

纳米晶 $ZrO_2 :Er^{3+} - Yb^{3+}$ 的制备及其 室温上转换发射*

俞莹 吕树臣† 周百斌 辛显双

(哈尔滨师范大学材料物理与化学黑龙江省重点实验室, 哈尔滨 150080)

(2006 年 1 月 19 日收到, 2006 年 3 月 28 日收到修改稿)

用化学共沉淀法制备了 $ZrO_2 :Er^{3+} - Yb^{3+}$ 纳米晶粉体, 所制备的纳米晶粉体具有较强的室温上转换发射和红外发射. 研究了样品的晶体结构和上转换发光性质随着 Yb^{3+} 掺杂浓度和煅烧温度的变化关系. 通过 X 射线衍射谱分析发现, 经 800 °C 煅烧 2 h 后得到的 $ZrO_2 :Er^{3+} - Yb^{3+}$ 纳米晶是四方相和单斜相的混合结构, 经 950 °C 煅烧 2 h 后得到的样品以单斜相为主. 随着 Yb^{3+} 浓度的增加四方相增多. 对 800 °C 煅烧下 Er^{3+} , Yb^{3+} 共掺的样品, 随着 Yb^{3+} 浓度的增加, 绿光和红光上转换发射强度都增大, 但是红光上转换发射谱发射强度的增长幅度明显要强于绿光上转换发射谱发射强度的增长幅度. 对样品上转换发射谱的分析发现, 上转换红光、绿光的发射都是双光子过程.

关键词: 稀土, 纳米晶 $ZrO_2 :Er^{3+} - Yb^{3+}$, 上转换发射, 红外发射

PACC: 7855, 8185

1. 引言

固态的蓝色和绿色上转换光源广泛应用于高密度光存储、彩色平板显示、光电子学和医学诊断. 迄今为止, 在许多稀土掺杂的晶体材料和玻璃中已经发现了红外到可见的上转换发光现象^[1-4]. 稀土掺杂的 II-VI 族半导体纳米晶体作为一类特殊的体系已引起了一些学者的极大兴趣, 原因在于这类掺杂半导体纳米晶体材料表现出不同于掺杂的半导体材料的性质^[5]. 最近, 人们已开始合成 Er^{3+} 掺杂的 ZnO , ZnS , ZrO_2 , CdS 及 $CdSe$ 等纳米晶体^[6-10], 并研究其发射现象. 而关于稀土掺杂的 ZrO_2 纳米晶的上转换发射现象的研究较少. ZrO_2 声子能量比较低 (470 cm^{-1}), 因而它可以作为一种有利于上转换发光的基质材料. 本文采用化学共沉淀法制备了具有室温上转换发射现象的 $ZrO_2 :Er^{3+} - Yb^{3+}$ 纳米晶粉体, 并研究了 $ZrO_2 :Er^{3+} - Yb^{3+}$ 纳米晶粉体随 Yb^{3+} 掺杂浓度变化的上转换发光和红外发光的性质. 研究表明, 由于 Yb^{3+} 的 $^2F_{5/2}$ 能级与 Er^{3+} 的 $^4I_{11/2}$ 能级重合

很好, 所以 Yb^{3+} 对于在波长为 976 nm 激光激发下的 Er^{3+} 的上转换发射起到了很好的敏化作用, 将能量以共振的方式传到 Er^{3+} .

2. 实 验

本文采用共沉淀法制备了 $ZrO_2 :Er^{3+} - Yb^{3+}$ 纳米晶粉体. 按照确定的摩尔百分数称取 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, Er_2O_3 和 Yb_2O_3 . 把 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 溶于蒸馏水配成一定比例的锆盐溶液. 将 Er_2O_3 和 Yb_2O_3 溶于浓盐酸, 除去过量的盐酸后分别配成 $ErCl_3$ 溶液和 $YbCl_3$ 溶液. 在磁力搅拌的条件下向已加入少量聚乙二醇的锆盐溶液中缓慢滴入 $ErCl_3$ 溶液和 $YbCl_3$ 溶液. 滴加完成后继续磁力搅拌, 使 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 均匀分散到锆盐溶液中, 并缓慢地向上述混合溶液中滴入适量的 $NaOH$ 溶液, 恒温反应 1 h. 将沉淀物洗涤, 直到洗涤液的 pH 值接近 7. 然后将样品在真空干燥箱中烘干 4 h 后研磨成粉末, 再置于管式炉中分别在 600, 800, 950 °C 下煅烧 2 h, 得到 $ZrO_2 :Er^{3+} - Yb^{3+}$ 纳米晶粉体. 样品的 X 射线衍射 (XRD) 谱用丹东射线仪器厂生产

* 国家自然科学基金 (批准号: 20371014) 和哈尔滨师范大学骨干教师资助计划 (批准号: 2001J01) 资助的课题.

