

Yb³⁺/Tm³⁺掺杂的 NaY(WO₄)₂ 纳米晶的制备及发光特性

李 慧 杨魁胜* 祁 宁 左 周

(长春理工大学材料科学与工程学院, 长春 130022)

摘要: 以聚乙二醇为配位剂, 用水热法制备出纳米级上转换发光粉 Yb³⁺和 Tm³⁺共掺杂的 NaY(WO₄)₂。研究了不同 $c_{\text{Yb}}/c_{\text{Tm}}$ 对上转换发光强度的影响, 实验表明当 $c_{\text{Yb}}/c_{\text{Tm}}=5:1$ 时, 上转换发光强度最强。用 XRD, SEM 确定了 Yb³⁺和 Tm³⁺共掺杂的 NaY(WO₄)₂ 是四方晶系, 其粒径在 25~35 nm 范围, 且分散均匀。用 980 nm 半导体激光器(LD)对其进行激发, 在室温下观察到了 365 nm 附近紫外发射峰、456 nm, 476 nm 附近的蓝光发射峰和 648 nm 附近的红光发射峰, 分别对应于 Tm³⁺离子的 $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$, $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$, $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 和 $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ 的跃迁。根据泵浦功率与发光强度的关系得出紫外发射峰、蓝光和红光发射均为双光子过程。

关键词: 水热法; 上转换发光; NaY(WO₄)₂:Yb³⁺, Tm³⁺纳米晶

中图分类号: O614.24[†]; O614.61[†]3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)02-0221-06

Preparation and Luminescence Property of Yb³⁺ and Tm³⁺ Co-Doped NaY(WO₄)₂ Nanocrystals

LI Hui YANG Kui-Sheng* QI Ning ZUO Zhou

(College of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: Using polyethylene glycol as Complexing agent, NaY(WO₄)₂ up-conversion luminescence nanocrystal co-doped Yb³⁺ and Tm³⁺ ions was synthesized by hydrothermal method. The effects of Yb/Tm molar concentration ratio on Upconversion luminescence intensity was studied, and the experiments show that the Upconversion luminescence intensity is strongest when molar concentration ratio of Yb/Tm is 5:1. Using XRD and SEM determined Yb³⁺ and Tm³⁺ co-doped NaY (WO₄)₂ is tetragonal crystal system, the particle size ranged from 25 nm to 35 nm and dispersed uniformly. The results show that ultraviolet emission peaking at 365 nm, blue emission peaking at 456 nm and 476 nm and red emission peaking at 648 nm corresponding to $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$, $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$, $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ and $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ transitions of Tm³⁺, respectively, were simultaneously observed at room temperature under 980 nm laser diode (LD) excitation. According to the relationship between the pump power and luminous intensity, ultraviolet emission peak, blue and red emission peak are the two-photon process.

Key words: hydrothermal method; upconversion luminescence; NaY(WO₄)₂:Yb³⁺, Tm³⁺ nanocrystals

0 引 言

纳米材料由于纳米粒子尺寸小, 具有大的比表面积, 粒子表面原子数、表面能和表面张力随粒径的下降急剧增加, 因此产生了量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应及宏观量子隧道效应, 从而导致

了纳米粒子的热、磁、光等特性均不同于常规材料。纳米粒子也因此呈现出许多奇异的物理、化学性质, 因而在催化、滤光、光吸收、医药、磁介质及新材料等方面有广阔的应用前景, 因此受到广泛关注^[1-5]。

稀土离子和基质是影响稀土掺杂发光材料的主要因素, 钨酸盐是一类重要的稀土掺杂发光基质

收稿日期: 2011-06-19。收修改稿日期: 2011-07-20。

吉林省科技厅(No.20070515)和长春市科技局(No.20091510)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: ceyksh@126.com, Tel: 0431-85583051

