

文章编号: 1000-7032(2014)12-1422-05

球形 BaZnF₄:Yb,Er 纳米颗粒的热分解法合成及其上转换发光性质

阿斯娜¹, 马乌吉斯古楞¹, 德格吉呼^{1,2,3*}

(1. 内蒙古师范大学 化学与环境科学学院, 内蒙古 呼和浩特 010022;

2. 吉林大学 集成光电子学国家重点联合实验室, 吉林 长春 130012;

3. 内蒙古师范大学 内蒙古功能材料物理与化学重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010022)

摘要: 采用热分解法制备了 BaZnF₄:Yb,Er 纳米颗粒。通过荧光分光光度计、X 射线粉末衍射仪 (XRD) 和透射电子显微镜 (TEM) 对样品进行了表征。合成样品的形貌为球形, 晶相为四方相, 平均粒径为 8 nm。当敏化剂 Yb³⁺ 和激活剂 Er³⁺ 的掺杂摩尔分数分别为 20% 和 4% 时, 样品的发光性能较好。绿光和红光发射对应的辐射跃迁分别为 Er³⁺ 离子的 ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2} (绿光) 和 ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} (绿光), 以及 Er³⁺ 离子的 ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} (红光)。

关键词: 稀土掺杂; BaZnF₄; 热分解法; 上转换发光

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fjxb20143512.1422

Thermal Decomposition Synthesis and Upconversion Luminescence Properties of Spherical BaZnF₄:Yb,Er Nanoparticles

BAO Asina¹, MA Wujisiguleng¹, DE Gejihu^{1,2,3*}

(1. College of Chemistry and Environment Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China;

2. State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, Jilin University, Changchun 130012, China;

3. Inner Mongolia Key Laboratory for Physics and Chemistry of Functional Materials, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China)

* Corresponding Author, E-mail: degjh@imnu.edu.cn

Abstract: A series of BaZnF₄:Er³⁺,Yb³⁺ upconversion luminescence nanoparticles with various doping concentrations were synthesized *via* thermal decomposition method. X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM) and fluorescence spectrophotometer were used to investigate the morphology, crystal structure and upconversion properties of the samples. The morphology of the sample is ball shape with an average size about 8 nm. 4% Er³⁺ and 20% Yb³⁺ are the best doping mole fraction. Red and green emissions were observed for the synthesized samples under 980 nm excitation. The red and green emissions are corresponding to the transitions ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2} (Green), ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} (Green) of Er³⁺, ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} (Red) of Er³⁺ ions, respectively.

Key words: rare earth doping; BaZnF₄; thermal decomposition; upconversion luminescence

收稿日期: 2014-09-11; 修订日期: 2014-10-15

基金项目: 国家自然科学基金(21261016); 内蒙古自然科学基金(2012MS0209,2013MS0218); 吉林大学集成光电子学国家重点联合实验室开放课题(IOSKL2013KF08)资助项目

1 引 言

稀土掺杂复合氟化物上转换发光材料具有声子能量低、电子云扩散效应小的优点,有效地减少了激活离子激发态的无辐射跃迁发生几率,延长了稀土离子中间亚稳态能级的荧光寿命,进而提高了上转换发光效率,是理想的上转换发光基质材料^[1-10]。在稀土离子中, Er^{3+} 的能级结构丰富且分布均匀,对红外光区的几个特定波长的光有较强的吸收,是实现红外到可见上转换的重要激活剂。 Yb^{3+} 因其简单的能级结构及较长的激发态寿命成为备受关注的敏化离子,能有效提高上转换发光效率^[11]。同时, Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级和 Yb^{3+} 的 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级都与应用广泛的 980 nm 激光二极管(LD)的激发波长相吻合,容易被激发,因此 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 共掺可合成上转换效率较高的发光材料。而最有效的上转换发光材料是基于 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 或者 Yb^{3+} 、 Tm^{3+} 共掺的稀土掺杂复合氟化物纳米材料。稀土掺杂复合氟化物上转换发光材料在固体激光器、光纤放大器、三维红外显示技术及防伪等领域已得到了广泛的应用及推广,在生物领域作为生物荧光标记探针进行检测和生物成像方面的可行性也逐渐得到了证实^[12-17]。