† E-mail: lushuchen63@yahoo.com.cn

的 Y2000 型 XRD 仪测得 (Cu 靶 $K\alpha$ 辐射);用发射波长为 976 nm 的激光二极管(LD)激发样品得到样品的上转换发射光谱和红外发射光谱.所有测试都是在室温下进行的.

3. 结果及讨论

3.1. 结构表征

图 1(a)中的曲线 a、曲线 b、曲线 c 是样品 ZrO_2 的 XRD 谱.从图 1(a)中的曲线 a 可以看出,经 600 °C 煅烧的纯 ZrO_2 的晶相以四方相为主;从图 1(a)中的曲线 b 可以看出,在 800 °C 煅烧下四方相向单斜相转化;图 1(a)的曲线 c 显示出经 950 °C 煅烧后几乎所有的四方相全部转化为单斜相.图 1(a)的曲线 d 显示出掺 Er^{3+} 浓度为 0.9mol% 的 ZrO_2 样品经 800 °C 煅烧后样品出现部分单斜相,但仍以四方相为主,且比 800 °C 煅烧的 ZrO_2 样品的四方相多.图 1(a)的曲线 e 显示出 $ZrO_2:0.9mol\% Er^{3+}$ 样品经 950 °C 煅烧后,更多的四方相转换成单斜相.图 1(b)为样品在 800 °C 下煅烧的 XRD 谱,其中曲线 a、曲线 b、曲线 c、曲线 d 分别为 ZrO_2 、 $ZrO_2:0.9mol\% Er^{3+}$ 、 $ZrO_2:0.9mol\% Er^{3+}-0.9mol\% Yb^{3+}$ 、 $ZrO_2:0.9mol\% Er^{3+}-4.5mol\% Yb^{3+}$ 样品的 XRD 谱.

在图 1(a)中,对同一样品经不同温度煅烧后的曲线对比可以看出,随着温度的升高,四方相转换成单斜相.表 1 给出了纳米晶颗粒的大小.从表 1 可知,随着温度的升高粒子尺寸增大(粒子的尺寸根据 Scherrer 公式计算得到).从图 1(b)中可以看到,在同一温度下,随着稀土浓度的增加样品四方相随之增多.这说明稀土有稳定四方相的作用.

