

文章编号:1673-9981(2015)04-0249-07

$Y_2O_3 : Er^{3+}$ 和 $Y_2O_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}$ 纳米粉体的制备及上转换发光性能的研究*

谢忠祥, 吴起白, 钱艳楠, 张海燕, 林少腾, 刘丽英

广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510006

摘要:利用硝酸盐和尿素作为原料通过均相共沉淀法合成了分散性良好的 $Y_2O_3 : Er^{3+}$ 和 $Y_2O_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}$ 球形纳米粉体, 粒径大小分别为 100~115 nm 和 110~145 nm. X-射线衍射结果显示, 所制备的掺杂粉体仍然保持了立方 Y_2O_3 的物相结构. 在 980 nm 激光的激发下, $Y_2O_3 : Er^{3+}$ 样品的发光情况随着 Er^{3+} 离子浓度的增加, 上转换红光的发射强度都先增加后减小, 而绿光的强度则逐渐减小. 究其原因是在交叉弛豫 $^2H_{11/2} + ^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{9/2} + ^4F_{9/2}, ^4F_{7/2} + ^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2} + ^4F_{9/2}, ^2H_{11/2} + ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2} + ^4I_{13/2}$ 和 $^4I_{13/2} + ^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2} + ^4I_{15/2}$ 的发生. $Y_2O_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}$ 则且随着 Yb^{3+} 离子浓度的提高, 上转换红、绿光的发射强度都增加, 但上转换红光发射强度增加的幅度明显要大于上转换绿光发射强度增加的幅度. 通过调整 Yb^{3+} 离子的掺杂浓度使其发光颜色在绿色、红色之间转变, 其中单带红光上转换发光是由于在 Yb^{3+} 离子掺杂浓度较高时, Er^{3+} 离子和 Yb^{3+} 离子之间发生了能量反向传递.

关键词: 纳米粉体; 上转换; 稀土掺杂; Er^{3+} ; Yb^{3+}

中图分类号: TB321

文献标识码: A

稀土离子掺杂的上转换发光纳米粉体可以通过双光子或多光子机制, 将低频率的激发光转换成高频率的发射光, 是很重要的发光材料. 因其具有的这一特殊性质, 使其在激光技术、光纤通讯技术、显示技术与防伪等诸多领域中有广泛的应用前景^[1-5]. 上转换材料一般包括激活剂、敏化剂和基质. Er^{3+} 离子的能级十分丰富而且分布均匀, 部分能级寿命较长^[6], 上转换效率很高, 是目前研究较多的上转换材料的激活剂^[7-11]. Yb^{3+} 离子在 980 nm 的激发源下有非常大的吸收截面, 并且能高效地将能量传递给 Er^{3+} 离子, 以 Er^{3+} 离子为激活剂的上转换材料通常采用 Yb^{3+} 离子为敏化剂^[12]. Y_2O_3 材料具有理想发光材料基质的很多优点, 具有稳定的化学和光化学性能、高的熔点及易于实现稀土离子掺杂等优点^[13], 使其早已作为发光基质材料而广泛应用于荧光粉、激发发光材料和电致发光器件等领域中. 此

外, 其最大声子能量大约为 500 cm^{-1} , 低的声子能量抑制了无辐射跃迁的概率, 提高了辐射跃迁的概率, 从而有效提高了发光量子效率^[14-16].

本文以硝酸盐和尿素作为原料, 通过均相沉淀法制备了一系列不同掺杂浓度的 $Y_2O_3 : Er^{3+}$ 和 $Y_2O_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}$ 纳米粉体, 并研究了其在 980 nm 激光激发下的上转换发光, 研究了 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 离子掺杂对 $Y_2O_3 : Er^{3+}$ 纳米粉体上转换发光的影响.

1 实验部分

1.1 原料

均相沉淀法制备单分散性的球形 $Y_2O_3 : Er^{3+}$ 和 $Y_2O_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}$ 纳米粉体的原料有: 硝酸钇(六水($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 上海阿拉丁试剂有限公

收稿日期: 2015-11-18

* 基金项目: 广东省自然科学基金(S2013010015994); 广州市科技计划项目(2012B051000077, 2014B010106005, 2015A050502047); 广州市产学研协同创新重大专项(201508030018)资助的课题.

