

BaMgF₄:Er³⁺, Yb³⁺ 上转换纳米晶的合成及其发光性能研究*

潘成龙 刘红利 郭芸 景姝 孙静 周禾丰[†] 王华

(太原理工大学, 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 太原 030024)

(2014年3月12日收到; 2014年3月29日收到修改稿)

采用反向共沉淀法制备了形貌呈棒状的BaMgF₄:Er³⁺, Yb³⁺上转换纳米晶. 样品在980 nm半导体激光器激发下发射绿色和红色上转换荧光, 其发射的绿、红发射带归因于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. 当Er³⁺的掺杂浓度为3%, Yb³⁺离子掺杂浓度为10%时, 荧光粉的上转换发光强度最强; 随着Yb³⁺离子浓度的增加样品的红光发射增强, 绿光发射减弱. 通过上转换发光强度与抽运电流关系曲线的拟合, 得出BaMgF₄:Er³⁺, Yb³⁺上转换材料的绿光与红光的上转换过程均为双光子吸收过程.

关键词: BaMgF₄:Er³⁺, Yb³⁺, 反向共沉淀法, 上转换

PACS: 42.70.-a, 61.46.Hk, 61.66.Fn, 81.05.Zx

DOI: 10.7498/aps.63.154211

1 引言

稀土上转换发光材料是一类重要的发光材料, 它能够在长波激发下发射出短波长的光, 即所吸收的光子能量低于发射的光子能量(反Stokes定律)^[1-3]. 稀土上转换发光材料自上世纪40年代发现至今一直是人们研究的热点. 经过长期的研究, 使得其在固体激光器、三维立体显示、光通信、红外探测等领域已经有了长足的发展并且得到了广泛使得. 但是由于其上转换效率不是很高, 寻找高效稳定的上转换基质材料成为了上转换材料发展的重点.

基质材料自身的性质对稀土上转换材料的发光效率影响至关重要. 基质材料的选择取决于其声子能量. 在诸多的稀土掺杂上转换发光基质材料中, 氟化物凭借其低的声子能量, 减少激活离子激发态的无辐射弛豫, 从而得到高效的上转换发光效

率, 因此, 氟化物做为上转换发光基质材料^[4-8]颇受重视. 在基质材料已选定的基础上, 在稀土上转换材料中共掺杂敏化剂, 通过敏化剂向激活剂的能量传递来提高上转换材料的发光效率也是目前比较普遍的一种增强上转换效率的方法. 由于Yb³⁺在980 nm处有较大的吸收截面, 通常我们选Yb³⁺作为很好的敏化剂.

BaMgF₄是一种宽禁带氟化物晶体, 因具有良好非线性效应, 已被广泛的用做固体激光器中过渡金属和稀土离子掺杂的基质. 然而, BaMgF₄氟化物晶体作为稀土掺杂上转换基质材料目前报道还很少^[9-11]. 因此, 本文采用反向共沉淀法制备BaMgF₄:Er³⁺, Yb³⁺上转换纳米晶, 通过XRD, SEM及荧光光谱分析了其纳米晶的结构, 形貌和上转换发光性能, 并探讨了其上转换发光机理. 本文还研究了激活剂Er³⁺浓度和敏化剂Yb³⁺浓度对其上转换发光特性的影响.

* 教育部新世纪人才计划(批准号: NCET-13-0927)、科技部国际合作项目(批准号: 2012DFR50460)、国家自然科学基金(批准号: 21101111, 61307030, 61307029)和山西省科技创新团队建设计划项目(批准号: 2012041011)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: zhouhufeng@tyut.edu.com

2 实验

2.1 实验材料

本试验采用反向共沉淀法制备 $\text{BaMgF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 纳米晶. 实验中所用试剂和原料均为分析纯, 所有试剂未经进一步的提纯处理. 实验用水为去离子水.