3.2. 室温上转换

图 2(a)是经 800 °C 煅烧后不同 Yb^{3+} 掺杂浓度的 $ZrO_2:Er^{3+}-Yb^{3+}$ 样品在波长为 976 nm 激光激发下

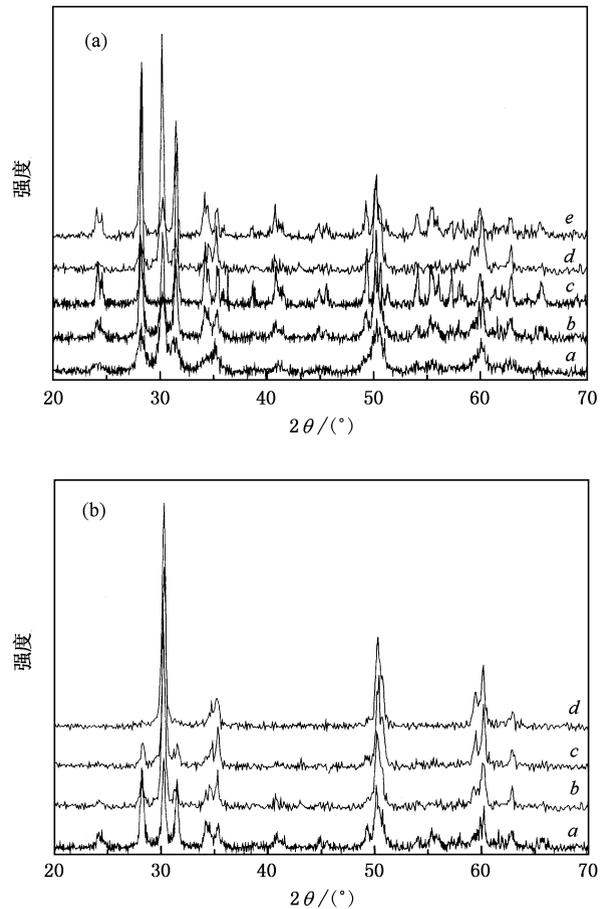


图 1 样品的 XRD 谱 (a)曲线 a、曲线 b、曲线 c 为 ZrO_2 样品分别在 600、800、950 °C 下煅烧,曲线 d、曲线 e 为 $ZrO_2:0.9mol\% Er^{3+}$ 样品分别在 800、950 °C 下煅烧 (b)曲线 a 为 ZrO_2 样品、曲线 b 为 $ZrO_2:0.9mol\% Er^{3+}$ 样品、曲线 c 为 $ZrO_2:0.9mol\% Er^{3+}-0.9mol\% Yb^{3+}$ 样品、曲线 d 为 $ZrO_2:0.9mol\% Er^{3+}-4.5mol\% Yb^{3+}$ 样品在 800 °C 下煅烧

得到的上转换发射谱.从图 2(a)可看出,曲线 a 和曲线 b 中均出现了位于 520、525、546、564、657、681 nm 处的六个峰.位于绿光发射带 520 和 525 nm 处的峰是 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 能级间跃迁产生的,而位于绿光发射带 546 和 564 nm 处的峰是 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 能级间跃迁产生的.位于红光发射带 657 和 681 nm 处的峰

表 1 纳米晶的颗粒直径

样 品	直径(800 °C)/nm		直径(950 °C)/nm	
	单斜相	四方相	单斜相	四方相
ZrO_2	20.1	24.2	32.4	—
$ZrO_2:Er^{3+}$	21.2	26.3	32.9	41.0
$ZrO_2:0.9mol\% Er^{3+}-0.9mol\% Yb^{3+}$	21.6	21.6	28.7	25.4
$ZrO_2:0.9mol\% Er^{3+}-4.5mol\% Yb^{3+}$	—	22.4	18.2	23.5

是 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 能级间跃迁产生的. 所观察到的绿光发射带和红光发射带都有明显的斯塔克劈裂现象. 图 2(a) 中的内插图是 $ZrO_2:0.9mol\% Er^{3+}$ 样品的上转换发射谱, 从中可以看到在 484 nm 处有一个发射峰, 这是 $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 能级间跃迁产生的. 从图 2(a) 及其内插图可以看出, $ZrO_2:Er^{3+}-Yb^{3+}$ 样品和 $ZrO_2:0.9mol\% Er^{3+}$ 样品的上转换发射谱有明显不同. 一是当加入 Yb^{3+} 后 Er^{3+} 的 $^2H_{11/2}$ 能级产生了斯塔

