氟化物纳米晶体中 Tm^{3+} 对 Eu^{3+} 的荧光增强效应

雷瑜, 郑海荣*, 田宇, 崔敏, 高当丽, 何恩节, 张喜生

陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062

* 联系人, E-mail: hrzheng@snnu.edu.cn

2009-10-11 收稿, 2009-12-23 接受

国家自然科学基金(批准号: 10875075)和陕西省自然科学基金(批准号: SJ08-ZT13)资助项目

摘要 采用水热-烧结法制备了性能良好的 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺 LaF_3 和 LaOF 纳米晶体. 在波长为 532 nm 的激光激发下, 实现了共掺样品中 Tm^{3+} 对 Eu^{3+} 的荧光增强效应. 结果发现, 当三价稀土离子 Tm^{3+} 作为敏化剂被共掺到 $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{LaOF}:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶体中时, 掺入 Eu^{3+} 的荧光发射得到了显著的增强, 其增强倍数与 Tm^{3+} 离子的浓度密切相关. 与单掺 Eu^{3+} 离子的 $\text{LaOF}:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶体相比较, Tm^{3+} 离子的掺入可使氟化物纳米晶体中原本已经很强的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2(612 \text{ nm})$ 红色荧光辐射又增强了一个数量级, 从而获得拥有良好颜色纯度和极高辐射强度的红色荧光纳米材料. 依据实验观测结果和晶体结构对称性特点, 研究了共掺体系中荧光增强的产生机理以及局域对称性变化对于荧光强度的影响.

关键词

$\text{Eu}^{3+}/\text{Tm}^{3+}:\text{LaOF}/\text{LaF}_3$
纳米晶体
荧光辐射
荧光增强

稀土掺杂纳米发光材料的研究有着非常重要的意义. 目前已有的 300 多种激光晶体中, 有 290 多种(如晶体、玻璃^[1]等)都是以稀土作为激活离子. 稀土掺杂荧光材料不同于半导体材料, 从能量传递到材料的发光中心, 都有很大区别^[2]. 稀土离子以其丰富的能级和 4f 电子跃迁特性被广泛应用于发光、显示、光信息传递、太阳能光电转换、X 射线影像、激光等领域. 近年来, 掺杂纳米材料以其独特的发光性质而被广泛研究^[3-5], 其中有关稀土掺杂纳米发光材料的能级结构、光谱特性以及发光效率的提高等一直是人们备受关注的研究课题. 由于稀土离子的一个重要性质是在室温下呈现出较高的荧光发射效率, 而此效率的提高通常与离子所处的局域环境密切相关. 因此, 合适的基质结构是实现有效荧光发射的重要条件.

氟化物基质的声子能量低, 可有效降低掺杂离子相关能级的多声子弛豫几率, 进而提高其荧光发射效率. 基于稀土掺杂的荧光物质材料也以其丰富的紫外-可见-红外光谱被广泛用于发展各种光学器

件. 近年来, 氟化物在医药、材料科学、有机和无机合成等领域的重要性不断增加. 另外, 在现有的稀土掺杂纳米荧光粉中, 蓝色和黄绿色荧光材料主要以稀土离子掺杂的铝酸盐和硅酸盐为主, 其发光的亮度以及余辉时间等性能已达到了实际应用的要求. 而对于红色荧光粉来说, 由于其余辉时间以及发光亮度等性能指标与蓝色和黄绿色材料存在较大差距^[6], 不能很好满足实际应用的要求, 因此, 寻找和合成具有优良发光性能的红色纳米荧光粉的研究具有重要意义. Eu^{3+} 能够在可见区发出红光, 并被广泛应用于彩色电视和高效率荧光灯^[7,8]. 与其他稀土离子相比较, Eu^{3+} 拥有简单的电子能级和超敏感跃迁(即 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2(612 \text{ nm})$ 的电偶极跃迁, 其跃迁速率对局域环境非常敏感). 由于 Eu^{3+} 的基态 $^7\text{F}_0$ 和第一激发态 $^5\text{D}_0$ 是非简并的, 因此可通过观测 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ 发射带的 Stark 分裂来探测其局域环境的性质和变化规律^[9-11]. 我们曾在 $\text{LaOF}:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶体中发现了很强的红色荧光发射, 并从基质结构对称性的角度出发对所观测到的现象进行了分析研究. 由于 Eu^{3+} 离子具有“稀土

