

文章编号: 1000-7032(2011)07-0675-05

氨基磷酸辅助的水热合成 $\text{NaYF}_4 \text{ Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米晶及其上转换发光

赵军伟¹, 孔祥贵^{2*}

(1. 洛阳理工学院 材料科学与工程系, 河南 洛阳 471023;

2. 中国科学院 激发态物理重点实验室 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

摘要: 以氨基磷酸为整合剂, 通过共沉淀与水热法相结合, 成功地制备出 $\text{NaYF}_4 \text{ Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米晶。研究表明: 水热前后 $\text{NaYF}_4 \text{ Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米晶均为立方相结构, 其颗粒大小约为 80 nm。在 980 nm 近红外光激发下, 实现了样品的上转换发光。样品的上转换绿红光发射带归因于 Er^{3+} 的 ${}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2}, {}^4\text{I}_{15/2}$ 和 ${}^4\text{F}_{9/2}, {}^4\text{I}_{5/2}$ 能级的跃迁。水热处理后的样品的上转换发光强度与水热处理前相比有了很大的增强。水热处理后, 样品表面的有机配体的减少和样品结晶度的提高是样品上转换发光显著增强的主要原因。

关键词: 纳米晶; 水热合成; 上转换; 稀土

中图分类号: O482.31

PACS 78.55.Hx

PACC: 7855H

文献标识码: A

DOI 10.3788/fjgb201132070675

1 引 言

近年来, 稀土掺杂的上转换发光纳米材料成为材料学与发光学领域的研究热点之一^[1]。这主要是由于这种材料在许多领域有潜在的应用, 比如: 光通信、高密度存储、发光显示、红外探测与医学成像等^[2-4]。到目前为止, 人们已在很多材料中实现了稀土离子的掺杂并成功实现了上转换发光^[4-8]。稀土离子的发光主要起源于 4f 壳层内电子的跃迁, 这些跃迁对基质材料的组成和结构非常敏感。由于 Er^{3+} 与近红外光有较好的匹配能级和长的激发态寿命, 因此一直被认为是实现红外到可见上转换发光的理想掺杂离子。另外, 与 Er^{3+} 相比, Yb^{3+} 对近红外光有更大的吸收截面, 并且与 Er^{3+} 之间有较高的能量传递效率, 因此常常被用作敏化剂, 以提高上转换发光的效率^[9-10]。稀土离子的许多发光跃迁的激发态和下能级之间的能隙很小, 因此用声子能量相对低的材料作为基质可以有效降低无辐射过程引起的光损失^[2-4]。这对于上转换过程尤其重要, 因为上转换过程对高能振动引起的猝灭非常敏感。氟

化物与广泛被研究的氧化物相比声子能量要低得多, 因此用氟化物作基质材料可以降低稀土离子激发态的猝灭。其中, 以 NaYF_4 为基质的稀土离子发光上转换材料是近年来发现的上转换发光效率较高的材料体系, 特别是六方相 NaYF_4 ^[1-2]。

截止到目前, 以 NaYF_4 为基质的上转换材料已有很多报道^[11-14]。由于上转换发光纳米材料在生物医学领域具有极大的潜在应用前景, 近几年, 采用温和的湿化学方法合成得到小尺寸、发光效率高和生物相容性好的 NaYF_4 上转换发光纳米材料一直是研究者们关注的热点之一。在采用湿化学方法合成纳米晶时, 为了有效地控制纳米粒子的生长, 经常需要在合成过程中引入有机的试剂作为配体或整合剂^[4, 11-14]。本文以氨基磷酸为整合剂, NaF 为沉淀剂, 采用共沉淀与水热法相结合的方法首次制备了 $\text{NaYF}_4 \text{ Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换纳米晶。采用氨基磷酸为整合剂制备上转换纳米晶的优点是直接实现了上转换纳米晶的水溶性, 而且使其表面带有丰富的氨基, 易于生物分子的偶联和应用。实验结果证明, 水热前后的两个

收稿日期: 2011-01-25 修订日期: 2011-04-24

基金项目: 国家自然科学基金 (10904142 11004189); 洛阳理工学院博士科研基金资助项目

作者简介: 赵军伟 (1981-), 男, 河南周口人, 博士, 主要从事稀土发光功能材料的研究。

E-mail: jvzhaol68@yahoo.com.cn Tel: (0379) 65928196

*通讯联系人: E-mail: xgkong14@cmpp.ac.cn Tel: (0431) 86176313

样品均为立方相晶体,其颗粒大小约为 80 nm,经过水热处理的样品的结晶性有很大提高。在 980 nm 近红外光激发下,实现了样品的上转换发光,其上转换发光属于双光子过程。

