

文章编号: 1000-7032(2014)11-1336-06

球磨法制备 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂 NaGdF_4 的上转换发光及顺磁性研究

高鸿健, 刘 婧, 刘钟馨*

(海南大学 热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室, 海南 海口 570228)

摘要: 利用球磨法制备了 Na 源及其比例不同的 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂的 NaGdF_4 发光粉, 并对部分样品高温处理。讨论了 Na 源及其比例的不同和高温对样品上转换发光的影响。结果表明在所选比例中, 当各离子的量比 $n(\text{RE}):n(\text{Na}):n(\text{F})=1:1:4$ 时, 样品在高温处理前后的上转换发光均为最强。高温处理改变了上转换荧光发射的比例, 可见光区的发射强度有大幅增加。XRD 测试结果表明, Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 掺入到了 NaGdF_4 的晶格内, 高温处理改变了部分样品的结晶度和相态, 从而导致可见光的发射强度大幅增加。HRTEM 图像显示样品中有 α 相与 β 相 NaGdF_4 共存。对上转换发光和顺磁性之间相互影响的研究结果表明, 980 nm 红外激光的激发对样品的顺磁性基本没有影响, 而变化磁场的存在对上转换发光有负面的影响。

关键词: 球磨法; 上转换; 顺磁性; 荧光

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20143511.1336

Up-conversion and Paramagnetism of $\text{NaGdF}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ Synthesized by Ball Milling Method

GAO Hong-jian, LIU Jing, LIU Zhong-xin*

(Key Laboratory of Ministry of Education for Advanced Materials in Tropical Island Resources, Hainan University, Haikou 570228, China)

* Corresponding Author, E-mail: liuzhongxin@hainu.edu.cn

Abstract: $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped NaGdF_4 luminescent powder with different Na sources and ion ratios were synthesized by ball milling method, and part of samples were treated under high temperature. In all selected molar ratios of the ions, $n(\text{RE}):n(\text{Na}):n(\text{F})=1:1:4$ is the best. The up-conversion luminescence of the samples with this ratio is the strongest before and after high temperature treatment. After high temperature treatment, the intensity of visible light emission increases significantly. XRD results show that Tm^{3+} and Yb^{3+} have doped in the lattices of NaGdF_4 . After high temperature treatment, part of β -phase and amorphous phase turn to α -phase, which results in the crystallinity improving. HRTEM image also shows that α - and β -phase coexist in the sample. The excitation of 980 nm laser hardly has effect on the paramagnetism of the samples, but the changing magnetic field has negative effect on the up-conversion luminescence of the samples.

Key words: ball milling; upconversion; paramagnetism; luminescence

收稿日期: 2014-08-23; 修订日期: 2014-09-15

基金项目: 海南省自然科学基金(513136); 海南省国际科技合作重点项目计划(GJXM201103)资助项目

1 引 言

近年来,稀土上转换发光材料由于其特殊的物理化学性质而倍受人们的关注^[1-2]。稀土离子具有未充满的受到外界屏蔽的 4f5d 电子组态^[3],丰富的电子能级使其反 Stokes 效应明显增强^[4-6],不仅在传统领域得到广泛的应用^[7-9],而且在生命科学领域也大有作为^[5-6,10-12]。

目前制备上转换发光材料的方法主要有高温固相法、溶胶-凝胶法、水热法、溶剂热法、微波法和 $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ 热分解法等^[13-16]。这些方法有耗能多或反应时间长甚至会产生有毒副产物等缺点,影响了材料的制备和应用。球磨法是利用机械作用力合成材料的一种简单实用的方法^[17],目前已用于很多材料的制备,但在合成上转换材料中尚鲜有报道^[13]。大量研究表明,稀土掺杂的 NaYF_4 是常见且高效的上转换发光材料^[18-20],已通过不同的合成方法制备出形貌各异的发光粉^[15,18,21-22]。 NaGdF_4 作为基质,在表现出高效上转换发光性质^[23-24]的同时也表现出良好的顺磁性质^[25],两者可以在应用中同时发挥作用,这是 NaYF_4 基质所无法比拟的。究其原因 Gd^{3+} 的受外层电子保护的 5d 亚层中有一个稳定的单电子^[26]。现在,只有少量文献研究了针对 NaGdF_4 作为上转换发光材料基质的顺磁性质。

