

文章编号:1001-9014(2011)06-0518-04

# 利用“纳米反应器”一步合成 $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米粒子及光谱特性

曹亮军<sup>1</sup>, 田雪英<sup>1</sup>, 刘伟<sup>1</sup>, 闫景辉<sup>1\*</sup>, 翟庆洲<sup>2</sup>, 连洪洲<sup>3</sup>

(1. 长春理工大学 化学与环境工程学院, 吉林 长春 130022; 2. 长春理工大学 纳米技术研究中心, 吉林 长春 130022; 3. 中国科学院长春应用化学研究所 稀土资源利用国家重点实验室, 吉林 长春 130022)

**摘要:** 采用微乳液法在室温下快速合成出  $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  纳米粒子, X射线衍射图(XRD)与  $\text{YF}_3$  标准卡片 PDF#74-911 非常吻合, 经扫描电镜(SEM)分析表明所制备的纳米粒子为球形, 粒径约为 32 nm. 同时研究了  $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  的下转换光谱和上转换光谱, 实验发现, 下转换光谱最强发射峰位于 1544 nm; 在上转换光谱中, 这两种离子主要发红光和绿光, 且红光强于绿光, 通过分析输出光强与泵浦光强的双对数曲线, 发现不管是红光还是绿光都是双光子发射, 最后对红、绿光的上转换机理进行了分析.

**关键词:** 微乳液法; 稀土氟化物; 荧光光谱

中图分类号: O613.41; O614.34<sup>+</sup>4; O614.34<sup>+</sup>6 文献标识码: A

## One-step synthesis of $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ -codoped $\text{YF}_3$ nanoparticles via nano-reactor and their spectral characteristic

CAO Liang-Jun<sup>1</sup>, TIAN Xue-Ying<sup>1</sup>, LIU Wei<sup>1</sup>, YAN Jing-Hui<sup>1\*</sup>,  
ZHAI Qing-Zhou<sup>2</sup>, LIAN Hong-Zhou<sup>3</sup>

(1. College of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China;

2. Research Center for Nanotechnology, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China;

3. Key Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

**Abstract:**  $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ -codoped  $\text{YF}_3$  nanoparticles were rapidly prepared via microemulsion method at room temperature. The nanoparticles were characterized by x-ray diffraction(XRD) and scanning electron microscopy(SEM). The XRD pattern matched well with card PDF#74-911. SEM patterns indicated that the nanoparticles were spherical morphology with the average size about 32 nm. Downconversion spectrum and upconversion spectrum were investigated. It was found that the predominant emission peak of downconversion spectrum was located at 1544 nm. In the upconversion spectrum, the intensity of red emission was stronger than that of green. In this material, both the red and green emissions were due to two photon processes. Meanwhile, upconversion mechanism and process were also analyzed.

**Key words:** microemulsion method; rare-earth fluoride; fluorescence spectrum

**PACS:** 78.67. Bf

### 引言

自从近红外激光二极管发展以来, 氟化物作为上转换和下转换过程的基质材料在很多领域都得到了应用, 如光学、显示技术和生物标记等领域<sup>[1]</sup>, 而

稀土氟化物的制备也吸引了越来越多人的关注<sup>[2-4]</sup>. 稀土元素  $\text{Er}^{3+}$  具有丰富的能级, 且部分能级寿命较长, 上转换效率很高<sup>[5]</sup>, 是目前研究上转换材料常用的激活剂<sup>[6-8]</sup>. 氟化物的制备方法很多, 比较简单的是共沉淀法<sup>[9]</sup>, 但共沉淀法要求各组分的水解或

收稿日期: 2010-08-21, 修回日期: 2011-04-07

Received date: 2010-08-21, revised date: 2011-04-07

基金项目: 国家自然科学基金(50702057); 吉林省科技厅和吉林省教育厅重大科技支撑项目(20050507, 2009JYT19)

作者简介: 曹亮军(1980-), 男, 山西吕梁人, 硕士研究生, 主要从事稀土发光材料研究, E-mail: liangjunc@163.com.

\* 通讯作者: E-mail: yanjinghui8888@yahoo.com.cn.