2 实 验

2.1 试剂

实验中所用试剂均为分析纯。 $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ($Ln = Y, Er, Yb$) 由其对应的氧化物与稀硝酸反应制备得到。氨基磷酸从北京化工厂购买,使用时没有进一步提纯。去离子水由本实验室去离子水机制备。

2.2 样品的制备

首先,将稀土硝酸盐混合水溶液 [$n(Y) : n(Yb) : n(Er) = 80 : 18 : 2$, 20 mL, 0.1 mol L^{-1}] 与适量氨基磷酸水溶液 (0.1 mol L^{-1}) 在磁力搅拌下混和,反应 0.5 h 得到稀土离子与氨基磷酸根离子的络合物。然后将 NaF 的水溶液 (60 mL, 0.4 mol L^{-1}) 加入上述反应体系,反应 1 h 得到反应物溶液;之后把反应物溶液分成 2 份,1 份离心干燥,另 1 份转移到 50 mL 的水热反应釜中,在设定的温度 (180 °C) 下水热反应 2 h 得到的样品在离心机内以 3500 r/min 离心 15 min,保留沉淀物。最后将 2 个样品放在 60 °C 烘箱干燥 24 h,得到最终产物。水热前后的样品分别命名为 a1 和 a2。

2.3 样品表征

样品的结构和形貌特征通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和红外吸收 (FTIR) 光谱表征。用 Y-4Q 型 X 射线衍射仪 (Cu K α) 测定物相结构 ($a = 0.5448 \text{ nm}$); 用 S4800 型 SEM 扫描电镜观察产物的形貌和粒度; 用 Kithach i260-50 型红外光谱仪测量样品的红外吸收光谱; 用出射波长为 980 nm 的半导体激光器作为激发光源,在 F4500 型荧光分光光度计上测定产物的发射光谱。

3 结果与讨论

图 1 给出了 $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ 纳米粒子水热前后的 XRD 谱图。2 个样品的 XRD 谱图与标准卡片 (PDF# 060342) 符合得很好,属立方相结构。利用 UNITCELL 软件,从衍射谱图可以计算出 2 个样品的晶格常数。对水热处理前后的 2 个样品的计算结果分别是: $a = 0.55132 \text{ nm}$ 和 $a =$

0.55108 nm , 同标准值 0.5448 nm 接近。水热处理后的样品 a2 的 XRD 衍射峰与水热处理前的样品 a1 相比明显变强,表明水热处理后,样品的结晶度变好,这和先前文献报道的结果类似^[4, 14-15]。

图 2 给出了样品水热处理前后的 SEM 图。从图中可以看出,水热处理前的 $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ 样品 a1 由球形的纳米粒子组成,粒子尺寸大约为 80 nm。与水热处理前相比,经过水热处理后样品 a2 的形貌和尺寸基本没有发生变化,尺寸范围也在 80 nm 左右。这表明水热处理并没有明显影响制备的纳米粒子的尺寸,而是主要提高了

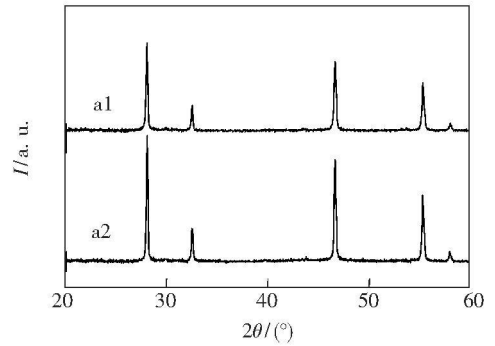


图 1 $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ 纳米粒子水热处理前 (a1) 和处理后 (a2) 的 XRD 谱图。

Fig 1 The XRD patterns of $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ nanoparticles before (a1) and after (a2) hydrothermal treatment

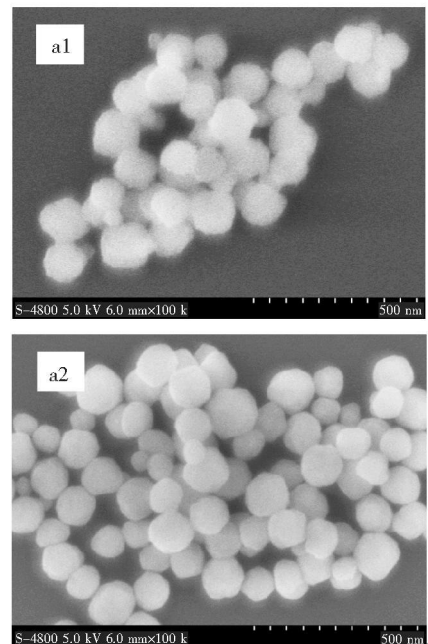


图 2 $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ 纳米粒子水热处理前 (a1) 和处理后 (a2) 的 SEM 图。

