文章编号:1000-5862(2018)05-0459-05

Ho^{3+} -Yb³⁺ 共掺杂 La₂ O₃ 上转换发光性质的研究

董 浩 朱光平* 代 凯 刘亲壮 张永兴

(淮北师范大学物理与电子信息学院,安徽淮北 235000)

摘要: 通过高温固相法合成了 $Ho^{3+}-Yb^{3+}$ 共掺杂 La_2O_3 上转换荧光粉. 在 980、1 064 以及 800 nm 3 种不 同波长的激光激发下 样品产生了明显的上转换荧光. 利用 980 nm 的激光作为激发源, 在 Ho^{3+} 掺杂量为 0.5% 的条件下 I研究了 Yb^{3+} 掺杂量的变化对样品上转换荧光强度的影响. 研究结果表明: Yb^{3+} 掺杂浓度 为 10% 样品产生的上转换荧光最强 相比未掺 Yb^{3+} 的样品 I绿光强度提高了 65 倍 ,对样品的上转换发光 机理进行了详细的研究.

关键词:稀土荧光粉;上转换;La₂O₃;高温固相

中图分类号: 0 43 文献标志码: A DOI: 10.16357/j. cnki. issn1000-5862.2018.05.04

0 引言

最近的研究表明上转换发光在温度传感、3 维 显示、细胞成像、指纹检测、太阳能电池以及生物荧 光标记等领域具有潜在的应用前景^[16].理想的上 转化发光材料要求基质材料具有宽透光范围、高化 学稳定性、良好的耐热性以及低声子能量 而激活离 子具有长激发态寿命. 稀土激活离子掺杂的惰性稀 土氧化物(Y,O₃、Gd₂O₃、Lu₂O₃、La₂O₃)因具备上述 的特点 已成为上转换发光材料的研究热点. 尽管已 有大量文献报道了 Er³⁺、Tm³⁺、Ho³⁺ 单掺或与 Yb³⁺ 共掺的 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Lu_2O_3 体材料/纳米材料的上 转换发光的性质及应用^[7-15],但是有关 La₂O₃ 的上 转换发光性质研究较少[16-17]. 与其它 3 种惰性氧化 物相比 La2O3 原材料价格相对低廉 /且其声子能量 (约为 400 cm⁻¹) 低于其它 3 种氧化物(约为 600 cm⁻¹)^[7,10,1546]. 因此 La₂O₃ 基的上转换发光材 料可望具有更高的上转换效率.

该文以 La₂O₃、Yb₂O₃、Ho₂O₃ 为原料,通过高温 固相法合成了 Ho³⁺-Yb³⁺共掺杂 La₂O₃ 上转换荧光 粉. 考虑到 Ho³⁺ 的激发态⁵I₆ 与基态⁵I₈ 能级差与 980 nm 激发光子能量失配较大^[18],实验中共掺了 Yb³⁺作为敏化剂来提高材料对激发光的吸收效率. 样品在 980 nm 红外激光激发下产生了较强的上转 化荧光 ,其主要成分为绿光. 对比研究表明 ,样品的 发光强度甚至超过目前公认的发光效率最高的 NaYF₄ 基的上转换发光材料 ,并具有更好的热稳定 性. 此外 ,利用 800 nm 及 1 064 nm 波长的激光作为 激发光源 ,在样品中也获得了明显的上转换荧光 ,而 在掺杂条件相同的 $NaYF_4$ 中没有观察到明显的上 转换荧光. 这表明 Ho^{3+} -Yb³⁺ 共掺杂 La_2O_3 具有更 宽的有效激发范围 ,这一性质可望用于增加太阳能 电池吸收带宽 ,提高电池的光电转换效率.

1 实验

在保持原材料总质量为 2 g 不变的条件下,按 摩尔比分别为 99.5:0:0.5、94.5:5.0:0.5、89.5: 10.0:0.5、84.5:15.0:0.5 以及 79.5:20:0.5 称取 纯度为 99.9%的 La_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Ho_2O_3 .将它们的混 合物充分研磨后倒入刚玉坩埚,在 900 ℃条件下预 烧 8 h,然后将预烧物再次充分研磨后于 1 500 ℃条 件下进行高温煅烧,煅烧时间也为 8 h.对应的 5 组 样品号分别记为 1、2、3、4、5.利用 X-射线衍射仪 (PANalytical, Empyrean)、紫外-可见-近红外吸收光 谱仪(PerkinElmer Lamb-da 950 UV-vis)以及光学多 通道分析仪(PrincetonInstruments SP2556)对样品微 结构、光吸收性质及上转换发光性质进行了表征.上 转换激发光源为 980、800 nm 的红外半导体激光器

基金项目:国家自然科学基金(11004071 51302101)和安徽省高校自然科学研究(KJ2016SD53)资助项目.

