Sr_2YF_7:Yb,Tm 纳米晶的水热制备及上转换发光性能研究

钟 诚[1] 罗 然[2] 李 桃[2] 张 婷[1] 赖 欣[2] 毕 剑[2] 高道江[2*]

(1.达州职业技术学院基础部,达州 635001;2.四川师范大学化学与材料科学学院,成都 610066)

摘 要 采用温和水热法制备了七氟钇锶(Sr_2YF_7):镱(Yb),铥(Tm)纳米晶(Sr_2YF_7:Yb,Tm 纳米晶),并对其微结构、形貌、粒径、发光性能进行了表征。结果显示,制备的 Sr_2YF_7:Yb,Tm 纳米晶为四方晶相结构,其形貌为类球型,平均粒径 34nm;在 980nm 红外光激发下,其发射峰分别位于 463nm、480nm、650nm 处,$I_{蓝}/I_{红}\approx43$,无紫外及红外发射峰出现,获得了上转换单色蓝光。依据发光强度与激发功率的关系,确定样品的蓝光与红光发射均为三光子过程,并分析了其上转换发光机制。

关键词 蓝光,七氟钇锶,铥离子,水热法,上转换机制

Study on hydrothermal preparation and upconversion luminescence property of Sr_2YF_7:Yb,Tm nanocrystal

Zhong Cheng[1] Luo Ran[2] Li Tao[2] Zhang Ting[1] Lai Xin[2] Bi Jian[2] Gao Daojiang[2]

(1.Basic Department,Dazhou Vocational and Technical College,Dazhou 635001;
2.College of Chemistry and Materials Science,Sichuan Normal University,Chengdu 610066)

Abstract Sr_2YF_7:Yb,Tm nanocrystals were synthesized by a mild hydrothermal method.The microstructures, morphologies,particle sizes and luminescence properties of as-prepared nanocrystals were characterized.The results showed that as-prepared nanocrystals possessed pure tetragonal structure,spherical shape and average size of about 34nm.Emissions centered at around 463,480 and 650nm upon exciting with a 980nm laser diode,$I_{blue}/I_{red}\approx43$,No UV and IR peaks were detected,and the upconversion monochromatic blue light was observed.According to the relationship between luminescence intensity and excitation power,the blue and red upconversion luminescence of as-prepared products was come from three-photon energy transfer process,the upconversion mechanism was discussed in detail.

Key words blue light,Sr_2YF_7,Tm^{3+},hydrothermal method,upconversion mechanism

上转换蓝色激光在高密度数据存储、彩色显示、高分辨印刷、海底光缆通信和医疗诊断等领域应用广泛[1-4]。通过上转换途径获得蓝绿波段的激光有利于发展廉价、结构紧凑的小型激光器[5]。金属氟化物具有声子能量低、上转换效率高的特性,被证实为上转换/下转换发光材料的理想基质[6-7]。铥离子(Tm^{3+})具有较强的蓝光(约 480nm)特征发射,作为上转换蓝光的主要稀土离子被掺杂到各种氟化物,如氟化镧(LaF_3)[8]、氟化钇(YF_3)[9]、稀土氟化钡($BaREF_5$)[10]、七氟钇钡(Ba_2YF_7)[11]、稀土氟化钠($NaREF_4$)[12-15]、稀土氟化锂($LiREF_4$)[16-17]和稀土氟化锶(Sr_2REF_7)[18-20]等。在 980nm 红外激光泵浦条件下,这些基质中的 Tm^{3+} 不仅发出蓝光,而且伴有红光(约 650nm)、红外光(约 800nm)、紫外光(291nm、347nm、361nm)等。碱土金属氟化物以及某些碱金属氟化物中掺入的 Tm^{3+} 发射较强的红光,可以影响蓝光的色纯度[18-19],或发出超强的红外光而缺少可见光[13]。

与 REF_3、$LiREF_4$、$NaREF_4$ 被广泛研究相比,对碱土金属氟化物基质的研究较少,其中 $BaREF_5$、Ba_2REF_7 的研究有少量文献报道。而七氟镧钡(Ba_2LaF_7)超细纳米晶比相同粒径和掺杂条件的四氟钇钠(α-$NaYF_4$)纳米晶有更高的上转换效率[21]。七氟钇锶(Sr_2YF_7)具有与 Ba_2LaF_7 相当的上转换

基金项目:四川省科技厅项目(2015JY0274);四川省教育厅重点项目(15ZA0363)

