

文章编号:1673-9981(2021)02-0089-06

C12A7 : Yb³⁺ / Eu³⁺ 多晶粉制备及上转换光学性能的研究

吴思萦, 钱艳楠, 张海燕

广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510006



摘要: 通过高温固相法制备不同 Yb³⁺ 和 Eu³⁺ 掺杂浓度的 C12A7 : Yb³⁺ / Eu³⁺ 多晶粉。利用 X 射线衍射、上转换荧光光谱和 CIE 色谱图研究了 C12A7 : Yb³⁺ / Eu³⁺ 多晶粉的晶体结构和光学性能, 结果表明: 在波长 980 nm 激光激发下, C12A7 : Yb³⁺ / Eu³⁺ 多晶粉分别于 550 nm 和 663 nm 处发射出上转换绿光和红光, 它们分别来源于 Eu³⁺ 离子的⁵D₀ →⁷F₀ 和⁵D₀ →⁷F₃ 跃迁。结合上转换机理, 分析了不同 Yb³⁺ 和 Eu³⁺ 掺杂浓度对 C12A7 : Yb³⁺ / Eu³⁺ 多晶粉光学性能的影响。分析 CIE 色度光谱, 通过改变 Yb³⁺ 和 Eu³⁺ 离子掺杂浓度可以使 C12A7 : Yb³⁺ / Eu³⁺ 多晶粉的发光在黄绿光区域到绿色区域间调节。

关键词: C12A7 : Yb³⁺ / Eu³⁺; 上转换荧光; CIE 色度调节; 反能量传递

中图分类号: O482.3

文献标识码: A

引文格式: 吴思萦, 钱艳楠, 张海燕. C12A7 : Yb³⁺ / Eu³⁺ 多晶粉制备及上转换光学性能的研究[J]. 材料研究与应用, 2021, 15(2): 89-93, 101.

WU Siying, QIAN Yannan, ZHANG Haiyan. Synthesis and study on up-conversion emission properties of C12A7 : Yb³⁺ / Eu³⁺ polycrystal powder[J]. Materials Research and Application, 2021, 15(2): 89-93, 101.

随着时代的发展和显像技术的进步, 稀土掺杂上转换发光材料以其特殊的电子结构和优异的光学性能, 在信息显示领域中占有着越来越重要的地位。它不但发光光谱的谱带窄、色纯度高、荧光寿命强, 还有着稳定的物理化学性能^[1], 广泛的应用在光存储、显示器、固体激光器、太阳能电池和生物荧光标定等方面^[2-3]。稀土掺杂上转换发光材料主要由稀土离子和基质材料两部分组成^[4]。稀土离子能够被长波长的光源激发产生能级跃迁, 并发射相应波长的荧光。常见的用于上转换发光的稀土离子有 Er³⁺, Eu³⁺, Ho³⁺ 和 Tm³⁺ 等^[5]。Eu³⁺ 离子由于丰富的能

级结构, 可以有效的发射出上转换红光和绿光。在近红外光激发下, Yb³⁺ 离子具有大的吸收截面积, 并且可以高效的将吸收的能量传递给 Eu³⁺ 离子。

常用的上转换基质材料主要有三种: 氟化物、硫化物和氧化物^[6], 相比于氟化物和硫化物^[10-11], 氧化物材料不但原料来源丰富且成本低廉、合成工艺简便, 还拥有良好的物理化学稳定性^[12]。在众多氧化物中, 由于 12CaO · 7Al₂O₃ (C12A7) 具有独特的笼状结构, 成为上转换基质材料中研究热点之一。C12A7 结构中包含了 [Ca₂₄ Al₂₈ O₆₄]⁴⁺ 骨架和自由 O²⁻ 离子, 其中骨架由 12 个 Ca, Al 和 O 构建的三维

收稿日期: 2021-02-04

作者简介: 吴思萦(1996—), 女, 广西梧州人, 硕士研究生, 研究方向为稀土发光材料, E-mail: 764962205@qq.com

通讯作者: 钱艳楠(1982—), 女, 吉林长春人, 副教授, 研究方向为光学材料, Email: qianyannanhit@126.com

笼子组装而成^[13],三维笼状结构里的O离子可以被H⁻和e⁻等阴离子代替,使得C12A7具备优异的光电性能^[14].此外,C12A7的声子能量(800 cm⁻¹)^[15]较低,在上转换过程中声子参与了离子间能量传递的过程,声子的数量能够影响无辐射弛豫的发生的几率,当基质材料的声子能量较低时就能有效减少发光过程中的无辐射弛豫,提高上转换发光的效率.

