Spectroscopy of Rare Earth Ions, Spectral Properties and Spectral Theory* [M]. Beijing: Science Press, 2008: 134 (in Chinese).
- [16] Olesiak-Banska J, Nyk M, Kaczmarek D, *et al.* Synthesis and optical properties of water-soluble fluoride nanophosphors co-doped with Eu^{3+} and Tb^{3+} [J]. *Opt. Mater.*, 2011, 33(9):1419-1423.