本文利用球磨法制备了 Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 掺杂的 NaGdF_4 上转换发光粉,其中 Yb^{3+} 为敏化剂, Tm^{3+} 为激活剂, NaGdF_4 为基质材料。研究了发光粉的 Na 源、结构、形貌、发光性质以及顺磁性质,为 NaGdF_4 上转换发光粉的磁光复合的进一步应用打下了良好基础。

2 实 验

2.1 原料与仪器

实验中使用的原料主要有氧化钆 (Gd_2O_3)、氧化镱 (Yb_2O_3)、氧化铥 (Tm_2O_3)、氢氧化钠 (NaOH)、氟化铵 (NH_4F) 和氟化钠 (NaF) 等。

实验中使用的仪器主要有行星式球磨机 (PL0.4L)、Nabertherm 马弗炉 (P330) 等。

2.2 材料制备与表征

以 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Tm_2O_3 、 NaOH 、 NH_4F 为原料, $n(\text{Gd}):n(\text{Yb}):n(\text{Tm})$ 固定为 81:18:1,

$n(\text{RE}):n(\text{Na}):n(\text{F}) = 1:0.5:4, 1:1:4, 1:2:4, 1:3:4, 1:4:4$, 分别标记为样品 a、b、c、d、e。用氟化钠 (NaF) 替换 e 中的氢氧化钠 (NaOH) 和氟化铵 (NH_4F), 标记为 f。将上述比例的原料加入球磨罐中,球料比为 4:1,频率为 50 Hz,交替运行 19 次,30 min/次,间隔 1 min。将 a、b、c、d、e、f 放入马弗炉中,700 °C 下保温 2 h,分别标记为样品 A、B、C、D、E、F。

采用日立 F-7000 荧光分光光度计检测样品的上转换发光光谱,激发光源为 980 nm 红外激光器 (DS3-11312-212-K980FA2FN-20.00 W)。采用德国 D8 Bruker X 射线衍射仪 (XRD) 对样品的晶体结构进行分析,辐射源为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线。采用日本 JEM 2100 高分辨透射电子显微镜 (TEM) 对样品进行形貌、结构分析。采用德国 A320 顺磁共振波谱仪 (EPR) 对样品进行顺磁性质分析。

3 结果与讨论

3.1 荧光光谱分析

3.1.1 Na 源及其比例对上转换发光的影响

图 1 为高温处理前的样品 a、b、c、d、e、f 在 980 nm 红外激光器激发下的上转换发光光谱,激发功率为 767 mW。图中呈现 4 个发光谱带,中心分别为 312, 362, 451, 476 nm, 分别对应 $\text{Gd}^{3+}: {}^6\text{P}_J \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ 、 $\text{Tm}^{3+}: {}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 、 $\text{Tm}^{3+}: {}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ 、 $\text{Tm}^{3+}: {}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 跃迁。

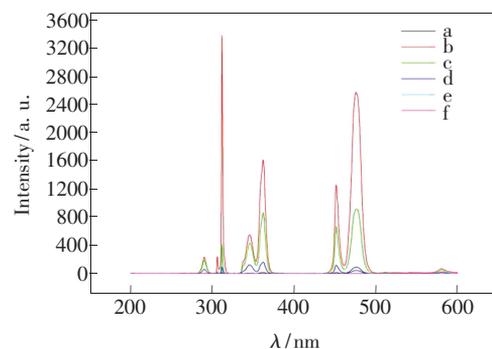


图 1 高温处理前样品的发射光谱,激发光源为 980 nm 激光器,功率为 767 mW。

Fig. 1 Emission spectra of the samples before heat treatment under 980 nm laser excitation with power of 767 mW