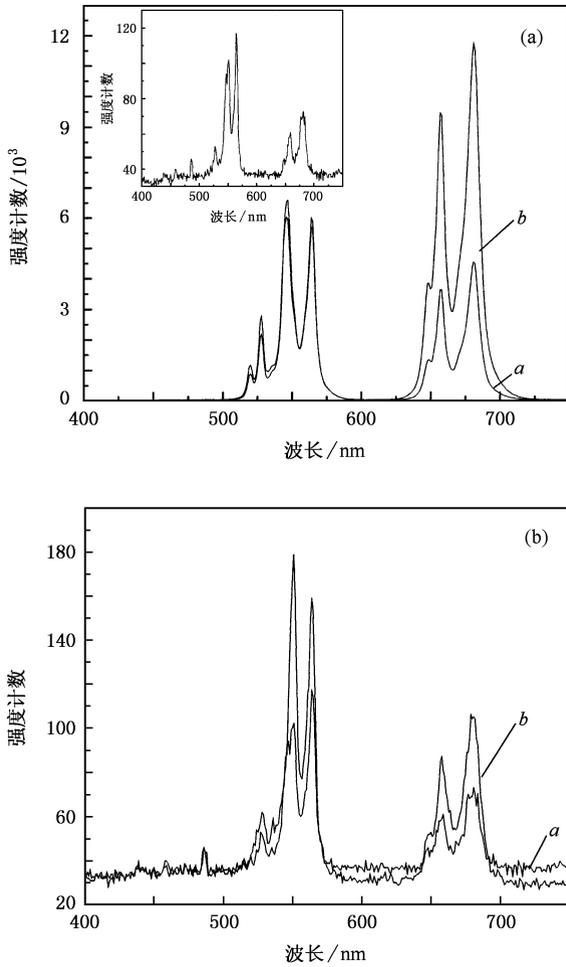


图 2 样品的上转换发射谱 (a) 曲线 a 为 $ZrO_2:0.9mol\% Er^{3+}-0.9mol\% Yb^{3+}$ 样品、曲线 b 为 $ZrO_2:0.9mol\% Er^{3+}-4.5mol\% Yb^{3+}$ 样品、内插图为 $ZrO_2:0.9mol\% Er^{3+}$ 样品在 800 °C 下煅烧后用 976 nm 激发 (b) 曲线 a 和曲线 b 为 $ZrO_2:0.9mol\% Er^{3+}$ 样品分别在 800 和 950 °C 下煅烧后用 976 nm 激发

克劈裂. 这说明加入 Yb^{3+} 后纳米晶体的晶体场发生了变化. 二是在 $ZrO_2:0.9mol\% Er^{3+}$ 样品中, 由 $^4S_{3/2}$ 能级产生的峰位于 551 和 564 nm 处, 而在 $ZrO_2:Er^{3+}-Yb^{3+}$ 样品中, 由 $^4S_{3/2}$ 能级产生的峰却位于 546 和 564 nm 处. 这是由于加入 Yb^{3+} 后晶体结构对称性发生

了变化, 即加入 Yb^{3+} 后四方相增多, 导致斯塔克劈裂的不同. 三是随着 Yb^{3+} 浓度的增大, 红光和绿光的上转换发射强度都明显增大, 这证明 Yb^{3+} 对 Er^{3+} 有敏化作用. 同时我们还发现红光发射强度的增长幅度强于绿光发射强度的增长幅度, 这表明 Yb^{3+} 的敏化作用更有益于红光上转换的发射.

图 2(b) 是 $ZrO_2:0.9mol\% Er^{3+}$ 样品经不同温度煅烧后用波长为 976 nm 激光激发下的上转换发射谱. 从图 2(b) 可以看到, 随着温度的升高上转换发射强度明显增大, 且绿光上转换的两个发射峰 (位于 551 和 564 nm 处) 的峰值比发生了变化. 这可能是由于高温时样品的对称性降低所致. 事实上, 由图 1(a) 可知, 随着温度升高单斜相比例明显增多, 不对称相的比例就增大.

图 3 为样品的红光和绿光上转换发射强度随 LD 发射功率变化的对比图. 用波长为 976 nm 的 LD 激发下的上转换发射强度与 LD 功率满足公式

$$I_{up} = I_{pump}^n$$

这里 I_{up} 是上转换发射谱的发射强度, I_{pump} 是 LD 的发射功率, n 是一个整数, 表示 Er^{3+} 到达发射能级所需要的光子个数. LD 的工作功率在 1—2 W 范围内. 从图 3 可以看到, 对绿光 546 nm、绿光 564 nm、红光 657 nm 和红光 681 nm 发射的拟合结果分别为 $n = 1.92, 1.78, 1.70, 1.75$. 因此, 无论红光上转换还是绿光上转换都是双光子过程. 我们知道, 在稀土离子的上转换发光中, 能量传递 (ET) 和激发态吸收 (ESA) 是效率最高的两个途径. 本文的样品中, 大量 Yb^{3+} 的掺入可以更有效地吸收激发光, 然后把能量传递给 Er^{3+} , 因此, 我们认为样品中 ET 效应占据绝对优势, ESA 是可以忽略的次要过程. 如图 4 所示, 考虑