作者简介: 谢忠祥(1990-), 男, 江西省赣州市赣县人, 硕士研究生

司生产,纯度为 99.9%)、硝酸镱(六水 $(Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$,上海阿拉丁试剂有限公司生产,纯度为 99.9%)、硝酸铒(五水 $(Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O)$,上海阿拉丁试剂有限公司生产,纯度为 99.9%)、尿素 $(CO(NH_2)_2)$,天津福晨化学试剂厂生产,纯度为 AR)。

1.2 粉体制备

称取不同量的 $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 和 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (表 1),分别放在不同的烧杯中,加适量的尿素和去离子水,使混合后溶液中 Y^{3+} 和 Er^{3+} 的浓度之和为 0.015 mol/L,沉淀剂尿素与 Y^{3+} 和 Er^{3+} 浓度之和的浓度比为 25 : 1。随后在室温下用磁力搅拌机混合溶液 1 h,而后将混合均匀的溶液置于 90 °C 左右的恒温水浴中加热并保温 2 h,且不停搅拌,待溶液 pH=7.5 时反应结束。取出烧杯置于空气中自然冷却,冷却至室温后将白色沉淀过滤,水洗 5 次,醇洗 2 次,以便去除杂质离子。将过滤得到的沉

淀置于 65 °C 的干燥箱中干燥 10 h,将干燥研细的前驱粉体置于 800 °C 的煅烧炉中煅烧 2 h,最后获得球形的 $Y_2O_3 : Er^{3+}$ 粉体。

表 1 制备 $Y_2O_3 : Er^{3+}$ 纳米粉体过程中 Y^{3+} 离子和 Er^{3+} 离子浓度比例

Table 1 The ratio of yttrium nitrates and erbium nitrates for $Y_2O_3 : Er^{3+}$ nanopowders

$x(Er^{3+})/\%$	$n(Y^{3+})$ /mol	$n(Er^{3+})$ /mol	$n(Y^{3+}) :$ $n(Er^{3+})$
0.1	0.02997	0.00003	99.9 : 0.1
1.0	0.02970	0.00030	99.0 : 1.0
3.0	0.02910	0.00090	97.0 : 3.0

通过相同的方法制备球形的 $Y_2O_3 : Er^{3+}$, Yb^{3+} 纳米粉体,其中稀土离子的掺杂浓度列于表 2。

表 2 制备 $Y_2O_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}$ 纳米粉体过程中各离子浓度比

Table 2 The ratio of yttrium nitrates, erbium nitrates and ytterbium nitrates for $Y_2O_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}$ nanopowders

$x(Yb^{3+})/\%$	$n(Y^{3+})$ /mol	$n(Er^{3+})$ /mol	$n(Yb^{3+})$ /mol	$n(Y^{3+}) : n(Er^{3+}) :$ $n(Yb^{3+})$
0	0.02997	0.00003	0	99.9 : 0.1 : 0
0.5	0.02982	0.00003	0.00015	99.6 : 0.1 : 0.5
1.0	0.02967	0.00003	0.00030	98.9 : 0.1 : 1.0
1.5	0.02952	0.00003	0.00045	98.4 : 0.1 : 1.5
2.0	0.02937	0.00003	0.00060	97.9 : 0.1 : 2.0

1.3 粉体表征

在室温下,用日本理学 Rigaku 的 D/MAX-Ultima IV 型 X 射线衍射仪,对粉体晶相结构进行分析;用 S-3400N 型扫描电子显微镜,观察样品的形貌;用上海精密科学仪器有限公司 PHS-3C 型酸度计,测量反应过程中溶液 pH 值的变化;用北京卓立汉光仪器有限公司的荧光光谱仪,测量上转换发光光谱和发光功率曲线,激发光波长为 980 nm,泵浦功率为 800 mW,步长为 1 nm,光谱的测试范围为 450~750 nm。

2 结果与讨论

图 1 为掺杂不同 Er^{3+} 离子浓度的 $Y_2O_3 : Er^{3+}$ 纳米粉体扫描电镜图片。从图 1 中可以看出,所合

成的粉体都是球型,分散性较好,粒径较为均一,大小均在 100~115 nm 之间。表明,利用均相共沉淀法制备球形纳米 $Y_2O_3 : Er^{3+}$ 粉体时,可通过控制反应过程中溶液的 pH 值来控制粉体粒径的大小,从而减小了基质尺寸对上转换发光的影响。

图 2 为 $Y_2O_3 : Er^{3+}$ 和 $Y_2O_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}$ 纳米粉体的 XRD 谱图,其中(a)和(b)分别为 $Y_2O_3 : Er^{3+}$ ($x(Er^{3+}) = 1.0\%$) 及 $Y_2O_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}$ ($x(Er^{3+}) = 0.1\%$, $x(Yb^{3+}) = 2.0\%$) 纳米粉体的 XRD 谱图。从图 2(a)和图 2(b)中可以看出,纳米粉体的相结构与标准卡(JCPDS65-3178)对应的很好,呈现为立方晶 Y_2O_3 的特征峰。表明前驱体经过在 800 °C 下煅烧 2 h 后已经完全转化成 Y_2O_3 晶体,也说明 $Y_2O_3 : Er^{3+}$ 和 $Y_2O_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}$ 纳米粉体仍然保持 Y_2O_3 的立方物相。