沉淀条件相同或相近,工艺条件苛刻,且制备出的样品粒径不均匀、尺寸较大;用水热法也可合成出纳米粒子<sup>[10]</sup>,但合成时间长,重复性不好;利用“纳米反应器”——微乳液法制备出的纳米粒子,粒子分布均匀,且该方法具有可控、快速、条件温和(室温)的特点.鉴于此,以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为表面活性剂,采用微乳液法在室温下快速合成了 Yb,Er 共掺杂的  $\text{YF}_3$  上转换纳米发光材料,并结合下转换光谱和上转换光谱对样品的发光性能作了详细的讨论.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

CTAB(分析纯)和氟化铵(分析纯)为中国医药上海化学试剂公司生产;正丁醇(分析纯)和正辛烷(分析纯)为天津市科密欧化学试剂开发中心生产; $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ (4N)国药集团化学试剂有限公司;浓硝酸(优级纯)、二氯甲烷和甲醇(分析纯)长春试剂厂.

XRD 采用日本 Rigaku D/max II B 型 X 射线衍射仪测试(日本理学公司), $\text{Cu K}\alpha_1$  射线( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ),高压 40 kV,工作电流 20 mA,扫描速度为  $4.0^\circ \text{ min}^{-1}$ ,步长  $0.02^\circ$ ,硅为内标;样品的颗粒尺寸和形貌特征用 XL-30 荷兰 Philips XL30 型扫描电镜测量;用波长 980 nm 激光二极管为激发源和日立 F-4500 荧光光谱仪测量样品的上转换发射光谱;采用 PL9000 系统光荧光光谱仪,氩离子激光( $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$ )激发,测量其下转换光谱;所有的测试都是在室温下进行.

### 1.2 样品的制备<sup>[11]</sup>

称量两份一定量的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、正丁醇、正辛烷,质量百分比(CTAB: 19.04%,正丁醇:15.24%,正辛烷:51.40%,盐溶液 14.29%),分别置于两个 50 ml 烧杯中形成有机混合溶液 I、II,在室温下用磁力搅拌器搅拌 70 min.量取一定量的  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ (0.5 mol/L)溶液溶于 3 ml 去离子水中,再分别滴入 10 滴  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  溶液,形成阳离子溶液;另称取 0.111g  $\text{NH}_4\text{F}$ (0.003 mol)溶于 6 ml 去离子水中,形成阴离子溶液.将阴、阳离子溶液分别逐滴滴入 I、II 有机混合溶液当中,磁力搅拌 50 min,形成两份微乳液,然后将两份微乳液混合,并在室温下快速搅拌 60 min,再将反应物离心分离 15 min(10000 r/min),用体积比为 1:1 的甲醇与二氯甲烷混合溶液反复清洗沉淀物

5 次,以去除有机相和表面活性剂,在室温下于干燥器中干燥后,经玛瑙研钵研磨即可制得样品.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米粒子的结构及形貌分析

图 1 所示为采用微乳液法制备的  $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  纳米粒子的 XRD 图.其结晶学数据与标准卡片 PDF#74-911 相吻合,图中没有其它杂峰存在,表明产物为纯相.衍射峰的位置和强度与标准卡片基本一致,说明少量稀土离子  $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  的掺入并未使基质结构发生大的变化.由 PDF#74-911 可知, $\text{YF}_3$  具有立方结构,由谢乐(Debye-Scherrer)公式  $d = 0.89\lambda/B\cos\theta$  计算颗粒平均尺寸( $\lambda$  是  $\text{CuK}\alpha_1$  辐射源波长, $B$  为半峰宽, $\theta$  为峰的衍射角),得到纳米粒子的平均粒径约为 30 nm.

图 2 为  $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  纳米粒子在不同分辨率下的扫描电镜图.从图中可以看到,所得粒子呈球形,粒子分布比较均匀,平均粒径大约为 32 nm,比谢乐公式计算所得粒子平均粒径略大,其原因是纳米粒子是由晶粒部分团聚形成,从而导致 SEM 测试的结果比 XRD 的测试结果略大.

### 2.2 $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米粒子的下转换光谱测试与分析

图 3 为  $\text{YF}_3:\text{Yb},\text{Er}$  纳米粒子在 488 nm  $\text{Ar}^+$  激光器激发下的下转换光谱图.从图中可以看出,其最大发射峰位于 1544 nm,与 Er 位于 1539 ~ 1540 nm ( $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) 之间的最大发射峰相比,此法合成的  $\text{YF}_3:\text{Yb},\text{Er}$  最大发射峰红移了 4 ~ 5 nm,这是由于表面与界面效应引起纳米粒子的表面张力增大,使发光粒子所处的环境变化致使粒子的能级发生变

