

GdF₃:Er³⁺, Yb³⁺的合成和上转换发光特性

李艳红^{*,1} 张永明¹ 张 扬¹ 洪广言² 于英宁²

(¹ 沈阳化工学院材料科学与工程学院, 沈阳 110142)

(² 中国科学院稀土化学与物理重点实验室, 长春 130022)

摘要: 采用水热法制备了 Er³⁺离子浓度为 3%, Yb³⁺离子浓度分别为 10%, 20%的 GdF₃:Er³⁺, Yb³⁺。XRD 结果表明:合成的样品均为正交结构的 GdF₃, Gd_{0.87}Yb_{0.10}Er_{0.03}F₃ 和 Gd_{0.77}Yb_{0.20}Er_{0.03}F₃ 样品的晶粒尺寸分别为 28 和 26 nm。研究了 980 nm 红外光激发的上转换发射光谱。结果表明:红光和绿光发射分别来自于 Er³⁺离子的 ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} 和 ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} 跃迁。样品的绿光发射强度较红光发射强。但绿光和红光发射的相对强度比例与 Yb³⁺离子浓度有关。对 Gd_{0.87}Yb_{0.10}Er_{0.03}F₃ 和 Gd_{0.77}Yb_{0.20}Er_{0.03}F₃ 样品中可能的上转换发光机制进行了讨论。

关键词: GdF₃:Er³⁺, Yb³⁺; 水热法; 上转换发光

中图分类号: O482.31; O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)10-1675-04

Synthesis and Upconversion Luminescence Properties of GdF₃:Er³⁺, Yb³⁺

LI Yan-Hong^{*,1} ZHANG Yong-Ming¹ ZHANG Yang¹ HONG Guang-Yan² YU Ying-Ning²

(*School of Materials Science and Engineering, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142*)

(*Key Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022*)

Abstract: GdF₃:Er³⁺, Yb³⁺ with Er³⁺ ion of 3% and Yb³⁺ ion concentration of 10%, 20% have been prepared by a hydrothermal method. The results of XRD show that all the samples are of an orthorhombic structure. The average crystallite sizes estimated by Scherrer formula are 28 and 26 nm for Gd_{0.87}Yb_{0.10}Er_{0.03}F₃ and Gd_{0.77}Yb_{0.20}Er_{0.03}F₃, respectively. The Upconversion luminescence spectra of the samples have been studied under 980 nm laser excitation. The results show that the green and red upconversion emission can be attributed to the ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} and ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} transitions of Er³⁺, respectively. The intensity of green emission is stronger than that of red emission for two samples. The ratio of the intensity of green to red emission is related to Yb³⁺ ion concentration. The possible upconversion luminescence mechanisms in Gd_{0.87}Yb_{0.10}Er_{0.03}F₃ and Gd_{0.77}Yb_{0.20}Er_{0.03}F₃ are discussed.

Key words: GdF₃:Er³⁺, Yb³⁺; hydrotherma method; upconversion luminescence

上转换发光材料是一类将红外光转换为可见光的发光材料。由于在小型固体激光器、红外量子计算探测器、防伪技术、显示和生物荧光标记等方面有着潜在的应用价值而得到广泛的研究。这类材料的发光中心是三价稀土离子如 Er³⁺ [1,2], Ho³⁺ [3] 和 Pr³⁺ [4] 等。同时,为了提高其对红外光的吸收,通常加入敏化离子如 Yb³⁺离子。因此 Er³⁺和 Yb³⁺共掺杂的上转换发

光材料一直是研究热点。如 Li 等 [5] 合成了纳米 La₂(MoO₄)₃:Er³⁺, Yb³⁺, 并研究了上转换发光性质, Pires 等 [6] 研究了纳米 Y₂O₃:Er³⁺, Yb³⁺ 的低温上转换发光光谱。

高效的上转换发光材料的研究, 主要包括合适掺杂基质的选择和在此基础上探讨激发光与稀土离子能级之间的能量匹配及上转换的通道与机制 [7,8]。

收稿日期: 2008-05-05。收修改稿日期: 2008-06-20。

辽宁省教育厅高等学校科学研究 (05L337) 资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lyhciem@126.com

第一作者: 李艳红, 女, 41 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 光功能材料。

在上转换发光材料的基质中,氟化物基质由于具备较低的声子能量,能够减少激活离子激发态的无辐射弛豫从而提高上转换发光效率而倍受关注。如陈德朴等^[9]合成纳米 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Ho}$ 上转换荧光粉,并对其性质进行了研究。Pei 等^[10]采用水热法合成了 Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 共掺的 YLiF_4 上转换发光材料等。