材料,已被广泛研究。其中,复式碱金属稀土离子的钨酸盐是一种重要的无机化合物家族,通常用 $\text{ARe}(\text{WO}_4)_2$ 表示,其中, A 为碱金属, Re 为稀土离子。他们通常具有四方和单斜对称性。在这种晶体结构中,由于稀土离子和碱金属的相互位置并不固定,因此晶体中稀土离子位置具有无序性,导致晶体中稀土离子的吸收峰较宽^[6-10]。稀土掺杂的 $\text{ARe}(\text{WO}_4)_2$ 在量子电力学领域起着重要的作用。他们结构的多样性使得这些晶体具有很多的物理特性。以往对稀土掺杂 $\text{ARe}(\text{WO}_4)_2$ 材料的研究主要集中在用于激光器件的单晶上,对于小尺度的 $\text{ARe}(\text{WO}_4)_2$ 晶体尤其是纳米晶体的研究较少^[11-14]。在掺杂的稀土离子中 Tm^{3+} 是近年来研究的热点, Tm^{3+} 离子掺杂的材料在数据存储、信息技术、激光印刷、彩色显示以及医疗等方面具有十分重要的作用,因此对 Tm^{3+} 掺杂的晶态和非晶态材料的研究吸引了大批学者^[15-17]。 Tm^{3+} 离子能级结构对称性较强,浓度猝灭效应明显,而 Yb^{3+} 只有 $^2\text{F}_{7/2}$ 和 $^2\text{F}_{5/2}$ 两个能级,不会产生浓度猝灭效应,可以和 Tm^{3+} 离子的能级相匹配,从而实现能级间的能量传递^[18]。另外 Yb^{3+} 的荧光吸收峰位于已经商用的半导体激光器的波长段范围内 (980 nm),所以认为 Yb^{3+} 离子是一种理想的敏化离子。本文用水热法制备了 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺杂的 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 上转换纳米发光材料,研究了它的结构和发光。

1 实验部分

根据配方 $(1-x/2-y/2)\text{Y}(\text{NO}_3)_3+\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}+(x/2)\text{Tm}_2\text{O}_3+(y/2)\text{Yb}_2\text{O}_3$ 聚乙二醇(适量),按化学计量比称重,将 $\text{Yb}_2\text{O}_3, \text{Tm}_2\text{O}_3$ 和 Y_2O_3 溶于稀硝酸,加热搅拌得澄清溶液,加入适量 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液,将 pH 值调到 3。按化学计量比称重 $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中搅拌均匀后加入适量聚乙二醇,用 NaOH 将溶液的 pH 值调到 10。将两种溶液混合后,得到乳浊液继续搅拌 30 min。保持乳浊液的 pH=8。然后将反应产物转移至高压釜中,设定晶化温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$,恒温 20 h。自然冷却后得到产物,离心分离,用去离子水和乙醇洗涤后放入烘箱进行干燥($60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 4 h)。获得实验样品。

采用日本理学 D/max 2500VPCX 射线衍射仪对样品进行物相和结构分析, $\text{Cu K}\alpha_1(\lambda=0.15406\text{ nm})$ 辐射,管压 40 kV,管电流 20 mA;采用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜观察样品的晶粒形貌及晶粒尺寸。

用 980 nm 的半导体激光器做激发光源;用

Hitachi F-4500 荧光分光光度计测量仪测量样品的上转换发射光谱。并在不同泵浦功率下测量的样品的上转换发射光谱。所有测试都是在室温下进行的。

2 结果与讨论

图 1 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米晶样品的 XRD 图,图中(a)、(b)为 $\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 掺杂的 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 纳米晶的 XRD 图,(c)为 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 的 PDF 标准卡片,可以看出 pH=8,在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 20 h 得到的 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粉的衍射峰位置与标准卡片 PDF#48-0886 一致,为四方晶系,晶格参 $a=0.5205\text{ nm}, b=0.5205\text{ nm}, c=1.1251\text{ nm}$,空间群为 $I4_1/a$ 。图 1 显示在 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 样品中掺入稀土离子后不改变材料的 XRD 的形状,说明掺入的稀土离子占据的是 Y^{3+} 离子的晶格位置。根据谢乐公式:

$$D=\frac{k\lambda}{\beta\cos\theta}$$

其中 D 为晶粒大小; k 为形状因子, $k=0.89$; λ 为 X 射线波长, $\lambda=0.1541\text{ nm}$; θ 为布拉格角; β 表示单纯因晶粒度细化引起的宽化度,为实测样品的半峰宽度 B_0 与仪器宽化 b_0 之差, $\beta=B_0-b_0$ 。计算出各个衍射峰所对应晶面方向的晶粒大小,取其平均值,就得到了 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米晶的平均粒径为 34.9465 nm 。