图 2 为高温处理后的样品 A、B、C、D、E、F 在 980 nm 红外激光器激发下的上转换发光光谱,激发功率为 267 mW。图中呈现 1 个发光谱带,中心

为 475 nm, 对应 $\text{Tm}^{3+}: ^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁。

从图 1 和图 2 可以看出, 无论是否经过高温处理, $n(\text{RE}): n(\text{Na}): n(\text{F}) = 1: 1: 4$ 的样品 b、B 的上转换发光在所有不同比例样品中均为最强。高温处理改变了各发射峰的强度, 明显增强了在可见光区的发射。

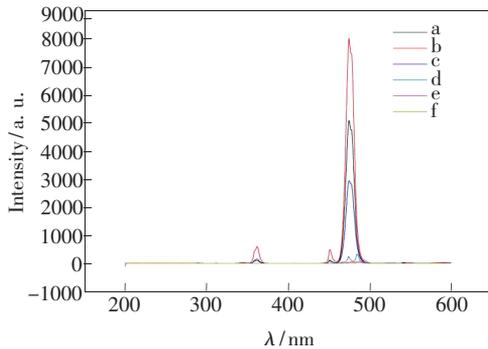


图 2 高温处理后样品的发射光谱, 激发光源为 980 nm 激光器, 功率为 267 mW。

Fig. 2 Emission spectra of the samples after heat treatment under 980 nm laser excitation with power of 267 mW

为了对比样品 E、F 的发光, 我们将激发功率提高到 1 776 mW, 如图 3 所示。样品 E 的发射强度明显大于样品 F, 说明氢氧化钠 (NaOH) 和氟化铵 (NH_4F) 比氟化钠 (NaF) 更适合为样品提供 Na 源。

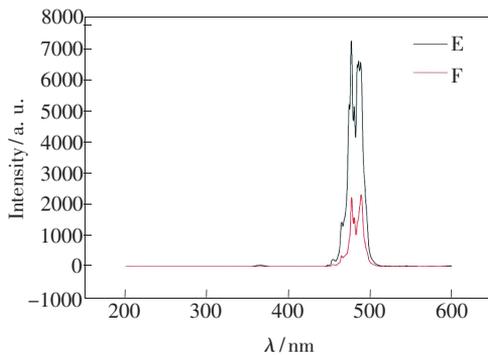


图 3 样品 E、F 的发射光谱, 激发光源为 980 nm 激光器, 功率为 1 776 mW。

Fig. 3 Emission spectra of sample E and F under 980 nm laser excitation with power of 1 776 mW

3.1.2 激发功率与上转换发光强度之间的关系

图 4 和图 5 分别为样品 b 和 B 特定峰位置的 $P-I$ 关系曲线, 图中直线的斜率显示了上转换发光的具体过程, 取整后的数字表明就是该谱带的发射是几光子过程^[14,24], 如图 4 中 $\text{Tm}^{3+}: ^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁是 3 光子过程等。

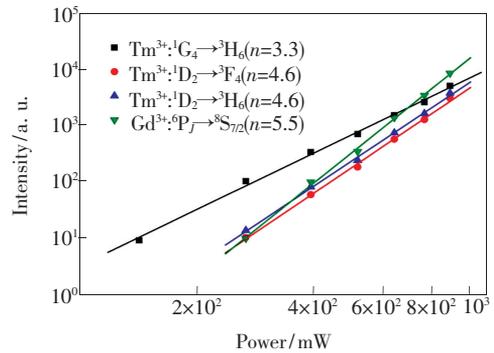


图 4 发射波长分别为 312, 362, 451, 476 nm 的样品 b 的 $P-I$ 关系曲线。

Fig. 4 $P-I$ characteristics of sample b at 312, 362, 451, 476 nm emission wavelength.