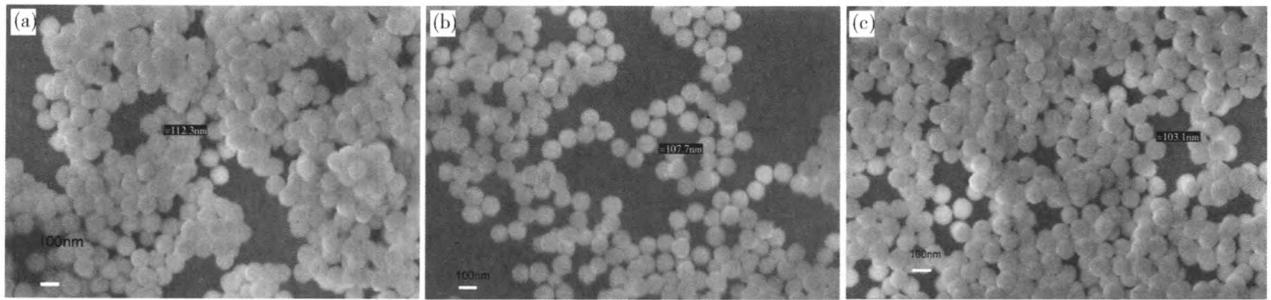


图 1 掺杂不同 Er³⁺ 浓度的 Y₂O₃:Er³⁺ 粉体的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of Y₂O₃:Er³⁺ nanopowders

(a) 0.1%;(b) 1.0%;(c) 3.0%

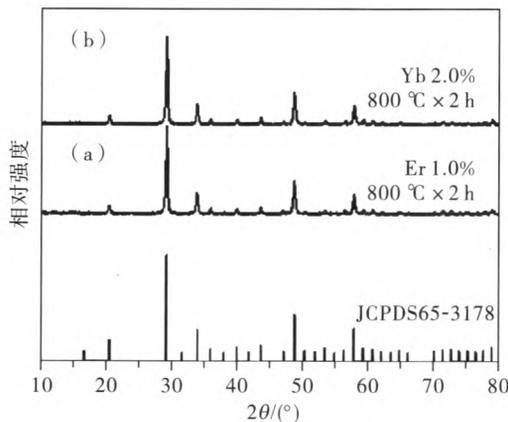


图 2 Y₂O₃:Er³⁺和Y₂O₃:Er³⁺,Yb³⁺纳米粉体的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of Y₂O₃:Er³⁺ and Y₂O₃:Er³⁺,Yb³⁺

根据 Scherer 公式可估算出晶粒的尺寸 $D = K\lambda / \beta \cos\theta$ ^[17],其中 $K = 0.94$, D 为纳米晶的直径, $\lambda = 0.154056$ 为 Cu K α 辐射波长, β 为衍射峰半峰宽校准因子, θ 为布拉格衍射角. 根据公式, 计算得出 Y₂O₃:Er³⁺ 和 Y₂O₃:Er³⁺,Yb³⁺ 纳米晶的直径分别为 23 nm 和 18 nm.

图 3 为 980 nm 激发下掺杂不同 Er³⁺ 浓度的 Y₂O₃:Er³⁺ 纳米粉体的上转换光谱图. 从图 3 可以看出, 三条发光曲线在波长为 660~680 nm 的红光波段和波长为 530~570nm 的绿光波段均有峰, 其中 530~570 nm 附近的绿光发射来源于 Er³⁺ 离子²H_{11/2}/⁴S_{3/2}能级到基态⁴I_{15/2}能级的跃迁, 660~680 nm 附近的红光发射来源于 Er³⁺ 离子⁴F_{9/2}能级到基态⁴I_{15/2}能级的跃迁. 当 Er³⁺ 掺杂浓度为 0.1% 时, 绿光的发光强度要比红光的发光强度大很多; 随着 Er³⁺ 掺杂浓度增加到 1% 时, 绿光强度较之前有所减小而红光强度却有大幅的增大, 此时绿光强度远小于红光强度; 当 Er³⁺ 掺杂浓度增加到 3%

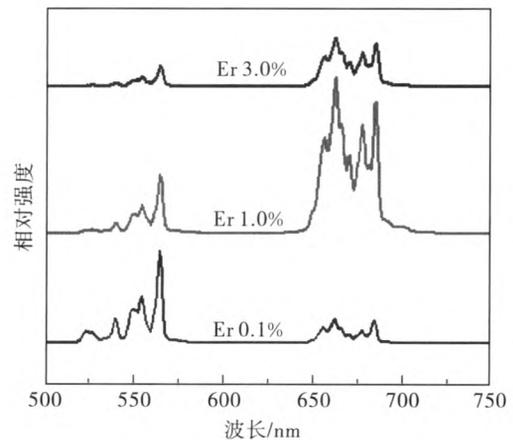


图 3 980 nm 激光激发下不同 Er³⁺ 掺杂浓度的 Y₂O₃:Er³⁺ 上转换荧光光谱

Fig.3 UC emission spectra of Y₂O₃:Er³⁺ nanopowders under 980 nm excitation

时, 绿光强度和红光强度均减小.