英文引用格式: Lei Y, Zheng H R, Tian Y, et al. The enhancement effect of Tm^{3+} on the fluorescence emission of Eu^{3+} in fluoride nanoparticles (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2010, 55: 978—983, doi: 10.1360/972009-1662

敏化发光”现象,即某些非荧光或弱荧光的稀土离子的引入能够大幅度提高 Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_0$ 荧光发射^[12~16],但与此相关的研究主要集中在有机配体中^[15,16]. 基质构成和结构的变化可导致掺杂离子的荧光发射强度,通过第二种离子的掺杂敏化也可能使发光离子的局域性质发生变化,进而实现荧光发射性质的改变. 本文以 Tm^{3+} 作为掺杂敏化共存离子,研究了各种不同浓度 Tm^{3+} 共掺的 $\text{LaOF}:\text{Eu}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 纳米晶体中 Eu^{3+} 离子的荧光发射性质和变化规律. 结果发现,与单掺 Eu^{3+} 离子的同类纳米体系相比, Tm^{3+} 和 Eu^{3+} 共掺体系仍然表现出 Eu^{3+} 的特征荧光发射,并且荧光发射强度依赖于 Tm^{3+} 离子的浓度. 当 Tm^{3+} 的浓度为 0.5 mol% 时,与 Eu^{3+} 单掺时的同类纳米样品相比较,纳米体系中 Tm^{3+} 的掺入可使 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2(612 \text{ nm})$ 跃迁相应的红色荧光辐射增强 11 倍左右. 为寻求高强度红色荧光发射纳米材料提供了新的途径. 此外,对于所观测到的荧光增强现象,应用 J-O 理论等对其产生机理进行了分析探讨.

1 实验

(i) 样品制备. 水热法制备样品所用 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,以 La_2O_3 计,含量大于 44%) 由国药集团化学试剂有限公司生产, NaF (化学纯,含量大于 98%) 由西安化学试剂厂生产, Eu_2O_3 和 Tm_2O_3 (分析纯,含量大于 99.99%) 由中国同济微量元素研究所生产, HNO_3 (分析纯,含量 65%~68%) 由西安三浦精细化工厂生产. 以上药品均按最低含量称量计算. 聚四氟乙烯衬底的高压反应釜作为样品制备时的反应容器.

水热法制备样品的基本过程为: 首先将一定量的 Eu_2O_3 和 Tm_2O_3 与 HNO_3 按 1:6 的摩尔比放于烧杯中进行化学反应,分别得到 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$, 然后加去离子水将其配制成浓度为 0.01 mol/L 的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液. 称取一定量的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 并加入到聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,加去离子水并用磁力搅拌器在室温条件下搅拌至完全溶解. 然后按所需的掺杂浓度,分别吸取一定量的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液并缓慢滴入釜内. 搅拌数十分钟至溶液混合均匀后,加入一定量的 NaF 和去离子水以保证釜内液体总体积达到其反应釜容积的 80%. 继续搅拌直至釜内形成均匀乳状混浊液. 拧紧釜盖,放入电热鼓风干燥箱内于 200°C 下

反应 16 h. 待高压反应釜冷却至室温后,取出反应产物,分别用去离子水和无水乙醇交替洗涤并离心 2~3 次后,将所得产物在 60°C 温度下干燥 12 h, 即得白色 $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 粉末. 将所得 $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 纳米粉末在 800°C 温度下退火 2 h, 便得到所需的白色 $\text{LaOF}:\text{Eu}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 粉末样品. 实验中所用样品的掺杂浓度均为理论值.