制备过程如下: 首先称取一定量的 Yb_2O_3 和 Er_2O_3 溶于适量的硝酸中, 加热除去其中多余的水和硝酸, 重结晶4次后, 得到稀土硝酸盐 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 和 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末. 其次, 按化学计量比称取一定量的硝酸钡 ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), 硝酸镁 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$), $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 和 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 50 mL 的去离子水中. 最后, 在室温条件下, 将前驱溶液以 $2\text{--}3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度滴加到剧烈搅拌的 NH_4F 溶液中搅拌 30 min, 其中 NH_4F 沉淀剂的浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 以保证前驱离子完全沉淀的同时前驱体具有最大的 F^- 含量. 然后离心得到的白色沉淀. 将白色沉淀用去离子水洗涤3次置于烘箱中干燥得到前驱物 A. 将前驱物至于高温管式炉中退火, 在氮气保护下以 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h 后, 自然冷却至室温, 最后得到目标产物.

2.2 样品表征

采用日本 UltimaW 型 X 射线衍射仪对粉体样品进行物相分析, 辐射源为 $\text{Cu } K\alpha$, ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), 管电压为 40 kV, 管电流 20 mA; 采用日本 JEOL 公司的 JSM-6701E 型扫描电子显微镜 ((SEM) 观察粉体的颗粒形貌, 加速电压 5.0 kV; 采用美国 Fluoromax-4 型荧光分光光度计测试 $\text{BaMgF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 纳米晶的上转换光谱, 激发源为 980 nm 二极管激光器. 所有测试均在室温下进行.

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 1 是在通过反向共沉淀法制备的 BaMgF_4 纳米晶在不同比例 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 离子掺杂的 X 射线粉末衍射图与其标准卡片图, 由图可知, 样品的所有衍射峰的位和相对强度都与标准衍射数

据 (JCPDS87-0201) 相符合. 表明所制备的样品为纯相 BaMgF_4 (BaMgF_4 属正交晶系, 空间点群为 $Cmc2_1$, 晶胞参数为 $a = 4.126, b = 14.518, c = 5.821$) 从样品的 XRD 图中可看出稀土离子 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 的少量掺杂并未引起 BaMgF_4 的晶体结构的变化.

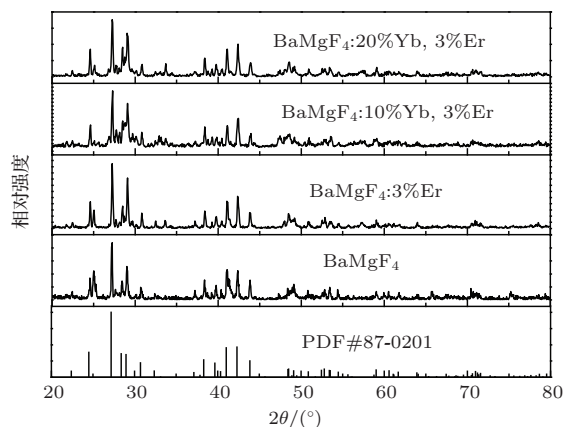


图 1 为采用反相共沉淀法获得的不同掺杂离子浓度样品的 XRD 图

3.2 样品的形貌

图 2 为 $\text{BaMgF}_4 : 5\% \text{Yb}^{3+}, 3\% \text{Er}^{3+}$ 上转换发光材料的 SEM 电镜扫描照片. 从图中可以看出样品为细小颗粒黏连状, 形貌呈长条形, 平均直径约为 57 nm, 边界较清晰, 分散性较好.