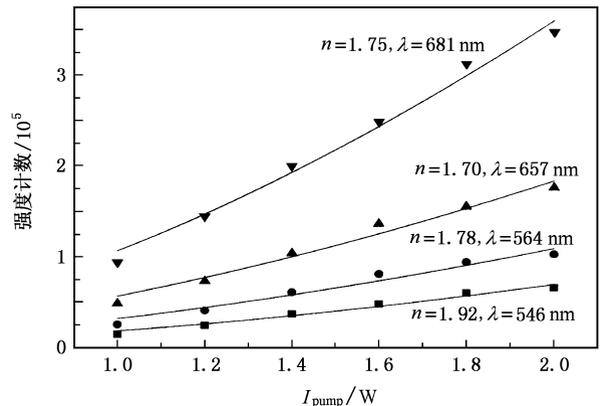
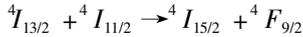


图 3 $ZrO_2:0.9mol\% Er^{3+}-0.9mol\% Yb^{3+}$ 在 800 °C 下煅烧样品的上转换发射强度随 LD 发射功率的变化

ET 效应, 首先 Yb^{3+} 被激发到 $^2F_{5/2}$ 能级, 通过能量传递完成 Er^{3+} 的 $^4I_{11/2}$ 能级的布局, $^4I_{11/2}$ 可以再接受一个激发光子, 跃迁到更高的 $^4F_{7/2}$, 或者无辐射弛豫到 $^4I_{13/2}$, $^4F_{7/2}$ 无辐射弛豫到 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$, 这两个能级向基态 $^4I_{15/2}$ 的跃迁产生绿色发射带, $^4I_{13/2}$ 能级上的电子通过 Yb^{3+} 的能量传递

$^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4I_{13/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+})$ 和 Er^{3+} 离子间的交叉弛豫



这两个过程到达 $^4F_{9/2}$ 能级, $^4F_{9/2}$ 向基态 $^4I_{15/2}$ 的跃迁产生红色荧光. 可以看出, 红色和绿色上转换发光均为双光子过程. 这与图 3 所示的实验值能够很好相符.

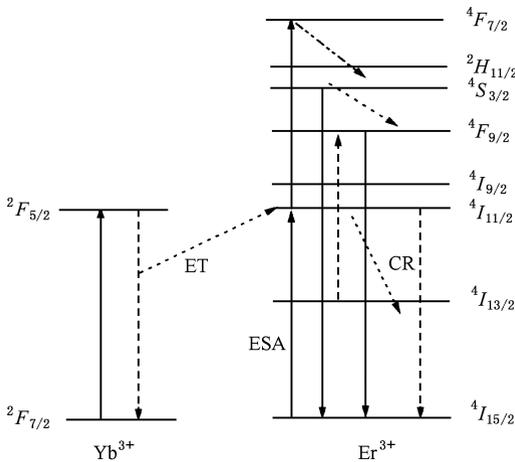


图 4 $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 在 976 nm 波长激光激发下的能级跃迁图

3.3. 室温红外发射

在波长为 976 nm 的 LD 激发下, 除了有上转换发射光谱外, 还有近红外发射光谱. 我们知道, Er^{3+} 的 $^4I_{13/2}$ 能级上的电子经辐射跃迁回到基态, 发射出 1534 nm 荧光. 图 5 是在 950 °C 煅烧下 $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 样品的红外发射光谱. 从图 5 可以看到, 随 Yb^{3+}

浓度的增大, 红外光谱的发射强度增大. 以上已经提到晶体的不对称性导致发光强度增强, 但随 Yb^{3+} 增多四方相增加, 发光强度应该减弱, 实验结果表明随着 Yb^{3+} 的增多发光强度增强. 这可能是由于在煅烧过程中, Yb^{3+} 由中心移到晶体表面, 从而增加了表面 Yb^{3+} 的浓度, 却减小了晶体结构的对称性^[1,2]. 因此, 随 Yb^{3+} 浓度的增加发光强度增强.