为进一步研究 Y₂O₃:Er³⁺ 纳米粉体的上转换布局机理, 测试了绿色和红色上转换荧光强度随泵浦功率的曲线, 测试结果如图 4 所示. 辐射上转换荧光所需要的光子过程可通过 $I_f \propto P^n$ 公式^[18] 获得, 其中 I_f 是荧光强度, P 是泵浦激光的能量, n 则是产生上转换荧光所需光子过程的数目. 由图 4 可见, 当 Er³⁺ 离子浓度为 0.1% 和 1.0% 时, 发绿光时斜率为 1.97 和 1.77, 表明此时绿色上转换荧光的发射是双光子过程. 当 Er³⁺ 离子浓度增加到 3.0% 时, 功率曲线的斜率降低到了 1.52, 较大程度偏离标准 2, 究其原因出现了上转换的饱和现象. 当发红光的斜率为 2.08, 1.80, 1.71 时, 表明在 980 nm 的激光激发下红色上转换荧光的发射是双光子过程.

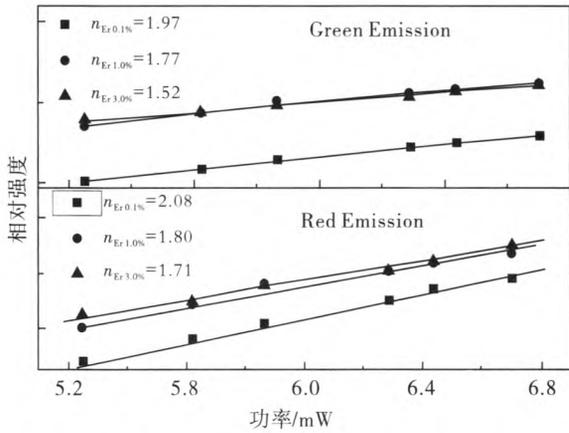


图4 不同浓度的Er³⁺离子的Y₂O₃:Er³⁺绿色和红色荧光强度随泵浦功率变化曲线

Fig. 4 Pump power dependence of the green and the red emission in Y₂O₃:Er³⁺ nanopowders

图5为980 nm激发下Y₂O₃:Er³⁺纳米粉体产生绿光和红光及红光和绿光之间转换的物理机制图。从图5可见,绿色的上转换荧光产生机制是:Er³⁺离子吸收一个光子从基态跃迁到亚稳态⁴I_{11/2}(GSA),然后再通过激发态吸收(ESA1)而布居到⁴F_{7/2}态。此外,还有部分在亚稳态⁴I_{11/2}的粒子无辐射弛豫到⁴I_{13/2}态,然后通过激发态吸收(ESA2)而布居到⁴F_{7/2}态,在⁴F_{7/2}态的粒子再迅速的无辐射弛豫到²H_{11/2}/⁴S_{3/2}态,最后向基态跃迁而发出绿色荧光。这个过程很明显是个双光子过程,并且⁴I_{11/2}态的粒子数与泵浦激光的功率成正比。Er³⁺掺杂浓度为0.1%时,上转换红色荧光较为微弱,因为在⁴F_{9/2}态和⁴S_{3/2}态之间有很宽的带隙,大约为3059 cm⁻¹,比Y₂O₃晶格声子能量(500 cm⁻¹)的六倍还大^[18],所以很难在⁴F_{9/2}态上布居粒子。随着Er³⁺掺杂浓度上升到1%,Y₂O₃晶格中两个Er³⁺离子的距离减小,这将使交叉弛豫CR1,CR2,CR3和CR4更加有效(CR1:²H_{11/2}+⁴I_{13/2}→⁴I_{9/2}+⁴F_{9/2}; CR2:⁴F_{7/2}+⁴I_{11/2}→⁴F_{9/2}+⁴F_{9/2}; CR3:²H_{11/2}+⁴I_{15/2}→⁴I_{9/2}+⁴I_{13/2}, CR4:⁴I_{13/2}+⁴I_{11/2}→⁴F_{9/2}+⁴I_{15/2}),而高效的交叉弛豫将导致²H_{11/2}/⁴S_{3/2}态的粒子数减少,⁴F_{9/2}态的粒子数增加。因此,当Er³⁺离子浓度增加到1.0%时,红光强度将显著增强而绿光强度将减弱,这与图3中的实验结果也相符。而当Er³⁺浓度继续增加到3%时,红光强度和绿光强度都出现了减弱,这是由于出现了浓度淬灭现象。

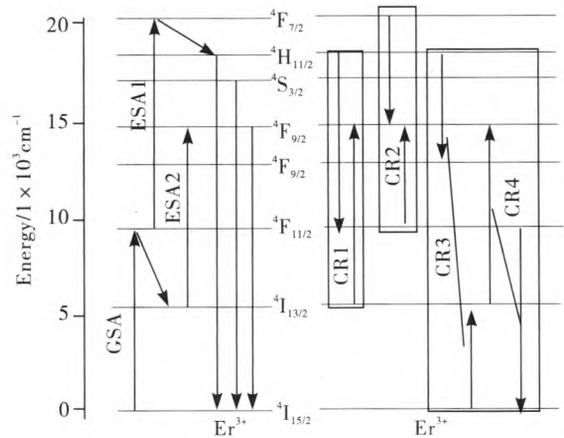


图5 Er³⁺的能级图以及980 nm激发下Y₂O₃:Er³⁺纳米粉体产生绿光和红光的物理机制

Fig. 5 The energy level diagrams of Er³⁺ ions as well as the proposed UC mechanism in Y₂O₃:Er³⁺ nanopowders under 980 nm excitation

