

Er³⁺/Yb³⁺共掺纳米 In₂O₃ 的制备及上转换发光

邹少瑜¹ 孟建新^{*2}

(¹暨南大学化学系, 广州 510632)

(²暨南大学纳米化学研究所, 广州 510632)

摘要: 用低温溶剂热法以乙二醇为溶剂合成了 Er³⁺和 Yb³⁺共掺的 In₂O₃ 纳米晶。用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、漫反射光谱和上转换发光光谱对样品进行了分析。XRD 和 TEM 结果表明, 产物为纯的立方相 In₂O₃ 结构, 粒径约为 30 nm; 漫反射光谱显示了 In₂O₃:Er³⁺, Yb³⁺纳米晶在 522、653 和 975 nm 附近有 3 个吸收带; 在 980 nm 近红外光激发下, 样品发射出中心波长为 525 及 555 nm 的绿光和 662 nm 的红光, 分别对应于 Er³⁺的 ²H_{11/2}→⁴I_{15/2}、⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} 和 ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} 跃迁; 研究了 Er³⁺和 Yb³⁺离子的不同掺杂浓度对发光强度的影响, 确定了 Yb³⁺和 Er³⁺离子的最佳掺杂浓度均为 3%; 双对数曲线显示绿光和红光的发射过程均为双光子吸收过程, 对样品的上转换发光机制进行了初步讨论。

关键词: 溶剂热法; 上转换; 纳米晶; In₂O₃:Er³⁺, Yb³⁺

中图分类号: O482.31; O614.344; O614.346; O614.37*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)06-1138-05

Synthesis and Upconversion Luminescence of Er³⁺/Yb³⁺ Co-doped In₂O₃ Nanocrystals

ZOU Shao-Yu¹ MENG Jian-Xin^{*2}

(¹Chemistry Department, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

(²Institute of Nano-Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Nanocrystals of up-conversion phosphor Er³⁺ and Yb³⁺ co-doped In₂O₃ were prepared by solvent thermal method using glycol as solvent. The samples were characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, diffuse reflectance spectra, and upconversion luminescence spectra. X-ray diffraction analysis showed that the products were pure cubic phase, while transmission electron microscopy measurements confirmed the particles size was about 30nm. The diffuse reflectance spectra indicated that Er³⁺/Yb³⁺ co-doped In₂O₃ nanocrystals have three absorption bands around 522, 653 and 975 nm. Under 980 nm excitation, the spectral peaks centered at 525, 555, 662 nm respectively, corresponding to ²H_{11/2}→⁴I_{15/2}, ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} and ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} of Er³⁺ ions. The impact of different concentration of Er³⁺ and Yb³⁺ ions on the up-conversion luminescence intensity were discussed. When the doped concentration of Er³⁺ and Yb³⁺ ions are both 3%, the upconversion intensity got the most. The lgI-lgP curve shows that the green and red emissions are double-photon absorption process. And the upconversion mechanism and process of the samples were also analyzed.

Key words: solvent-thermal method; upconversion; nanocrystal; In₂O₃:Er³⁺, Yb³⁺

染料敏化太阳能电池是近十几年来发展起来的新型的高效率、低成本的太阳能电池。这种电池对光的吸收范围在 290~780 nm, 但对占太阳光全部能量

高达 43% 的红外光几乎没有吸收。稀土离子掺杂的上转换发光材料是一种在长波长光的激发下发出短波长光的特殊发光材料, 在生物标记、激光技术、光

收稿日期: 2011-01-05。收修改稿日期: 2011-03-03。

国家自然科学基金(No.30670523)和中央高校基本科研业务费专项资金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: tmjx@jnu.edu.cn

纤通讯技术、纤维放大器、显示技术与防伪等方面都有重要的应用^[1-3]。最近,李树全等^[4-5]报道了利用上转换发光提高染料敏化太阳能电池的光电转换效率的研究,在80 mW·cm⁻²红外光照射下,上转换发光电极的光电效率是未加入上转换层电极效率的2.6倍和4.6倍。刘永娟等^[6]也报道了NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺上转换发光材料在太阳能电池上的应用。