采用高温固相法制备不同Eu³⁺和Yb³⁺离子掺杂浓度的C12A7:Eu³⁺/Yb³⁺多晶粉,并对其晶体结构和光学性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 合成C12A7:Yb³⁺/Eu³⁺多晶粉

采用高温固相法合成C12A7:Yb³⁺/Eu³⁺多晶粉.首先称取摩尔比为r(Ca):r(Al)=12:14的CaO和Al₂O₃,以及摩尔百分比x(Yb³⁺):y(Eu³⁺)分别为1:1,2:1,5:1,8:1,5:0.2,5:0.5,5:2和5:5的Yb₂O₃和Eu₂O₃.将原料在球磨机中以180 r/min转速充分球磨12 h,球磨完毕后把得到的混合物放入马弗炉中800 °C煅烧12 h,即得到所需样品,命名为Yb³⁺/Eu³⁺-x:y.

将所得C12A7:Yb³⁺/Eu³⁺多晶粉压成直径10 mm、厚度约1 mm的圆形薄片,用于后续的上转换光谱测试.利用德国布鲁克D8 Advance型X射线衍射仪来测试样品的晶体结构,使用Cu靶K_α(λ=0.15405 cm⁻¹)作为辐射源,扫描范围2θ=10~90°.运用MDL-III-980/ZolixScanBasic型卓立汉光谱仪并以980 nm激光器为激发光源,来获得上转换荧光光谱.

2 实验结果与分析

2.1 C12A7:Yb³⁺/Eu³⁺多晶粉的结构分析

图1为Yb³⁺/Eu³⁺-1:1,Yb³⁺/Eu³⁺-8:1,Yb³⁺/Eu³⁺-5:0.2和Yb³⁺/Eu³⁺-5:5多晶粉的XRD图谱.从图1可见:所有C12A7:Yb³⁺/Eu³⁺多晶粉的XRD衍射峰和标准卡片(JCPDS No. 09-0413)一致,均呈现出立方晶体结构;图谱中没有观察到杂质衍射峰的存在,说明样品具有良好的结晶性.这是因为,Yb³⁺(0.0858 nm)和Eu³⁺(0.0950

nm)的离子半径与Ca²⁺(0.099 nm)离子半径相接近,且远远大于Al³⁺(0.05 nm)的离子半径,所以Yb³⁺和Eu³⁺离子取代Ca²⁺离子进入C12A7晶格中,而不是存在于晶格间隙之中.

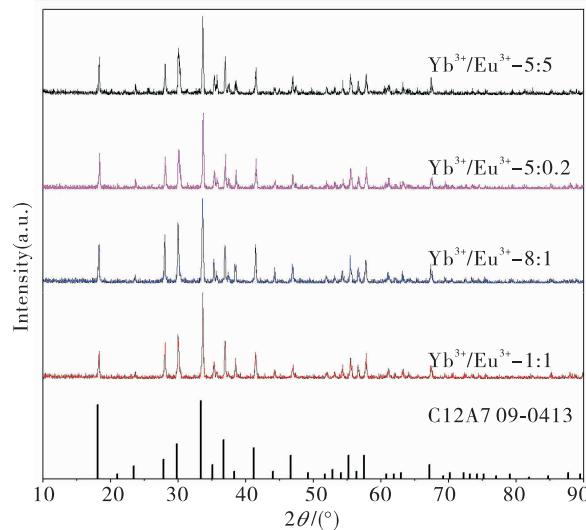


图1 Yb³⁺/Eu³⁺-1:1, Yb³⁺/Eu³⁺-8:1, Yb³⁺/Eu³⁺-5:0.2 和 Yb³⁺/Eu³⁺-5:5 多晶粉的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Yb³⁺/Eu³⁺-1:1, Yb³⁺/Eu³⁺-8:1, Yb³⁺/Eu³⁺-5:0.2 和 Yb³⁺/Eu³⁺-5:5 polycrystals