图6为Y₂O₃:Er³⁺,Yb³⁺纳米粉体在800℃烧灼2h后的扫描电镜图。从图中我们可以看出:不同Yb³⁺离子掺杂浓度的Y₂O₃粉体颗粒均为球形,分散性较好,粉体颗粒大小相对均一,粒径基本保持在115~145nm之间;图6(a)和图6(b)中出现了略微的团聚,可能是粉体粒径较小一些,导致比表面积增大引起的软团聚。

图7为掺杂不同Yb³⁺浓度的Y₂O₃:Er³⁺,Yb³⁺纳米粉体在980 nm激光激发的上转换光谱。从图7可见,所有发光曲线在660~680 nm的红外波段和530~570 nm的绿光波段都有峰,其中绿光发射来源于Er³⁺离子²H_{11/2}/⁴S_{3/2}能级到基态⁴I_{15/2}能级的跃迁,而红光发射则是来源于Er³⁺离子⁴F_{9/2}能级到基态⁴I_{15/2}能级的跃迁。当没有Yb³⁺离子掺杂时,绿光强度要比红光强度大很多(如图7左上角小图所示),而当随着Yb³⁺离子掺杂浓度逐渐增大,上转换红、绿光的发射强度都有大幅度的增加,但上转换红光发射强度增加的幅度明显要大于上转换绿光发射强度增加的幅度。当Yb³⁺掺杂浓度到1.5%和2.0%时,红光强度比绿光强度大了很多。上述实验结果说明,Yb³⁺离子在调节Er³⁺离子的²H_{11/2}/⁴S_{3/2}态和⁴F_{9/2}态粒子数布居起着关键性作用。

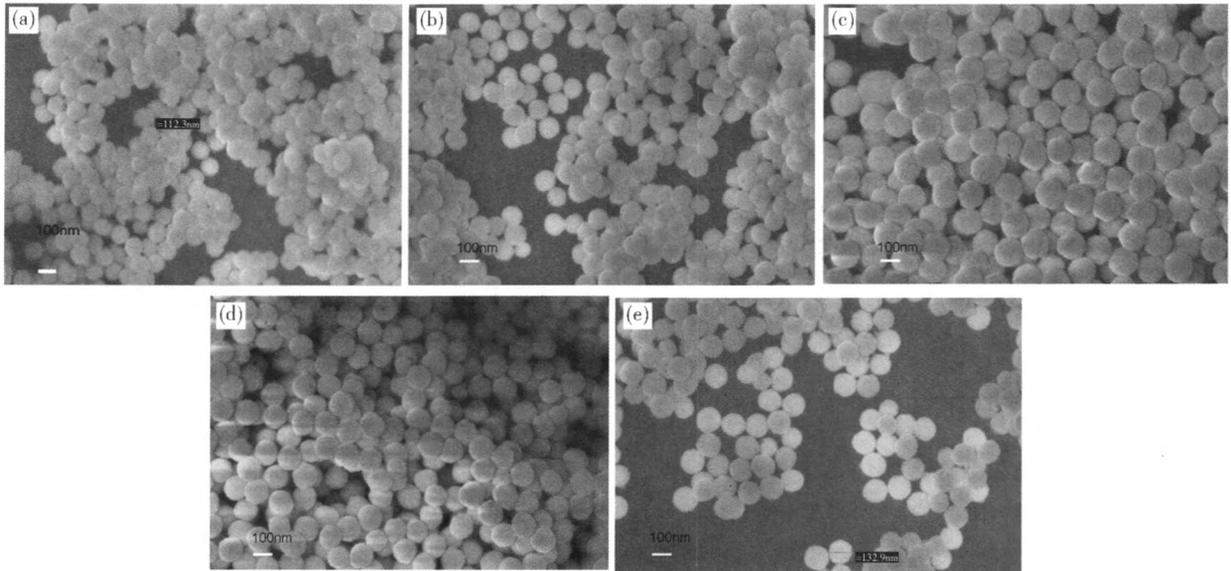


图 6 掺杂不同 Yb^{3+} 浓度的 $Y_2O_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}$ 粉体的 SEM 图

Fig.6 SEM images of $Y_2O_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}$ nanopowders