近年来,稀土掺杂复合氟化物纳米材料的研究特别引人注目^[18-19]。加拿大的 Capobianco 课题组利用热分解法在油酸和十八烯体系中合成了形貌可控的稀土掺杂 NaYF_4 纳米晶体^[20-22]。北京大学严纯华教授课题组利用热分解法,通过改变加热温度、时间、有机溶剂的组成和 Na/RE 的配比等条件,在油酸、油胺和十八烯混合体系中依次合成了颗粒尺寸、相和形状都可控的单分散性 $\alpha/\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶体^[19,23]。本文以油酸为配体、高沸点有机溶剂 1-十八烯作为稳定剂,采用热分解法合成了稀土掺杂 BaZnF_4 纳米颗粒^[24-28],结合荧光光谱、透射电子显微镜和 X 射线粉末衍射等分析手段,对其结构及上转换性质进行了研究。

2 实 验

2.1 实验仪器与表征方法

氧化铒 (Er_2O_3 , 99.99%)、氧化镱 (Yb_2O_3 , 99.99%)、氧化锌 (ZnO , 99%)、碳酸钡 (BaCO_3 , 99.99%)、油酸 (OA, 化学纯) 和三氟乙酸

(CF_3COOH , 99%) 均购于国药集团化学试剂有限公司。1-十八烯 (ODE, 工业纯) 购于 Sigma-Aldrich。无水乙醇 (分析纯)、环己烷 (分析纯) 均购于天津市科盟化工工贸有限公司。

样品的晶相采用 Philips Pw 1830 X 射线衍射仪进行分析,用铜靶 $\text{K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$) 作为辐射源,管电压为 40 kV,管电流为 200 mA,扫描速度为 $8(^{\circ})/\text{min}$,扫描范围为 $15^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 。纳米粒子的形貌和尺寸利用 FEI Tecnai G2F20S-Twin 型透射电子显微镜 (加速电压为 200 kV) 进行观察。在 980 nm 半导体激光器 (北京凯普林光电科技有限公司) 激发下,利用 Hitachi F-4600 荧光分光光度计 (狭缝宽度为 2.5 nm,光电倍增管电压为 700 mW) 测试样品的上转换发射光谱。以上所有测试均在室温下进行。

2.2 材料制备

$\text{BaZnF}_4:\text{Yb}_{0.2},\text{Er}_{0.04}$ 纳米颗粒由热分解法合成。首先制备三氟乙酸盐。将碳酸钡、氧化镱和氧化铒按一定量称取后,与三氟乙酸水溶液置于 100 mL 的三颈烧瓶中。混合溶液在 $80\ ^{\circ}\text{C}$ 下加热搅拌 12 h 后,把温度降至 $60\ ^{\circ}\text{C}$,缓慢蒸发掉多余的水和三氟乙酸,直至得到干燥的粉末。同理,将一定量的氧化锌与三氟乙酸水溶液置于 100 mL 的三颈烧瓶中制备三氟乙酸锌。然后,在 100 mL 三颈烧瓶中加入干燥好的三氟乙酸盐 ($76\% \text{Ba}^{2+}$, $20\% \text{Yb}^{3+}$, $4\% \text{Er}^{3+}$; 3 mmol)、OA (10 mmol)、ODE (15 mmol) 和 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ (3 mmol) 搅拌均匀形成透明溶液,在氩气保护下,将溶液加热至 $110\ ^{\circ}\text{C}$,反应 1 h。随后将反应温度缓慢升高至 $310\ ^{\circ}\text{C}$,反应 1 h。将其自然冷却至室温,加入过量乙醇沉淀产物,并用无水乙醇、环己烷的混合溶液对产物进行多次洗涤除去残留的配体及其他混合物。最后,将反应产物在 $60\ ^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 12 h,即得到油溶性 $\text{BaZnF}_4:\text{Yb}_{0.2},\text{Er}_{0.04}$ 纳米颗粒。