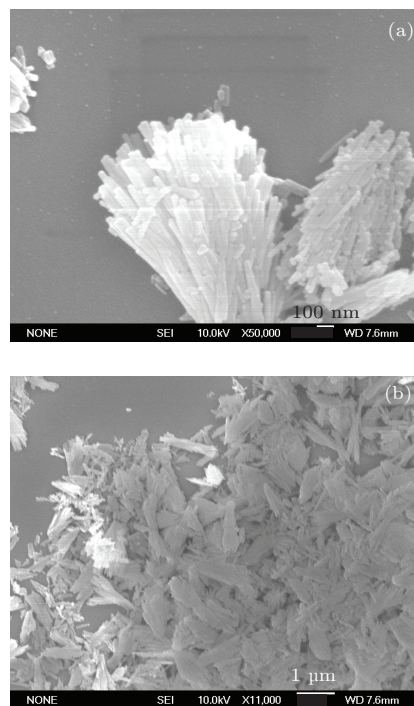


图 2 为 $\text{BaMgF}_4 : 5\% \text{Yb}^{3+}, 3\% \text{Er}^{3+}$ 荧光粉 SEM 照片

3.3 上转换光谱分析

图3为在980 nm激光激发下的BaMgF₄:3%Er³⁺, x%Yb³⁺的上转换光谱, 其中, x的取值为0, 5和10. 由图可知, 其上转换荧光光谱由绿光和红光两个发射带组成, 峰值为525 nm, 540 nm和555 nm的绿光发射源于Er³⁺离子的²H_{11/2}—⁴I_{15/2}和⁴S_{3/2}—⁴I_{15/2}跃迁, 峰值位于655 nm和665 nm的红光发射归因于Er³⁺离子的⁴F_{9/2}—⁴I_{15/2}跃迁^[12,13]. 由图还可知, Yb³⁺作为敏化剂的加入大大提高了BaMgF₄:Er³⁺的上转换荧光效率, 当Yb³⁺离子的掺杂浓度为10%时, 其上转换荧光强度较未掺杂时增强了近10倍, 这也进一步说明Yb³⁺作为敏化剂^[14]加入促进在Er³⁺的基层跃迁, Yb³⁺与Er³⁺离子之间发生能量传递, 提高了材料的上转换效率.

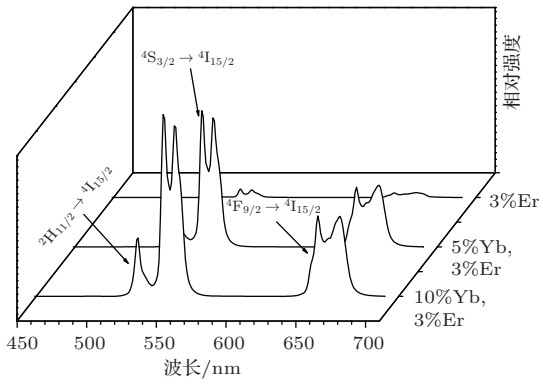


图3 不同Yb³⁺离子掺杂浓度的BaMgF₄:3%Er³⁺, x%Yb³⁺荧光粉的上转换发射光谱

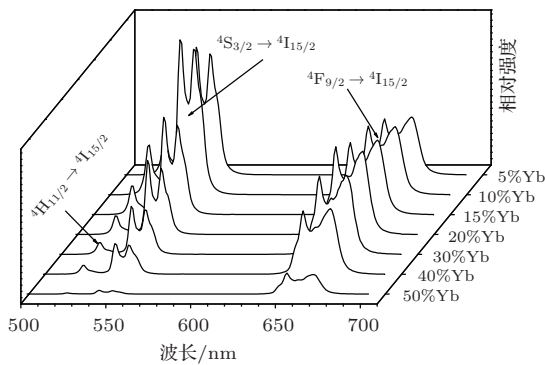


图4 不同Yb³⁺离子掺杂浓度的BaMgF₄:3%Er³⁺, x%Yb³⁺荧光粉的上转换发射光谱

为了研究敏化剂Yb³⁺对BaMgF₄:Er³⁺上转换发光性质的影响, 寻找最佳的Yb³⁺掺杂浓度, 我们制备了BaMgF₄:Er³⁺, x%Yb³⁺系列样品, 其中x的取值介于5—50之间, 其上转换光谱如图4所示. 由图4可知, 当Yb³⁺的掺杂浓度为10%