2.2 C12A7:Yb³⁺/Eu³⁺多晶粉的光谱分析

图2为980 nm激光激发下不同Yb³⁺离子掺杂浓度C12A7:Yb³⁺/Eu³⁺多晶粉的上转换荧光光谱,插图是上转换绿与红光光强比例随Yb³⁺离子变化趋势.从图2可见:发射峰位于550 nm的上转换绿光和位于663 nm红光分别对应于Eu³⁺离子的⁵D₀→⁷F₀和⁵D₀→⁷F₃辐射跃迁;上转换绿光和红光的光强随着Yb³⁺离子浓度的增加而在增加;上转换绿光/红光比随着Yb³⁺离子浓度的增大而增大,从Yb³⁺/Eu³⁺-1:1样品的3倍绿红比增大到Yb³⁺/Eu³⁺-8:1样品的7倍.这一现象说明,增加Yb³⁺离子浓度更有利提高Eu³⁺离子的⁵D₀→⁷F₀辐射跃迁的上转换绿光发射.

CIE色度坐标能真实反映C12A7:Yb³⁺/Eu³⁺多晶粉的发光颜色.根据上转换光谱中波长与辐射能的关系P(λ),用下面公式计算归化系数K和CIE色度系统中三原色对视觉的刺激值X,Y和Z.

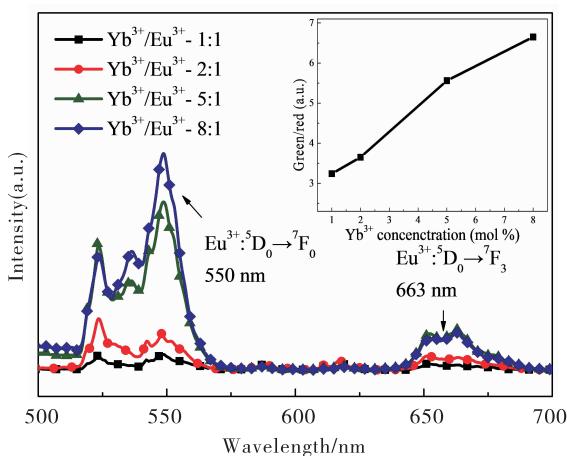


图 2 980 nm 激光激发下不同 Yb³⁺ 离子掺杂浓度 C12A7 : Yb³⁺ / Eu³⁺ 多晶粉的上转换荧光光谱图

Fig. 2 Upconversion emission spectra of C12A7 : Yb³⁺ / Eu³⁺ polycrystal with different concentrations of Yb³⁺ ions under 980 nm excitation

$$K = \frac{100}{\sum_{\lambda=380}^{780} P(\lambda) y(\lambda) \Delta \lambda}, \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} X &= K \sum_{\lambda=380}^{780} P(\lambda) x(\lambda) \Delta \lambda \\ Y &= K \sum_{\lambda=380}^{780} P(\lambda) y(\lambda) \Delta \lambda \end{aligned} \right\}, \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} Z &= K \sum_{\lambda=380}^{780} P(\lambda) z(\lambda) \Delta \lambda \\ x &= \frac{X}{X+Y+Z} \\ y &= \frac{Y}{X+Y+Z} \end{aligned} \right\}. \quad (3)$$

通过式(1)~式(2)求得三个刺激值 X, Y 和 Z 后, 通过式(3)即可求得色度坐标.