(ii) 样品的表征. 对所制备的 Eu^{3+} 及 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 掺杂 LaF_3 和 LaOF 纳米颗粒,分别用 X 射线衍射(XRD, D/Max2550VB+/PC, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$) 和透射电子显微镜(TEM, Philip, Tecnai-10) 对其进行了表征. 图 1 为 $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}(1.0 \text{ mol}\%)/\text{Tm}^{3+}(0.5 \text{ mol}\%)$ 和 $\text{LaOF}:\text{Eu}^{3+}(1.0 \text{ mol}\%)/\text{Tm}^{3+}(0.5 \text{ mol}\%)$ 纳米晶体的 XRD 图谱. 分析结果表明, LaF_3 和 LaOF 纳米颗粒分别具备六方相(JCPDS 卡片 No. 06-0281) 和四方相晶体结构(JCPDS 卡片 No. 05-0470). 用 Scherrer 公式对图 1 所示的 XRD 衍射光谱进行计算,所得颗粒大小分别约为 50~60 nm 和 70~80 nm.

图 2 为水热法合成样品的透射电子显微镜照片. 可看出所制备的样品分散性好,颗粒大小均匀, LaF_3 纳米颗粒的直径约为 50~60 nm, LaOF 纳米颗粒的直径约为 70~80 nm, 与 XRD 图谱分析结果一致.

(iii) 荧光光谱测量. 为了研究 $\text{LaOF}:\text{Eu}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 纳米颗粒中 Tm^{3+} 对 Eu^{3+} 的荧光增强效应,实验过程中先将同等质量、不同组分的纳米粉末分别压片,制成大小相同、均匀性良好的样品待测. 为便于比较荧光强度变化,在光谱测量过程中,保持激发光功率、光路及所有测量和探测条件不变. 光谱学测量所

图 1 纳米晶体的 X 射线衍射谱
(a) $\text{Eu}^{3+}(1.0 \text{ mol}\%)/\text{Tm}^{3+}(0.5 \text{ mol}\%):\text{LaF}_3$; (b) $\text{Eu}^{3+}(1.0 \text{ mol}\%)/\text{Tm}^{3+}(0.5 \text{ mol}\%):\text{LaOF}$

图2 纳米晶体的透射电子显微镜照片
(a) Eu^{3+} (1.0 mol%)/ Tm^{3+} (0.5 mol%): LaF_3 ; (b) Eu^{3+} (1.0 mol%)/ Tm^{3+} (0.5 mol%): LaOF

用激光光源为脉冲激光器(Quanta Ray Lab-170- Nd^{3+} :YAG, 输出波长 532 nm, 脉冲宽度 2 ns, 脉冲重复频率 10 Hz)和输出波长为 532 nm 的连续半导体激光器(Coherent Verd-10). 频域荧光信号采集和记录由美国 Princeton Instrument 公司生产的 CCD(PIXIS/00)光学摄谱系统以及焦距为 0.75 m 的三光栅单色仪(SP 2750i)等组成. 所有样品的光谱测量均在室温下进行. 图3所示为用波长为 532 nm 的连续和脉冲激光激发 Eu^{3+} 单掺和 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺的 LaOF 纳米晶体时, 所得荧光发射光谱. 根据 Tm^{3+} 离子的能级结构和实验观测结果, 波长为 532 nm 的激光不能激发掺杂在纳米晶体中的 Tm^{3+} 离子, 因此, 在 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺样品中所激发的应是掺杂在纳米晶体中的 Eu^{3+} 离子.