(a)0%;(b)0.5%;(c)1.0%;(d) 1.5%;(e) 2.0%

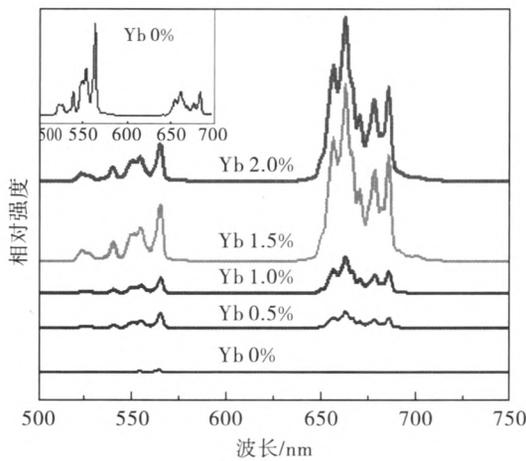


图 7 掺杂不同 Yb^{3+} 浓度的 $Y_2O_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}$ 上转换荧光光谱图

Fig.7 UC emission spectra of $Y_2O_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}$ nanopowders under 980 nm excitation

图 8 为掺入不同 Yb^{3+} 浓度的 $Y_2O_3 : Er^{3+}$ ($x(Er^{3+}) = 0.1\%$) 粉体的绿色和红光荧光强度随泵浦功率变化曲线,其中斜率表示的是绿光和红光发射所需的光子数.由图 8 可见,绿光发射时斜率值分别为 2.09,1.86,1.71,1.80 和 1.72,说明绿色荧光的产生是双光子过程.在 Yb^{3+} 掺杂浓度为 0 和 0.5% 时,红光发射时斜率分别为 1.93 和 1.67,此时红光的发射是双光子过程,而在 Yb^{3+} 掺杂浓度

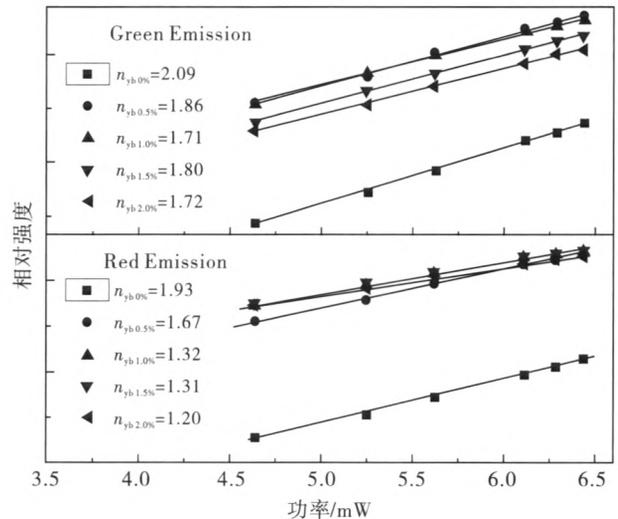


图 8 不同 Yb^{3+} 浓度的 $Y_2O_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}$ 的绿色和红色荧光强度随泵浦功率变化曲线

Fig.8 Pump power dependence of the green and red emission in $Y_2O_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}$ nanopowders

为 1.0%,1.5% 和 2.0% 时,红光发射时斜率分别是 1.32,1.31 和 1.20.这说明,红色荧光带的发射此时是单光子过程.

图 9 为 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的能级图以及 980 nm 激发下不同 Yb^{3+} 掺杂浓度的 $Y_2O_3 : Er^{3+}$ ($x(Er^{3+}) = 0.1\%$) 纳米粉体产生红光和绿光的物理机制.上转

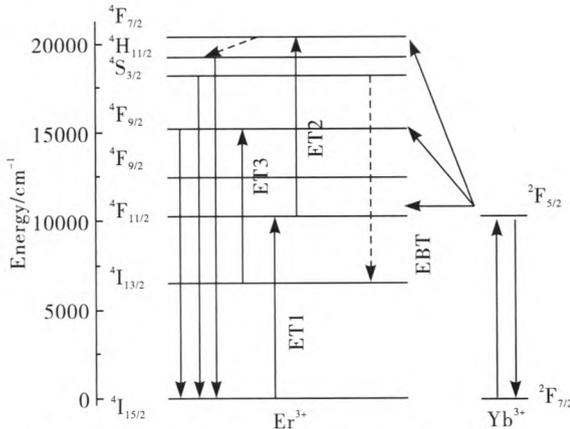


图9 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的能级图及 980 nm 激发下 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 纳米粉体产生绿光和红光的物理机制

Fig.9 Energy level diagrams of Er^{3+} and Yb^{3+} ions and the proposed UC mechanism in $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ nanopowders under 980 nm excitation