图 3 为 Yb³⁺ / Eu³⁺ - 1 : 1, Yb³⁺ / Eu³⁺ - 2 : 1, Yb³⁺ / Eu³⁺ - 5 : 1 和 Yb³⁺ / Eu³⁺ - 8 : 1 多晶粉计算所得的 CIE 色度坐标图. 从图 3 可见, Yb³⁺ / Eu³⁺ - 1 : 1, Yb³⁺ / Eu³⁺ - 2 : 1, Yb³⁺ / Eu³⁺ - 5 : 1 和 Yb³⁺ / Eu³⁺ - 8 : 1 对应的 CIE 色标分别为 (0.33, 0.48), (0.29, 0.57), (0.24, 0.57) 和 (0.24, 0.59), Yb³⁺ / Eu³⁺ - 1 : 1 的色标位于色谱的黄绿色区域, 随着 Yb³⁺ 离子浓度的增加, 色标逐渐从黄绿光区域向绿色区域 (Yb³⁺ / Eu³⁺ - 8 : 1) 移动. 这一现象说明, 通过调节 Yb³⁺ 离子浓度, 不但可以增强上转换发光强度, 还有利于输出色纯度高、颜色鲜艳的绿光.

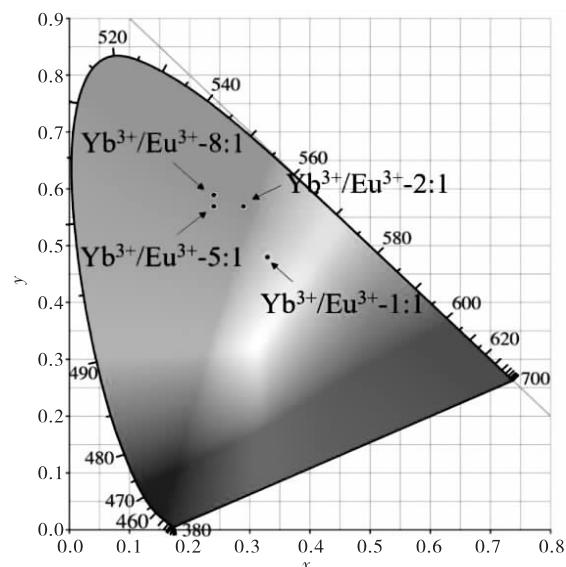


图 3 Yb³⁺ / Eu³⁺ - 1 : 1, Yb³⁺ / Eu³⁺ - 2 : 1, Yb³⁺ / Eu³⁺ - 5 : 1 和 Yb³⁺ / Eu³⁺ - 8 : 1 多晶粉的 CIE 色度坐标图

Fig. 3 Chromaticity coordinate diagram of Yb³⁺ / Eu³⁺ - 1 : 1, Yb³⁺ / Eu³⁺ - 2 : 1, Yb³⁺ / Eu³⁺ - 5 : 1 and Yb³⁺ / Eu³⁺ - 8 : 1 polycrystal powders

图 4 展示了在 980 nm 激光激发下不同 Eu³⁺ 离子掺杂浓度 C12A7 : Yb³⁺ / Eu³⁺ 多晶粉的上转换荧光光谱图, 插图为上转换绿光与红光光强比随 Eu³⁺ +

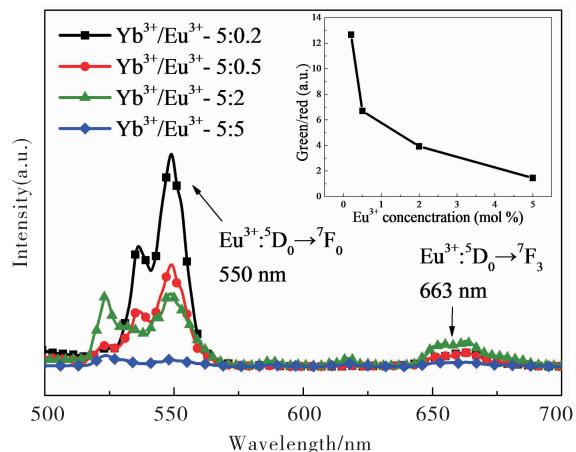


图 4 980 nm 激光下不同 Eu³⁺ 离子掺杂浓度 (C12A7 : Yb³⁺ / Eu³⁺) 多晶粉的上转换荧光光谱图

Fig. 4 Under 980 nm excitation, upconversion emission spectra of C12A7 : Yb³⁺ / Eu³⁺ polycrystal powders with different concentrations of Eu³⁺ ions

离子浓度变化的趋势。从图 4 可以观察到,随着 Eu^{3+} 离子浓度的增大,位于 550 nm 处上转换绿光强度大幅减弱;位于 663 nm 处上转换红光强度却先增加再减小, $\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}-5:2$ 多晶粉上转换红光发光最强;随着 Eu^{3+} 离子的浓度增大,上转换绿/红光光强比例逐渐减小。

