

Y₂O₂S:Er³⁺, Yb³⁺的制备及 Er³⁺离子在晶场中的能级分裂

柏朝晖¹ 李秀贤^{1,2} 张希艳^{*,1} 卢利平¹ 刘全生¹ 米晓云¹

(¹ 长春理工大学材料科学与工程学院, 长春 130022)

(² 朝鲜民主主义人民共和国理科大学物理系)

摘要: 采用沉淀法制备前驱体, 通过不同温度合成了上转换发光材料 Y₂O₂S:Er³⁺, Yb³⁺, 运用 XRD, SEM 和上转换发射光谱对其进行表征。结果表明, 所合成的 Y₂O₂S:Er³⁺, Yb³⁺ 属于六方晶系晶体, 随着合成温度的升高, 产物的粒径不断增大, 上转换发射光强度逐渐增加。研究 Y₂O₂S:Er³⁺, Yb³⁺ 的上转换发光过程, 红光发射和绿光发射分别源于 Er³⁺ 离子的 ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} 以及 ²H_{11/2}→⁴I_{15/2}, ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} 能级跃迁。利用群论计算了晶场中 Er³⁺ 离子的能级分裂数目。

关键词: Y₂O₂S:Er³⁺, Yb³⁺; 上转换发光; 能级分裂

中图分类号: O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)04-0674-05

Preparation of Y₂O₂S:Er³⁺, Yb³⁺ and Energy Split of Er³⁺ Ion

BAI Zhao-Hui¹ LI Su-Hyon^{1,2} ZHANG Xi-Yan^{*,1} LU Li-Ping¹ LIU Quan-Sheng¹ MI Xiao-Yun¹

(¹ School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

(² Department of Physics, University of Science, DPR of Korea)

Abstract: The up-conversion luminescence material yttrium oxysulfide doped with Yb³⁺/Er³⁺ was synthesized by the solid-state reaction method, with the precursor synthesized by the co-precipitation method. The sample was measured by the XRD, SEM and upconversion luminescence spectra, respectively. The results show that the sample is with the hexagonal crystal structure, and with the increase of sintering temperature, the particle size increases, and also the intensity of the upconversion luminescence. The red emission and the green emission results from the ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} and the ²H_{11/2}→⁴I_{15/2}, ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} transitions of Er³⁺ ions. The sum number of the energy split was calculated by the group theory.

Key words: Y₂O₂S:Er³⁺, Yb³⁺; upconversion luminescence; energy split

0 引言

上转换发光过程是指材料吸收较低能量的光子后发射较高能量光子的发光过程, 上转换发光因其在三维显示、光数据存储、传感器以及海底通讯等光电子领域等广阔应用前景越来越受到人们关注^[1-4]。稀土离子 Er³⁺ 具有丰富的能级, 且分能级荧光寿命长, 上转换效率高, 成为普遍采用的上转换发光材料的激活剂离子; 而稀土离子 Yb³⁺ 只有 ²F_{7/2} 和

²F_{5/2} 两个能级, 其能级差为 10 310 cm⁻¹, 刚好和 Er³⁺ 离子的能级匹配, 可有效实现能级间的能量转移, 也不产生浓度猝灭效应, 从而成为理想的敏化剂离子。上转换发光的效率不仅与激活剂离子的能级结构和敏化剂离子的种类有关, 还取决于基质材料的组成。硫氧化物由于具有声子能量低、上转换效率高和稳定性高、机械强度大的特点, 近年来在上转换发光领域的应用受到广泛关注^[5-11]。

本文采用沉淀法制备前驱体, 并通过不同温度

收稿日期: 2011-09-09。收修改稿日期: 2011-11-09。

国家自然科学基金(No.50472027)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xiyanzhang@126.com

的高温灼烧合成 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 粉体^[12-13]。与传统的固相法^[14-15]相比,在前驱体的形成过程中各组成可实现分子水平的混合,有利于稀土离子进入基质晶格从而形成有效的发光中心,同时可获得晶粒尺寸小、粒度分布均匀的粉体。文中运用 XRD, SEM 和上转换发光光谱对其进行了表征,分析了上转换发光过程,并首次计算了 Er^{3+} 离子在 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ 晶场中的能级分裂情况。