In₂O₃是一种重要的宽带隙透明半导体材料,其直接带隙在3.55~3.75 eV范围内,具有良好的导电性和高的透光率,作为透明电极材料,在太阳能电池、光电子和平板显示等领域具有广泛的应用^[7-9]。我们认为,若能以In₂O₃为基质掺入稀土离子,有可能得到具有上转换发光性能的透明导电材料,可以在导电的同时将染料敏化太阳能电池不响应的近红外光转换成可吸收利用的可见光,这对提高太阳能电池光电转换效率具有潜在应用。有关稀土离子掺杂In₂O₃的上转换发光迄今尚未见报道,本文对Er³⁺/Yb³⁺共掺In₂O₃的上转换发光材料进行了研究。

1 实验部分

将一定量Er₂O₃ (99.99%)/Yb₂O₃ (99.99%)用浓HNO₃溶解,加热蒸发除去多余的硝酸后加去离子水配成0.1 mol·L⁻¹的Er(NO₃)₃/Yb(NO₃)₃溶液;将In(NO₃)₃·4.5H₂O(A.R.)溶于适量去离子水配成0.05 mol·L⁻¹的In(NO₃)₃溶液。按不同掺杂量的比例,移取总体积为20 mL的上述In(NO₃)₃、Er(NO₃)₃、Yb(NO₃)₃溶液至烧杯中,加入1 mL 10% PEG4000溶液作为分散剂,搅拌下缓慢滴加25%氨水溶液,控制pH值在7左右,继续搅拌1 h;将沉淀离心分离后超声分散在40 mL乙二醇中,转移到50 mL的聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中在200 °C反应8 h。反应完成后,将所得沉淀物离心、洗涤,即得到Er³⁺/Yb³⁺共掺的In₂O₃纳米晶。

采用MSAL-XRD2全自动X射线粉末衍射仪(辐射源Cu靶Kα射线,λ=0.154 056 nm,X射线管压36 kV,管流20 mA,扫描速度8°·min⁻¹,单色化方法Ni,闪烁探测器,扫描范围15°~80°,高压电源800 V,采用微分计数)表征样品的晶体结构;采用tecna-10透射电镜(TEM)表征样品的微观形貌;采用Cary 5000型紫外-可见-近红外分光光度计测定其漫反射光谱。用光纤光谱仪(AVANTES-2048-TEC)测定上转换发光光谱和强度,激发光源为980 nm半导体激光器(Laser Diode,LD)。

2 结果与讨论

2.1 X射线衍射(XRD)和透射电镜(TEM)分析

图1为利用溶剂热法制备的In₂O₃和In₂O₃:3%Er³⁺,3%Yb³⁺纳米晶的XRD图。由图中可以看出,样品的衍射峰与In₂O₃的标准卡片(PDF No.06-0416)吻合得很好,所得样品为均匀单一的立方晶系,没有出现杂相,说明Er³⁺和Yb³⁺离子的掺杂对In₂O₃晶体结构并未产生明显的影响。图2为In₂O₃:3%Er³⁺,3%Yb³⁺纳米晶的TEM图片,由图2可以看到粉末样品的晶粒接近于球形,大小约为30 nm。与没有稀土离子掺杂的In₂O₃纳米晶^[10]的情况相似,表明少量Er³⁺和Yb³⁺离子的掺杂对In₂O₃的形成影响很小。