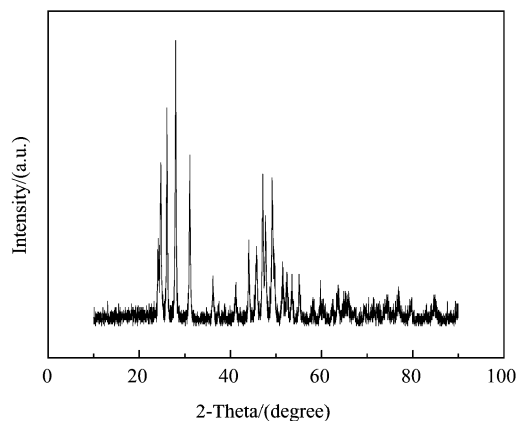


图 1  $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  纳米粒子的 XRD

Fig. 1 XRD pattern of  $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  nanoparticles

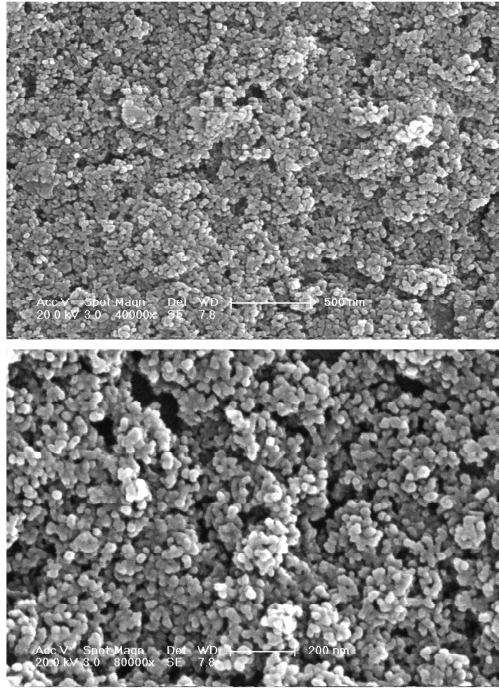


图2 YF<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 纳米粒子的 SEM 图  
Fig.2 SEM patterns of YF<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> nanoparticles

化,带隙变窄所引起的;同时在 1450 ~ 1650 nm 范围内有一发射带,半峰宽为 59 nm,这有利于提高材料在此波长处的发光效率,因此这种材料对于 1.5 μm 光通讯放大是非常有益的.

2.3 YF<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 纳米粒子的上转换光谱测试与分析

用 980 nm 激发的 YF<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 纳米粒子的上转换荧光光谱如图 4 所示. 光谱具有两组发射带,在绿色区域观察到以 539 nm 和 543 nm 为中心的谱带分别归属<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 和 <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的跃迁;在

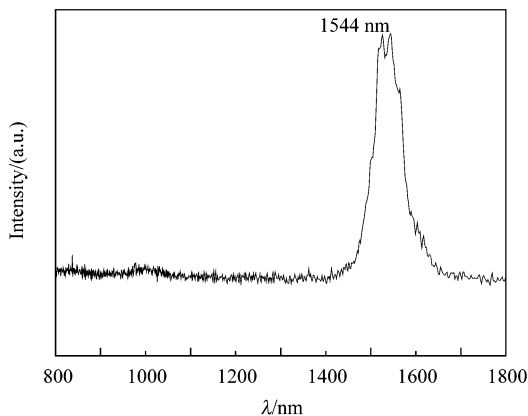


图3 YF<sub>3</sub>:Yb, Er 纳米粒子的下转换光谱  
Fig.3 Downconversion spectrum of YF<sub>3</sub>:Yb, Er nanoparticles

639 ~ 680 nm 间观察到的红色发射对应于<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的跃迁<sup>[12]</sup>. 从图中还可以看出,红光的发光强度比绿光强.

根据关系式:  $I_{up} \propto P^n$ <sup>[13-14]</sup>, 其中  $n$  代表发射一个上转换光子所需要的激发光子数,  $I_{up}$  表示上转换发光强度,  $P$  表示泵浦激光功率. 图 5 给出了在 980 nm LD 激发下样品的绿光与红光上转换发光强度 ( $I_{up}$ ) 与激发功率 ( $P$ ) 之间的对数关系. 由曲线可知,样品的上转换绿光和红光发射强度与激发功率都几乎呈平方关系,也就是说,上转换红光和绿光均为双光子过程.