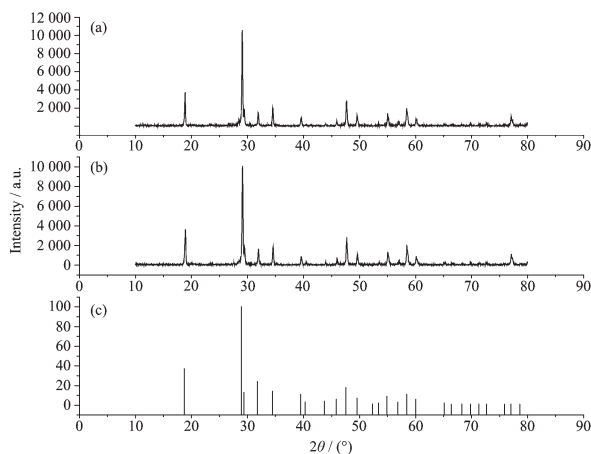


图 1 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米晶样品的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ nanocrystals sample

图 2 为 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粉的 SEM 照片,晶体的形貌为球形,粒径尺寸在 $25\sim 35\text{ nm}$ 之间,这与用谢乐公式计算的结果相吻合。所制备的纳米粒子的分散性比较理想,没有出现团聚现象。在此实验中添加聚乙二醇是利用它的水溶性高分

表 1 NaY(WO₄)₂:Yb³⁺,Tm³⁺纳米晶衍射峰对应晶面方向晶粒大小
Table 1 Grain size of the crystal surface direction corresponding to diffraction peaks of NaY(WO₄)₂:Yb³⁺,Tm³⁺ nanocrystals

$2\theta / (^{\circ})$	Area / counts	β	D / nm	Mean size of D / nm
18.872	9 186	0.217	36.708 9	
29.114	28 798	0.244	33.273 2	
34.596	5 415	0.242	34.009 5	34.946 5
47.676	7 793	0.238	36.096 3	
58.526	6 152	0.260	34.644 4	

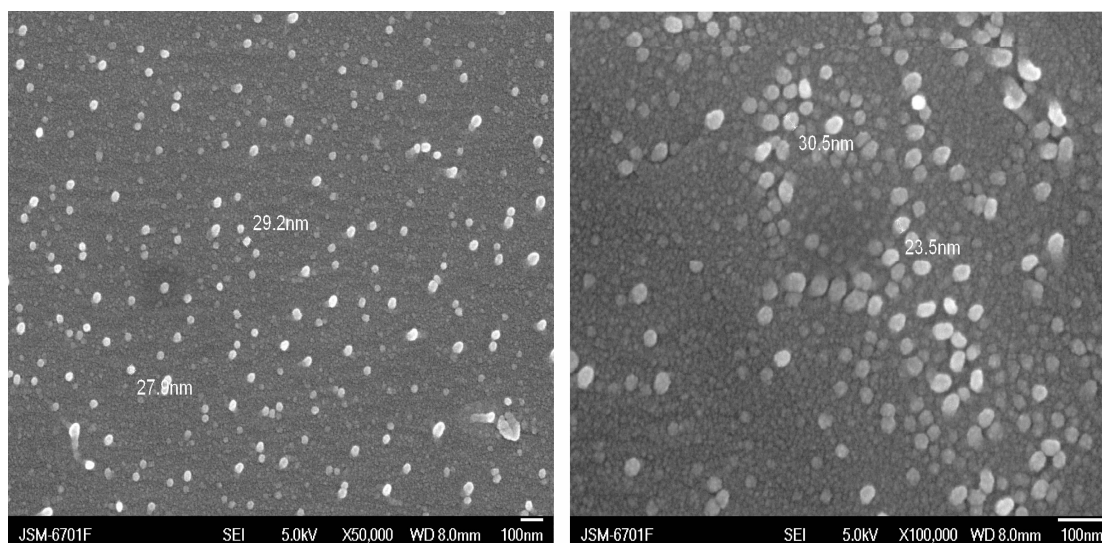


图 2 NaY(WO₄)₂:Yb³⁺,Tm³⁺纳米晶样品的扫描电镜图

Fig.2 SEM image of NaY(WO₄)₂:Yb³⁺,Tm³⁺ nanocrystals sample

子聚合物的特点,在纳米粉体制备中作为表面活性剂,通过聚乙二醇增强空间位阻力来扩大粒子间的距离,减弱范德华引力,从而起到抑制纳米粒子在水溶液中团聚的作用,同时聚乙二醇在粒子表面的吸附作用也起到了抑制晶粒的长大。