2 结果与讨论

2.1 Tm^{3+} 离子及其浓度变化对 Eu^{3+} 离子荧光发射的影响

从图3所示结果可以看出, 单掺与共掺系统相比较, 谱线的位置未发生明显移动. 对于 $\text{LaOF}:\text{Eu}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 样品, 所观测到的五条谱线均为 Eu^{3+} 的特征荧光发射, 分别对应于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (583 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (593 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm, 622 nm) 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (705 nm) 跃迁, 其中位于 593 nm 处的弱发射峰对应于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁, 其跃迁几率不受晶体对称性影响. 由晶体场的奇宇称特性所诱导的电偶极跃迁相应的荧光辐射($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的 612 nm 和 622 nm 跃迁)却表现得比较强. Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 与 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁所对应的荧光强度之比被称为反对称性比, 其大小依赖于发光中心的局域对称性^[17,18]. 图3所示实验结果表明, Tm^{3+}

的掺入对 Eu^{3+} 的特征荧光发射峰的位置几乎没有影响, 但却在很大程度上改变了掺杂 Eu^{3+} 离子的荧光发射的强度, 并使 Eu^{3+} 离子的反对称性比从单掺时的 5.13 增加到共掺时的 12.25. 这表明, Tm^{3+} 离子对 Eu^{3+} 离子有很好的荧光敏化作用. Tm^{3+} 离子的加入改变了 Eu^{3+} 的局域对称性, 导致了反对称性比值的增大, 大幅度增强了 Eu^{3+} 的荧光发射.

为了研究 Eu^{3+} 离子的荧光增强效应对 Tm^{3+} 离子浓度的依赖关系, 在保持 Eu^{3+} 浓度不变、 Tm^{3+} 浓度变化的条件下观测了 Eu^{3+} 离子的荧光强度变化, 并将其与 Eu^{3+} 单掺时的结果进行了比较. 图4为 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺样品中, 由 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁产生的荧光强度与 Eu^{3+} 单掺时的荧光强度的比值随 Tm^{3+} 浓度的变化关系. 可以看出, 随着 Tm^{3+} 离子掺入浓度的增加, Eu^{3+} 离子所发荧光的强度先增加后减弱. 当 Tm^{3+} 的浓度在 0.1 mol%~0.5 mol% 之间时, 其对 Eu^{3+} 的敏化作用随 Tm^{3+} 浓度的增加而增大. 当 Eu^{3+} 的浓度为 1.0 mol%, Tm^{3+} 的浓度为 0.5 mol% 时, 其敏化效果最好, 此时 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm) 电偶极跃迁发射强度为单掺时的 11 倍左右. 而当 Tm^{3+} 的浓度大于 0.5 mol% 时, 其敏化作用强度则随 Tm^{3+} 离子浓度的增加逐渐降低, 对 Eu^{3+} 荧光辐射强度的影响也随着 Tm^{3+} 浓度的进一步增大而逐渐减弱. 从整体上讲, Tm^{3+} 的掺入对 Eu^{3+} 的荧光辐射具有显著的增强效应. 其有关荧光增强的可能机理讨论如下.

由于自由态的稀土离子 $4f^n$ 组态内各种能量状态

图3 Eu^{3+} 单掺及 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺条件下纳米晶体的荧光光谱(所用激发波长为 532 nm)

(a) Eu^{3+} (1.0 mol%)/ Tm^{3+} (0.5 mol%): LaOF ; (b) Eu^{3+} (1.0 mol%): LaOF

具有相同的宇称, 在自由离子和原子状态下, 相应的电偶极跃迁矩阵元为零, 组态内各状态之间的跃迁是被禁戒的. 但当发光离子位于基质所提供的晶体场中时, 由于奇次晶场的作用, 同一能量本征函数中将包含不同的 J 成分, 发生 J 混合. 这种混合将使得原 $4f^n$ 组态内的状态由原来的单一宇称态变为两种宇称的混合态. 这种混合态的形成将影响光谱中各谱线的强度分布, 特别是会破坏或削弱一些关于 J 的跃迁选择定则, 从而使晶体场中稀土离子的 $4f^n$ 组态内的电偶极跃迁成为可能. 需要指出的是, 即使这种混合的程度很低, 有时甚至可以忽略, 但它仍然能够在很大程度上改变能级间的电偶极跃迁几率, 进而影响离子的荧光发射强度^[19]. 因为电偶极跃迁与晶体的对称性有关, 而磁偶极跃迁则不受此限制, 且电偶极跃迁强度比磁偶极跃迁强度大 5 个数量级, 因此晶体对称性的降低会在很大程度上改变掺杂稀土离子及与电偶极跃迁相关的荧光辐射强度. 有关掺杂在基质中的三价稀土离子的 $4f^n$ 电子结构的荧光发射强度可用 J-O 理论定量描述^[20-22]. 根据这一理论, 稀土离子的荧光发射强度取决于不同 J 能级间的跃迁几率或跃迁振子强度. 对一给定体系, 稀土离子从初态 $|S, L, J\rangle$ 跃迁到末态 $|S', L', J'\rangle$ 的振子强度 f_{cal} 表示为^[15]