图 5 为不同 Eu^{3+} 离子掺杂浓度 C12A7 : $\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 多晶粉的 CIE 色标图。从图 5 可见, $\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}-5:0.2$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}-5:0.5$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}-5:2$ 和 $\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}-5:5$ 多晶粉对应的 CIE 色标分别为(0.26, 0.63),(0.26, 0.62),(0.27, 0.59)和(0.31, 0.53),随着 Eu^{3+} 离子浓度的增加 C12A7 : $\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 多晶粉的色度坐标从绿光区域逐渐向黄绿光区域移动。

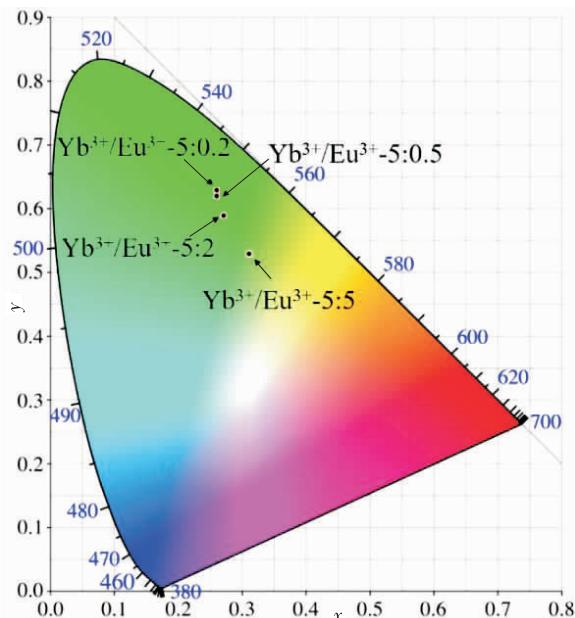


图 5 $\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}-5:0.2$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}-5:0.5$,
 $\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}-5:2$ 和 $\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}-5:5$ 多晶粉
CIE 色度坐标

Fig. 5 Chromaticity coordinate diagram of $\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}-5:0.2$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}-5:0.5$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}-5:2$ and $\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}-5:5$ polycrystals powders

2.3 C12A7 : $\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 多晶粉的上转换机制分析

$\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 离子主要通过合作敏化上转换和交叉弛豫机制来相互传递能量。在合作敏化上转换过程中,一对 Yb^{3+} 离子在 980 nm 激光激发下从基态

$^2\text{F}_{7/2}$ 跃迁到激发态 $^2\text{F}_{5/2}$ ($10,234 \text{ cm}^{-1}$),随后位于激发态 $^2\text{F}_{5/2}$ 的 Yb^{3+} 离子通过合作敏化过程将 Eu^{3+} 离子从 $^7\text{F}_0$ 能级跃迁至 $^5\text{D}_1$,位于 $^5\text{D}_1$ 能级的 Eu^{3+} 离子通过无辐射弛豫布局 $^5\text{D}_0$ 能级。 $^5\text{D}_0$ 辐射跃迁到 $^7\text{F}_3$ 和 $^7\text{F}_0$ 能级,分别产生位于 663 nm 处上转换红光和位于 550 nm 处上转换绿光。图 6 为 Yb^{3+} 和 Eu^{3+} 离子的能级示意图和上转换布局机制。从图 6 可见,随着 Yb^{3+} 离子浓度的增加, $\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 离子对间的上转换敏化作用增强,表明 Yb^{3+} 离子可以吸收和利用更多的 980 nm 激发光能量,并传递给 Eu^{3+} 离子,使其被激发到 $^5\text{D}_1$ 能级。因此,增大 $^5\text{D}_1$ 到 $^7\text{F}_0$ 和 $^7\text{F}_3$ 能级辐射跃迁的几率,从而增大上转换绿光和红光的发光强度,与图 2 中 C12A7 : $\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 多晶粉上转换光谱结果一致。当掺杂 Yb^{3+} 离子摩尔百分数为 5% 时,上转换绿光发光强度随着 Eu^{3+} 离子掺杂浓度增加而降低,这可能是由于 $\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 离子间的反能量传递(Energy back transfer, EBT)过程: $^5\text{D}_0$ (Eu^{3+}) + $^2\text{F}_{7/2}$ (Yb^{3+}) \rightarrow $^7\text{F}_6$ (Eu^{3+}) + $^2\text{F}_{7/2}$ (Yb^{3+}) 的发生。众所周知,交叉弛豫的发生几率与相邻稀土离子对之间的距离成反比,离子对之间的距离越小,交叉弛豫发生几率越大;相反,相邻离子对之间的距离越大,交叉弛豫发生几率越小。因此,当 Eu^{3+} 离子掺杂浓度增大时,交叉弛豫过程发生几率越大,在 $^5\text{D}_0$ 能级上 Eu^{3+} 离子将能量回传给邻近的 Yb^{3+} 离子。因此,随着 Eu^{3+} 离子浓度的增大, $^5\text{D}_0$ 能级到 $^7\text{F}_0$ 和 $^7\text{F}_3$ 能级的辐射跃迁几率降低,从而减弱了上转换绿光和红光的发生。