Fig 2 The SEM images of $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ nanoparticles before (a1) and after (a2) hydrothermal treatment

样品的结晶度。晶体的形成过程一般分为成核和生长两个阶段。在反应过程中引入的螯合剂与参与反应的离子形成的螯合物能有效地把样品的成核和生长过程分开,并能有效降低纳米粒子的生长速率,实现对纳米粒子尺寸的控制^[4,14]。本文实验结果表明,反应过程中引入的氨基磷酸分子能够有效地控制 NaYF_4 纳米粒子的生长速度,使其在水热处理过程中没有明显的尺寸增加。

图 3 给出的是水热处理前后样品的 FTIR 谱。从红外吸收光谱的吸收峰位可以推断,位于 1016 cm^{-1} 左右的吸收峰对应 P—O—C 基团的振动^[16-17]。位于 1118 cm^{-1} 左右的吸收峰对应 O=P 基团的拉伸振动^[16-17]。位于 1640 cm^{-1} 左右的吸收峰对应 N—H 基团的变形振动^[16-17]。以上分析结果表明,所制备的纳米粒子表面吸附大量的氨基磷酸配体。氨基磷酸分子带有很多亲水性的基团,因此制备的纳米粒子能够很好地分散在水中,为下一步的生物学应用奠定了基础。另外,从图 3 可以看出,与水热处理前的样品 a1 相比,水热处理后的样品 a2 的红外吸收峰的强度明显减弱,即样品 a2 的透射率提高。根据红外吸收光谱定量分析原理^[18],样品透射率提高,说明产生对应的吸收振动的分子的浓度降低。也就是说,在相同的测试条件下,水热处理后的样品 a2 的红外吸收峰降低的主要原因是其在水热处理过程中小部分氨基磷酸配体从样品表面脱落引起。

图 4 给出了在波长为 980 nm 的半导体连续光激光器激发下,水热处理前后 $\text{NaYF}_4 \cdot \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米粒子的上转换发射光谱。从图中可以看出,在 980 nm 近红外激光激发下,样品实现了从红外

到可见的上转换发光。其中 525 nm 和 540 nm 左右的发光带来自 Er^{3+} 离子中电子从 ${}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2}$ 能级到 ${}^4\text{I}_{5/2}$ 基态能级的跃迁, 650 nm 左右的发光带来自 Er^{3+} 离子中电子 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 能级到 ${}^4\text{I}_{5/2}$ 基态能级的跃迁。水热处理前后,样品的上转换发光发生了明显的变化。经过水热处理后的样品 a2 的发光整体强度明显增强。分析认为其增强机理主要有以下两个方面的原因。首先,经过水热处理后,样品 a2 表面的有机分子数量会明显减少,从而引起 Er^{3+} 离子激发态能级的多声子无辐射弛豫过程的减少,最终引起样品发光强度的增强^[4,15]。图 3 中的 FTIR 谱图已经证明水热处理后的纳米粒子表面氨基磷酸分子浓度降低。另外,样品结晶度的提高也是引起发光增强的一个原因^[4,14-15]。样品的 XRD 谱图已经证明,水热处理后,样品的结晶度明显提高。样品的结晶度对 Er^{3+} 离子的发光有较大的影响。一般来说,样品的结晶性越差,样品内部的缺陷浓度就越高。缺陷通常是在样品制备生长过程中产生的,因而样品中不可避免地会有缺陷导致的荧光猝灭中心。当激发的荧光中心处在缺陷附近,那么激发能量很容易通过非辐射弛豫过程转移到陷阱。因此高的缺陷浓度必然导致弱的发光。水热处理前,由于样品内部缺陷较多,因此上转换发光强度较弱。水热处理后,样品的结晶度有所提高,样品内部缺陷变少,因此上转换发光强度有了很大的增强。另外,分析发现在相同的测试条件下,水热处理前后 2 个样品的红绿光发射比也发生了变化,从水热处理前的 2.06 变成水热处理后的 1.04。水热处理后绿光强

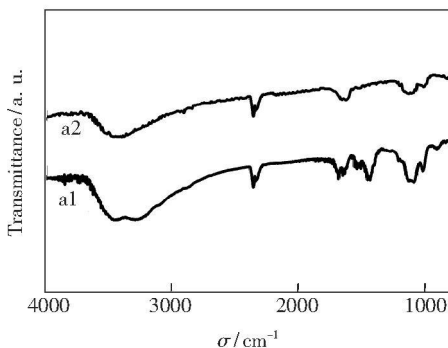


图 3 $\text{NaYF}_4 \cdot \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米粒子水热处理前 (a1) 和处理后 (a2) 的 FTIR 谱图。