1 实验部分

1.1 样品的合成

实验以 Y_2O_3 (99.99%)、S (CP)、 Er_2O_3 (99.99%)、 Yb_2O_3 (99.99%) 为原料, NH_4HCO_3 为沉淀剂, Na_2CO_3 为助熔剂。按质量比 $m_{\text{Y}_2\text{O}_3}:m_{\text{S}}:m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}=100:30:30$ 确定基质原料和助熔剂的用量, 激活剂 Er_2O_3 和 Yb_2O_3 (99.99%) 的用量为总组成质量百分比的 6% 和 8%。具体实验过程如下: 将 Y_2O_3 , Er_2O_3 和 Yb_2O_3 混合并溶于 80 °C 的稀硝酸中, 将过量的碳酸氢铵溶液滴入上述已完全溶解的金属离子硝酸盐溶液中, 逐渐形成前驱物沉淀, 用去离子水洗涤直至沉淀物至中性。待沉淀物干燥后, 与 S 和 Na_2CO_3 充分混合, 并置于高温炉内, 在碳粉形成的弱还原气氛下分别于 800、900、1000 °C 灼烧 2 h, 将产物用热的稀 HCl 浸泡 1 h 后再用热去离子水洗至中性, 经过滤、烘干, 既得白色上转换发光材料样品。

1.2 测试与表征

采用日本 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析, Cu 靶, 管电压 40 kV; 工作电流 20 mA, $K\alpha_1$ 辐射 ($\lambda=0.15406$ nm), 步进扫描, $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 衍射狭缝 DSI° , 记录 2θ 为 $10^\circ\sim 90^\circ$ 衍射数据。采用 JSM-6701F 型日本电子场发射扫描电子显微镜测试样品的微观形貌 (加速电压 10 kV)。采用日本岛津 RF-5301PC 型荧光分光光度计耦合 980 nm 固体激光器测试样品的上转换发射光谱, 激光器功率为 100 mW。所有测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 物相结构分析

图 1 是 800~1000 °C 合成 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 样品的 X 射线衍射图。图中 XRD 峰的数据与标准卡片 (PDF No.24-1424) 一致, 说明当温度达到 800 °C 或高于 800 °C 时, 烧结产物晶体结构为六方晶系 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ (晶胞常数 $a=0.3852$ nm, $c=0.6667$ nm), $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 离

子的少量引入并未改变 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ 基质的晶体结构特点, 说明 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 离子已进入晶格占据 Y^{3+} 节点位置。从图 1 还可以看出, 随着烧结温度的升高, 样品 XRD 峰的强度逐渐增强, 说明烧结温度增加使 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 晶粒的结晶愈加完善。利用 Scherrer 公式: $D=K\lambda/(\beta\cos\theta)$ (其中 K 为 Scherrer 常数, 通常为 0.89; λ 为入射 X 射线波长, 此处取值 0.15406 nm; θ 为布拉格衍射角; β 为衍射峰的半高峰宽) 计算 800 °C 和 900 °C 合成样品的晶粒尺寸分别为 42.3 nm 和 47.4 nm。

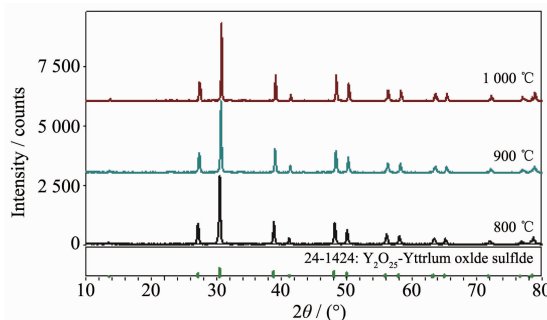


图 1 不同温度合成 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ samples at different synthesizing temperatures