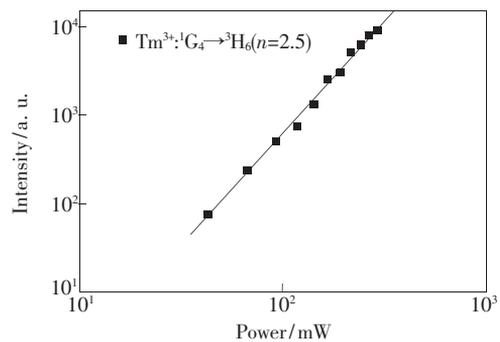


图 5 发射波长为 475 nm 样品 B 的 $P-I$ 关系曲线

Fig. 5 $P-I$ characteristics of sample B at 475 nm emission wavelength

3.2 XRD 分析

图 6 为发光最强样品 b、B 的 X 射线衍射图谱。通过与标准卡片 JCDPS No. 27-0697 和 JCDPS No. 27-0699 峰位置与峰强度对比后发现, 样品 b、B 均主要为 α 相与 β 相共存的 NaGdF_4 晶体而没有其他杂峰, 说明 Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 以取代的方式掺入到了 NaGdF_4 的晶格内。高温处理后, 样品的峰变得更尖锐, 说明样品有了更好的结

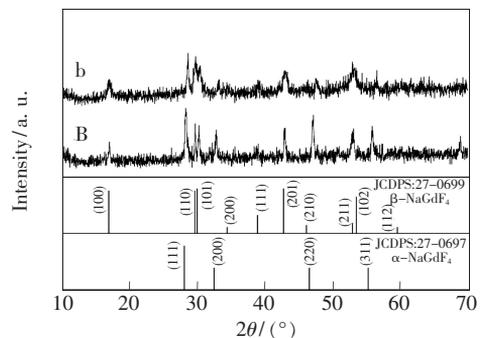


图 6 样品 b、B 的 X 射线衍射图谱。

Fig. 6 XRD patterns of sample b and B

晶度。 $\alpha\text{-NaGdF}_4$ 对应的峰在高温处理后明显增强,说明有部分 β 相或无定型相的 NaGdF_4 向 α 相转变。

3.3 TEM 分析

图 7 为样品 b 的 TEM 图,从图 7(a)中可以看出样品 b 为分散较好、形貌不规则、大小约在 20 nm 左右的微晶。从高分辨透射电镜图 7(b)中可以看出,晶面间距 $d_{\alpha(111)} = 0.32$ nm 和 $d_{\beta(100)} = 0.52$ nm 分别对应 NaGdF_4 的 α 相(111)晶面和 β 相(100)晶面,进一步证实了样品 b 为 α 相与 β 相共存的 NaGdF_4 微晶。

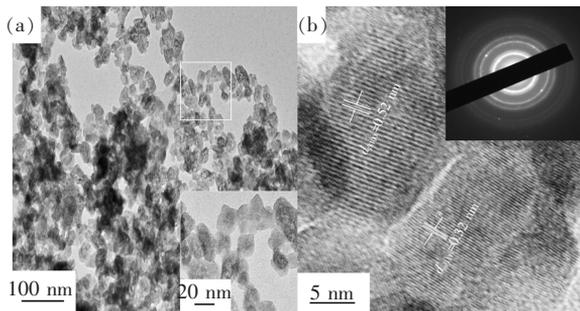


图 7 样品 b 的透射电镜图(a)、电子选区衍射图和高分辨透射电镜图(b)。

Fig. 7 TEM image (a), ED pattern and HRTEM image (b) of sample b.