$$f_{\text{cal}} = \frac{8\pi^2 m_e c}{3h(2J+1)\lambda} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \times \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left\| \left\langle 4f^N(S, L, J) \left\| U^{(t)} \right\| 4f^N(S', L', J') \right\rangle \right\|^2, \quad (1)$$

式中 λ 为谱线的中心波长, m_e 为电子质量, c 为真空中的光速, n 为基质的折射率, h 为普朗克常数, $\Omega_t(t=2,4,6)$ 为 Judd-Ofelt 强度参数, 取决于基质材料的配位特性. J 和 J' 分别为初末态总角动量量子数. $\left\| \left\langle 4f^N(S, L, J) \left\| U^{(t)} \right\| 4f^N(S', L', J') \right\rangle \right\|^2$ 为约化矩阵元. 电偶极辐射跃迁几率 A_{ed} 与其振子强度 f_{cal} 成正比^[20], 具体可通过下式得出:

$$A_{\text{ed}} = [12\pi^2 e^2 \nu^2 / m_e] n^2 f_{\text{cal}}. \quad (2)$$

对于磁偶极跃迁, 其跃迁几率 A_{md} 由磁偶极振子强度 S_{md} 通过下式给出^[21]:

$$A_{\text{md}} = [64\pi^4 \nu^3 / 3h(2J+1)] n^3 S_{\text{md}}. \quad (3)$$

由于 A_{md} 与离子所处环境无关, 因此与此跃迁相应的荧光强度不受发光离子局域环境变化的影响.

对于三价稀土离子, 通常可忽略基质变化对约化矩阵元产生的影响. 由(1)式可知, 对于给定的离子和跃迁能级, 振子强度 f_{cal} 主要取决于 J-O 强度参数 $\Omega_t(t=2,4,6)$ 的取值. 根据稀土光谱理论^[23], Eu^{3+} 离子的超敏感跃迁(${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) 主要与 Ω_2 有关, 基质结构的不对称性对此超敏跃迁有显著的影响. 发光离子局域环境对称性的降低可引起 Ω_2 取值的增大, 与此相应的电偶极辐射跃迁几率 A_{ed} 也随之增大, 进而增强 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁强度.

在共掺样品制备过程中, Eu^{3+} 和 Tm^{3+} 都可取代 La^{3+} 而形成 $\text{LaOF:Eu}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$. 与 LaOF:Eu^{3+} 相比, Eu^{3+} 离子近邻某些方向上的键长有可能因 Tm^{3+} 的掺入而发生变化. 离子间的相互作用也由 La^{3+} 和 Eu^{3+} 的作用变为 La^{3+} , Tm^{3+} 和 Eu^{3+} 之间的作用. 这些变化均有可能增加 Eu^{3+} 局域环境的不对称性, 使 Eu^{3+} 离子的 f-f 跃迁禁阻进一步被解除, 从而导致 Eu^{3+} 的荧光辐射强度的增强. 当 Tm^{3+} 的浓度从 0.1 mol% 增加到 0.5 mol% 时, 晶体的不对称性随之逐渐增加, Tm^{3+} 的敏化作用不断增强; 当 Tm^{3+} 的浓度增至 0.5 mol% 时, 对 Eu^{3+} 的局域环境对称性影响最大, 此时 Eu^{3+} 的荧光发射最强. 而当 Tm^{3+} 的浓度超过 0.5 mol% 并进一步增大时, 由于掺入 Tm^{3+} 离子的数量增多, 使原本 Eu^{3+} 离子附近某些方向上的键长以及离子间的相互作用又重新趋于另一个平衡, Tm^{3+} 离子对 Eu^{3+} 离子原有的局域环境的对称性质的影响开始逐渐减弱, 其对 Eu^{3+} 离子的敏化效应随之降低, 最终导致当 Tm^{3+} 浓度大于 0.5 mol% 时, Eu^{3+} 荧光强度随 Tm^{3+} 浓度的增大而减小.