作者简介:钟诚(1971-),男,硕士,教授,主要从事稀土发光材料的研究。

联 系 人:高道江(1969-),男,博士,教授,主要从事无机功能材料的制备与性能研究。

效率[19]。从已有的文献报道来看，对 Sr_2YF_7 的研究极少。Ma 等[19]采用溶剂热法制备了单分散超细立方相 Sr_2YF_7 纳米晶，研究了镱(Yb)/铒(Er)(Yb/Er)、Yb/Tm 双掺以及 Yb/Er/Tm 掺杂 Sr_2YF_7 的发光性质。Xia 等[22]采用水热法合成了四方相稀土氟化锶($Sr_2LnF_7:Yb^{3+}/Er^{3+}$)纳米晶，并研究了其发光性质。Yang 等[23]采用热分解法合成了单分散、形貌可控的四方相 $Sr_2YF_7:Ln^{3+}/Yb^{3+}$(Ln=Tm，Er)纳米晶，在包覆 Sr_2YF_7 壳后，Sr_2YF_7：Yb，Tm 纳米晶和 Sr_2YF_7：Yb，Er 纳米晶的上转换发光强度分别增强 22 倍和 4 倍。Chen 等[18]制备了 Sr_2YF_7：Yb，Tm 透明玻璃陶瓷，研究了其作为温度传感器的性能。

基于 Sr_2YF_7 低声子能量(约 $400cm^{-1}$)、高的上转换效率的基质特性，以及 Tm^{3+} 掺杂不易获得上转换纯蓝光的研究现状，本研究采用水热法制备了 Sr_2YF_7：Yb，Tm 纳米晶，并研究了其微结构、形貌及发光性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氧化钇(Y_2O_3，99.99%)、氧化镱(Yb_2O_3，99.99%)、氧化铥(Tm_2O_3，99.99%)，均为分析纯，上海同纳环保科技有限公司；氯化锶($SrCl_2\cdot 6H_2O$)、氟化铵(NH_4F)、浓硝酸(HNO_3)、盐酸(HCl)、氨水($NH_3\cdot H_2O$)、无水乙醇(C_2H_6O)，均为分析纯，成都市科龙化工试剂厂。

水热反应釜(KH-100mL 型)，西安常仪仪器设备有限公司；磁力搅拌器(DF-101S 型)，巩义市予华仪器有限责任公司；真空干燥箱(DZF-6050 型)，上海一恒科学仪器有限公司；X 射线衍射仪(XRD，Rigaku SmartLab 型)，日本理学株式会社；扫描电子显微镜(SEM，MIRA 3 GMU/GMH 型)，泰思肯(中国)有限公司；纳米粒度仪(Zetasizer Nano ZS 型)，英国马尔文仪器有限公司；荧光分析仪(Hitachi F-7000 型)，日立高新技术公司；多模光纤耦合激光器(ADR-1805 型，波长为 980nm)，上海熙隆光电科技有限公司。

1.2 样品的制备

将稀土氧化物采用浓硝酸溶解制备稀土离子溶液。准确称取氯化锶固体加入水热反应釜内衬，再称取 Y^{3+}、Yb^{3+}、Tm^{3+} 溶液加入水热反应釜内衬，加入去离子水，采用磁力搅拌器(DF-101S 型，巩义市予华仪器有限责任公司)搅拌溶解；称取氟化铵固体(F^- 与 RE^{3+} 摩尔配合比为 4∶1)溶于去离子水，逐滴加入搅拌中的反应釜内衬，滴加完毕后再搅拌 15min，采用盐酸和氨水调节溶液 pH=4；将反应釜内衬装入不锈钢外套，旋紧，采用真空干燥箱(DZF-6050 型，上海一恒科学仪器有限公司)于 180℃恒温 24h，自然冷却；用去离子水和无水乙醇轮流清洗并离心沉淀 2 次，清洗后的沉淀物采用真空干燥箱(DZF-6050 型，上海一恒科学仪器有限公司)于 60℃干燥 12h，通过研钵研成粉末，即制得 Sr_2YF_7：Yb，Tm 纳米晶。

1.3 样品的测试

采用 X 射线衍射仪(XRD，Rigaku SmartLab 型，日本理学株式会社)对样品的物相进行测定，辐射源为 Cu 靶 K_α 射线($\lambda=0.15406nm$)，管电压/管电源为 40kV/30mA，扫描速度为 4°/min，扫描范围为 20～70°。采用扫描电子显微镜[SEM，MIRA 3 GMU/GMH 型，泰思肯(中国)有限公司]对样品进行微观形貌分析，加速电压为 20kV。采用纳米粒度仪(Zetasizer Nano ZS 型，英国马尔文仪器有限公司)测量样品的粒径，所获数据经 Origin 软件绘图。以多模光纤耦合激光器为外接光源，采用荧光分析仪(Hitachi F-7000 型，日立高新技术公司)研究样品的发光性能。所有测试均在常温条件下进行。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