时, 其上转换绿光和红光发射强度均增大到最大, 样品表现为绿光发射, 而当Yb³⁺掺杂浓度超过15%时, 其上转换绿光强度下降, 红光发射强度增强, 样品变表现为红光发射. 当Yb³⁺的比例增加到50%时, 绿光发射几乎猝灭, 同时红光发射强度也大幅下降. 这说明当Yb³⁺的掺杂浓度较小时, 可同时增强BaMgF₄:Er³⁺的绿光和红光的发射, 当Yb³⁺的掺杂浓度较大时, Yb³⁺-Yb³⁺间非辐射能量跃迁增强, 使得其传递给Er³⁺的能量减少, 因此, Yb³⁺仅能敏化BaMgF₄:Er³⁺的红光发射. 但当Yb³⁺掺杂浓度更大时, 使得Yb³⁺和Er³⁺离子间无辐射能量跃迁增强, 发生猝灭现象而导致红光发射强度也下降^[15]. 由此可知, BaMgF₄:Er³⁺上转换发光效率最高时Yb³⁺的浓度为10%.

3.4 上转换能量传递机理分析

BaMgF₄:Er³⁺, Yb³⁺纳米晶的上转换发光机理^[16,17]如图5所示. 对于Er³⁺离子, 基态上的电子先吸收一个980 nm的光子跃迁至⁴I_{11/2}能级, 经无辐射弛豫到⁴I_{13/2}能级; 处于⁴I_{13/2}能级的电子再吸收一个980 nm光子跃迁至⁴F_{9/2}能级, 然后无辐射弛豫到⁴I_{11/2}能级; 而处于⁴I_{11/2}能级上的电子吸收一个980 nm光子跃迁至⁴F_{7/2}, 经无辐射弛豫到²H_{11/2}与⁴S_{3/2}能级; 然后通过辐射跃迁至基态⁴I_{15/2}发出绿光. ⁴F_{9/2}能级上的电子经过无辐射跃迁到达⁴I_{9/2}能级, 再跃迁至基态⁴I_{15/2}发出红光.

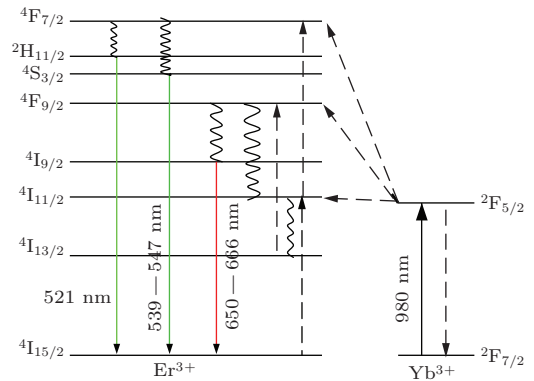
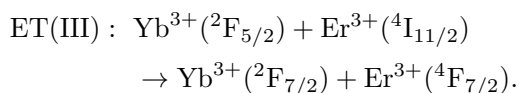
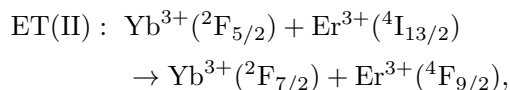
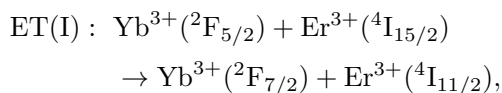


图5 Er³⁺和Yb³⁺离子的能级图

对于Yb³⁺和Er³⁺离子共掺时, Yb³⁺做为敏化剂将吸收的红外光子的能量传递给激活剂Er³⁺. 传递过程如下: Yb³⁺离子吸收980 nm的光子由基态跃迁至²F_{5/2}能级, 处于激发态的Yb³⁺离子将能量转移给Er³⁺离子, 以帮助Er³⁺离子增加亚

稳态能级上电子布居数, 提高上转换的效率^[18,19]. 最终 Er³⁺ 离子 ⁴I_{9/2} 能级上的电子向基态的辐射跃迁发射出 650—666 nm 的红光、⁴S_{3/2}, ²H_{11/2} 能级上的电子向基态的辐射跃迁发射出 539—547 nm, 521 nm 的绿光. 能量转移 (ET) 过程可以表示为