2.2 颗粒大小对 $\text{LaOF:Eu}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 中 Eu^{3+} 荧光发射的影响

为探讨纳米颗粒的大小和界面效应对掺杂离子荧光发射的影响, 分别制备了 10~20 nm, 70~80 nm 以及微米量级等尺寸不同的 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tm}^{3+}:\text{LaOF}$ 颗粒, 并对其荧光发射光谱进行了观测比较. 结果发现, 对于各种大小尺寸的共掺样品, Tm^{3+} 离子的掺入均对 Eu^{3+} 的荧光发射起到了敏化作用, 只是敏化程度有所不同. 当颗粒大小为 70~80 nm 时, Tm^{3+} 对 Eu^{3+} 的红色荧光增强效果最好, 达到单掺时的 11 倍左右, 而其他尺寸条件下的荧光增强效果则相对较弱. 导致这一现象的可能原因是: 当样品尺寸从微米量级减小至纳米量级时, 纳米颗粒由于其相对较大的比表面而

图4 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺LaOF纳米晶体中, Eu^{3+} 的相关荧光发射强度与 Eu^{3+} 单掺时的样品荧光强度比值随 Tm^{3+} 掺杂浓度的变化关系

存在更多的表面缺陷,且晶格也比较容易扭曲,这使得样品中更多的 Eu^{3+} 离子的局域环境对称性降低,超敏感电偶极跃迁被大幅度增强,最终导致 Eu^{3+} 荧光强度的大幅度增加.与 Tm^{3+} 离子相比较, Eu^{3+} 离子的大小更接近 La^{3+} 离子.这使得在 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺杂的过程中, Eu^{3+} 更容易取代 La^{3+} 而进入纳米晶体中.因此,在小尺寸纳米颗粒条件下,共掺纳米晶体中 Eu^{3+} 的格位占有率的作用有可能超越表面增大时晶格扭曲和表面缺陷对其荧光发射强度的影响^[24],所以当纳米颗粒的粒径进一步从70~80 nm减小到10~20 nm左右时, Tm^{3+} 的敏化作用强度也是在减弱的,其对 Eu^{3+} 的荧光增强作用减小.

与此类似,在 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tm}^{3+}:\text{LaF}_3$ 纳米体系中我们也观测到了类似的现象. $\text{Eu}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺的 LaF_3 纳米晶体中,用波长为532 nm的激光激发其中的 Eu^{3+} 离子.结果发现, Tm^{3+} 的加入同样使 Eu^{3+} 的荧光辐射得到了

增强,且与磁偶极跃迁相应的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (593 nm)橙色荧光最大增强倍数可达10倍多,与此同时,谱线的位置基本不发生移动,仍然表现为 Eu^{3+} 的特征荧光发射.当 Eu^{3+} 的浓度为1.0 mol%, Tm^{3+} 的浓度为0.5 mol%,颗粒大小为70~80 nm时,敏化效果最佳.因此说,在 $\text{Tm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺的氟化物基质中, Tm^{3+} 对 Eu^{3+} 的特征荧光辐射具备良好的敏化作用,体系中适量 Tm^{3+} 离子的掺入有助于大幅度提高 Eu^{3+} 的荧光发射强度.