换红光和绿光的双光子的过程可以通过以下解释, 一个 980 nm 的光子将 Yb^{3+} 粒子从基态 $^2\text{F}_{7/2}$ 激发到 $^2\text{F}_{5/2}$ 态. 通过能量传递 ET1, 使 Er^{3+} 的 4f 轨道上的粒子从基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 激发到 $^4\text{I}_{11/2}$ ($^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}) + ^4\text{I}_{15/2}(\text{Er}) \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}) + ^4\text{I}_{11/2}(\text{Er})$), 接着通过 ET2 ($^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}) + ^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}) \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}) + ^4\text{F}_{7/2}(\text{Er})$), 使 $^4\text{I}_{11/2}$ 态上的粒子进一步激发到更高的能级 $^4\text{F}_{7/2}$ 态上, 然而在 $^4\text{F}_{7/2}$ 态上粒子是不稳定的, 它们很快会发生无辐射跃迁, 回到 $^2\text{H}_{11/2}$ 或 $^4\text{S}_{3/2}(\text{Er})$ 态, 并同时发出绿光. 此外, 部分 $^4\text{I}_{11/2}$ 态上的粒子很快发生无辐射跃迁, 直接跃迁到 $^4\text{I}_{13/2}$ 态上, 而后通过能量传递 ET3 ($^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}) + ^4\text{I}_{13/2}(\text{Er}) \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}) + ^4\text{F}_{9/2}(\text{Er})$) 激发到 $^4\text{F}_{9/2}$ 态上, 使得 $^4\text{F}_{9/2}$ 态上的粒子增加, 而 $^4\text{F}_{9/2}$ 态上的粒子经过无辐射跃迁到 $^4\text{I}_{15/2}$ 态上, 从而产生上转换红光, 在有 Yb^{3+} 掺杂时, Er^{3+} 之间的相互作用可以忽略, 因为 Yb^{3+} 离子的吸收截面比 Er^{3+} 离子的大得多, 而且能高效地将能量传递给 Er^{3+} 离子. 因此, 当 Yb^{3+} 掺杂浓度从 0 增加到 0.5% 时, 红光和绿光强度都有大幅增强. 随着 Yb^{3+} 离子浓度的继续增加, 红光和绿光强度随之继续大幅度增强, 这是由于 ET1, ET2 和 ET3 发生效率的提高, 红光的强度增强还归因于 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 之间的能量反传递 (EBT: $^4\text{S}_{3/2}(\text{Er}) + ^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}) \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}(\text{Er}) + ^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb})$). 能量反传递过程使得 $^2\text{S}_{3/2}$ 态上的粒子不断减少, 而 $^4\text{I}_{13/2}$ 态上的粒子数不断增多, $^4\text{I}_{13/2}$ 态上更多的粒子将增加 ET3 的

生, 从而导致 $^4\text{F}_{9/2}$ 态上的粒子数增加. Yb^{3+} 离子浓度增加, 使得 Y_2O_3 晶格中 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 之间的距离减小, 每个 Er^{3+} 周围的 Yb^{3+} 离子数增多, 从而能量反传递 EBT 效率增强. 强的红光和弱的绿光发射就是因为 EBT 的效率增强, 这与图 7 中的实验结果也正好相符. 另外一方面, 能量反传递会引起 $^4\text{I}_{13/2}$ 态上的粒子数大量增加, 这将导致 $^4\text{I}_{13/2}$ 态上出现饱和现象, 从而使得上转换红光辐射变为单光子布局.

3 结论

采用均相共沉淀法制备的纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Er}^{3+}$ 和 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, 粉体颗粒呈球形, 颗粒尺寸分布均匀, 单分散性较好. 在 980nm 的激光激发下, 掺杂 Er^{3+} 浓度为 3.0% 时, 斜率 $n=1.52$, 说明绿色上转换荧光发射过程中, 单光子过程起了重要作用. 在 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 掺杂 Yb^{3+} 浓度较高时, Y_2O_3 晶格中 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 之间的距离减小, 每个 Er^{3+} 周围的 Yb^{3+} 离子数增多, 导致能量反向传递 (EBT: $^4\text{S}_{3/2}(\text{Er}) + ^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}) \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}(\text{Er}) + ^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb})$) 更加有效的发生, 从而出现了红光强度远远大于绿光强度的现象, 同时 $^4\text{I}_{13/2}$ 态上的粒子数不断增大, 将导致 $^4\text{I}_{13/2}$ 态上出现粒子饱和现象, 从而使得红色上转换荧光辐射变为单光子过程.

参考文献:

- [1] 程丽红, 曹望和, 夏天. 980 nm 激光激发下 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 共掺杂氟氧玻璃的上转换发光[J]. 发光学报, 2004 (4):355-358.
- [2] XIAO S, YANG X, LIU Z, et al. Up-conversion in $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ nanocrystals pumped at 808nm[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96(3):1360-1364.
- [3] 范乐庆, 李兆磊, 黄昀昉, 等. $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Er}^{3+}$ 上转换发光粉在染料敏化太阳电池中的应用[J]. 无机化学学报, 2015(1):147-152.
- [4] HIRAIT, ORIKOSHI T, KOMASAWA I. Preparation of $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Yb}, \text{Er}$ infrared-to-visible conversion phosphor fine particles using an emulsion liquid membrane system [J]. Rare Earths, 2002, 40(8):210-211.
- [5] BRAHME N, GUPTA A, BISEN D P, et al. The luminescence and mechanoluminescence of Eu doped Y_2O_3 nanophosphors[J]. Physics Procedia, 2012, 29: 97-103.