本工作采用水热法制备 $\text{GdF}_3:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$, 对样品的结构和在 980 nm 波长的激发下,上转换发光性能进行了研究,同时比较了掺杂不同浓度的 Yb^{3+} 样品的结构和光谱。

1 实验部分

1.1 样品制备

原料如 Gd_2O_3 (99.99%, 广州), Yb_2O_3 (99.99%, 广州), Er_2O_3 (99.99%, 广州), NH_4F 、 HNO_3 和 EDTA 二钠盐均为分析纯试剂。

制备了掺杂 Er^{3+} 离子浓度为 3%, Yb^{3+} 离子浓度分别为 10% 和 20% 的 $\text{Gd}_{0.87}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.03}\text{F}_3$ 和 $\text{Gd}_{0.77}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.03}\text{F}_3$ 样品:按化学计量比 $\text{Gd}_{0.87}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.03}\text{F}_3$ 和 $\text{Gd}_{0.77}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.03}\text{F}_3$, 先将 0.8278/0.7320 g Gd_2O_3 , 0.103/0.2069 g Yb_2O_3 和 0.03/0.03 g Er_2O_3 溶于 1:1(V/V) 稀硝酸中形成稀土硝酸盐混合水溶液,将与稀土离子物质的量的比为 1:2 的 0.976 g EDTA 二钠盐溶于水,加入到上述混合溶液中。在磁力搅拌器搅拌 10 min 后,在搅拌状态下加入与稀土离子物质的量的比为 3:1 的 0.583 g NH_4F , 出现白色胶状物质。将其移到 50 mL 的聚四氟乙烯容器中,用蒸馏水填充内衬至的 80% 并盖好,放入不锈钢反应釜中,将其拧紧,置于烘箱中 180 °C 保温 48 h, 然后自然冷却至室温,将沉淀物过滤,用蒸馏水和乙醇洗涤 2~3 次后,在烘箱 70 °C 干燥后,400 °C 的温度下热处理 2 h, 自然冷却,获得了所需的样品。

1.2 表征

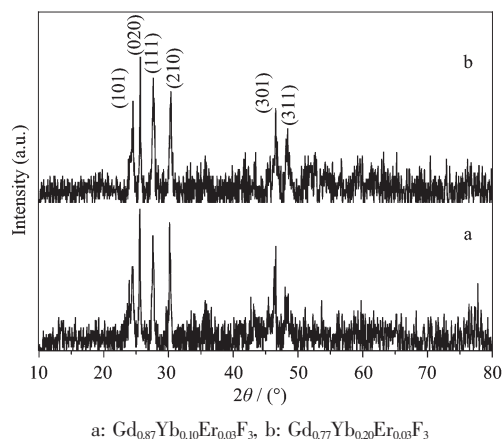
采用德国 Bruker 公司 D8 Advance 型 X-ray 衍

射仪 (40 kW×200 mA), 辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$ 线 ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), 扫描速度为 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$, 对晶体结构进行分析, 日本 JEOL 公司 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜观察形貌, 上转换发光光谱采用 Continuum Sunlite OpO 980nm 为激发光源, 收集采用 Acton-2758 单色仪(monochromator), 探测器为 PICCD LN/1100。

2 结果与讨论

2.1 $\text{GdF}_3:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ 的结构特征

图 1 是 400 °C 热处理后制备样品的 XRD 图。图中的峰位与 PDF 卡片 12-0788 标准的 GdF_3 基本相一致, 结构属于正交晶系, 根据 Scherrer 公式由 (020) (111) (210) 晶面估算出 $\text{Gd}_{0.87}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.03}\text{F}_3$ 和 $\text{Gd}_{0.77}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.03}\text{F}_3$ 样品的平均晶粒尺寸分别为 28 nm 和 26 nm。从而可以看出掺杂离子没有改变晶体的结构, 但高 Yb^{3+} 离子浓度的样品晶粒的尺寸略有减小。



a: $\text{Gd}_{0.87}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.03}\text{F}_3$, b: $\text{Gd}_{0.77}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.03}\text{F}_3$

图 1 $\text{GdF}_3:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\text{GdF}_3:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$

我们由 (020)(111)(210) 晶面的面间距, 根据正交晶系计算晶格参数公式计算出样品的晶格常数, 其结果如表 1。

Table 1 Lattice constant of $\text{GdF}_3:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$
表 1 $\text{GdF}_3:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ 的晶格常数