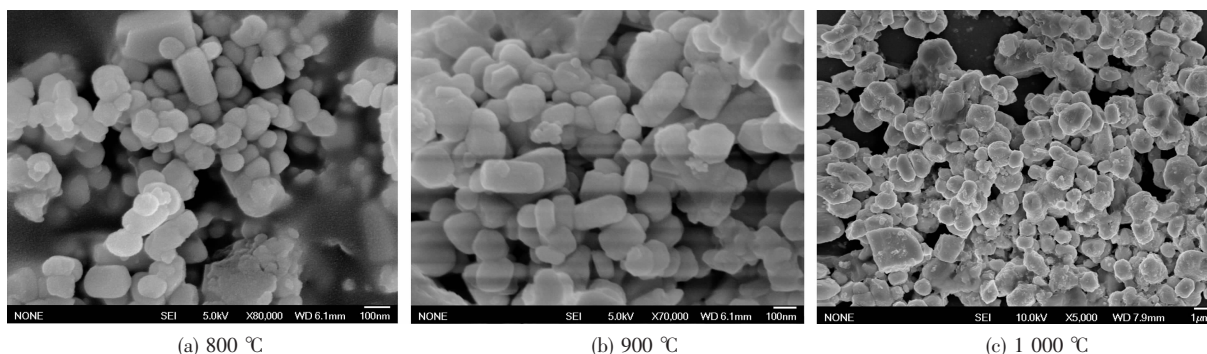
2.2 形貌分析

图 2 是 800、900、1000 °C 温度下合成样品的 SEM 图。由图可见, 不同温度下合成样品晶粒结晶良好, 粒径分布均匀, 并随着合成温度的升高, 产物的粒径逐渐增大。由图 2(a)、(b) 可见, 样品的平均粒径在 40~50 nm 之间, 刚好与 Scherrer 公式计算结果一致。当烧结温度达 1000 °C 时, 晶粒尺寸明显增大, 平均达 1 μm 左右。

2.3 上转换发光过程

图 3 为 980 nm 红外光激发下不同温度下合成 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Er}, \text{Yb}$ 样品上转换发射光谱。由图可见, 随合成温度的升高, 发射光的波长位置不变, 但发射光谱的强度逐渐升高。这是因为: 随着合成的提高, 样品的晶格结晶愈加完善, 并且晶粒尺寸逐渐增大, 使发光性能随之增强。上转换发射光谱主要有 2 个发射带组成, 其中红光发射的中心波长位于 668 nm, 绿光发射的中心波长位于 525 和 550 nm, 它们分别对应于 Er^{3+} 离子的 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 以及 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 能级跃迁。

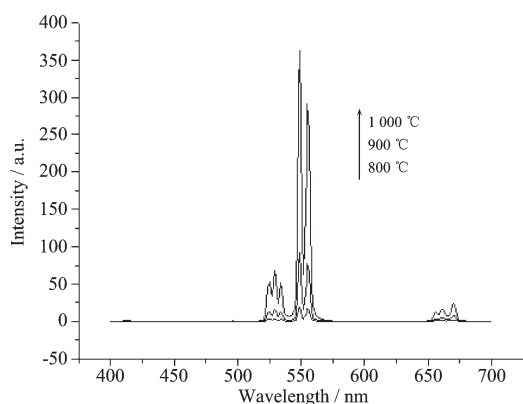
$\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 离子双掺单晶或玻璃在 980 nm 激发下的上转换发光过程已为人们所广泛研究, 主要是粒子的激发态吸收和 $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ 的能量传递过程, 当



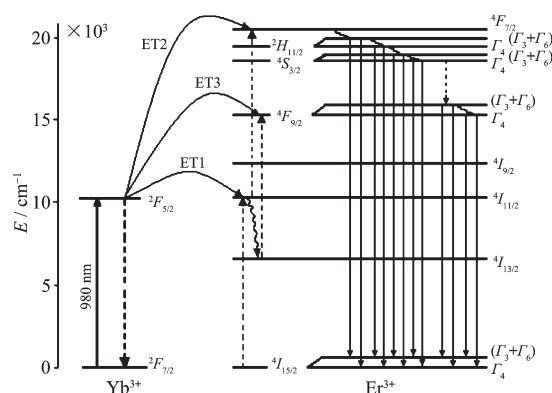
(a) 800 °C

(b) 900 °C

(c) 1 000 °C

图 2 不同温度合成 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ 样品的 SEM 图Fig.2 SEM images of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ samples at different synthesizing temperatures图 3 不同温度合成 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er},\text{Yb}$ 样品的上转换发射光谱Fig.3 Upconversion emission spectra for $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er},\text{Yb}$ samples at different synthesizing temperatures