在 Yb 为 20%(摩尔百分比，下同)，Tm 为 0.3%条件下，Sr_2YF_7：Yb，Tm 纳米晶的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出，在 Yb 为 20%，Tm 为 0.3%条件下，Sr_2YF_7：Yb，Tm 的衍射峰与粉末衍射标准联合委员会(JCPDS) No.53—0675 标准卡片完全相符，没有杂峰出现，表明获得了纯四方相的 Sr_2YF_7 纳米晶，6 个特征衍射峰出现在 26.98°(3.302)、31.26°(2.859)、44.78°(2.022)、53.08°(1.724)、55.64°(1.651)、65.22°(1.429)，晶胞参数为 $a=11.416Å$，$c=13.291Å$，属于空间群 $Fm\bar{3}m$，通过与 PDF 标准卡片的比较，发现样品的衍射峰位置没有明显偏移，这表明 Yb^{3+}，Tm^{3+} 的掺入并没有改变 Sr_2YF_7 的晶相结构，这是由于 Y^{3+}、Yb^{3+}、Tm^{3+} 相近的离子半径及相同的价态，致使 Yb^{3+}、Tm^{3+} 取代 Y^{3+} 晶格位而不会破坏晶格结构。采用谢乐公式[24] $D=k\lambda/\beta\cos\theta$ 计算 Sr_2YF_7 晶粒的平均粒径，式中，$k=0.89$，$\lambda=0.154056nm$ 为 X 射线波长，β 为衍射峰校准半高宽，θ 为衍射角，计算出

Sr_2YF_7：Yb，Tm 纳米晶的平均粒径为 32nm。

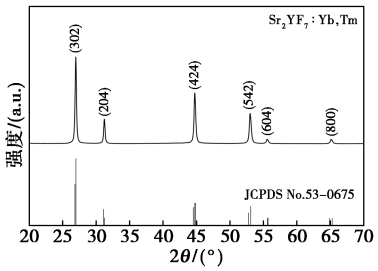

图 1　Sr_2YF_7：Yb，Tm 纳米晶的 XRD 谱图

2.2　SEM 分析

Sr_2YF_7：Yb，Tm 纳米晶的 SEM 图见图 2。从图可以看出，Sr_2YF_7：Yb，Tm 纳米晶呈类球形，少部分呈椭球形，分散性较好，部分颗粒有粘连聚集现象。

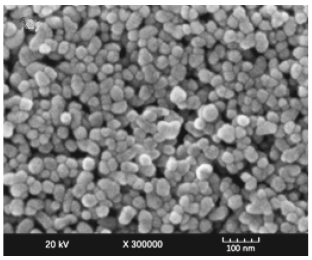

图 2　Sr_2YF_7：Yb，Tm 纳米晶的 SEM 图

采用粒度仪测出纳米晶粒径数据，通过 Origin 软件绘图拟合，获得 Sr_2YF_7：Yb，Tm 纳米晶的粒径分布直方图见图 3。从图可以看出，Sr_2YF_7：Yb，Tm 纳米晶的粒径在 15nm 至 60nm 之间，平均粒径 34nm，与谢乐公式计算结果接近。