为了进一步理解上转换和激发态布机理, 我们研究了上转换发光强度与激发光功率的关系. 对于上转换过程, 上转换发光强度和激发光强度有如下关系:

$$I_{\text{vis}} \propto (P_{\text{in}})^n,$$

式中 I_{vis} 为上转换发光强度, P_{in} 为输入的红外激发光功率, n 表示每发射一个可见光子所要吸收的红外光子数. 图 6 给出 BaMgF₄:Er³⁺:Yb³⁺ 纳米晶上转换发射强度与抽运源功率的双对数坐标图. 由图可知, Er³⁺ 离子发出的红光 (650 nm, 666 nm) 对应的曲线斜率为 $n = 1.567$ 和 $n = 1.595$ 、绿光 (521 nm, 539 nm, 547 nm) 曲线斜率为 $n = 1.796$, $n = 1.769$, $n = 1.773$. 这表明 BaMgF₄:Er³⁺:Yb³⁺ 纳米晶红光和绿光发射机理均属于双光子吸收过程.

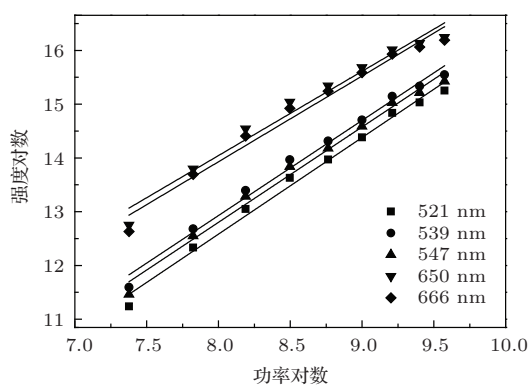


图 6 上转换发光相对强度与抽运源功率关系曲线

4 结 论

本文采用反向共沉淀法制备了 BaMgF₄:Yb³⁺, Er³⁺ 纳米晶上转换材料, 并研究 Yb³⁺ 对 BaMgF₄:Er³⁺ 上转换发光特性的影响. XRD

和 SEM 分析表明, 反向沉淀法制备的 BaMgF₄:Yb³⁺, Er³⁺ 纳米晶具有正交结构, 形貌呈棒状, 直径约为 57 nm. 当 Yb³⁺ 离子掺杂浓度为 10% 时, BaMgF₄:Yb³⁺, Er³⁺ 上转换效率最大, 样品主要以绿光发射为主, 当 Yb³⁺ 浓度超过 15%, 样品主要以红光发射为主.