通信作者:朱光平(1964-) 男 江苏泗阳人 教授 主要从事低维发光材料的合成及性质研究. E-mail: gpzhu@ chnu. edu. cn

收稿日期:2018-04-21

以及波长为1064 nm 的 Nd³⁺: YAG 固体激光器.

2 实验结果与讨论

图 1 是 5 个样品的 XRD 谱,所有样品的 XRD 强峰位都与标准的六方相的 La_2O_3 相对应. 这表明 Ho^{3+} 、Yb³⁺充分掺入 La_2O_3 晶格中,微弱的杂相峰 可能是由 La_2O_3 粉末吸附空气中水蒸气及 CO₂ 形成 的 La (OH)₃、LaOOH 或 La_2 (CO₃)₃ 等化合物造 成的^[19-20].



图1 样品的 XRD 谱图

图 2(a) 是样品在波长为 980 nm 激光激发下的 上转换荧光谱 激发功率为 730 mW. 它包含绿光、红 光及近红外 3 个带,波长范围分别为 533~563 nm、 636~677 nm 以及 740~774nm ,主要成分为绿光. 绿光及红光分别由 Ho^{3+} 的⁵ F₄ /⁵ S₇ 态及⁵ F₅ 态跃迁 到基态⁵ I₈ 产生的,而红外光则是由⁵ F₄/ 5 S₂ 态向⁵ I₇ 态跃迁产生的.图 2(b) 是样品的上转换荧光强度随 Yb³⁺浓度变化的曲线. 可以看出当 Yb³⁺掺杂量较低 时 3 种光的强度均随着 Yb3+浓度的增大而增大, 但绿光的强度增加明显快于红光及红外光. 当 Yb^{3+} 掺杂浓度为 10% 时 3 种荧光强度均为最大 其中绿 光强度比未掺 Yb³⁺的样品提高了 65 倍左右. 此后 样品的发光强度随 Yb³⁺浓度增加逐渐减小 这是由 浓度猝灭效应引起的. 因为在稀土离子偶极相互作 用中 离子间能量传递的速率与离子间的距离 6 次 方成反比^[21],所以当 Yb³⁺浓度超过最佳掺杂浓度 时 不断减小的离子间的距离将造成 Yb³⁺之间能量 传递以及 Er³⁺→Yb³⁺的反向能量传递增加 从而减 弱了 Yb³⁺向 Er³⁺能量传递的效率,由此出现浓度猝 灭效应.

图 3 是 Yb³⁺参杂浓度为 10% 的样品 3 的荧光 强度随激发功率的变化图线(对数关系) 3 条线性 拟合的直线分别相应于绿光、红光及红外光,其斜率 分别为 1.703 71、1.648 64 以及1.566 36.对于非饱 和上转换发光,其发光强度 *I_f* 与激发功率 *P* 的 *n* 次 幂成正比^[22] 即 $I_{f} \propto P^{n}$ 或 ln $I_{f} \propto n \ln P$,其中 n 为产 生一个辐射光子所需要的激发光子数,相应于 ln $I_{f} = \ln P$ 直线的斜率.由于 3 条直线的斜率均大于 1.5,所以 3 种荧光主要是由双光子吸收产生的.



图 2 样品的上转换光谱(a)及荧光强度随 Yb³⁺掺杂浓度 的变化曲线(b)



图 3 样品 3 的荧光强度随激发功率变化曲线

 Ho^{3+} -Yb³⁺ 共掺 La₂O₃ 的上转化发光机理可以 通过图 4 所示的能级示意图来解释. 首先 Yb³⁺ 吸收 一个 激发 光子 从 基 态²F_{7/2} 跃 迁 到 激发 态²F_{5/2} (ET1),然后传递给 Ho³⁺离子,使其从基态⁵I₈ 跃迁 到中间态⁵I₆. 跃迁到⁵I₆的 Ho³⁺部分通过 Yb³⁺的 2 次能量传递跃迁到激发态⁵F₄/⁵S₂(ET2),然后通过 辐射跃迁方式回到⁵I₈ 及⁵I₇产生绿光与红外光,或 者无辐射弛豫到⁵F₅,再跃迁回⁵I₈产生红光; 另一部 分处于⁵ I_6 态上的 Ho³⁺ 首先无辐射弛豫到⁵ I_7 态上, 随后吸收 Yb³⁺ 能量跃迁到⁵ F_5 (ET3) 然后再跃迁回 基态辐射出红光. 根据 T. Miyakawa 等^[23]的理论, 多声子参与的无辐射驰豫速率公式表示为