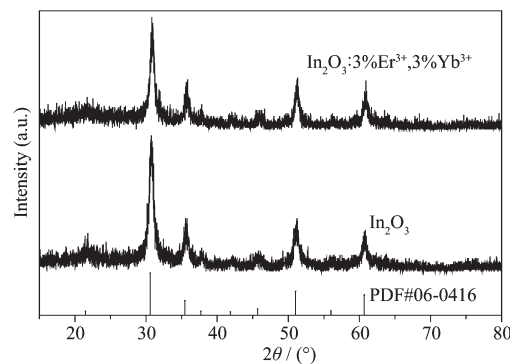


图1 样品的XRD图

Fig.1 XRD patterns of samples

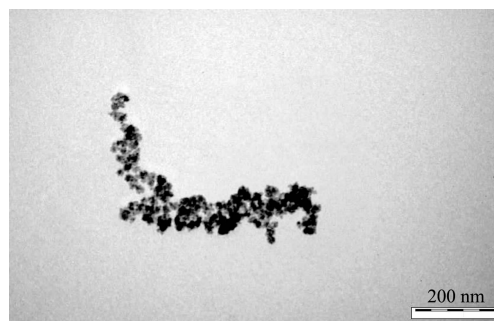
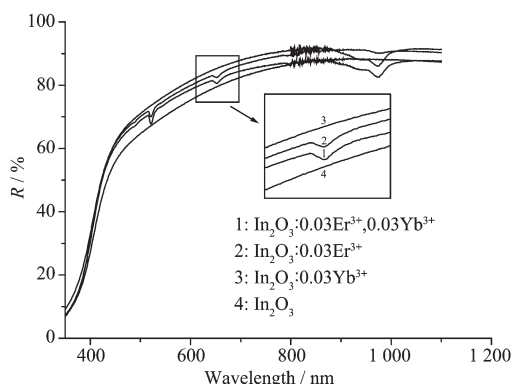


图2 In₂O₃:3%Er³⁺,3%Yb³⁺纳米晶的TEM图

Fig.2 TEM image of In₂O₃:3%Er³⁺,3%Yb³⁺ nanocrystals

2.2 紫外可见近红外漫反射光谱分析

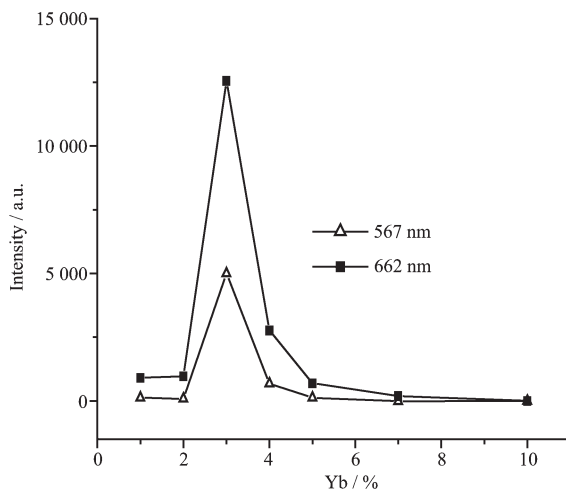
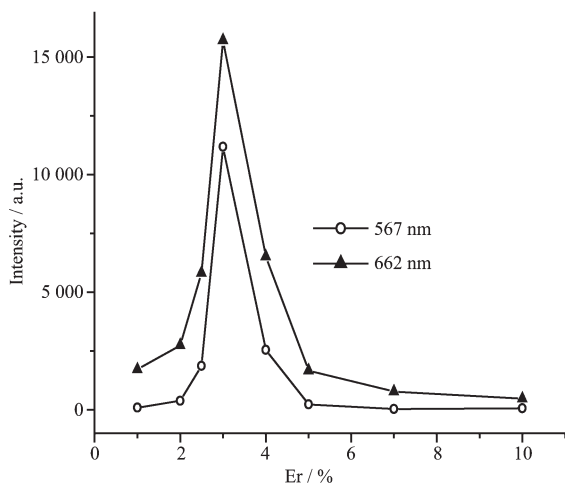
图3是以溶剂热法制备的各种In₂O₃样品的紫外可见近红外漫反射光谱图。由图中可以看出,不掺杂Er³⁺/Yb³⁺的样品,在整个波段都未显现出与掺杂稀土离子相关的特征峰;而掺杂后的样品分别在522、653、975 nm处有吸收峰。522、653 nm分别对应于Er³⁺离子的²H_{11/2}、⁴F_{9/2}能级,975 nm对应Yb³⁺的²F_{5/2}能级,表明Er³⁺、Yb³⁺已掺杂到In₂O₃基质中。

图 3 不同 In_2O_3 样品的紫外可见近红外漫反射光谱Fig.3 UV-Vis-NIR diffuse reflectance spectra of different In_2O_3 samples