- [6] TANABE S, HAYASHI H, HANADA T, et al. Fluorescence properties of Er^{3+} ions in glass ceramics containing LaF_3 nanocrystals [J]. *Optical Materials*, 2002, 19(3):343-349.
- [7] FERBER S, GAEBLER V, EICHLER H J. Violet and blue upconversion-emission from erbium-doped zblan-fibers with red diode laser pumping [J]. *Optical Materials*, 2002, 20(3):211-215.
- [8] CAPOBIANCO J A, VETRONE F, BOYER J C, et al. Visible upconversion of Er^{3+} doped nanocrystalline and bulk Lu_2O_3 [J]. *Optical Materials*, 2002, 19(2):259-268.
- [9] CAPOBIANCO J A, VETRONE F, BOYER J C, et al. Enhancement of red emission ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) via upconversion in bulk and nanocrystalline cubic $Y_2O_3 : Er^{3+}$ [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(6):1181-1187.
- [10] VETRONE F, BOYER J C, CAPOBIANCO J A, et al. NIR to visible upconversion in nanocrystalline and bulk $Lu_2O_3 : Er^{3+}$ [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(22):5622-5628.
- [11] 邢明铭, 曹望和, 付姚. 络合沉淀法合成纳米 $Y_2O_3 : Yb, Er$ 及其上转换发光性能[J]. *功能材料*, 2006(9):1375-1377.
- [12] PATRA A, SAHA S, MÁRCIO A R C. Blue upconversion emission of $Tm^{3+}-Yb^{3+}$ in ZrO_2 nanocrystals: role of Yb^{3+} ions[J]. *Chemical Physics Letters*, 2005, 407(4):477-481.
- [13] PANG M L, LIN J, CHENG Z Y, et al. Patterning and luminescent properties of nanocrystalline $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ phosphor films by sol-gel soft lithography[J]. *Materials Science & Engineering B*, 2003, 100(2):124-131.
- [14] 罗军明, 李永绣, 邓莉萍, 等. 共沉淀法制备 $Er^{3+} : Y_2O_3$ 上转换发光纳米粉[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007(8):1436-1439.
- [15] LI X, LI Q, WANG J, et al. Hydrothermal synthesis of Er-doped yttria nanorods with enhanced red emission via upconversion[J]. *Journal of Luminescence*, 2007, 124(2):351-356.
- [16] 章健, 王士维, 安丽琼, 等. 980 nm LD 激发下 $Yb^{3+}, Er^{3+} : Y_2O_3$ 纳米晶粉体的上转换发光[J]. *发光学报*, 2005(6):789-793.
- [17] GUO H, DONG N, YIN M, et al. Visible upconversion in rare earth ion-doped Gd_2O_3 nanocrystals[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108:19205-19209.
- [18] PANDOZZI F, VETRONE F, BOYER J C, et al. A spectroscopic analysis of blue and ultraviolet upconverted emissions from $Gd_3Ga_5O_{12} : Tm^{3+}, Yb^{3+}$ nanocrystals [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109:17400-17405.

Preparation of rare doped $Y_2O_3 : Er^{3+}$, $Y_2O_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}$ nanopowders and investigation of up conversion luminescent properties

XIE Zhongxiang, WU Qibai, QIAN Yannan, ZHANG Haiyan, LIN Shaoteng, LIU Liying

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

Abstract: Spherical monodispersed $Y_2O_3 : Er^{3+}$ and $Y_2O_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}$ nanopowders were prepared via the homogeneous precipitation method using nitrate and urea as raw materials. The size of particles was 100-115 nm and 110-145nm. The experimental results of phase evolution, which was studied by X-ray diffraction analysis, indicated that the $Y_2O_3 : Er^{3+}$ and $Y_2O_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}$ precursors completely transformed to Y_2O_3 phases. The cross relaxation processes of $^2H_{11/2} + ^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{9/2} + ^4F_{9/2}$, $^4F_{7/2} + ^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2} + ^4F_{9/2}$, $^2H_{11/2} + ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2} + ^4I_{13/2}$ and $^4I_{13/2} + ^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2} + ^4I_{15/2}$ are responsible for tuning from green to red upconversion (UC) emission in $Y_2O_3 : Er^{3+}$ nanopowders under 980 nm excitation. Single red UC emission obtained in $Y_2O_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}$ nanopowder is attributed to the energy back transfer (EBT: $^4S_{13/2}(Er) + ^2F_{7/2}(Yb) \rightarrow ^4I_{13/2}(Er) + ^2F_{5/2}(Yb)$) process between Er^{3+} and Yb^{3+} ions at high concentration of Yb^{3+} ions at 980 nm excitation.

Key words: nanopowders; up conversion; rare-earth doping; Er^{3+} ; Yb^{3+}