$$W(\Delta E) = W_0 \exp(-\alpha \Delta E) , \qquad (1)$$

其中

$$u = (hn)^{-1} (\ln N/g(n+1) - 1) , \qquad (2)$$

$$n = (\exp(hv/(kT)) - 1)^{-1} , \qquad (3)$$

 ΔE 为上下能级间隔, W_0 为常数 / N 为参与无辐射驰 豫声子的个数 ν 为声子频率 h,k 分别为普朗克常 数及玻尔兹曼常数 ,g 为声子-电子的耦合常数. 由 (1)~(3)式可看出, 多声子无辐射弛豫率随声子数 增加而快速减小. 因为 Ho³⁺的⁵I₆ 与⁵I₇ 之间的能量 间隔约为 3 500 cm^{-1[18]} 相当于 9 个 La₂O₃ 声子的 能量, 它从⁵I₆ 能级弛豫到⁵I₇ 能级的可能性很小, 因 此样品中的红光主要是由从⁵F₄/⁵S₂ 能级弛豫到⁵F₅ 能级的 Ho³⁺ 产生的. 与此类似, Ho³⁺的⁵F₄/⁵S₂ 与⁵F₅ 的能级间隔(约 2 700 cm^{-1[18]})近似为 7 个 La₂O₃ 声子的能量,所以处于⁵F₄/⁵S₂的 Ho³⁺无辐射 弛豫到⁵F₅ 上的概率也很低,因而绿光强度远大于 红光. 红外光远弱于绿光的原因可通过 Judd-Ofelt 理论来解释,稀土离子 4f^N 电子能级间电偶极跃迁 的强度可表示为^[24]

$$S = \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} (U^{(\lambda)})^{2} , \qquad (4)$$

其中 $U^{(\lambda)} = \langle S \downarrow J \parallel U^{(\lambda)} \parallel S^{\prime} \downarrow^{\prime} J^{\prime} \rangle$ 表示能级间 跃迁的约化矩阵元 $\lambda = 2\sqrt{4}\sqrt{6} \Omega_{\lambda}$ 为唯象强度参 数 与基质材料的性质有关. 对于 Ho³⁺ 的⁵F₄/⁵S₂ 能 级 到⁵I₇ 能 级 及⁵I₈ 能 级 的 辐 射 跃 迁, 相 应 的 $(U^{(2)})^{2} \sqrt{(U^{(4)})^{2}} \sqrt{(U^{(6)})^{2}} 分别为 0\sqrt{0} \sqrt{0}. 409 6 及$ 0、0. 240 2×0. 707 9(文献 [24] 对应专著的第 246 页) 把它们代入(4) 式可得出绿光的发射强度远高 于红外光发射强度.



图 5(a) 是样品在 1 064 nm 的红外激光激发下

的荧光谱,其成分与 980 nm 的激发光所产生的光谱 相同,只是红光的强度很弱,这可能与材料的热效应 减小有关.由吸收光谱图 5(b)可看出,样品对波长 为 1064 nm 光的吸收远弱于对波长为 980 nm 光的 吸收,所以前者对样品产生的热效应远小于后者,对 应于 1064 nm 激光激发的样品的声子能量更低,这 将导致⁵F₄/⁵S₂ 能级到⁵F₅ 能级无辐射弛豫的几率更 小,从而布局在⁵F₅ 能级上的粒子数更小,所以红光 更弱.



图 5 (a) 1 064 nm 红外光激发下样品的荧光谱 (b) 样品 的吸收谱 (c) 样品 3 在 800 nm 红外激光激发下的 光谱

另外,利用 800 nm 的红外激光作为激发光源, 在样品 3 中也观察到了较明显的上转换荧光(如 图 5(c)).从图 5(b)可看出 800 nm 波长的光已经 不在样品的吸收波长范围内 相比于前 2 种激发光, 它产生的热效应更小,因而红光也更弱.这种情况下 样品的上转换发光不是由 Yb³⁺ 敏化产生的,而是直 接由 Ho³⁺ 通过基态-激发态吸收产生的.即处于基 态⁵I₈ 的 Ho³⁺ 先后吸收 2 个 800 nm 的激发光子 经⁵I₅ 跃迁到³K₈ /⁵F₂,再无辐射弛豫到⁵F₃ 能级,少 部分处在⁵F₃ 能级上的 Ho³⁺ 直接跃迁到基态产生波 长在 486 nm 附近的弱黄光,绝大部分 Ho³⁺ 无辐射 弛豫到⁵F₄,由此产生绿光、红光及红外光.值得一提 的是,用 800 nm 或 1 064 nm 激发相同掺杂条件的 NaYF₄ 样品,没有发现明显的上转换发光,这表明 La₂O₃ 在近红外有更宽的激发范围,这一性质可被 用于增加太阳能电池吸收带宽,提高太阳能电池的 效率.