3 结论

利用水热法制备了 Eu^{3+} 和 Tm^{3+} 共掺的 LaF_3 和 LaOF 氟化物纳米颗粒.光谱测量结果发现,在 Eu^{3+} 和 Tm^{3+} 共掺的 LaF_3 和 LaOF 纳米体系中, Tm^{3+} 的掺入对 Eu^{3+} 的荧光发射有明显的增强作用.当纳米颗粒的大小为70~80 nm时, LaF_3 纳米体系中, Tm^{3+} 的掺入使 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (593 nm)橙色荧光发射强度比 Eu^{3+} 单掺时的荧光发射增强了10倍多; LaOF 纳米体系中, Tm^{3+} 的掺入使 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm)红色荧光发射强度比 Eu^{3+} 单掺时的荧光发射增强了10倍.理论分析认为,实验所观测到的荧光增强效应源于 Tm^{3+} 离子的掺入所引发的对 Eu^{3+} 离子局域环境对称性的影响;而限域效应对其荧光增强效应的影响,则是基于纳米晶体的表面缺陷以及更小纳米晶体中 Eu^{3+} 的格位占有率的作用.

我们的研究已表明^[25],在 $\text{LaOF}:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶体中可获得强度大于目前商用的 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 和ERT4E-002红色荧光粉的发射强度.本文的结果显示,将 Tm^{3+} 共掺到 $\text{LaOF}:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶体中,可使 Eu^{3+} 的荧光发射强度获得进一步的增强,同时也为提高荧光发射效率和强度提供了新的思路 and 参考.

致谢 感谢陕西师范大学化学与材料化学学院曾京辉教授和陕西师范大学物理学与信息技术学院朱刚强博士在样品制作方面给予的帮助和大力支持.

参考文献

- 1 杨建虎,戴世勋,戴能利,等.掺 Er^{3+} 铋酸盐玻璃的荧光光谱分析.光谱学与光谱分析,2003,23: 1065—1068
- 2 刘吉平,廖莉玲.无机纳米材料.北京:科学出版社,2003.117
- 3 Dijken A V, Meulenkamp E A, Vanmaekelbergh D, et al. The luminescence of nanocrystalline ZnO particles: The mechanism of the ultraviolet and visible emission. J Lumin, 2000, 87-89: 454—456
- 4 Tissue B M, Yuan H B. Structure, particle size, and annealing of gas phase-condensed $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ nanophosphors. J Solid State Chem, 2003, 171: 12—18