2.3 上转换发光性能

图 4 是不同 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 掺杂浓度的 In_2O_3 纳米晶在 980 nm 半导体激光激发下的上转换发射光谱。由图中可以看出, $\text{In}_2\text{O}_3:3\%\text{Yb}^{3+}$ 及无掺杂的 In_2O_3 样品在 980 nm 近红外光激发下都无上转换发光; 而 $\text{In}_2\text{O}_3:3\%\text{Er}^{3+}$ 和 $\text{In}_2\text{O}_3:3\%\text{Er}^{3+}, 3\%\text{Yb}^{3+}$ 样品在 980 nm 近红外光激发下均能发出上转换发光, 这是由于 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 离子均能被 980 nm 近红外光直接激发, 但直接激发 Er^{3+} 的上转换发光效率很低, 而在共掺 Yb^{3+} 敏化剂后, Yb^{3+} 更加有效地吸收激发光能量, 并把吸收的能量传递给激活离子 Er^{3+} , 使得 Er^{3+} 的上转换发光强度大大增强, 说明 Yb^{3+} 离子对 In_2O_3 上转换发光有很好的敏化效果。

从图 4 还可以看到, $\text{In}_2\text{O}_3:3\%\text{Er}^{3+}, 3\%\text{Yb}^{3+}$ 的上

图 5 上转换发光强度随 Er^{3+} (左)/ Yb^{3+} (右)掺杂浓度的变化Fig.5 Dependence of upconversion emission intensity on concentration of Er^{3+} (Left)/ Yb^{3+} (Right)

2.4 上转换发光机理分析

上转换发光强度(I_{up})与激发功率(P)之间具有如

转换发射光谱具有 2 组发射带, 在绿色波段可观察到以 525 和 555 nm 为中心的谱带, 分别归属为 Er^{3+} 的 ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 和 ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁; 在 640~690 nm 间观察到的红色发射对应于 Er^{3+} 的 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁。其谱峰的形状与文献报道的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ [11-13]、 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ [14]、 $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ [15] 和 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ [16] 等上转化发光材料的光谱相似。

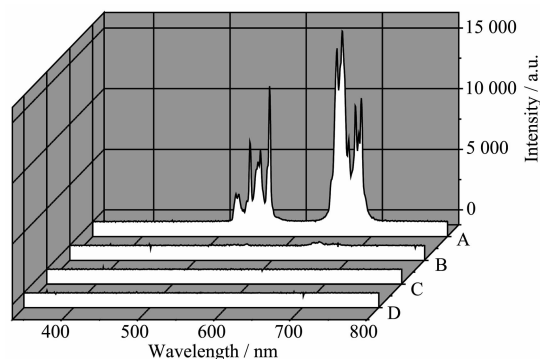
A: $\text{In}_2\text{O}_3:3\%\text{Er}^{3+}, 3\%\text{Yb}^{3+}$; B: $\text{In}_2\text{O}_3:3\%\text{Er}^{3+}$; C: $\text{In}_2\text{O}_3:3\%\text{Yb}^{3+}$; D: In_2O_3

图 4 980 nm LD 激发下样品的上转换发射光谱

Fig.4 Upconversion spectra of the samples under 980 nm excitation

图 5 为 980 nm LD 激发的 $\text{In}_2\text{O}_3:x\%\text{Er}^{3+}, 3\%\text{Yb}^{3+}$ 和 $\text{In}_2\text{O}_3:3\%\text{Er}^{3+}, x\%\text{Yb}^{3+}$ 粉体的上转换发光强度随 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 掺杂浓度变化的关系曲线图。研究表明, 上转换绿光和红光的发射强度均随着 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 浓度增大而呈现先增强后减弱的变化, Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的最佳掺杂量均为 3%。

下关系: $I_{\text{up}} \propto P^n$, 其中 n 代表发射一个上转换光子所需要的激发光子数 [17-18]。图 6 给出了 $\text{In}_2\text{O}_3:3\%\text{Er}^{3+}$,