Fig 3 The FTIR spectra of $\text{NaYF}_4 \cdot \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanoparticles before (a1) and after (a2) hydrothermal treatment

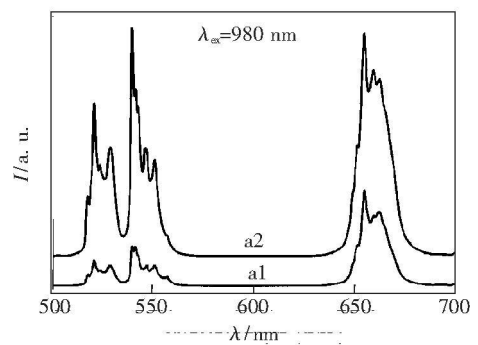


图 4 $\text{NaYF}_4 \cdot \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米粒子水热处理前 (a1) 和处理后 (a2) 的上转换发射光谱图。

Fig 4 The upconversion luminescence spectra of $\text{NaYF}_4 \cdot \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanoparticles before (a1) and after (a2) hydrothermal treatment

度的相对增强,也说明了由于水热处理的影响,样品表面的有机基团的减少和样品结晶度的提高,降低了样品发光发射过程中的无辐射弛豫的影响,导致了绿光发射的相对增强。

为了研究红外光激发下样品的上转换发光过程和 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 、 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 、 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 激发态能级的布居特点,需

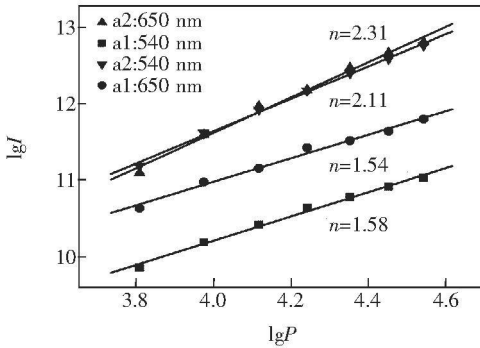


图 5 $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米粒子水热处理前 (a1) 和处理后 (a2) 的上转换发射强度与激发功率关系曲线。

Fig 5 Pump power dependence of the upconversion luminescence intensity of $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanoparticles before (a1) and after (a2) hydrothermal treatment

要研究激光激发功率和样品上转换发光强度之间的关系。上转换发光过程需要多光子参与,输出的可见光的强度与激发光功率之间存在以下的关系: $I_{vis} \propto I_{in}^n$ 。其中 I_{vis} 表示输出的可见上转换发光强度, I_{in} 表示激发光功率, n 表示发射一个可见光子所吸收的红外光子数。图 5 给出了水热处理前后的样品的上转换发光强度与激发光功率的双对数关系曲线,直线拟合结果显示图中直线的斜率接近 2。因此可以判定两个样品的 540 nm 绿光发射和 650 nm 红光发射均属于双光子过程。

4 结 论

以氨基磷酸为螯合剂,采用共沉淀与水热法相结合的方法成功制备出 $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米粒子。实验结果表明,氨基磷酸能够有效地控制纳米粒子的生长,水热处理前后样品的尺寸几乎没有发生变化,颗粒尺寸大约为 80 nm。水热处理后样品表面有机配体数量的减少以及结晶度的提高是其上转换发光强度有很大的增强和红绿灯光发射相对强度变化的主要原因。2 个样品的上转换发光过程均属于双光子过程。

参 考 文 献:

- [1] Auzel F. Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids [J]. *Chem. Rev.*, 2004, **104**(1): 139-173
- [2] Krmer K W, Biner D, Frei G, *et al* Hexagonal sodium yttrium fluoride based green and blue emitting upconversion phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2004, **16**(7): 1244-1251
- [3] Liang L ifang, Wu H aq, Hu H ailj, *et al* Enhanced blue and green upconversion in hydrothermally synthesized hexagonal $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_4: \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}$ or Tm^{3+}) [J]. *J. Alloys Compd.*, 2004, **368**(1-2): 94-100
- [4] Zhao Junwei, Sun YaJuan, Kong X iangguj, *et al* Controlled synthesis formation mechanism and great enhancement of red upconversion luminescence of $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanocrystals/sub-microplates at low doping level [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**(49): 15666-15672
- [5] Wang Yunzhj, Shi Zhenqi, Bi Fang, *et al* Up-conversion spectra of $\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped fluoride phosphate glass [J]. *Chin. J. Luminescence* (发光学报), 2010, **31**(3): 321-325 (in Chinese).
- [6] Yin H aitaq, Li Chengren, Cheng Yuqi, *et al* Up-conversion emission analysis of $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ co-doped and $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ co-doped borosilicate glasses [J]. *Chin. J. Luminescence* (发光学报), 2010, **31**(6): 816-820 (in Chinese).
- [7] Yan Bin, Zhang X iangqing, Lai H uasheng, *et al* Luminescent properties of $\text{Y}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4: \text{Tm}^{3+}$ and $\text{Y}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4: \text{Tm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors [J]. *Chin. J. Luminescence* (发光学报), 2007, **28**(4): 531-536 (in English).
- [8] Zhou Yuanhang, Lu Shuchen. Luminescent properties of Er^{3+} and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped nanocrystalline CaWO_4 [J]. *Chin. J. Luminescence* (发光学报), 2010, **31**(3): 378-384 (in Chinese).
- [9] Strohh fer C, Pohn A. Relationship between gain and Yb^{3+} concentration in $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ doped waveguide amplifiers [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**(9): 4314-4320
- [10] Oliveira A S, Raj de M T, Gouveia-Neto A S, *et al* Frequency upconversion in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped chalcogenide glass [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(7): 753-755.
- [11] Zhang Ling, Zhu Yingjie. Microwave hydrothermal synthesis of hexagonal NaYF_4 and $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ -doped NaYF_4 microtubes.

- [J]. *J. Inorganic Materials* (无机材料学报), 2009, **24**(3): 553-558 (in Chinese).
- [12] Chen Huan, Chuaixiaohong Wang Lili *et al* Synthesis and optical properties of water soluble upconversion NaYF_4 Yb Tm nanoparticles [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, **31**(4): 538-542 (in Chinese).
- [13] Ren Qi, Dai Rucheng, Shen Yuhua *et al* Cobr design based on upconversion luminescence of NaYF_4 Yb^{3+} , Er^{3+} [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, **31**(1): 69-74 (in Chinese).
- [14] Sun Yajuan, Chen Yue, Tian Lijin, *et al* Controlled synthesis and morphology dependent upconversion luminescence of NaYF_4 Yb Er nanocrystals [J]. *Nanotechnology*, 2007, **18**(27): 275609-1-9.
- [15] Sun Yajuan, Liu Hongjian, Wang Xin, *et al* Optical spectroscopy and visible upconversion studies of YVO_4 Er^{3+} nanocrystals synthesized by a hydrothermal process [J]. *Chem. Mater.*, 2006, **18**(11): 2726-2732.
- [16] Lin-Vien D, Colthup N B, Fateley W G, *et al* *The Handbook of IR and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules* [M]. New York: Academic Press, 1991: 45-59.
- [17] Socrates G. *Infrared Characteristic Group Frequencies* [M]. Chichester UK: Wiley, 2001: 50-81.
- [18] Stuart B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* [M]. Chichester UK: Wiley, 2004: 57-58.

AEP-assisted Hydrothermal Synthesis and Upconversion Luminescence of NaYF_4 Yb^{3+} , Er^{3+} Nanocrystals

ZHAO Jun-wei¹, KONG Xiang-gui²

(1. Department of Materials Science and Engineering, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023, China;

2. Key Laboratory of Excited-State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract NaYF_4 Yb^{3+} , Er^{3+} nanocrystals were successfully prepared by the combination of coprecipitation and hydrothermal methods using 2-aminoethyl phosphate (AEP) as chelator. It is found that the crystal structures of the NaYF_4 Yb^{3+} , Er^{3+} nanoparticles before and after hydrothermal treatment are both in cubic phase, the size of which is about 80 nm. The upconversion luminescence from the two samples was observed under the excitation of 980 nm laser. The green and red emission bands are attributed to the transition of $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ $^4\text{I}_{5/2}$ and $^4\text{F}_{9/2}$ $^4\text{I}_{5/2}$ energy levels of Er^{3+} ions, respectively. The upconversion luminescence intensity of the sample with hydrothermal treatment is much stronger than that of the sample without hydrothermal treatment due to the improved crystallization of the samples and the reduction of organic ligands on the surface of the NaYF_4 Yb^{3+} , Er^{3+} nanoparticles.

Key words nanocrystals; hydrothermal synthesis; upconversion; rare earth

CLC number O482.31

PACS 78.55.Hx

PACC 7855H

Document code A

DOI 10.3788/fjxb20113207.0675