由于 Yb<sup>3+</sup> 的吸收截面比 Er<sup>3+</sup> 要大将近一个数量级,所以上转换发光通道主要来源于 Yb<sup>3+</sup> 对 Er<sup>3+</sup> 的能量传递<sup>[15]</sup>. 图 6 给出了 YF<sub>3</sub>:Yb, Er 纳米粒子的上转换发光机理示意图. Yb<sup>3+</sup> 首先吸收一个 980 nm 的红外光子由基态被激发到<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 态,处在激发态的

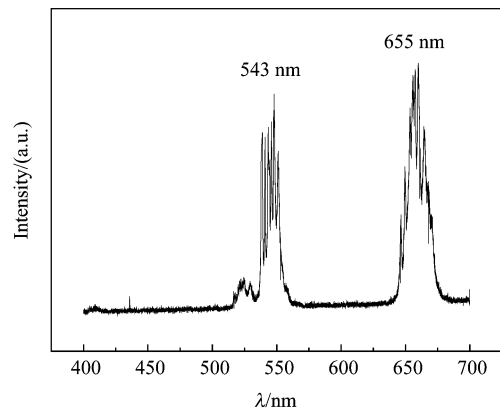


图4 YF<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 纳米粒子的上转换光谱  
Fig.4 Upconversion spectrum of YF<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> nanoparticles

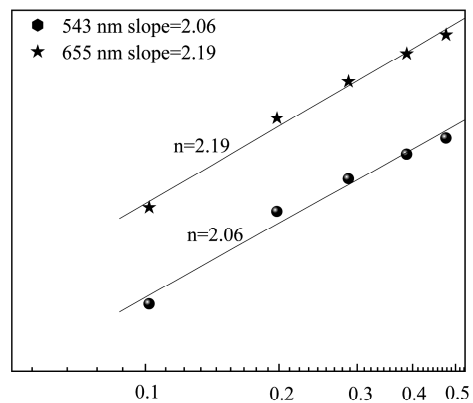
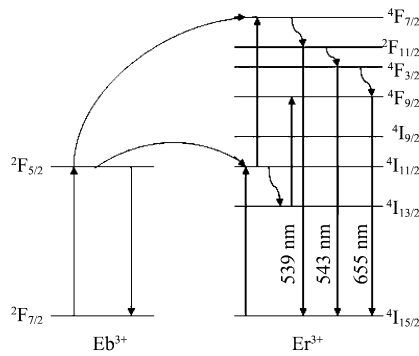


图5 上转换发光强度 ( $I_{up}$ ) 与激发功率 ( $P$ ) 的双自然对数图  
Fig.5 Plots of natural logarithm intensity of upconversion emission ( $I_{up}$ ) versus natural logarithm pumped power of diode laser ( $P$ )

图6  $\text{YF}_3:\text{Yb},\text{Er}$  纳米粒子的上转换发光机理图Fig. 6 The upconversion luminescence mechanism of  $\text{YF}_3:\text{Yb},\text{Er}$  nanoparticles

$\text{Yb}^{3+}$  离子通过共振能量传输把能量传递给  $\text{Er}^{3+}$  离子,从而使  $\text{Er}^{3+}$  基态上的电子被激发到  $^4\text{I}_{11/2}$  态,  $\text{Yb}^{3+}$  离子连续不断向  $\text{Er}^{3+}$  离子传递能量,  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4\text{I}_{11/2}$  激发态上的电子被激发到更高的能级  $^4\text{F}_{7/2}$  态. 因  $^4\text{F}_{7/2}$  激发态能级寿命很低,故发生由  $^4\text{F}_{7/2}$  激发态能级跃迁到  $^2\text{F}_{11/2}$  和  $^4\text{S}_{3/2}$  态的无辐射弛豫跃迁. 因  $^2\text{F}_{11/2}$  和  $^4\text{S}_{3/2}$  能级寿命相对较高,所以它们向基态  $^4\text{I}_{15/2}$  产生辐射跃迁,此二辐射跃迁的结果分别产生图 6 所示的 539 nm、543 nm 绿光发射. 对于红光发射,  $\text{Er}^{3+}$  离子的  $^4\text{F}_{7/2}$  态上的电子,通过多级无辐射弛豫到  $^4\text{F}_{9/2}$  态,同时  $^4\text{I}_{13/2}$  上的电子吸收能量后也跃迁到  $^4\text{F}_{9/2}$ ,然后由  $^4\text{F}_{9/2}$  态向基态发生辐射跃迁,发射 655 nm 红光. 图 6 所示的结果说明该方法制备的  $\text{YF}_3:\text{Yb},\text{Er}$  纳米粒子有利于激发原子在  $^4\text{F}_{9/2}$  能级上的分布,进而导致红光发射强度大于绿光发射强度.