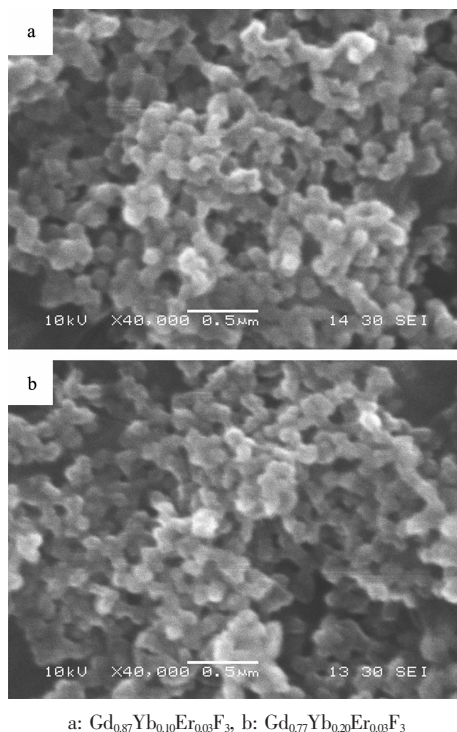
Samples	Interplanar spacing / nm			Crystal constant / nm		
	$d_{(020)}$	$d_{(111)}$	$d_{(210)}$	a	b	c
PDF card	0.349 4	0.323 6	0.297 4	0.657 1	0.698 5	0.439 3
$\text{Gd}_{0.87}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.03}\text{F}_3$	0.347 9	0.322 5	0.295 4	0.652 5	0.695 9	0.439 1
$\text{Gd}_{0.77}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.03}\text{F}_3$	0.347 0	0.322 1	0.294 1	0.649 4	0.694 1	0.438 8

从表 1 中可以看出高 Yb^{3+} 离子浓度的样品, 晶格常数随之减小, 这主要是由于 Gd^{3+} (0.0938 nm) 和

Yb^{3+} (0.0858 nm) 离子半径的差异。当更多的 Yb^{3+} 取代 Gd^{3+} 离子后, 将引起晶格畸变。使得晶格常数变小。

同时,这也将阻碍晶粒长大,这也是较大浓度 Yb^{3+} 的样品晶粒尺寸比较小的原因。

图 2 给出 $\text{Gd}_{0.87}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.03}\text{F}_3$ 和 $\text{Gd}_{0.77}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.03}\text{F}_3$ 样品的 SEM 照片,2 个样品的颗粒形貌相近,形状较规则,样品粒子有团聚现象。颗粒尺寸为 100 nm 左右,由 XRD 计算晶粒尺寸为 28 和 26 nm。由此可以认为:SEM 照片中显示的颗粒是由小单晶粒组成。另外颗粒的形貌未受掺杂离子浓度改变的影响。



a: $\text{Gd}_{0.87}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.03}\text{F}_3$, b: $\text{Gd}_{0.77}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.03}\text{F}_3$

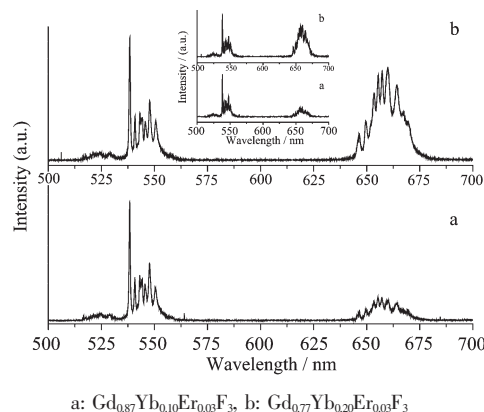
图 2 $\text{GdF}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 的 SEM 照片

Fig.2 SEM micrograph of $\text{GdF}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$

2.2 $\text{GdF}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 的上转换发光特性

980 nm 红外光为泵浦时激发样品,肉眼可观察到明亮的上转换荧光。图 3 为采用 980 nm 激光为激发光源,入射功率相同时测得的不同 Yb^{3+} 离子浓度样品的上转换发射光谱。从光谱图中我们可以看到 2 个样品的发射光谱都是由两组发射带组成的。515~560 nm 之间的绿光发射和 640~680 nm 之间的红光发射带。绿光发射来自于 Er^{3+} 离子在 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级上的电子到 $^4I_{15/2}$ 能级的跃迁。红光发射来自于 Er^{3+} 离子在 $^4F_{9/2}$ 能级上的电子到 $^4I_{15/2}$ 能级的跃迁。2 个样品发光峰的峰位没有改变,并且都是绿光强度高。但 $\text{Gd}_{0.87}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.03}\text{F}_3$ 样品的绿光强度高于 $\text{Gd}_{0.77}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.03}\text{F}_3$ 样品。2 个样品的红光和绿光比例也明显不同。其归一化上转换发射光谱显示在图 3 的插图中。 $\text{Gd}_{0.87}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.03}\text{F}_3$ 样品的绿光强度明显高