为了说明 La₂O₃ 的上转换荧光的强度,把样品 3 与相同掺杂条件下用水热法制备的 NaYF₄ 微晶发 光强度进行了比较. 图 6(a) 是 2 样品在激发功率为 730 mW、波长为 980 nm 红外激光激发下的荧光光 谱. 可以看出,La₂O₃ 的上转换发光强度甚至强于 NaYF₄ 而后者是目前公认的上转化发光效率最高 的基质材料. 图 6(b) 是 2 个样品的绿光强度随激发 功率变化图线. 可以看出在较低的激发功率下 NaYF₄ 和 La₂O₃ 上转换发光强度相差不大,但是在 较大激发功率下 材料的热效应导致 NaYF₄ 的发光强 度明显弱于 La₂O₃ 这表明 La₂O₃ 具有更好的耐热性.



图 6 Ho³⁺-Yb³⁺ 共掺的 La₂O₃ 及 NaFY₄ 的上转换光谱 (a) 及荧光强度随激发功率变化的图线(b)

3 结论

本文通过高温固相法合成了 Ho³⁺-Yb³⁺ 共掺杂 La₂O₃ 上转换荧光粉,通过 Yb³⁺ 的敏化作用获得了 强的上转换荧光.相比于同样掺杂条件的 NaYF₄, La₂O₃ 不仅发光强度高,而且具有更好的耐热性及 更宽的激发范围,这预示着它在上转换发光材料及 器件方面具有潜在的应用前景.

4 参考文献

- [1] Xi Junhua ,Ding Mingye ,Dai Jianbin ,et al. Comparison of upconversion luminescent properties and temperature sensing behaviors of β-NaYF₄: Yb³⁺ /Er³⁺ nano/microcrystals prepared by various synthetic methods [J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics ,2016 ,27 (8): 8254-8270.
- [2] Hinklin T R ,Rand S C ,Laine R M. Transparent polycrystalline upconverting nanoceramics: towards 3-D displays [J]. Advanced Materials 2008 20(7):1270-1273.
- [3] Lin Syue-Liang Chen Zirong Chang C A. Nd³⁺ sensitized core-shell-shell nanocomposites loaded with IR806 dye for photothermal therapy and up-conversion luminescence imaging by a single wavelength NIR light irradiation [J]. Nanotheranostics 2018 2(3):243-257.
- [4] Huang Feng ,Gao Yan ,Zhou Jiangcong ,et al. Yb³⁺ /Er³⁺ co-doped CaMoO₄: a promising green upconversion phosphor for optical temperature sensing [J]. Journal of Alloys and Compounds 2015 639(5): 325-329.
- [5] Huang Xiaoyong ,Han Sanyang ,Huang Wei ,et al. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters [J]. Chemical Society Reviews 2013 42(1):173-201.
- [6] Wang Meng ,Mi Congcong ,Wang Wenxing ,et al. Immunolabeling and NIR-excited fluorescent imaging of HeLa cells by using NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ upconversion nanoparticles [J]. ACS Nano 2009 3(6): 1580-1586.
- [7] De Gejihu Qin Weiping Zhang Jishen et al. Upconversion luminescence properties of Y₂O₃: Yb³⁺, Er³⁺ nanostructures [J]. Journal of Luminescence 2006, 119: 258-263.
- [8] Leng Jing ,Tang Jing ,Xie Wanying ,et al. Impact of pH and urea content on size and luminescence of upconverting Y₂O₃: Yb ,Er nanophosphors [J]. Materials Research Bulletin 2018 ,100: 171-177.
- [9] Lü Qiang ,Li Aihua ,Guo Feng ,et al. Experimental study on the surface modification of Y₂O₃: Tm³⁺ /Yb³⁺ nanoparticles to enhance upconversion fluorescence and weaken aggregation [J]. Nanotechnology 2008 ,19(14) : 145701.