### 3 结论

采用微乳液法在室温下合成了  $\text{YF}_3:\text{Yb},\text{Er}$  纳米材料,所得粒子呈球形,粒子分布比较均匀,利用 SEM 统计方法测得的粒径与谢乐公式计算所得的粒径基本一致. 在 488 nm  $\text{Ar}^+$  激光器激发下  $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  纳米粒子的下转换光谱最强发射峰位于 1544 nm,在 1450 nm ~ 1650 nm 范围内有一发射带,半峰宽为 59 nm,这有利于提高材料在此波长处的发光效率,从而对于 1.5  $\mu\text{m}$  光通讯放大是非常有益的. 通过上转换光谱发现,  $\text{YF}_3:\text{Yb},\text{Er}$  在 980nm 光的激发下,能有效发射可见光,并且红光强于绿光;同时还发现无论是红光还是绿光都是双光子发射. 因此,这一特性使人眼不可见的红外光变为可见光,对红外探测技术的发展具有重要意义.

### REFERENCES

- [1] Hehlen M P, Philips M L F, Cockroft N J, *et al.* 2001 Encyclopedia of Materials; Science and Technology K H J Buschow (New York: Elsevier Science Ltd) p 9456.
- [2] Lemyre J L, Ritcey A M. Synthesis of lanthanide fluoride nanoparticles of varying shape and size[J]. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(11):3040-3043.
- [3] Wang X, Li Y D. Fullerene-like rare-earth nanoparticles [J]. *Angew. Chem. Int. Edn.*, 2003, **42**(30):3497-3500.
- [4] Zhang Y W, Sun X, Si R, *et al.* Single-crystalline and monodisperse  $\text{LaF}_3$  triangular nanoplates from a single-source precursor[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**(10):3260-3261.
- [5] Tanabe S, Hayashi H, Hanada T, *et al.* Fluorescence properties of  $\text{Er}^{3+}$  ions in glass ceramics containing  $\text{LaF}_3$  nanocrystals[J]. *Opt. Mater.*, 2002, **19**(3):343-349.
- [6] Capobianco J A, Vetrone F, Boyer J C, *et al.* Visible upconversion of  $\text{Er}^{3+}$  doped nanocrystalline and bulk  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  [J]. *Opt. Mater.*, 2002, **19**(2):259-268.
- [7] Capobianco J A, Vetrone F, Alesio T D, *et al.* Enhancement of red emission ( $4\text{F}_{9/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ ) via upconversion in bulk and nanocrystalline cubic  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  [J]. *J. Phys. Chem.* 2002, **106**(6):1181-1187.
- [8] Ferber S, Gaebler V, Eichler H J. Violet and blue upconversion-emission from erbium-doped ZBLAN-fibers with red diode laser pumping[J]. *Opt. Mater.*, 2002, **20**(3):211-215.
- [9] CUI Yang. Study on the synthesis and luminescence properties of fluorides nanoparticles doped rare earth ions [D]. *Zhejiang University* (崔杨. 稀土离子掺杂氟化物纳米晶体的制备及发光性能研究. 浙江大学), 2006.
- [10] ZHOU Ju-Hong, WANG Tao, CHEN You-Cun, *et al.* Progresses in the hydrothermal synthesis of one-dimensional nanomaterials[J]. *Chemistry Bulletin* (周菊红, 王涛, 陈友存, 等. 水热法合成一维纳米材料的研究进展. 化学通报), 2008, **71**(7):510-517.
- [11] YAN Jing-Hui, ZHANG Ming, LIAN Hong Zhou, *et al.* Phase diagrams of microemulsion systems and its application to the synthesis of fluoride nanoparticles[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities* (闫景辉, 张鸣, 连洪洲, 等. 微乳液体系相图的研究及其在纳米氟化物制备中的应用. 高等学校化学学报), 2005, **26**(6):1006-1009.
- [12] Li C X, Quan Z W, Yang J, *et al.* Highly uniform and monodisperse  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Yb}/\text{Er}$ , and  $\text{Yb}/\text{Tm}$ ) hexagonal microprism crystals: hydrothermal synthesis and luminescent properties [J]. *Inorg. Chem.* 2007, **46**(16):6329-6337.
- [13] Pollnau M, Gamelin D R, Luthi S R, *et al.* Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems[J]. *Phys. Rev. B*, 2001, **61**(5):3337-3346.
- [14] Yi G S, Sun B Q, Yang F Z, *et al.* Synthesis and characterization of highly-efficiency nano-crystal up-conversion phosphors: ytterbium and erbium codoped lanthanum molybdate[J]. *Chem. Mater.*, 2002, **14**:2910-2914.
- [15] Auzel F E. Materials and devices using double-pumped-phosphors with energy transfer [J]. *Proceedings of the IEEE*, 1973, **61**(6):758.