- 5 李尔东, 宋晓艳, 张久兴, 等. 晶态与非晶态双相结构的纯稀土纳米块体材料及其制备机制. 科学通报, 2006, 51: 2448—2452
- 6 綦艳, 孟建新, 时朝璞. 纳米长余辉发光材料 $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$ 的制备及表征. 光谱学与光谱分析, 2007, 27: 1287—1290
- 7 Ternane R, Trabelsi-Ayedi M, Kbir-Arighi N, et al. Luminescent properties of Eu^{3+} in calcium hydroxyapatite. J Lumin, 1999, 81: 165—170
- 8 Bol A A, Meijerink A. Long-lived Mn^{2+} emission in nanocrystalline ZnS:Mn^{2+} . Phys Rev B, 1998, 58: 15997—16000
- 9 Dejneka M, Snitzer E, Riman R E. Blue, green and red fluorescence and energy transfer of Eu^{3+} in fluoride glasses. J Lumin, 1995, 65: 227—245
- 10 Todoroki S, Tanabe S, Hirao K, et al. Phonon sideband spectra and local structure around Eu^{3+} ions in sodium silicate glasses. J Non-Cryst Solids, 1991, 136: 213—218
- 11 Capobianco J A, Proulx P P, Bettinelli M, et al. Absorption and emission spectroscopy of Eu^{3+} in metaphosphate glasses. Phys Rev B, 1990, 42: 5936—5944
- 12 Tang W J, Chen D H, Wu M. Luminescence studies on $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu,Dy}$ Phosphor crystal. Optics Laser Tech, 2009, 41: 81—84
- 13 张彦辉, 颜剑波, 阎晓琦, 等. 惰性离子($\text{La}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$)对配合物苯乙酮酸邻菲咯啉铈荧光性能的影响. 光谱学与光谱分析, 2007, 27: 525—529
- 14 Boitier F, Hidaka C, Takizawa T. Enhancement of Mn red emission in CaGa_2S_4 compounds by co-doping rare-earth elements. J Lumin, 2009, 129: 554—562
- 15 郑玉山, 李文先, 陈丽娟. 对甲基苯基苯乙基亚砷稀土高氯酸盐体系中 $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的荧光增强效应. 稀土, 2008, 29: 20—23
- 16 陈丽娟, 李文先, 王红胜, 等. 对甲基苯基苯甲酰基亚砷稀土高氯酸盐体系中 $\text{Tm}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ 对 Eu^{3+} 的荧光增强效应. 稀土, 2008, 29: 15—19
- 17 Kityk I V, Wasylak J, Kucharski J, et al. $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-BaO-Dy}^{3+}$ glasses for IR luminescence. J Non-Cryst Solids, 2002, 297: 285—289
- 18 Babu P, Jayasankar C K. Optical spectroscopy of Eu^{3+} ions in lithium borate and lithium fluoroborate glasses. Phys Rev B, 2000, 279: 262—281
- 19 Henderson B, Imbusch G F. Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. New York: Oxford University Press, 1989. 395
- 20 张庆礼, 何伟, 孙敦陆, 等. Judd-Ofelt 光谱分析理论. 光谱学与光谱分析, 2005, 25: 329—333
- 21 王芙蓉, 裴松皓, 彭慰先, 等. 透明光学树脂中 Eu^{3+} 辐射参数的理论和实验研究. 光谱学与光谱分析, 2006, 26: 248—250
- 22 Babu S S, Babu P, Jayasankar C K, et al. Optical absorption and photoluminescence studies of Eu^{3+} -doped phosphate and fluorophosphate glasses. J Lumin, 2007, 126: 109—120
- 23 张思远, 毕宪章. 稀土光谱理论. 长春: 吉林科学技术出版社, 1991. 1
- 24 Long M, Hong F S, Li W, et al. Size-dependent microstructure and europium site preference influence fluorescent properties of Eu^{3+} -doped $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ nanocrystal. J Lumin, 2008, 128: 428—436
- 25 何恩节, 郑海荣, 张喜生, 等. 四方相氟氧化镧掺铈离子红色纳米荧光粉的制作方法. 中国专利, CN101417788, 2009-04-29

The enhancement effect of Tm^{3+} on the fluorescence emission of Eu^{3+} in fluoride nanoparticles

LEI Yu, ZHENG HaiRong, TIAN Yu, CUI Min, GAO DangLi, He EnJie & Zhang XiSheng

College of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China

Fluoride nanoparticles of LaF_3 and LaOF co-doped with Tm^{3+} and Eu^{3+} ions were prepared with hydrothermal technique. A great fluorescence enhancement of Tm^{3+} to Eu^{3+} was observed when the samples were excited with 532 nm laser. It was found that the enhancement factor of red fluorescence emission of Eu^{3+} ions depended on the concentration of Tm^{3+} when it was co-doped as a sensitizer. Comparing with the strong fluorescence emission from LaOF:Eu^{3+} nanoparticles at 612 nm, we found that up to ten times enhancement in the fluorescence intensity was obtained by co-doping Tm^{3+} to LaOF:Eu^{3+} nanoparticles, which offers us another effective way to obtain intense red fluorescence emission with higher color quality. The mechanism of the fluorescence enhancement and the effect of the local symmetry on the fluorescence emission in co-doped nanoparticles were investigated based on the experimental observation and theory of crystal structure.

$\text{Eu}^{3+}/\text{Tm}^{3+}:\text{LaOF}(\text{LaF}_3)$ nanocrystals, fluorescence emission, fluorescence enhancement

doi: 10.1360/972009-1662