于红光, $\text{Gd}_{0.77}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.03}\text{F}_3$ 样品的绿光和红光强度相近。由此可见, Yb^{3+} 离子的浓度的变化没有改变发射光的峰位置,而是改变了发光强度及红光和绿光的比例。它们的上转换发光过程如图 4 所示。



a: $\text{Gd}_{0.87}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.03}\text{F}_3$, b: $\text{Gd}_{0.77}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.03}\text{F}_3$

图 3 $\text{GdF}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 的上转换发射光谱

Fig.3 Upconversion luminescence spectra of $\text{GdF}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$

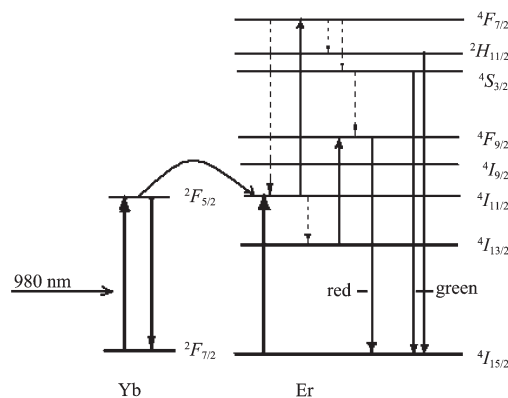
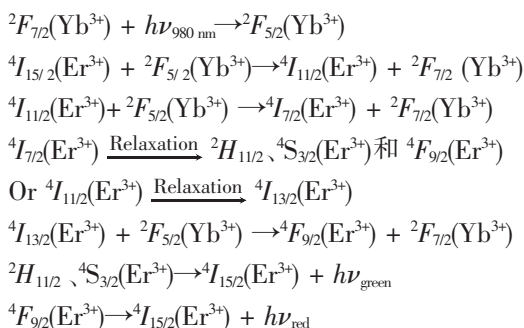


图 4 980 nm 红外光激发上转换发射能级图

Fig.4 Energy level diagram for the upconversion emission under 980 nm infrared excitation

在 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 共掺的上转换发光材料体系中,上转换发光机制主要有激发态过程(ESA)和能量转移过程(ET)。ESA 过程是 Er^{3+} 离子吸收一个 980 nm 的光子后,从基态 $^4I_{15/2}$ 激发到 $^4I_{11/2}$ 能级,接着处在 $^4I_{11/2}$ 能级上的电子将可能发生 2 个不同过程的变化,一种过程为该电子吸收另一个 980 nm 的光子,到达 $^4F_{7/2}$ 能级。该能级上的电子发生非辐射跃迁到达 $^2H_{11/2}$ 、 $^4S_{3/2}$ 和 $^4F_{9/2}$ 能级上;另一过程是电子发生无辐射跃迁到达 $^4I_{13/2}$ 能级,然后再吸收一个 980 nm 光子能量到 $^4F_{9/2}$ 能级。与 ESA 过程相比,ET 过程增加了 Yb^{3+} 离子将从光泵吸收的能量转移给共掺的 Er^{3+} 离子的过程。由于 Yb^{3+} 离子在 980 nm 附近具有较大的吸收截面积,在 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 共掺的体系中,ET 过

程更占优势。 Yb^{3+} 离子吸收1个980 nm的光子后,从基态 $^2F_{7/2}$ 激发到 $^2F_{5/2}$,通过能量传递,将其能量传给基态的 Er^{3+} , Er^{3+} 离子从 $^4I_{15/2}$ 到 $^4I_{11/2}$ 能级。处在 $^4I_{11/2}$ 能级上的电子同样可能发生2个不同过程的变化,其一吸收另外1个 Yb^{3+} 离子能量,到达 $^4F_{7/2}$ 激发能态;其二过程是电子发生无辐射跃迁到达 $^4I_{13/2}$ 能级,然后再吸收1个 Yb^{3+} 离子能量到 $^4F_{9/2}$ 能级。电子从 $^2H_{11/2}$ 、 $^4S_{3/2}$ 和 $^4F_{9/2}$ 能级上向基态跃迁发出红光和绿光^[1,5,11,12]。其ET具体过程可以描述为:



$^4S_{3/2}$ 能级与 $^4F_{9/2}$ 能级、 $^4I_{11/2}$ 能级与 $^4I_{13/2}$ 能级的能量差分别为3000 cm^{-1} 和3600 cm^{-1} , GdF_3 声子能量又较小,因此,电子从 $^4S_{3/2}$ 到 $^4F_{9/2}$ 能级和 $^4I_{11/2}$ 到 $^4I_{13/2}$ 能级的弛豫概率很小。绿光发射易占优势。