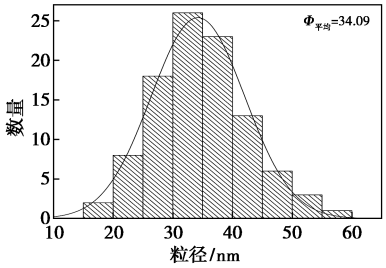

图 3　Sr_2YF_7：Yb，Tm 纳米晶的粒径分布直方图

2.3　发光性能分析

采用波长为 980nm 的红外激光，不同激发功率条件下 Sr_2YF_7：Yb，Tm 纳米晶的发光曲线见图 4。从图可以看出，Sr_2YF_7：Yb，Tm 纳米晶在 480nm 处的峰最强，它归属于 Tm^{3+} 的 $^1G_4\rightarrow{}^3H_6$ 能级跃迁，463nm 处的发射峰归属于 Tm^{3+} 的 $^1D_2\rightarrow{}^3F_4$ 能级跃迁，而 650nm 处的发射峰归属于 Tm^{3+} 的 $^1G_4\rightarrow{}^3F_4$ 的能级跃迁，相比于 463nm 和 480nm 的蓝光发射，650nm 的红光发射微乎其微，蓝光最强峰高为红光的 34 倍，分别对发光曲线中蓝光区和红光区求积分面积，得出其比值约 43，即蓝光强度是红光的 43 倍，因此红光成分几乎不会影响蓝光颜色，随着激发光功率的增大，发光强度也增大，发光强度与激发功率间的关系可近似地表示为 $I_{UP}\propto(I_{IR})^{n}$[25]，其中 I_{IR} 为激发光强度，I_{UP} 为上转换发光强度，n 为发射一个上转换光子需吸收的红外光子数。根据测定值对发光强度与相应的激发功率求对数值，在二维坐标系描点，再拟合曲线，曲线斜率即为 n 值，由 n 值即可判断上转换发光为 n 光子吸收过程。图 4 中的插图为 463nm、480nm、650nm 发光的双对数曲线，拟合斜率值分别为 2.40、2.34、2.46，由此可判断 Tm^{3+} 的蓝光与红光发射均为三光子过程。

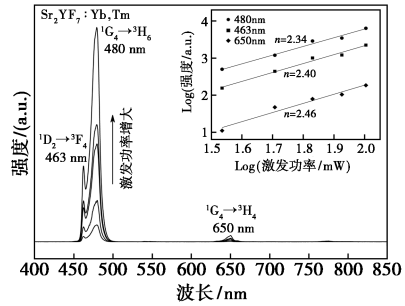

图 4　不同激发功率条件下 Sr_2YF_7：Yb，Tm 纳米晶的发光曲线图

（插图为发光强度与泵浦功率的双对数曲线图）

Yb-Tm 离子能级跃迁图见图 5。从图可以看出，图中展示了 Tm^{3+} 可能的上转换机制，Yb^{3+} 吸收红外光子，从基态 $^2F_{7/2}$ 被激发到 $^2F_{5/2}$ 能级，然后无辐射弛豫到基态 $^2F_{7/2}$ 能级，将能量传递给邻近的 Tm^{3+}，Tm^{3+} 发光能级 $^1G_4$ 通过图中的 ET1、ET2、ET3 的 3 个能量传递来实现布居[7]，Tm^{3+} 发光能级 $^1D_2$ 通过图中的 ET1 能量传递及 CU（协同敏化）来实现布居[26]。

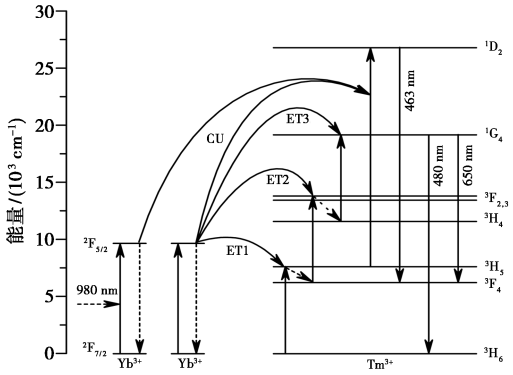

图 5　Yb-Tm 离子能级跃迁图

从图还可以看出，$^1G_4$ 和 $^1D_2$ 能级的布居均为三光子过程，只不过 $^1G_4$ 能级的布居是 Tm^{3+} 的连续能量上转换过程，而 $^1D_2$ 能级的布居则是伴随协同敏化合作上转换(CU)的上转换过程，协同敏化的过程是 2 个相邻的 Yb^{3+} 一起将能量传递给 Tm^{3+}，将其从 $^3H_5$ 能级激发到 $^1D_2$ 能级。布居到 $^1G_4$ 能级的 Tm^{3+} 辐射跃迁到基态能级 $^3H_6$，发出 480nm 的蓝光，少部分辐射跃迁到 $^3F_4$ 能级，发出 650nm 的红光；布居到 $^1D_2$ 能级的 Tm^{3+}，辐射跃迁到 $^3F_4$ 能级，发出 463nm 的蓝光。

根据检测值计算样品的国际照明委员会(CIE)色坐标值，采用 980nm 红外光激发，不同功率密度下的 Sr_2YF_7：Yb，Tm 纳米晶的 CIE 色坐标值见表 1。从表 1 可知，激发功率的变化会使样品的色坐标在蓝光区(波长范围 440～485nm)轻微移动，这表明激发功率对掺杂离子的能级跃迁有一定的影响。

表 1 不同激发功率密度下 Sr_2YF_7：Yb，Tm 纳米晶的 CIE 色坐标值

检测编号	CIEx	CIEy	激发功率密度/(mW·cm^{-2})
a	0.1154	0.1067	34.42
b	0.1169	0.1026	51.13
c	0.1143	0.1009	67.84
d	0.1141	0.1008	84.55
e	0.1140	0.1001	101.26