图 3 为 $c_{\text{Yb}^{3+}}:c_{\text{Tm}^{3+}}=5:1$ 时 NaY(WO₄)₂:Yb³⁺,Tm³⁺样品的上转换激发光谱,监测波长为 476 nm,观察到

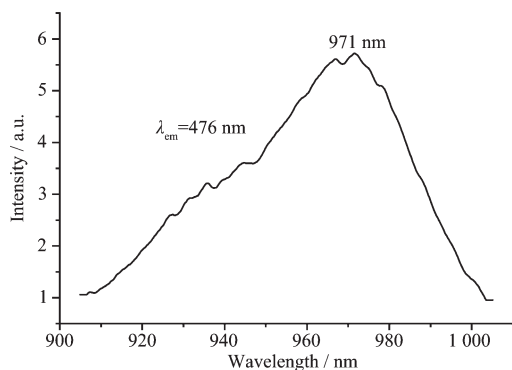


图 3 NaY(WO₄)₂:Yb³⁺,Tm³⁺纳米晶样品的激发光谱

Fig.3 Excitation spectrum of NaY(WO₄)₂:Yb³⁺,Tm³⁺ nanocrystals sample

激发峰值为 971 nm。

图 4 为在 980 nm 半导体激光器激发下,NaY(WO₄)₂:Yb³⁺,Tm³⁺纳米晶样品的上转换发射光谱。图中的发射峰是 Tm³⁺离子的特征发射峰,其中紫外 365 nm 发射峰对应 ¹D₂ → ³H₆ 跃迁,蓝色 456 nm 和 476 nm 发射峰分别对应 ¹D₂ → ³F₄ 跃迁和 ¹G₄ →

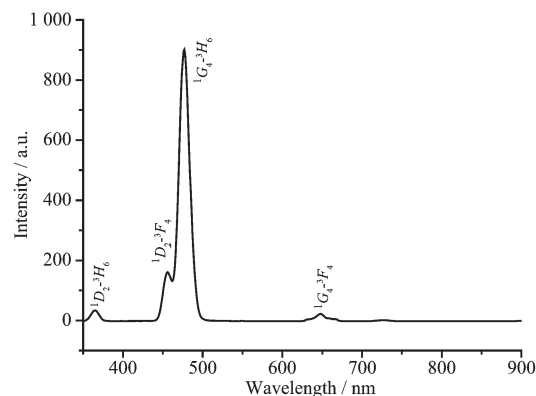


图 4 NaY(WO₄)₂:Yb³⁺,Tm³⁺纳米晶样品的上转换发射光谱

Fig.4 Up-conversion spectrum of NaY(WO₄)₂:Yb³⁺,Tm³⁺ nanocrystals

3H_6 跃迁, 648 nm 红色发射峰对应 $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ 跃迁。这是 Tm^{3+} 离子吸收 Yb^{3+} 离子 $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 跃迁释放的能量使得电子由低能级跃迁到高能级再辐射跃迁回低能级所发射出来的。