Yb^{3+} 离子浓度为10%时,535~560 nm的绿光发射较强,而红光较弱,表明 $^4S_{3/2}$ 能级上的电子居多。当 Yb^{3+} 离子浓度增加到20%时,由归一化光谱可知,红光发射相对增强,说明处在 $^4F_{9/2}$ 能级上的电子数随着 Yb^{3+} 离子浓度的增加而增多。主要是由于 Yb^{3+} 离子浓度的增加, Yb^{3+} 离子和 Er^{3+} 离子间的平均距离变短,在使得这2个离子间更有效地能量交换的同时,也提高了交叉弛豫过程 $^4F_{7/2}(\text{Er}) + ^2F_{7/2}(\text{Yb}) \rightarrow ^4I_{11/2}(\text{Er}) + ^2F_{5/2}(\text{Yb})$ 的几率,使得处在 $^4I_{11/2}$ 能级电子数相对增加。同时高 Yb^{3+} 离子浓度使晶体结构发生畸变的程度增强,这种畸变辅助了声子的能量, $^4I_{11/2}$ 能级向 $^4I_{13/2}$ 能级无辐射跃迁几率增加。 $^4I_{11/2}$ 能级的电子经弛豫后吸收 Yb^{3+} 离子能量到 $^4F_{9/2}$ 能级,使 $^4F_{9/2}$ 能级上的电子数增加,因此红光发射强度相对增强。

3 结 论

采用水热法制备了 Er^{3+} 离子浓度为3%, Yb^{3+} 离

子浓度分别为10,20%的 $\text{GdF}_3:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ 样品。X射线衍射的研究结果表明:合成的样品均为正交结构的 GdF_3 ,根据Scherrer公式计算, $\text{Gd}_{0.87}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.03}\text{F}_3$ 和 $\text{Gd}_{0.77}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.03}\text{F}_3$ 样品的晶粒尺寸为28和26 nm。由于 Yb^{3+} 的离子半径小于 Gd^{3+} 的离子半径,晶格常数随掺入 Yb^{3+} 离子浓度的增加而减小。在980 nm红外光激发下可以看见明亮的上转换荧光。上转换发射光谱研究表明:它们来自于 Er^{3+} 离子的 $^2H_{11/2}, ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁。样品中的绿光发射较强,这主要是 GdF_3 基质声子能量小, $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级上的电子居多的原因。 Yb^{3+} 离子浓度较高时,红光发射强度的相对比例增强,这主要是交叉弛豫过程, $^4F_{7/2}(\text{Er}) + ^2F_{7/2}(\text{Yb}) \rightarrow ^4I_{11/2}(\text{Er}) + ^2F_{5/2}(\text{Yb})$ 和晶格畸变共同影响,使 $^4F_{9/2}$ 能级上的电子数增加所致。

参考文献:

- [1] Matsuura D. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**,**81**(24):4526~4528
- [2] YAN Jing-Hui(闫景辉), AONG Li-Hong(宋丽红), LI Zhong-Tian(李中田), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**:1432~1434
- [3] Lahoz F, Martin I R, Calvilla-Quintero J M. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**,**86**:051106?
- [4] Pecoraro E, de Sousa D F, Lebullenger R, et al. *J. Appl. Phys.*, **1999**,**86**(6):3144~3148
- [5] Li G S, Sun B Q, Yang F Z, et al. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**:2910~2914
- [6] Pires A M, Serra O A. *J. Appl. Phys.*, **2005**,**98**:063529?
- [7] XIAO Zhi-Guo(肖思国), YANG Xiao-Liang(阳效良), LIU Zhang-Wei(刘政威). *Rare Earth(Xitu)*, **2001**,**22**:9~12
- [8] Liu M, Wang S W, Zhang J. *Opt. Mater.*, **2007**,**29**:1352~1357
- [9] YANG Feng-Zhen(杨奉真), YI Guang-Shun(衣光舜), CHEN De-Pu(陈德朴), et al. *Chem. J. Chinese Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2004**,**25**:1589~1592
- [10] Pei X J, Hou Y B, Zhao S L, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2005**,**90**:270~274
- [11] Zhang J, Wang S W, Rong T J, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2004**,**87**:1072~1075
- [12] ZHAO Lin(赵玲), XU Zheng(徐征), PEI Xiao-Jiang(裴晓将). *Spectroscopy and Spectral Analysis (Guangpu Fenxin)*, **2005**,**25**:1933~1937