3%Yb³⁺样品在 980 nm 近红外光激发下,在绿光(555 nm)和红光(662 nm)处上转换发光强度(I_{up})与激发功率(P)之间的对数关系。通过对低激发功率段曲线的线性进行拟合,得出绿光 555 nm 和红光 662 nm 相应的上转换发光强度对激发功率的双对数斜率分别为 2.35 和 2.19。这表明 Yb³⁺、Er³⁺离子共掺的 In₂O₃ 样品为双光子吸收过程。另外,还发现 980 nm 激发光的功率较大时,曲线出现了向下弯曲的现象,这是由基态布居耗空所造成的典型饱和现象^[19-20],可能的原因是高的 Yb³⁺离子浓度引起了高效的 Er³⁺向 Yb³⁺离子的反向能量传递过程。

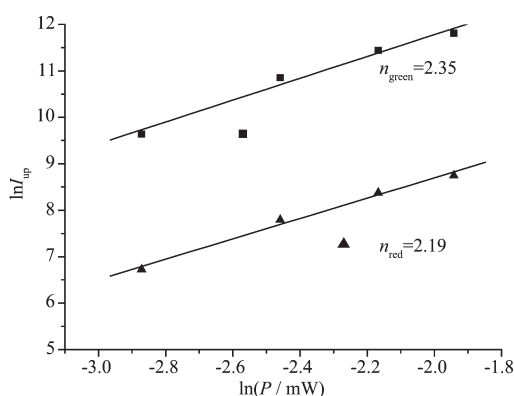


图6 上转换发光强度 I_{up} 随泵浦功率 P 的变化

Fig.6 Power dependence of I_{up}

综合上述光谱数据,In₂O₃:Er³⁺,Yb³⁺体系中的稀土离子的相对能级图如图7所示。其上转换发光机制为:在 980 nm 近红外光激发下,样品中的 Yb³⁺和 Er³⁺从基态跃迁到激发态,处于激发态 ⁴I_{11/2} 能级的 Er³⁺继续吸收光子能量(激发态吸收)跃迁至 ⁴F_{7/2} 能级。另一方面,处于 ²F_{5/2} 能级的 Yb³⁺通过能量传递使

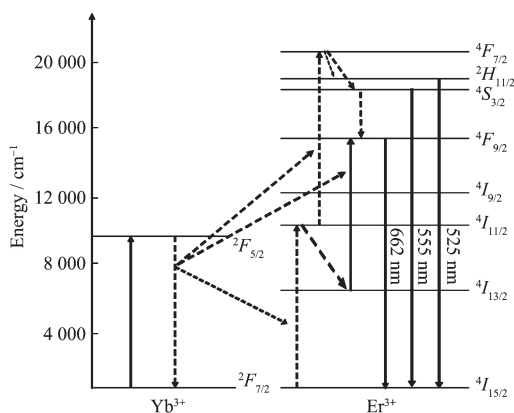


图7 Yb³⁺和 Er³⁺离子的能级图及 980 nm 激光激发下的电子跃迁过程

Fig.7 Energy level diagram of Yb³⁺/Er³⁺ ions and electron transfer process under 980 nm excitation

Er³⁺从基态跃迁至 ⁴I_{11/2} 能级,然后再跃迁至 ⁴F_{7/2} 能级。处于 ⁴F_{7/2} 能级的 Er³⁺离子通过无辐射跃迁弛豫到 ²H_{11/2} 和 ⁴S_{3/2} 能级,从 ²H_{11/2} 和 ⁴S_{3/2} 能级到基态的辐射跃迁发出了以 525 nm 和 555 nm 为中心的绿光。对于 662 nm 的红光,其上转换机理是:从 ⁴I_{11/2} 能级无辐射跃迁到 ⁴I_{13/2} 能级并与激发态的 Yb³⁺发生能量传递到达 ⁴F_{9/2} 能级的粒子,或者从 ⁴S_{3/2} 能级无辐射跃迁到 ⁴F_{9/2} 能级的粒子,从 ⁴F_{9/2} 能级向基态辐射跃迁,从而发出上转换红光。