3.4 磁光复合分析

将 980 nm 激发后的样品 b(标记为样品 b')立即进行顺磁性测试,其与样品 b 的对比如图 8 所示。

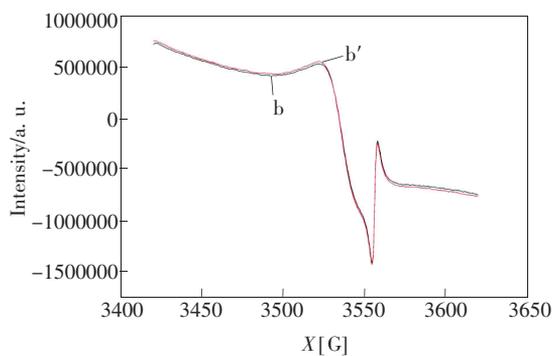


图 8 样品 b 和 b' 的顺磁共振图谱

Fig. 8 Paramagnetic resonance spectra of sample b and b'

从图 8 中的顺磁共振图谱可以看出两条谱线极为接近,说明红外激发对样品的顺磁性基本没有改变。分析样品中原子的电子层结构可知,对样品顺磁性影响较大的是 Gd^{3+} 的 5d 亚层中的单电子,而该电子并不参与上转换发光的能级

跃迁,与图谱显示的结果一致。

通过直接测量法计算样品的 g 因子,由共振条件 $h\nu = g\beta H^{[27]}$,可得:

$$g = h\nu/\beta H, \quad (1)$$

式中, h 为 Planck 常数, ν 为微波频率, β 为 Bohr 磁子, H 为共振磁场强度。把上述值带入式(1)中,得出样品 b、b' 的 g 因子为 1.908 5,小于自由电子的 g_e (2.002 3),说明样品中存在小于半充满的电子亚层,与 Gd^{3+} 的 5d 亚层相符合。当然, Gd^{3+} 半充满的 4f 亚层和 Tm^{3+} 大于半充满的 4f 亚层对 g 因子也有贡献,但是 4f 亚层半充满时 $g \approx g_e$,而 Tm^{3+} 的量相对 Gd^{3+} 极少,所以样品的顺磁以 Gd^{3+} 的 5d 亚层所表现出的顺磁性为主。

将样品 b 放入恒频率变化磁场中一段时间后(标记为样品 b''),立即测试其在 980 nm 红外激光激发下的上转换发光,其与样品 b 的对比如图 9 所示。

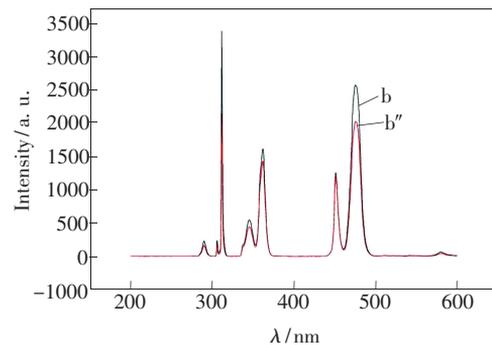


图 9 样品 b、b'' 的发射光谱,激光源为 980 nm 激光器,功率为 767 mW。

Fig. 9 Emission spectra of sample b and b'' under 980 nm laser excitation with power of 767 mW

图 9 为样品 b 和 b'' 在 980 nm 红外激光器激发下的上转换发光光谱,激发功率为 767 mW。从图中可以看出样品 b'' 在各个谱带的发射强度均低于样品 b,说明磁场处理负面影响了样品的上转换发光性能。仔细对比峰强度发现,受影响最大的是 $\text{Gd}^{3+} : ^6\text{P}_j \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ 跃迁,这与磁场主要影响 Gd^{3+} 外层电子的结论相符合。究其原因,主要是磁场处理对 Gd^{3+} 和 Tm^{3+} 能级的位置和劈裂都产生影响,增加了激发态电子发生无辐射弛豫的可能性,降低了上转换发光中间态亚稳能级的稳定性,从而降低了上转换发光强度。