图 5 为 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 离子不同浓度配比样品在 350~900 nm 区域的上转换发射光谱。图中标记的不同位置的发射光谱代表 $c_{Yb^{3+}}:c_{Tm^{3+}}$ 为 4:1、5:1 和 6:1。由图得出随着 $c_{Yb^{3+}}:c_{Tm^{3+}}$ 的增大, 上转换发光强度先增大后减小, 当 $c_{Yb^{3+}}:c_{Tm^{3+}}=5:1$ 时样品的上转换发光强度强。当 Yb^{3+} 、 Tm^{3+} 的浓度比大于 5:1 时, 发射峰强度降低, 产生浓度猝灭。 Tm^{3+} 作为 $NaY(WO_4)_2$ 基质中的激活剂, 它起到了发光中心的作用, 而 Yb^{3+} 作为敏化剂起到了一个能量传递的作用。从荧光粉发光机理知道, 掺杂激活离子对于粉体的发光是至关重要的, 而敏化剂的添加在很大程度上起到提高发光效率, 但是, 并不是激活剂离子和敏化剂离子掺杂得越多其发光效率就越好。当掺杂的激活剂离子浓度达到一定量时, 其发光效率反而会降低, 形成浓度猝灭。一般认为, 激活剂之间的能量传递是浓度猝灭的原因。此外, 在无机发光材料的制备过程中, 使用的原料中的微量杂质, 合成产物的缺陷(色心, OH-和各种点缺陷等), 将会成为猝灭中心, 材料吸收的激发能量可以从发光中心传到猝灭中心, 也可以在发光中心间传递。当敏化剂和激活剂离子掺杂的浓度比例越大, 发光中心之间的能量传递越频繁, 能量最终从发光中心到猝灭中心的传递几率增大, 发光强度在达到一定的浓度情况下将会下降乃至消失, 这就是猝灭浓度产生的根本原因^[19-20]。

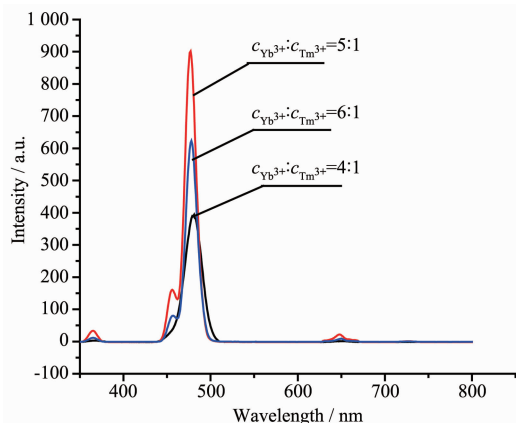
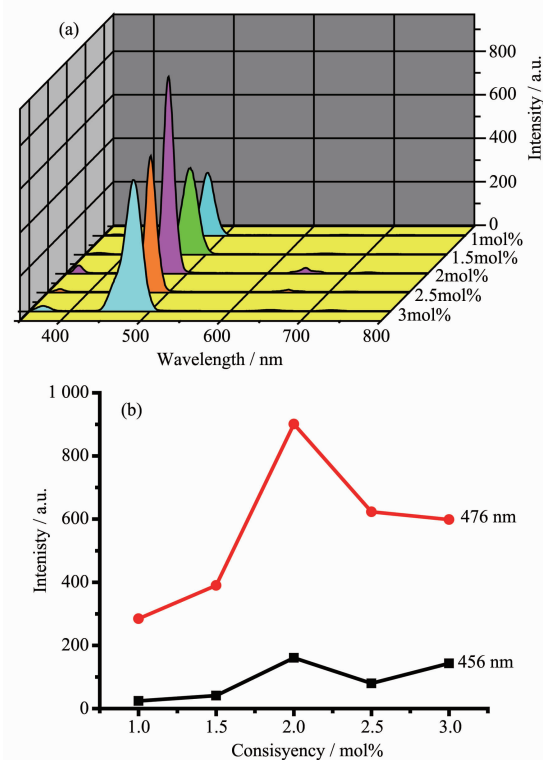


图 5 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 离子不同浓度配比 $NaY(WO_4)_2$ 样品的发射光谱

Fig.5 Upconversion spectrum of $NaY(WO_4)_2$ sample with different concentrations of Yb^{3+} and Er^{3+}

图 6 为 Tm^{3+} 离子浓度对 $NaY(WO_4)_2:Yb^{3+}, Tm^{3+}$ 样品的上转换发光的影响, $c_{Yb^{3+}}:c_{Tm^{3+}}=5:1$ 不变时, 改变 Tm^{3+} 的掺杂浓度, 分别为: 1mol%, 1.5mol%, 2.0mol%, 2.5mol%, 3mol%, 从图 6 可以看出, 发光强度先随 Tm^{3+} 浓度的增加而增强, 当 Tm^{3+} 浓度达到 2.0mol% 时上转换发光强度达到了最大值, 而后随着 Tm^{3+} 离子浓度增加发光强度降低产生了浓度猝灭。由此可以得出, $c_{Yb^{3+}}:c_{Tm^{3+}}=5:1$ 而 Tm^{3+} 掺杂浓度为 2.0mol% 时, 样品发光强度最大。