掺杂浓度较高时,2 个相邻粒子之间的共振能量传递对上转换发光的贡献也不能忽视^[16-17]。图 4 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er},\text{Yb}$ 的能级结构及上转换发光过程示意图。 Er^{3+} 离子能级上粒子数集聚主要通过基态吸收过程和 Yb^{3+} 离子与 Er^{3+} 离子间的能量传递过程(ET1)完成。由于 Yb^{3+} 离子的 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级和 Er^{3+} 离子的 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级非常接近,使 $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ 能量传递过程得以发生;且在 980 nm 区域, Yb^{3+} 离子的能吸收截面远大于 Er^{3+} 离子的吸收截面,所以 Yb^{3+} 离子与 Er^{3+} 离子间的能量传递过程是 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级粒子的主要集聚过程。 $^4\text{I}_{11/2}$ 通过激发态吸收、交叉弛豫及能量传递(ET2)3 个途径跃迁至 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级。处于 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级粒子无辐射弛豫至 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级和 $^2\text{H}_{11/2}$ 能级,经 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁实现绿光发射(525,550 nm)。处于 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级的粒子,通过多声子无辐射弛豫到 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级,进一步通过激发态吸收、交叉弛豫和能量传递(ET3)跃迁至 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级,经 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁,实现红光发射(668 nm)^[18-19]。

图 4 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er},\text{Yb}$ 的能级结构及样品的上转换发光过程Fig.4 Energy-level diagram of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er},\text{Yb}$ and upconversion luminescence process

2.4 晶体场中的能级分裂

值得注意的是,样品的上转换发射光谱(图 3)中光谱发射带都由多重谱线尖峰组成,说明能级发生了 Stark 分裂。从能级图上可以看到,当电子从 $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级向下跃迁到达基态时应该得到一条谱线,然而实验却观察到在 525 nm、550 nm 和 668 nm 附近存在分别由 3、2 和 4 条谱线形成的发射带,说明 Er^{3+} 的能级在晶体场中发生了分裂。

晶场中 Stark 能级的分裂数目可以依靠群论来进行计算^[20]。

稀土离子在晶体场中,在受到离子实中心力场作用的同时,还会因为电子自旋与轨道的相互作用导致每个光谱项分裂成相应的能级 $^{2S+1}L_J$ (J 为总角动量量子数)。另外周围离子对该稀土离子的作用,又使每个能级可以分裂成几个 Stark 子能级。由于稀土离子在晶体场中受到周围离子的制约,在该位置呈现出一定的对称性,因此经过微扰后的哈密顿量将在该点的对称性操作下保持不变。分裂出的几

个Stark子能级可以点群的不可约表示进行标记,如:²⁵⁺¹L_{J(Γ)},其中Γ代表不可约表示,i可取1到不可约表示的总数n。即,在晶体中离子能按着对称性再分解,从群论角度来看就是旋转群表示被点群不可约表示的特征标度约化旋转群表示的特征标度,这种分解过程和能级的分解过程是完全一致的,因为在晶体中点群的不可约表示实际上就是一种量子数,它可表征状态和能级。

首先计算旋转群表示在各种对称操作下的特征标度,通过下面公式计算:

$$X[D^*(R_\theta)]=\sin[(J+1/2)\theta]/\sin(\theta/2)$$

式中X为此状态下的特征标度。(±)号表示在反演操作下是偶表示或是奇表示,偶表示用(+)号表示,奇表示用(-)号表示。R表示对称操作,θ表示旋转角。J表示能级的角动量。

六方晶系的Y₂O₂S:Yb,Er属于D_{3d}³(P3m1)群。由于Er³⁺的总角量子数J是半整数,所以用双值群D_{3d}³群的特征标度来处理它的能级分裂。

计算得到基态能级的特征标度为:

$$E=16, C_2=0, C_3=-1, C_4=0$$

其中E=2J+1,对照D_{3d}³群的特征标度,得到基态能级的不可约表示的线性组合:

$$\Gamma_{(J=15/2)}=5\Gamma_4+2(\Gamma_5+\Gamma_6)$$

即Er³⁺的基态⁴I_{15/2}能级在此种晶体中分裂为2个能级。

同理,又得到⁴F_{9/2}、⁴S_{3/2}和²H_{11/2}能级的不可约表示的线性组合:

$$\Gamma_{(J=9/2)}=3\Gamma_4+2(\Gamma_5+\Gamma_6) \quad (E=10, C_2=0, C_3=-1, C_4=\sqrt{2})$$

$$\Gamma_{(J=3/2)}=\Gamma_4+(\Gamma_5+\Gamma_6) \quad (E=4, C_2=0, C_3=-1, C_4=0)$$

$$\Gamma_{(J=11/2)}=4\Gamma_4+2(\Gamma_5+\Gamma_6) \quad (E=12, C_2=C_3=C_4=0)$$

即激发态⁴I_{15/2}、⁴F_{9/2}、⁴S_{3/2}和²H_{11/2}能级都分裂为2个能级。根据以上计算可知Er³⁺离子在六方晶系Y₂O₂S晶体中⁴F_{9/2}、⁴S_{3/2}和²H_{11/2}能级都分裂成2个能级。这样,这每个激发态和基态能级之间的跃迁最多可得到4个不同波长的谱线,从实验中观察到的结果(图3)与理论计算得到的结果大致相当。理论计算结果标于图4中。