3 结论

以乙二醇为溶剂,采用低温溶剂热法制备了 Yb³⁺/Er³⁺离子双掺杂的立方相 In₂O₃ 纳米晶,平均粒径约为 30 nm;通过 Yb³⁺敏化,在 980 nm LD 激发下,该粉体发射出中心波长为 525 nm、555 nm 的绿色和 662 nm 的红色上转换荧光,分别对应于 Er³⁺离子的 ²H_{11/2}→⁴I_{15/2}、⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} 和 ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} 跃迁,激发功率和上转换发光强度的双对数关系曲线表明这两个过程均为双光子过程;研究了不同 Er³⁺、Yb³⁺离子掺杂浓度对 In₂O₃:Er³⁺,Yb³⁺纳米晶的上转换发光强度的影响,结果表明 In₂O₃:Er³⁺,Yb³⁺体系中 Er³⁺、Yb³⁺的最佳掺杂量均为 3%。我们的研究表明,纳米 In₂O₃ 不仅可以作为一种优秀的透明电极材料,也可以成为一种良好的上转换发光基质材料,对提高染料敏化太阳能电池的转换效率有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] Jia R K, Yang W S, Bai Y B, et al. *Opt. Mater.*, **2006**,**28**(3): 246-249
- [2] ZHANG Jun-Wen(张俊文), TAN Ning-Hui(谭宁会), LIU Ying-Liang(刘应亮), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(2):229-232
- [3] LI Yan-Hong(李艳红), ZHANG Yong-Ming(张永明), ZHANG Yang(张扬), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(10):1675-1678
- [4] LI Shu-Quan(李树全), LIN Jian-Ming(林建明), WU Ji-Huai(吴季怀), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(1):60-64
- [5] LI Shu-Quan(李树全), LIN Jian-Ming(林建明), WU Ji-Huai(吴季怀), et al. *J. Funct. Mater. (Gongneng Cailiao)*, **2009**,**40**(1):82-85
- [6] LIU Yong-Juan(刘永娟), ZHANG Xiao-Dan(张晓丹), WANG Dong-Feng(王东丰), et al. *Chinese J. Mater. Res. (Cailiao Yanjiu Xuebao)*, **2009**,**23**(2):123-126

- [7] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. *Science*, **2001**,**291** (5510): 1947-1949
- [8] HUANG Zai-Yin(黄在银), CHAI Chun-Fang(柴春芳), TAN Xue-Cai(谭学才), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(3):499-503
- [9] DONG Hong-Xing(董红星), YANG He-Qing(杨合情), YU Jie(余杰), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2008**,**66** (13):1604-1610
- [10] DENG Xiao-Ling(邓小玲), CHEN Qing-Qing(陈清清), MENG Jian-Xin(孟建新). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(6):991-994
- [11] LIU Huang-Qing(刘晃清), WANG Ling-Ling(王玲玲), LI Hong-Jian(李宏健). *Spectrosc. Spectr. Anal. (Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2006**,**26**(8):1396-1399
- [12] Matsuura D, Ikeuchi T, Soga K. *J. Lumin.*, **2008**,**128** (8): 1267-1270
- [13] HAN Peng-De(韩朋德), ZHANG Le(张乐), HUANG Xiao-Gu(黄啸谷), et al. *Spectrosc. Spectr. Anal. (Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2010**,**30**(11):2906-2910
- [14] WANG Ting(王婷), WANG Yue-Hui(王悦辉), FU Ming(富鸣), et al. *Rare Metal Mater. Eng. (Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng)*, **2007**,**36**(S2):149-151
- [15] YANG Kui-Sheng(杨魁胜), ZHAI Hai-Qing(翟海青), CUI Guang(崔光), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(5):855-859
- [16] WANG Meng(王猛), MI Cong-Cong(密丛丛), WANG Shan(王单), et al. *Spectrosc. Spectr. Anal. (Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2009**,**29**(12):3327-3331
- [17] Patra A, Friend C S, Kapoor R, et al. *Chem. Mater.*, **2003**, **15**(19):3650-3655
- [18] Pandozzi F, Vetrone F, Boyer J C, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**(37):17400-17405
- [19] Pollnau M, Gamelin D R, Luthi S R, et al. *Phys. Rev. B*, **2000**,**61**(5):3337-3346
- [20] Lei Y Q, Song H W, Yang L M, et al. *J. Chem. Phys.*, **2005**, **123**(17):174710/1-174710/5