3 结果与讨论

3.1 发光性能分析

图 1 是在 980 nm 的激光器 700 mW 功率下激发的 $\text{BaZnF}_4:\text{Yb}_{0.2},\text{Er}_x$ ($x = 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.08$) 与 $\text{BaZnF}_4:\text{Yb}_y,\text{Er}_{0.02}$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8$) 纳米颗粒的室温上转换发射光谱。在 980 nm 近红外光激发下,所有样品在可见光范围内都有两个明显的发射带,分别是

522 nm 和 541 nm 处较强的绿色发光带,以及 658 nm 处较强的红色发光带。绿色发射分别归属于 Er^{3+} 的 ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 和 ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁,红色发射归属于 Er^{3+} 的 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁。对于 BaZnF_4 纳米颗粒,敏化剂 Yb^{3+} 和激活剂 Er^{3+} 的掺杂摩尔分数分别为 20% 和 4% 时,绿光 (${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 和 ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) 的发射强度大于红光 (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$)。敏化剂 Yb^{3+} 和激活剂 Er^{3+} 的最佳掺杂摩尔分数分别为 20% 和 4%。

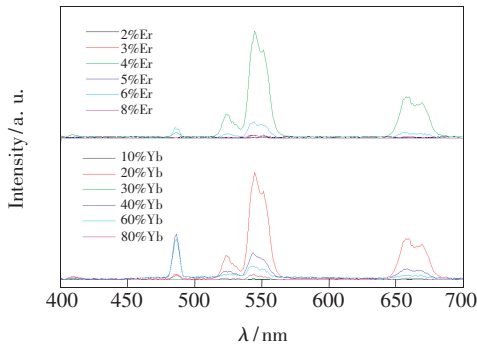


图 1 $\text{BaZnF}_4:\text{Yb}_{0.2},\text{Er}_x$ 与 $\text{BaZnF}_4:\text{Yb}_y,\text{Er}_{0.02}$ 纳米颗粒的室温上转换发射光谱

Fig. 1 Room-temperature upconversion emission spectra of $\text{BaZnF}_4:\text{Yb}_{0.2},\text{Er}_x$ and $\text{BaZnF}_4:\text{Yb}_y,\text{Er}_{0.02}$ nanoparticles

3.2 XRD 结果分析

图 2 为 $\text{BaZnF}_4:\text{Yb}_{0.2},\text{Er}_{0.04}$ 纳米颗粒的 XRD 谱图。与四方相 BaZnF_4 的标准卡片 (JCPDS No. 73-0176, 晶格常数 $a = 0.4101 \text{ nm}$, $c = 1.6263 \text{ nm}$) 对照可知,样品的衍射峰均与标准谱图一一对应,而且衍射峰相对强度较大,说明结晶度良好;样品各个衍射峰比较宽,说明样品的颗粒尺寸

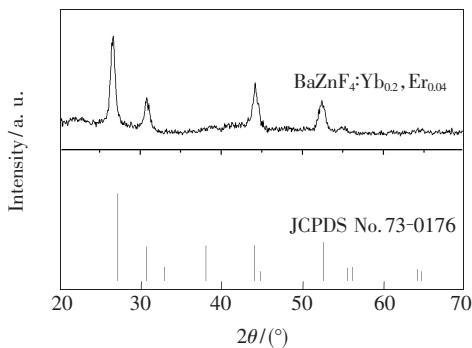


图 2 $\text{BaZnF}_4:\text{Yb}_{0.2},\text{Er}_{0.04}$ 纳米颗粒的 XRD 谱图和 BaZnF_4 的标准卡 (JCPDS No. 73-0176)

Fig. 2 XRD pattern of $\text{BaZnF}_4:\text{Yb}_{0.2},\text{Er}_{0.04}$ nanoparticles and standard pattern of BaZnF_4 (JCPDS No. 73-0176)

小。根据 $\text{BaZnF}_4:\text{Yb}_{0.2},\text{Er}_{0.04}$ 纳米颗粒 XRD 谱图 3 个最强峰的半峰宽和德拜-谢乐公式:

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta, \quad (1)$$

其中 λ 为 X 射线波长 (0.15406 nm)、 β 为半峰宽、 θ 为布拉格角,计算得出纳米颗粒尺寸约为 8 nm 。

3.3 透射电镜分析

图 3 为 $\text{BaZnF}_4:\text{Yb}_{0.2},\text{Er}_{0.04}$ 纳米颗粒的 TEM 图片,(a)是低放大倍数的 TEM 图片,(b)和 (c) 分别是高放大倍数的 TEM 图片。从图 3 (a) 和 (b) 可以看出样品的形貌为球形,平均粒径约为 8 nm ,与用德拜-谢乐公式计算出来的结果一致。从

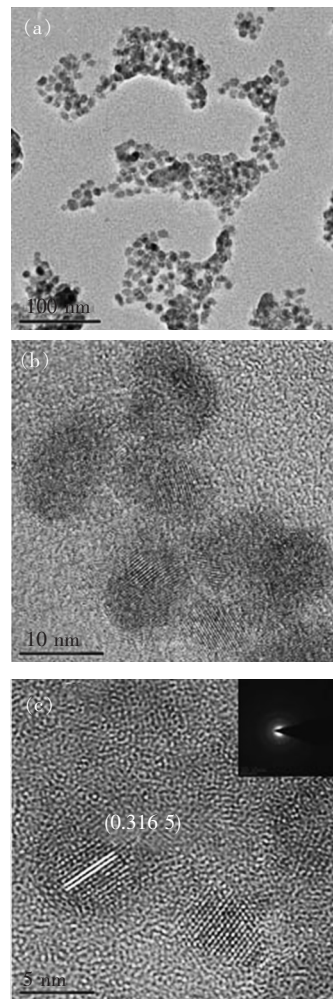


图 3 $\text{BaZnF}_4:\text{Yb}_{0.2},\text{Er}_{0.04}$ 纳米颗粒的 TEM 图片。(a) 低放大倍数图片;(b) 高放大倍数图片;(c) 带有选区电子衍射花样插图的高放大倍数图片。

Fig. 3 TEM images of $\text{BaZnF}_4:\text{Yb}_{0.2},\text{Er}_{0.04}$ nanoparticles. (a) Low-magnification image. (b) HRTEM image. (c) HRTEM image, inset shows the electron diffraction pattern.

图 3(c) 可知, BaZnF₄:Yb_{0.2}, Er_{0.04} 纳米颗粒的晶面间距为 0.3165 nm, 与四方相 BaZnF₄ (JCPDS No. 73-0176) 纳米颗粒的 (224) 平面晶面间距相对应。选择区域的电子衍射花样表明 BaZnF₄:Yb_{0.2}, Er_{0.04} 纳米颗粒能够承受高能电子辐射。

3.4 发光机理分析

在 980 nm 激光激发下, Yb³⁺ 离子激活的 Er³⁺ 掺杂 BaZnF₄ 纳米颗粒的上转换发光机制如

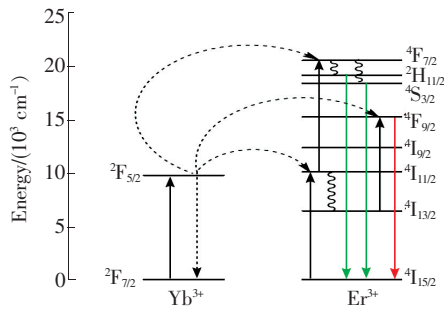


图 4 980 nm 激光激发下, Yb³⁺ 离子激活的 Er³⁺ 掺杂的 BaZnF₄ 纳米颗粒的上转换发光机制。

Fig. 4 Schematic diagram of Er³⁺ upconversion sensitized by Yb³⁺ in BaZnF₄ nanoparticles under 980 nm laser diode excitation