参考文献

- [1] Haase M, Schäfer H 2011 *Angew Chem. Int. Edit* **50** 5808
- [2] Liu Z W, Yang X L, Xiao S G 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1795 (in Chinese) [刘政威, 阳效良, 肖思国 2001 物理学报 **50** 1795]
- [3] Yang J H, Dai S X, Jiang Z H 2003 *Progress In Physics* **23** 284 (in Chinese) [杨建虎, 戴世勋, 姜中宏 2003 物理学进展 **23** 284]
- [4] Wang F, Han Y, Chin Seong Lim, Lu Y H, Wang J, Xu J, Chen H Y, Zhang C, Hong M H, Liu X G 2010 *Nature* **463** 1061
- [5] Haiyan D, Yujing L, Zhiguo X, Jiayue S 2010 *J Rare Earth* **28** 697
- [6] Li Yanhong, Zang Guofeng, Ma shake Jing, Liu Yutian 2013 *Chinese Journal of Luminescence* **34** 982 (in Chinese) [李艳红, 臧国风, 马摇晶, 刘宇田 2013 发光学报 **34** 982]
- [7] Guo Linna, Wang Yuhua. 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 688 (in Chinese) [郭琳娜, 王育华 2011 物理学报 **60** 688]
- [8] Li Tanggang, Liu Suwen, Wang Enhua, Songling Jun 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 230 (in Chinese) [李堂刚, 刘素文, 王恩华, 宋灵君 2011 物理学报 **60** 230]
- [9] JH Zeng, J Su, ZH Li, RX Yan, YD Li 2005 *Adv. Mater.* **17** 2119
- [10] Yanagida T, Kawaguchi N, Fujimoto Y, Sugiyama M, Furuya Y, Kamada K, Yokota Y, Yoshikawa A, Chani V 2010 *Nucl. Instrum. Meth. A* **621** 473
- [11] García-Santizo J V, Del Rosal B, Ramírez M O, Bausá L E, Villora E G, Molina P, Vasyliov V, Shimamura K 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 063102
- [12] Dai Li, Xu Chao, Zhang Ying, Li Dayong, Xu Yuheng 2013 *Chin. Phys. B* **22** 4201
- [13] Dai Li, Xu Chao, Zhang Ying, Li Dayong, Xu Yuheng 2013 *Chin. Phys. B* **22** 4201
- [14] N. Sawanobori, Li Meixian, Zeng Zhe, Chen Xiaobo, Nie Yuxin 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2482 (in Chinese) [N. Sawanobori, 李美仙, 曾哲, 陈晓波, 聂玉昕 2000 物理学报 **49** 2482]
- [15] Chen Xiaobo, Zhang beginning, Chen Luan 2003 *Chin. Phys. B* **12** 1451 (in Chinese)
- [16] Auzel F 2004 *Chem. Rev.* **104** 139
- [17] Ho Enjie, Liu Ning, Zhang Mao even, Qinyan Fu, the official state expensive, Li Yong, Guo minglei 2012 *Chin. Phys. B* **21** 241
- [18] Heer S, Kömpe K, Güdel H. U, Haase M 2004 *Adv. Mater.* **16** 2102
- [19] Etchart I, Bérard M, Laroche M, Huignard A, Hernández I, Gillin W P, Curry R J, Cheetham A K 2011 *Chem. Commun.* **47** 6263

Synthesis and upconversion luminescent properties of BaMgF₄ : Er³⁺, Yb³⁺ nanocrystals*

Pan Cheng-Long Liu Hong-Li Guo Yun Jing Shu Sun Jing Zhou He-Feng[†] Wang Hua

(Key Laboratory of Interface Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Ministry of Education, New Materials, Taiyuan 030024, China)

(Received 12 March 2014; revised manuscript received 29 March 2014)

Abstract

BaMgF₄ : Er³⁺, Yb³⁺ nanocrystals in rod-shape are synthesized by means of the reverse co-precipitation. They emit green and red light under excitation of near-infrared light (980 nm). The green and red emissions may be attributed to the ²H_{11/2}—⁴I_{15/2}, ⁴S_{3/2}—⁴I_{15/2} and ⁴F_{9/2}—⁴I_{15/2} transitions of Er³⁺. Dopant ions Yb³⁺ as sensibilizers can improve the upconversion transformation efficiency. The emission intensity is the strongest when the contents of Er³⁺ and Yb³⁺ are 3% and 10%, respectively. With increasing concentration of Yb³⁺, the red emission intensity increases while the green emission reduces. And the conversion fitting curve between the luminous intensity and pump current indicates that the upconversion process of the green and red light of BaMgF₄ : Er³⁺, Yb³⁺ is due to two-photon absorption.

Keywords: BaMgF₄ : Er³⁺, Yb³⁺, reverse co-precipitation, upconversion

PACS: 42.70.-a, 61.46.Hk, 61.66.Fn, 81.05.Zx

DOI: [10.7498/aps.63.154211](https://doi.org/10.7498/aps.63.154211)

* Project supported by the New Century Talent Program of China (Grant No. NCET-13-0927), the Department of International Cooperation Project (Grant No. 2012DFR50460), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21101111, 61307030, 61307029), and the Shanxi Science and Technology Innovation Team construction program, China (Grant No. 2012041011).

[†] Corresponding author. E-mail: zhouhefeng@tyut.edu.com