- [10] Guo Hai ,Dong Ning ,Yin Min ,et al. Visible upconversion in rare earth ion-doped Gd₂O₃ nanocrystals [J]. The Journal of Physical Chemistry B ,2004 ,108 (10): 19205– 19209.
- [11] Zheng Kezhi ,Zhang Daisheng ,Zhao Dan ,et al. Bright white upconversion emission from Yb³⁺ ,Er³⁺ and Tm³⁺ – codoped Gd₂O₃ nanotubes [J]. Physical Chemistry Chemical Physics Pccp 2010 ,12(27) :7620-7625.
- [12] Liu Jun ,Huang Long ,Tian Xiumei ,et al. Magnetic and fluorescent Gd₂O₃: Yb³⁺ /Ln³⁺ nanoparticles for simulta– neous upconversion luminescence/MR dual modal imaging and NIR-induced photodynamic therapy [J]. International Journal of Nanomedicine 2017 ,12: 1–14.
- [13] Li Li Cao Xueqin Zhang You et al. Synthesis and upconversion luminescence of Lu₂O₃: Yb³⁺, Tm³⁺ nanocrystals
 [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China , 2012 22(2): 373–379.
- [14] Liu Qiang Li Jinbang Dai Jiawei et al. Fabrication microstructure and spectroscopic properties of Yb³⁺: Lu₂O₃ transparent ceramics from co-precipitated nanopowders [J]. Ceramics International 2018 44(10):11635-11643.
- [15] An Liqiong ,Zhang Jian ,Liu Min ,et al. Up-conversion properties of Yb³⁺ ,Ho³⁺: Lu₂O₃ sintered ceramic [J]. Journal of Luminescence 2007 ,122(1):125-127.
- [16] Singh S K Singh A K Kumar D et al. Efficient UV-visible upconversion emission in ${\rm Er}^{3+}/{\rm Yb}^{3+}$ co-doped ${\rm La}_2{\rm O}_3$

nano-crystalline phosphor [J]. Appl Phys B ,2010 ,98 (1):173-179.

- [17] Gao Guojun ,Busko D ,Kauffmann-Weiss S ,et al. Finelytuned NIR-to-visible up-conversion in La₂O₃: Yb³⁺ ,Er³⁺ microcrystals with high quantum yield [J]. Journal of Materials Chemistry C 2017 5(42):11010-11017.
- [18] 张思远,毕宪章.稀土光谱理论 [M]. 长春: 吉林科学 技术出版社,1991: 174.
- [19] 刘光华. 稀土固体材料 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1995: 52.
- [20] Fleming P ,Farrell R A ,Holmes J D ,et al. The rapid formation of La (OH) 3 from La₂O₃ powders on exposureto water vapor [J]. Journal of the American Ceramic Society 2010 93(4):1187-1194.
- [21] 徐叙瑢,苏勉曾.发光学与发光材料 [M].北京:化学 工业出版社 2004:47.
- [22] Park J K , Park S M ,Kim C H. Photoluminescence properties of the Eu³⁺ in La₂O₃ [J]. Journal of Materials Science Letters 2001 20(24) : 2231-2232.
- [23] Miyakawa T ,Dexter D L. Phonon sidebands ,multiphonon relaxation of excited states ,and phonon – assisted energy transfer between ions in solids [J]. Phys Rev B ,1970 , 1(7): 2961-2969.
- [24] 臧竞存. 新型晶体材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006:161.

The Study on Upconversion Luminescence Properties of Ho³⁺-Yb³⁺ Codoped La₂O₃

DONG Hao ZHU Guangping^{*} ,DAI Kai ,LIU Qinzhuang ZHANG Yongxing

(School of Physics and Electronic Information Huaibei Normal University Huaibei Anhui 235000 China)

Abstract: Ho^{3+} -Yb³⁺ codoped La₂O₃ upconversion phosphor is synthesized by high-temperature solid-state method. Under excitation of 980 ,1 064 and 800 nm laser obvious upconversion luminescence is observed in the samples. With 980 nm laser as excitation source the effect of Yb³⁺ concentration on upconversion luminescence intensity of the samples is studied when Ho^{3+} -doped concentration is kept at 0.5%. The result shows that the sample doped with 10% Yb³⁺ has the strongest upconversion luminescence and the green light intensity is increased by 65 compared to the sample without Yb³⁺. The upconversion luminescence mechanism of the samples is investigated in detail.

Key words: rare earth phosphor; upconversion; La₂O₃; high temperature solid phase

(责任编辑: 冉小晓)