图 4 所示。在 980 nm 半导体激光器连续激发下, Yb³⁺ 从基态²F_{7/2}能级被激发到激发态²F_{5/2}能级。连续吸收 Yb³⁺ 传递过来的能量后, Er³⁺ 从基态⁴I_{15/2}跃迁至激发态的⁴I_{11/2}, 然后无辐射弛豫到⁴I_{13/2}能级状态, 再从 Yb³⁺:²F_{7/2}→²F_{5/2} 吸收能量后激发到更高的⁴F_{9/2}能级, 而后辐射跃迁到基态⁴I_{15/2}时发射红色光(658 nm)。Er³⁺ 通过基态吸收和激发态吸收, 得到由 Yb³⁺ 传递的能量后激发到⁴F_{7/2}能态, 而后无辐射弛豫到⁴S_{3/2}和²H_{11/2}, 再辐射跃迁到能级⁴I_{15/2}时发出绿色光(541, 522 nm)。

4 结 论

采用热分解法在十八烯和油酸混合体系中合成了稀土掺杂纳米颗粒 BaZnF₄:Yb³⁺, Er³⁺, 样品在 980 nm 的近红外激光激发下用肉眼能看到明亮的黄绿上转换发光。样品的主要上转换途径为 Yb³⁺ 和 Er³⁺ 之间的能量传递, 发出的绿光和红光分别来自于 Er³⁺ 的²H_{11/2}→⁴I_{15/2}、⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} 跃迁和⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} 跃迁。样品具有良好的结晶度, 形貌为球形, 平均粒径约为 8 nm。

参 考 文 献:

- [1] Naccache R, Speghini A, Capobianco J, 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.
- [2] De G J H, Si Q, Meng G L B Q. Solvothermal synthesis and white upconversion luminescence properties of La_{0.789}Yb_{0.20}-Ho_{0.001}Tm_{0.01}F₃ nanocubes [J]. *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2011, 8(8):1692-1696 (in English).
- [3] Wu Q L, Pei J F, De G J H. One-pot synthesis of hollow structured upconversion luminescent β-NaYF₄:Yb_{0.2}Er_{0.02} nanoparticles [J]. *J. Lumin.*, 2014, 152:192-194.
- [4] Shang S J, Yuan X M, Wang Y Q, et al. Application of ultrasonic dispersion in preparation of small particles (Y, Gd)-BO₃:Eu³⁺ powder [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.* (液晶与显示), 2010, 25(2):186-191 (in Chinese).
- [5] Huang M W, Meng F I, Yuan X H, et al. Research on upconversion spectra of NaY_{1-x-y}F₄:Yb_{3+y}/Tm_{3+x} nanoparticles [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, 29(1):192-194 (in Chinese).
- [6] Zhang J H, Lv W, Hao Z D, et al. Color-tunable white-light emitting BaMg₂Al₆Si₉O₃₀:Eu²⁺, Tb³⁺, Mn²⁺ phosphors via energy transfer [J]. *Chin. Opt.* (中国光学), 2012, 5(3):203-208 (in Chinese).
- [7] De G J H, Meng G L B Q, Si Q. Bright white light through up-conversion of single NIR source from β-NaGd_{0.794}Yb_{0.200}-Ho_{0.001}Tm_{0.005}F₄ nanoparticles [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(5):737-742 (in Chinese).
- [8] Yi G S, Chow G M. Water-soluble NaYF₄:Yb, Er (Tm)/NaYF₄/polymer core/shell/shell nanoparticles with significant enhancement of upconversion fluorescence [J]. *Chem. Mater.*, 2007, 19(3):341-343.
- [9] Naccache R, Vetrone F, Mahalingam V, et al. Controlled synthesis and water dispersibility of hexagonal phase NaGdF₄:Ho³⁺/Yb³⁺ nanoparticles [J]. *Chem. Mater.*, 2009, 21(4):717-723.
- [10] Chen D, Huang P, Yu Y, et al. Dopant-induced phase transition: A new strategy of synthesizing hexagonal upconversion NaYF₄ at low temperature [J]. *Chem. Comm.*, 2011, 47(20):5801-5803.
- [11] Auzel F. Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids [J]. *Chem. Rev.*, 2004, 104(1):139-174.