在激发功率密度为 101.26mW/cm^2 条件下，样品的 CIE 色坐标(0.1140，0.1001)已显示其为纯蓝色。

3 结论

采用温和水热法制备了 Sr_2YF_7：Yb，Tm 类球形纳米晶，平均粒径为 34nm，在 980nm 红外光激发下，获得了 463nm 和 480nm 的强蓝光发射以及 650nm 的微红光发射，无紫外及红外光出现，蓝光强度是红光的 43 倍。从 CIE 色坐标位置来看，已获得了纯蓝光，泵浦光强度变化会引起色坐标的微小偏移。根据发光强度与激发功率间的关系，确定 463nm、480nm 的蓝光发射以及 650nm 的红光发射均为三光子过程，其分别归属于 Tm^{3+} 离子 $^1D_2\rightarrow{}^3F_4$、$^1G_4\rightarrow{}^3H_6$、$^1G_4\rightarrow{}^3F_4$ 的能级辐射跃迁，分析其上转换机制得出，发光能级的布居不仅存在 Tm^{3+} 的连续能量吸收过程，而且存在双 Yb^{3+} 对 Tm^{3+} 协同敏化的能量传递过程。

参考文献

[1] Sanders S, Waarts R G, Mehuys D G, et al. Laser diode pumped 106mW blue upconversion fiber laser[J]. Applied Physics Letters, 1995, 67(13): 1815-1817.

[2] Xu W, Chen G, Peterson J R. Blue upconversion emission from a $PbF_2/GeO_2/WO_3$ glass doped with Tm^{3+} or Tm^{3+}/Tb^{3+} ions[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1995, 115(1): 71-75.

[3] Tsang W S, Yu W M, Mak C L, et al. Evidence of influence of phonon density on Tm^{3+} upconversion luminescence in tellurite and germanate glasses[J]. Journal of Applied Physics, 2002, 91(4): 1871-1874.

[4] Kawamoto Y, Kitai Y, Tokura N, et al. Upconversion glass-ceramic devices of individual emission of red, green and blue and their applications[J]. Proceedings of SPIE, 2004, 5350: 269-280.

[5] 徐时清，黄俊，张丽艳，等. Yb^{3+} 敏化 Tm^{3+} 掺杂氧卤碲酸盐玻璃的上转换发光研究[J]. 光学学报，2006，26(2)：225-229.

[6] Liu Y S, Tu D T, Zhu H M, et al. Lanthanide-doped luminescent nano-bioprobes: from fundamentals to biodetection[J]. Nanoscale, 2013, 5(4): 1369-1384.

[7] Vetrone F, Mahalingam V, Capobianco J A. Near-infrared-to-blue upconversion in colloidal $BaYF_5$：Tm^{3+}, Yb^{3+} nanocrystals[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(9): 1847-1851.

[8] De G J H, Qin W P, Wang W H, et al. Infrared-to-ultraviolet upconversion luminescence of $La_{0.95}$ $Yb_{0.49}$ $Tm_{0.01}$ F_3 nanostructures[J]. Optics Communications, 2009, 282(14): 2950-2953.

[9] Cao C Y, Qin W P, Zhang J S, et al. Enhanced ultraviolet upconversion emissions of Tm^{3+}/Yb^{3+} codoped YF_3 nanocrystals[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2008, 129(3): 204-209.

[10] Lei L, Chen D Q, Huang F, et al. Syntheses and optical properties of monodisperse $BaLnF_5$ (Ln = La-Lu, Y) nanocrystals[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 540, 27-31.

[11] Chuai X H, Zhang D S, Zhao D, et al. Synthesis and characterization of Yb^{3+}, Tm^{3+}：Ba_2YF_7 nanocrystalline with efficient upconversion fluorescence[J]. Materials Letters, 2011, 65(15-16): 2368-2370.

[12] Huang W J, Ding M Y, Huang H M, et al. Uniform $NaYF_4$：Yb, Tm hexagonal submicroplates: controlled synthesis and enhanced UV and blue upconversion luminescence[J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(2): 300-304.

[13] Wu Y, Li C X, Yang D M, et al. Rare earth β-$NaGdF_4$ fluorides with multiform morphologies: hydrothermal synthesis and luminescent properties[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 354(2): 429-436.

[14] Jiang T, Song W Y, Liu S S, et al. Synthesis and upconversion luminescence properties study of $NaYbF_4$：Tm^{3+} crystals with different dopant concentration[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2012, 140(140): 70-75.

(下转第 168 页)