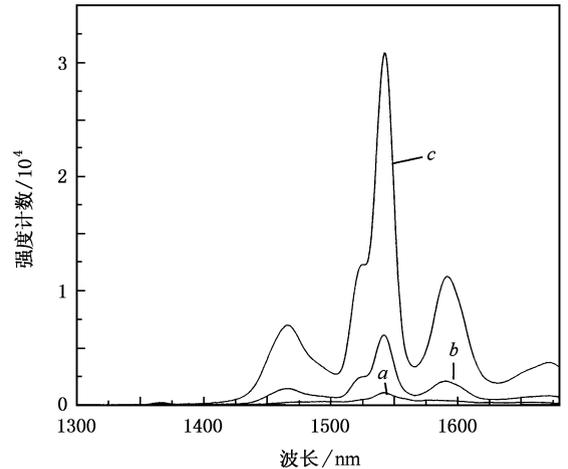


图 5 976 nm 激光激发下 950 °C 煅烧样品的红外发射谱. 曲线 a 为 $\text{ZrO}_2:0.9\text{mol}\%\text{Er}^{3+}$ 样品, 曲线 b 为 $\text{ZrO}_2:0.9\text{mol}\%\text{Er}^{3+}-0.9\text{mol}\%\text{Yb}^{3+}$ 样品, 曲线 c 为 $\text{ZrO}_2:0.9\text{mol}\%\text{Er}^{3+}-4.5\text{mol}\%\text{Yb}^{3+}$ 样品

4. 结 论

本文用化学共沉淀法制备了 $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 纳米晶发光粉体. 通过 XRD 分析发现, 随着煅烧温度的增加, 晶体的单斜相增多; 同时, 随着 Yb^{3+} 掺杂浓度的增加, 晶体的四方相增多. 对样品的上转换发射谱分析发现, 上转换红光、绿光的发射是双光子过程, Yb^{3+} 对 Er^{3+} 有敏化作用, 且更有利于对产生红光上转换能级的敏化作用.

[1] Diaz-Torres L A, De la Rosa-Cruz E, Salas P et al 2004 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** 2489

[2] De Vicente F S, De Castro A C, De Souza M F et al 2002 *Thin Solid Films* **418** 222

[3] Liu S M, Liu F Q, Zhang Z H et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2307 (in Chinese) [刘舒曼、刘峰奇、张志华等 2000 物理学报 **49** 2307]

[4] Salas P, Angeles-Chavez C, Montoya J A et al 2005 *Opt. Mater.* **27** 1295

[5] Bol A A, Meijerink A 1998 *Phys. Rev. B* **58** R15997

[6] Xing X S, Zhou B B, Lü S C et al 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1859 (in Chinese) [辛显双、周百斌、吕树臣等 2005 物理学报 **54** 1859]

[7] Chamorro M A, Voliotis V, Grousson R et al 1996 *J. Cryst. Growth* **159** 853

[8] Fujii M, Yoshida M, Hayashi S et al 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 4525

[9] Schmidt T, Miller G, Spanhel L et al 1998 *Chem. Mater.* **10** 65

[10] Liu H Q, Wang L L, Qin W P 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 282 (in Chinese) [刘晃清、王玲玲、秦伟平 2004 物理学报 **53** 282]

Preparation and upconversion emission of nanocrystalline $\text{ZrO}_2 : \text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ *

Yu Ying Lü Shu-Chen[†] Zhou Bai-Bin Xin Xian-Shuang

(*Key Laboratory of Materials Physics and Chemistry of Heilongjiang Province , Harbin Normal University , Harbin 150080 , China*)

(Received 19 January 2006 ; revised manuscript received 28 March 2006)

Abstract

Er^{3+} , Yb^{3+} codoped ZrO_2 nanocrystalline powders were prepared by chemical co-precipitation. We determined the crystal structures and the room temperature upconversion emission properties of samples with different doping concentrations of Yb^{3+} and at different sintering temperatures , respectively. It is shown that the monoclinic phase increases with the sintering temperature and the tetragonal phase increases with the increasing of Yb^{3+} concentration. We found that the green emission intensity and the red emission intensity of the samples sintered at 800 °C were enhanced with the increasing of Yb^{3+} concentration , but the red emission intensity increased much more. The quadratic dependence of the green and the red emissions on excitation power indicates that a two-photon absorption process occurs under 976 nm excitation. The infrared emission properties were also discussed in the present paper.

Keywords : rare earth , nanocrystalline $\text{ZrO}_2 : \text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$, upconversion emission , infrared emission

PACC : 7855 , 8185

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20371014) and the Foundation for Cadreman Teachers of Harbin Normal University , China (Grant No. 2001J01).

[†] E-mail : lushuchen63@yahoo.com.cn ,