- [12] Zhou J, Liu Z, Li F Y. Upconversion nanophosphors for small-animal imaging [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41(3): 1323-1349.
- [13] Yao L M, Feng W, Li F Y, *et al.* A cyanine-modified nanosystem for *in vivo* upconversion luminescence bioimaging of methylmercury [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135:9869-9876.
- [14] Heer S, Kömpe K, Güdel H U, *et al.* Highly efficient multicolour upconversion emission in transparent colloids of lanthanide-doped NaYF₄ nanocrystals [J]. *Adv. Mater.*, 2004, 16(23-24):2102-2105.
- [15] Zeng J H, Su J, Li Z H, *et al.* Synthesis and upconversion luminescence of hexagonal-phase NaYF₄:Yb,Er³⁺ phosphors of controlled size and morphology [J]. *Adv. Mater.*, 2005, 17(17):2119-2123.
- [16] Xiong L, Yang T, Yang Y, *et al.* Long-term *in vivo* biodistribution imaging and toxicity of polyacrylic acid-coated upconversion nanophosphors [J]. *Biomater.*, 2010, 31(27):7078-7085.
- [17] Mao Y, Huang J Y, Ostroumov R, *et al.* Synthesis and luminescence properties of erbium-doped Y₂O₃ nanotubes [J]. *J. Phys. Chem.*, 2008, 112(7):2278-2285.
- [18] De G J H, Meng G L B Q, Si Q. Bright white upconversion luminescence in β-NaGd_{0.794}Yb_{0.20}Ho_{0.005}F₄ nanoparticles [J]. *Chem. Lett.*, 2010, 39(11):1158-1159.
- [19] Mai H X, Zhang Y W, Si R, *et al.* High-quality sodium rare-earth fluoride nanocrystals: Controlled synthesis and optical properties [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(19):6426-6436.
- [20] Boyer J C, Vetrone F, Cuccia L A, *et al.* Synthesis of colloidal upconverting NaYF₄ nanocrystals doped with Er³⁺, Yb³⁺ and Tm³⁺, Yb³⁺ *via* thermal decomposition of lanthanide trifluoroacetate precursors [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(23):7444-7445.
- [21] Chen G, Ohulchanskyy T Y, Kumar R, *et al.* Ultrasmall monodisperse NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺ nanocrystals with enhanced near-infrared to near-infrared upconversion photoluminescence [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(6):3163-3168.
- [22] Bogdan N, Vetrone F, Ozin G A, *et al.* Synthesis of ligand-free colloiddally stable water dispersible brightly luminescent lanthanide-doped upconverting nanoparticles [J]. *Nano Lett.*, 2011, 11(2):835-840.
- [23] Mai H X, Zhang Y W, Sun L D, *et al.* Size-and phase-controlled synthesis of monodisperse NaYF₄:Yb,Er nanocrystals from a unique delayed nucleation pathway monitored with upconversion spectroscopy [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111(37):13730-13739.
- [24] Kim S W, Chang H Y, Halasyamani P S. Selective pure-phase synthesis of the multiferroic BaMF₄ (M = Mg, Mn, Co, Ni, and Zn) family [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(50):17684-17685.
- [25] Liu N, Qin W, Qin G, *et al.* Highly plasmon-enhanced upconversion emissions from Au@ β-NaYF₄:Yb,Tm hybrid nanostructures [J]. *Chem. Comm.*, 2011, 47(27):7671-7673.
- [26] Wang L, Yan R, Huo Z, *et al.* Fluorescence resonant energy transfer biosensor based on upconversion-luminescent nanoparticles [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44(37):6054-6057.
- [27] Wang L, Li Y. Green upconversion nanocrystals for DNA detection [J]. *Chem. Comm.*, 2006(24):2557-2559.
- [28] Lim S F, Riehn R, Ryu W S, *et al.* *In vivo* and scanning electron microscopy imaging of upconverting nanophosphors in *Caenorhabditis elegans* [J]. *Nano Lett.*, 2006, 6(2):169-174.



阿丽娜(1990 -),女,内蒙古通辽人,硕士研究生,2012年于内蒙古师范大学获得学士学位,主要从事稀土发光材料的研究。
E-mail: asina20082117022@163.com



德格吉呼(1965 -),男,内蒙古赤峰人,教授,2006年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事稀土发光材料的研究。
E-mail: degjh@imnu.edu.cn