3 结 论

(1) 采用沉淀法制备前驱体,通过不同温度合成了六方晶系Y₂O₂S:Er³⁺,Yb³⁺粉体。结果表明,800~900℃可合成晶粒尺寸为40~50nm、粒径分布均匀的纳米粉体,当合成温度达1000℃时,晶粒尺寸明

显增大,且发射光强度增大。

(2) Y₂O₂S:Er³⁺,Yb³⁺粉体的上转换发射光谱主要含2个发射带,分别为中心波长位于525和550nm的绿光发射和中心波长位于668nm红光发射,源于Er³⁺离子的⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2}以及²H_{11/2}→⁴I_{15/2},⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}能级跃迁。

(3) 利用群论计算了晶场中Er³⁺离子的能级分裂数目,计算结果表明,Er³⁺离子在六方晶系Y₂O₂S晶体中⁴F_{9/2}、⁴S_{3/2}和²H_{11/2}能级均分裂成2个能级,则每个激发态和基态能级之间的跃迁最多可得到4个不同波长的谱线。实验中观察到的结果与理论计算得到的结果大致相当。

参考文献:

- [1] 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
- [2] Li C X, Quan Z W, Yang Jun, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**(16):6329-6337
- [3] WANG Xin-Fu(王信甫). *Laser & Infrar (Jiguang Yu Hongwai)*, **2003**,**33**(4):281-282
- [4] LI Shu-Quan(李树全), ZHAO Jian-Ming(赵建明), WU Ji-Huai(吴季怀). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(1):60-64
- [5] LUO Xi-Xian(罗昔贤), CAO Wang-Hua(曹望和). *Sci. China Ser. B: Chem. (Zhongguo Kexue B ji: Huaxue)*, **2007**,**37**(2):148-155
- [6] Takayuki H, Takuya O. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2004**(273):470-477
- [7] Joao P G, Marlon L L, Karla C L, et al. *J. Luminesc.*, **2009**(129):1726-1730
- [8] Pires A M, Heer S, Güdel H U. *J. Fluoresc.*, **2006**,**16**:461-468
- [9] Iko H, Jorma H, Jouko K, et al. *Opti. Mater.*, **2009**(31):1787-1790
- [10] Tang Y J, Dai S Y, Fang Y. *J. Appl. Phys.*, **2009**(105):033101
- [11] Yang J, Zhang C M, Peng C, et al. *Chem. Eur. J.*, **2009**,**15**(18):4649-4655
- [12] Li C X, Lin J. *J. Mater. Chem.*, **2010**,**20**(33):6831-6847
- [13] ZHONG Hai-Yang(仲海洋), CAO Wang-He(曹望和). *J. Funct. Mater. (Gongneng Cailiao)*, **2009**,**40**(6):896-899
- [14] HUANG Fu-Qiang(黄富强), WANG Yao-Ming(王耀明), CAO Zhen-Zhu(曹珍珠). *China Patent*, 101024770A, 2007-08-29.

- [15]SHI Chun-Shan(石春山), TIAN Hui-Yuan(田惠元), YE Ze-Ren(叶泽人), et al. *China Patent*, 1390913A, 2003-01-15.
- [16]Ihara M, Igarashi T, Kusunoki T, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**(3):72-75
- [17]Li S, Feindt H, Giannaras G. *Proc. SPIE*, **2002**(4809):100-105
- [18]LI Xiu-Xian(李秀贤), BAI Zhao-Hui(柏朝晖), ZHANG Xi-Yan(张希艳), et al. *J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2011**, **39**(6):973-978
- [19]Hwang B C, Jiang S B, Luo T, et al. *J. Opt. Soc. Am. B*, **2000**, **17**(5):833-838
- [20]ZHANG Si-Yuan(张思远). *Spectroscopy of Rare Earth Ions: Spectral Properties and Theory*(稀土离子的光谱学——光谱性质与光谱理论). Beijing: Science Press, **2008**.