(a) Upconversion spectrum of $NaY(WO_4)_2$ sample with different concentrations of Tm^{3+} ion; (b) Relationship between fluorescence intensity at 456 nm and 476 nm and concentration of Tm^{3+} ion

图 6 Tm^{3+} 离子浓度对发光性能的影响

Fig.6 Effects of Tm^{3+} concentration on luminescence performance

上转换发光过程需要多光子参与, 输出的可见光强度与泵浦功率之间存在这样的关系: $I_{vis} \propto (I_{ir})^n$ 。 I_{vis} 表示输出的可见光强, I_{ir} 表示泵浦功率, n 表示发射一个可见光子所吸收的红外光子数。通过非线性拟合得出斜率 n , 确定了样品的 365 nm 紫外光、456 nm、476 nm 蓝光发射和 648 nm 红光发射均属于双光子过程^[21]。

图 8 是 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 能级简图, 图中给出了上转换能量传递过程, Yb^{3+} 吸收能量后把能量传递给

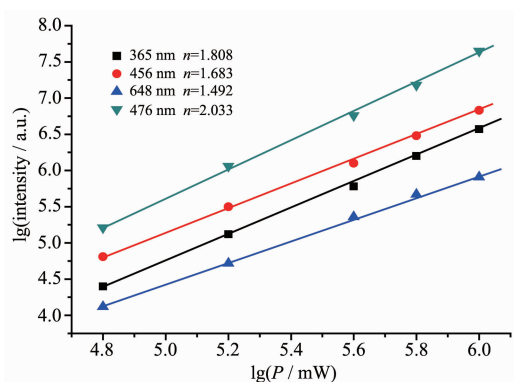


图7 NaY(WO₄)₂:Yb³⁺,Tm³⁺样品的发光强度与泵浦功率之间的关系

Fig.7 Relationship between upconversion relative intensity and pump power of NaY(WO₄)₂:Yb³⁺, Tm³⁺ sample

Tm³⁺。将电子补充到 ³H₅, ³F₃(³F₂)及 ¹G₄ 能级。其中位于最低处的 ³H₆ 能级的离子经过能量传递过程跃迁到 ³H₅ 能级,一部分电子无辐射跃迁到 ³F₄ 能级,再经过能量传递,由 ³F₄ 能级跃迁到 ³F₃(³F₂)能级,一部分电子无辐射跃迁到下方的 ³H₄ 能级,通过能量传递,由 ³H₄ 能级跃迁到 ¹G₄ 能级,另一部分位于 ³F₃(³F₂)能级的电子通过交叉弛豫的过程布居到 ¹D₂ 能级。这些布居到 ¹D₂, ¹G₄ 能级的离子向下辐射跃迁就发射出不同波长的光。其中在能量传递 ²F_{5/2} → ²F_{7/2} (Yb³⁺): ¹G₄ → ¹D₂(Tm³⁺)中能量差比较大,交叉弛豫过程 ³F₂+ ³H₄ → ³H₆+¹D₂ 在布居 ¹D₂ 能级时起了很大作用。

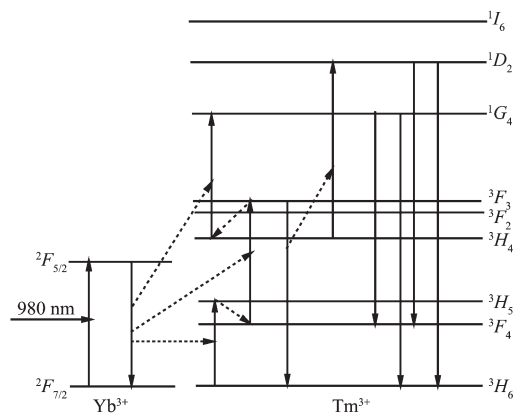


图8 NaY(WO₄)₂:Yb³⁺,Tm³⁺样品的上转换发光机制图

Fig.8 Upconversion mechanism of NaY(WO₄)₂:Yb³⁺,Tm³⁺ sample

3 结 论

采用水热法合成了 NaY(WO₄)₂:Yb³⁺,Tm³⁺上转换纳米晶,通过 XRD、SEM 和光谱分析,得出以下结论:

(1) X 射线衍射和扫描电镜确定了样品的结构和粒度,纳米晶的结构属于四方相,空间群为 $I4_1/a$,粒径尺寸在 25 nm~35 nm 范围内,分散性较好。

(2) 通过光谱分析确定了其上转换发光中心为 365 nm、456 nm、476 nm 和 648 nm,分别对应于 ¹D₂ → ³H₆, ¹D₂ → ³F₄, ¹G₄ → ³H₆ 和 ¹G₄ → ³F₄ 的跃迁。

(3) 测量了泵浦功率与发光强度的关系,通过非线性拟合得出的斜率,确定了样品的 365 nm、456 nm、476 nm 和 648 nm 发射均为双光子过程。

(4) 确定了当 $c_{Yb^{3+}}:c_{Tm^{3+}}=5:1$ 、Tm³⁺离子浓度达到 2mol%时上转换发光强度达到最高。

参考文献:

- [1] YANG Jing-Hui(闫景辉), SONG Li-Hong(宋丽红), LI Zhong-Tian(李中田), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(8):1432-1434
- [2] 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
- [3] Kalinko A, Kuzmin A, Evarestov R A. *Solid State Commun.*, **2009**,**149**:425-428
- [4] Miazato K, Sousa D F, Delben A, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2000**,**273**(13):246-251
- [5] YANG Kui-Sheng(杨魁胜), GAO Yan-Min(高艳敏), ZHAI Hai-Qing(翟海清), et al. *Chinese J. Rare Earths (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2009**,**27**(3):339-443
- [6] Xu S Q, Yang Z M, Zhang J J, et al. *J. Chem. Phys. Lett.*, **2004**,**385**(34):263-267
- [7] FEN Xian(冯衍), CHEN Xiao-Bo(陈晓波), HAO Zhao(郝昭), et al. *J. Acta Phys. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **1997**,**46**(12): 2454-2460
- [8] Rakov N, Maciel G S, Sundheimer M L, et al. *J. Appl. Phys.*, **2002**,**92**(10):6337-6339
- [9] Yang J H, Dai N L, Dai S X, et al. *J. Chem. Phys. Lett.*, **2003**,**376**(56):671-675
- [10] PEI Xiao-Jiang(裴晓将), HOU Yan-Bing(侯延冰), ZHAO Su-Ling(赵谡玲), et al. *Chinese J. Rare Earths (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2004**,**22**(3):318-322
- [11] XU Shi-Qing(徐时清), ZHAO Shi-Long(赵士龙), ZHANG Li-Yan(张丽艳), et al. *Chinese J. Rare Earths (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2005**,**23**(5):38-41
- [12] Huang J, Liu Q, Wolke J C, et al. *Technol.*, **2008**,**42**:8516-8521
- [13] Basiev T T, Orlovskii Y V, Galagan B I, et al. *Laser Phys.*, **2002**,**12**:859-877

- [14] Thrash R J, Johnson I F. *J. Opt. Soc. Am.*, **1994**, **11**(5):881-885
- [15] 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
- [16] Dai Q L, Song H W, Bai X, et al. *Phys. Chem. C*, **2007**, **111**:7586-7592
- [17] Chen G Y, Somesfalean G, Zhang Z G, et al. *Opt. Lett.*, **2007**, **32**(1):87-89
- [18] Jin Y, Qin W P, Zhang J S. *Journal of Fluorine Chemistry*, **2008**, **129**:515-518
- [19] 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
- [20] YANG Kui-Sheng(杨魁胜), BAI Xu(白旭), GAO Yan-Min(高艳敏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(6):1078-1082
- [21] ZANG Jing-Cun(臧竞存), XU Dong-Yong(徐东勇), ZOU Yu-Lin(邹玉林), et al. *J. Optoelectron. Lett. (Guangdianzi Jiguang)*, **2002**, **13**(1):43-45