4 结 论

利用球磨法制备了 Na 源及其比例不同的

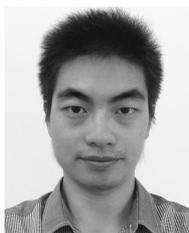
Tm³⁺/Yb³⁺ 掺杂的 NaGdF₄ 发光粉,并对部分样品进行了高温处理。氢氧化钠(NaOH)和氟化铵(NH₄F)比氟化钠(NaF)更适合为样品提供 Na 源。在所选比例中,当 $n(RE):n(Na):n(F) = 1:1:4$ 时,样品在高温处理前后的上转换发光均为最强。XRD 测试结果表明,Tm³⁺ 和 Yb³⁺ 掺入到了 NaGdF₄ 的晶格内,高温处理提高了样品的结晶

度,并使部分 β 相或无定型相的 NaGdF₄ 向 α 相转变,从而大幅提高了可见光区发射的强度。HRTEM 图像进一步证明,样品为 α 相和 β 相共存的 NaGdF₄。上转换激发对样品的顺磁性质影响不大,而变化磁场的存在对样品的上转换发光性能产生了负面影响。

参 考 文 献:

- [1] Chen Z H. Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry [J]. *J. Rare Earths*, 2011, 29(1):1-6.
- [2] Yukio H, Yoshihiro D. High-temperature X-ray diffraction measurements of fluorite-related rare earth antimonates Ln₃SbO₇ (Ln = Nd, Tb) and their magnetic properties [J]. *J. Solid State Chem.*, 2014, 217:16-21.
- [3] Mahalingam V, Mangiarini F, Vetrone F, et al. Bright white upconversion emission from Tm³⁺/Yb³⁺/Er³⁺-doped Lu₃Ga₅O₁₂ nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112(46):17745-17749.
- [4] Mahalingam V, Vetrone F, Naccache R, et al. Colloidal Tm³⁺/Yb³⁺-doped LiYF₄ nanocrystals: Multiple luminescence spanning the UV to NIR regions via low-energy excitation [J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21(40):4025-4028.
- [5] Zhang C, Sun L D, Zhang Y W, et al. Rare earth upconversion nanophosphors: Synthesis, functionalization and application as biolabels and energy transfer donors [J]. *J. Rare Earths*, 2010, 28(6):807-812.
- [6] Wang M, Gopal A, April C, et al. Upconversion nanoparticles: Synthesis, surface modification and biological applications [J]. *Nanomedicine: NBM*, 2011, 7:710-729.
- [7] Zhao S L, Xu S Q, Deng D G, et al. Intense upconversion luminescence of Er³⁺/Yb³⁺ codoped oxyfluoride borosilicate glass ceramics containing Ba₂GdF₇ nanocrystals [J]. *J. Rare Earths*, 2010, 28(6):903-907.
- [8] Jiang S, Guo H, Wei X T, et al. Enhanced upconversion in Ho³⁺-doped transparent glass ceramics containing BaYbF₅ nanocrystals [J]. *J. Lumins.*, 2014, 152:195-198.
- [9] Xing M M, Ma Y B, Luo X X, et al. Design and achieving of multicolor upconversion emission based on rare-earth doped tellurite glasses [J]. *J. Rare Earth*, 2014, 32(5):394-398.
- [10] Lin M, Zhao Y, Wang S Q, et al. Recent advances in synthesis and surface modification of lanthanide-doped upconversion nanoparticles for biomedical applications [J]. *Biotechnol. Adv.*, 2012, 30:1551-1561.
- [11] Liu Q, Feng W, Li F Y. Water-soluble lanthanide upconversion nanophosphors: Synthesis and bioimaging applications in vivo [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2014, 273-274:100-110.
- [12] Dou Q Q, Guo H C, Ye E. Near-infrared upconversion nanoparticles for bio-applications [J]. *Mat. Sci. Eng.*, 2014, online.
- [13] Hyun K Y, Jung H J. Synthesis, crystal growth, and photoluminescence properties of YAG:Eu³⁺ phosphors by high-energy ball milling and solid-state reaction [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114:226-230.
- [14] Rajesh A, Bhupendra J, Narro G, et al. Microwave hydrothermal synthesis and infrared to visible upconversion luminescence of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped bismuth molybdate nanopowder [J]. *J. Lumin.*, 2014, 145:866-871.
- [15] Chen J, Xiao J L, Zhao J. Upconversion nanomaterials: Synthesis, mechanism, and applications in sensing [J]. *Sensors*, 2012, 12:2414-2435.
- [16] Peng H S, Wu C F, Jiang Y F, et al. Highly luminescent Eu³⁺ chelate nanoparticles prepared by a reprecipitation-encapsulation method [J]. *Langmuir*, 2007, 23:1591-1595.
- [17] Obrovac M N, Mao O, Dahn J R. Structure and electrochemistry of LiMO₂ (M = Ti, Mn, Fe, Co, Ni) prepared by mechanochemical synthesis [J]. *Solid State Ionics*, 1998, 112(1):9-19.
- [18] Sun Y J, Chen Y, Tian L J, et al. Controlled synthesis and morphology dependent upconversion luminescence of NaYF₄:Yb,Er nanocrystals [J]. *Nanotech.*, 2007, 18(27):275609-1-5.