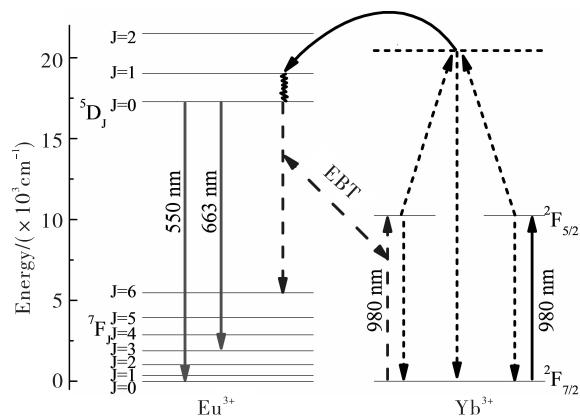


图 6 Yb^{3+} 和 Eu^{3+} 离子的能级图以及上转换布局机制

Fig. 6 Energy level diagram of Yb^{3+} and Eu^{3+} ions and the upconversion mechanisms

3 结 论

通过高温固相法获得 C₁₂A₇: Yb³⁺/Eu³⁺ 多晶粉。XRD 结果表明, C₁₂A₇: Yb³⁺/Eu³⁺ 多晶粉呈现立方晶体结构, Yb³⁺/Eu³⁺ 离子通过替代 Ca²⁺ 离子的方式进入到基质材料中。上转换荧光光谱结果显示: Eu³⁺ 离子通过能级跃迁, 辐射出上转换绿光和上转换红光; C₁₂A₇: Yb³⁺/Eu³⁺ 多晶粉中的稀土离子, 通过合作上转换敏化和交叉弛豫作用来进行能量传递; 通过改变 Yb³⁺ 离子浓度, 上转换发光强度提高; 当 Eu³⁺ 离子浓度增加时, 由于 Yb³⁺/Eu³⁺ 离子间、Eu³⁺/Eu³⁺ 离子间的交叉弛豫作用增强, 能量损耗变大, Eu³⁺ 离子的发光强度减弱。

参考文献:

- [1] KANG D, JEON E, KIM, et al. Lanthanide-doped upconversion nanomaterials: Recent advances and applications [J]. Biochip Journal, 2020, 14 (1): 124-135.
- [2] CHEN C, LI C, SHI Z. Current advances in lanthanide-doped upconversion nanostructures for detection and bioapplication [J]. Advanced Science, 2016, 3 (10): 1-26.
- [3] LIU Y, PAN F, TU C, et al. Spectroscopic properties of Er³⁺/Yb³⁺/Ho³⁺: CaLaGa₃O₇ and Er³⁺/Yb³⁺/Eu³⁺: CaLaGa₃O₇ crystals used in mid-infrared lasers [J]. Laser Physics Letters, 2020, 17 (6): 1-6.
- [4] GE W, GAO W, TIAN Y, et al. Tunable dual-mode photoluminescences from SrAl₂O₄: Eu/Yb nanofibers by different atmospheric annealing [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 859.
- [5] TSVETKOV D S, STEPANUK A S, ZUEV A Y. Defect structure and related properties of mayenite Ca₁₂Al₁₄O₃₃ [J]. Solid State Ionics, 2015, 276: 142-148.
- [6] QIAN Y, TANG X, ZHANG Z Y, et al. Multicolor-tunable upconversion emission of lanthanide doped 12CaO·7Al₂O₃ polycrystals [J]. Materials Letters, 2018, 220: 269-271.
- [7] YANG H, WANG R, WANG Y, et al. Synthesis and characterization of macroporous europium-doped Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (C₁₂A₇: Eu³⁺) and its application in metal ion detection [J]. New Journal of Chemistry, 2019, 43 (21): 8315-8324.
- [8] DUAN C, LIANG L, LI L, et al. Recent progress in upconversion luminescence nanomaterials for biomedical applications [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2018, 6 (2): 192-209.
- [9] LIU W, SUN Q, YAN M, et al. BaCaLu₂F₁₀: Ln³⁺ (Ln=Eu, Dy, Tb, Sm, Yb/Er, Yb/Ho) spheres: Ionic liquid-based synthesis and luminescence properties [J]. Cryst Eng Comm, 2018, 20 (40): 6173-6182.
- [10] LEI L, WU R, ZHOU J, et al. The enhanced 1830 nm emission in Yb/Tm: NaYF₄@NaYF₄ active-core/inert-shell nanocrystals [J]. Materials Letters, 2017, 189: 35-37.
- [11] REKHA S, ANILA E I. Intense yellow emitting biocompatible CaS: Eu nanophosphors synthesized by wet chemical method [J]. Journal of Fluorescence, 2019, 29 (3): 673-682.
- [12] DEN ENGELSEN D, IRELAND T G, HARRIS P G, et al. Photoluminescence, cathodoluminescence and micro-Raman investigations of monoclinic nanometre-sized Y₂O₃ and Y₂O₃: Eu³⁺ [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4 (38): 8930-8938.
- [13] LIAO S, YAO R, CHEN X, et al. Characteristics, thermodynamics, and preparation of nanocaged 12CaO·7Al₂O₃ and its derivatives [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2016, 13 (5): 844-855.
- [14] QU Y, QIU Z, WANG R, et al. Upconversion luminescence properties and color tunability of 12CaO·7Al₂O₃: Ho³⁺/Yb³⁺ single crystal [J]. Modern Physics Letters B, 2016, 30 (7): 1-11.
- [15] YADAV R V, YADAV R S, BAHADUR A, et al. Down shifting and quantum cutting from Eu³⁺, Yb³⁺ co-doped Ca₁₂Al₁₄O₃₃ phosphor: A dual mode emitting material [J]. RSC Advances, 2016, 6 (11): 9049-9056.

(上接第 93 页)

Synthesis and study on up-conversion emission properties of C12A7 : Yb³⁺ / Eu³⁺ polycrystal powder

WU Siying, QIAN Yannan, ZHANG Haiyan

School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

Abstract: C12A7 : Yb³⁺ / Eu³⁺ polycrystals powders with different C12A7 : Yb³⁺ / Eu³⁺ doping concentrations were synthesized by high-temperature solid state method. The crystal structure and luminescence properties of C12A7 : Yb³⁺ / Eu³⁺ polycrystals were characterized by X-ray diffraction, up-conversion emission spectra and CIE color coordinates. The experimental results show that C12A7 : Yb³⁺ / Eu³⁺ could emit the green and red up-conversion emissions, which are attributed to the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ and $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ transitions of Eu³⁺ ions, respectively, under 980 nm excitation. Combination with the up-conversion mechanism, the effect of the concentration of Yb³⁺ and Eu³⁺ on the optical characteristics of C12A7 : Yb³⁺ / Eu³⁺ polycrystals was discussed. Based on CIE spectra, the color coordinates shifted from yellow-green toward green region by adjusting the concentrations of Yb³⁺ and Eu³⁺ ions.

Key words: C12A7 : Yb³⁺ / Eu³⁺; up-conversion fluorescenc; CIE color coordinates; energy back transfer