- [19] Liang Z Q, Cui Y, Zhao S L, *et al.* The enhanced upconversion fluorescence and almost unchanged particle size of $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ nanoparticles by codoping with K^+ ions [J]. *J. Alloys Compd.*, 2014, 610(15):432-437.
- [20] Chen P, Yu S L, Xu B B, *et al.* Enhanced upconversion luminescence in $\text{NaYF}_4:\text{Er}$ nanoparticles with multi-wavelength [J]. *Mater. Lett.*, 2014, 128(1):299-302.
- [21] Chen X, Wang W J, Chen X Y, *et al.* Microwave hydrothermal synthesis and upconversion properties of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ with microtube morphology [J]. *Mater. Lett.*, 2009, 63:1023-1026.
- [22] Wu Q L, Pei J F, De G. One-pot synthesis of hollow structured upconversion luminescent $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.02}$ nanoparticles [J]. *J. Lumin.*, 2014, 152:192-194.
- [23] Wang C C, Yin D G, Song K L, *et al.* Preparation of bi-functional NaGdF_4 -based upconversion nanocrystals and fine-tuning of emission colors of the nanocrystals by doping with Mn^{2+} [J]. *Vacuum*, 2014, 107:311-315.
- [24] Li J, Hao Z D, Zhang X, *et al.* Hydrothermal synthesis and upconversion luminescence properties of $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ and $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ submicron crystals with regular morphologies [J]. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2013, 392:206-212.
- [25] Chen Z, Liu Z Y, Liu Y, *et al.* Controllable synthesis, upconversion luminescence, and paramagnetic properties of $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ microrods [J]. *J. Fluorine Chem.*, 2012, 144:157-164.
- [26] Ryo M, Hiroyuki S, Susumu S. EPR spectral study of gadolinium(III) cryptate [J]. *EPR in The 21st Century*, 2002:316-321.
- [27] Hawkins C L, Davies M J. Detection and characterisation of radicals in biological materials using EPR methodology [J]. *Biochim. Biophys. Acta*, 2014, 1840:708-721.



高鸿健(1990 -),男,湖北十堰人,硕士研究生,2012年于长江大学获得学士学位,主要从事上转换发光的研究。

E-mail: 510636229@qq.com



刘钟馨(1976 -),女,吉林省吉林市人,教授,硕士生导师,2006年于中科院长春光学机械所获得博士学位,主要从事光功能纳米材料的合成及性质、光功能材料在节能环保及生物医药领域的应用研究。

E-mail: liuzhongxin@hainu.edu.cn