

Luminescence Properties of Gd₂O₃:Er/Yb Nanowires

Linmei Yang, Guimei Shi

Shenyang University of Technology, Shenyang Liaoning
Email: linmeiyang@126.com

Received: May 4th, 2017; accepted: May 18th, 2017; published: May 25th, 2017

Abstract

The Gd₂O₃:Er/Yb nanowires were prepared by the hydrothermal method. Luminescence properties, mechanism and dependence of luminescence intensity on pump power density were researched. In Gd₂O₃:Er/Yb nanowires, the intensity ratio of ²H_{11/2}-⁴I_{15/2} to ⁴S_{3/2}-⁴I_{15/2} increased dramatically with the pump power increasing, which was attributed to the increase of thermal populations in ²H_{11/2} energy level caused by irradiation induced temperature increase.

Keywords

Nanowires, Up-Conversion Luminescence, Luminescence Intensity Ratio, Thermal Activated

Gd₂O₃:Er/Yb纳米线的发光特性

杨林梅, 史桂梅

沈阳工业大学, 辽宁 沈阳
Email: linmeiyang@126.com

收稿日期: 2017年5月4日; 录用日期: 2017年5月18日; 发布日期: 2017年5月25日

摘要

采用水热法制备了Gd₂O₃:Er/Yb纳米线, 使用980 nm和488 nm激光作为激发光源, 研究了Gd₂O₃:Er/Yb纳米线的上转换和下转换发光特性。研究发现, 随着激发功率密度的增大和温度的升高, ²H_{11/2}-⁴I_{15/2}和⁴S_{3/2}-⁴I_{15/2}的发射强度之比明显增大, 这种现象被归因于电子的热激活速率增大, ²H_{11/2}和⁴S_{3/2}能级上的电子布居数的改变。

关键词

纳米线, 上转换发光, 荧光分支比, 热激活

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来低维纳米材料引起人们极大的研究兴趣[1] [2] [3] [4] [5]。零维纳米结构(量子点或纳米颗粒)可用于量子点激光器[6]、存储元件[7]、传感器[8]、光探测仪[9]和二极管照明[10]等方面。与零维纳米结构相比,一维纳米结构在研究电子跃迁、热传导、光学和磁学性质对尺寸、维度的依赖关系方面提供了一种更好的模型[11],尤其是纳米线,它是构造纳米结构的桥梁,目前世界许多研究组均致力于纳米线的合成、性质和应用等方面的研究。上转换材料是一种在红外激发下能发出可见光的发光材料,即将红外光转换成可见光的材料。最近,纳米体系中红外到可见的上转换发光成为一个重要的研究热点问题,本文研究了 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}/\text{Yb}$ 纳米线的光致发光性质,分析了上转换发光的激发原理及发射强度与激发功率密度以及温度的依赖关系,本文工作的研究意义在于探索 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}/\text{Yb}$ 纳米线在上转换发光中的特性,并阐明其机理。

2. 实验方法

采用水热法制备了 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}/\text{Yb}$ 纳米线。水热法的原理是在密封的压力容器中,以水为溶剂,在高温高压的条件下进行化学反应得到最终产物。具体步骤为:称取计量比的 Gd_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 ,将其溶于适量的硝酸溶液,形成稀土硝酸盐,向硝酸盐溶液中滴入 NaOH ,产生白色絮状沉淀,继续滴加 NaOH 直至 PH 值调节到 13,将白色絮状沉淀装入反应釜中,置于设好温度的烘箱中若干小时,取出反应釜,将产物离心数次后烘干,得到白色固体氢氧化物,将其在 500°C 进行灼烧,得到最终产物。

3. 结果与讨论

图 1 是 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}/\text{Yb}$ 纳米线的透射电镜照片,纳米线的平均直径约 50 nm,长度约几百纳米。

图 2 是 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}/\text{Yb}$ 纳米线的上转换发射强度与激发功率的变化关系,激发波长为 980 nm,520 nm~570 nm 的绿光发射峰对应于 Er 离子的 ${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ 的跃迁,640 nm~690 nm 的红光发射峰对应于 Er 离子的 ${}^4\text{F}_{9/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ 的跃迁。

图 3 是 Er 和 Yb 的能级和发光过程示意图,其中包含了 Yb→Er 的能量传递、激发态吸收以及无辐射弛豫过程。在 980nm 激光激发下,Er 离子基态 ${}^4\text{I}_{15/2}$ 上的电子首先通过能量传递或激发态吸收 1 跃迁到 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 能级, ${}^4\text{I}_{11/2}$ 能级上的电子一部分借助声子无辐射地弛豫到 ${}^4\text{I}_{13/2}$,另一部分则再次通过能量传递或激发态吸收 2 到达 ${}^4\text{F}_{7/2}$,在声子辅助作用下无辐射地弛豫到 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 、 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 或 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 能级,当它们跃迁回基态时,分别产生了绿光和红光发射; ${}^4\text{I}_{13/2}$ 能级上的电子一部分跃迁回基态产生了红外发射,另一部分则通过能量传递或激发态吸收 3 跃迁至 ${}^4\text{F}_{9/2}$,由 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 返回基态的过程中产生红光发射。从图 2 可以看出,随着激发功率的增大,红光发射强度与绿光发射强的比率略有增加,而对应于 ${}^2\text{H}_{11/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ 和 ${}^4\text{S}_{3/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ 两种绿光发射强度之比明显增大。电子向上能级的热激活速率 ν 可表示为式(1)。

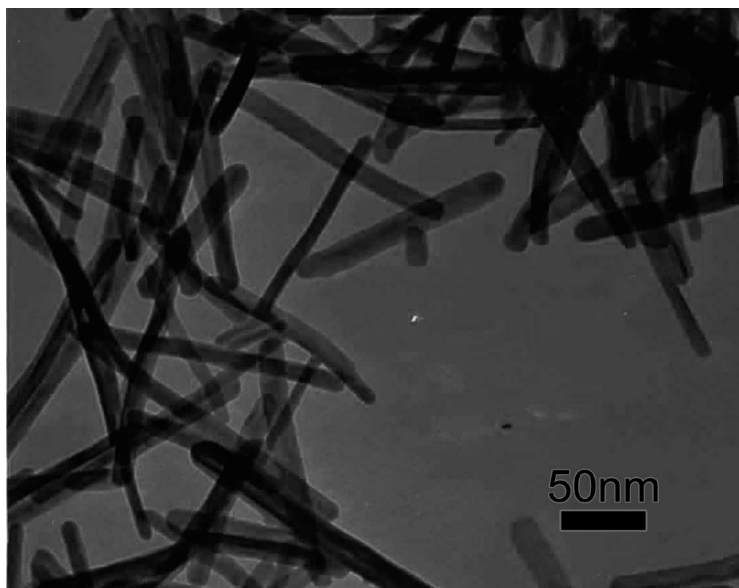


Figure 1. TEM image of the Gd₂O₃: Er/Yb nanowires

图 1. Gd₂O₃: Er/Yb 纳米线的透射电镜照片

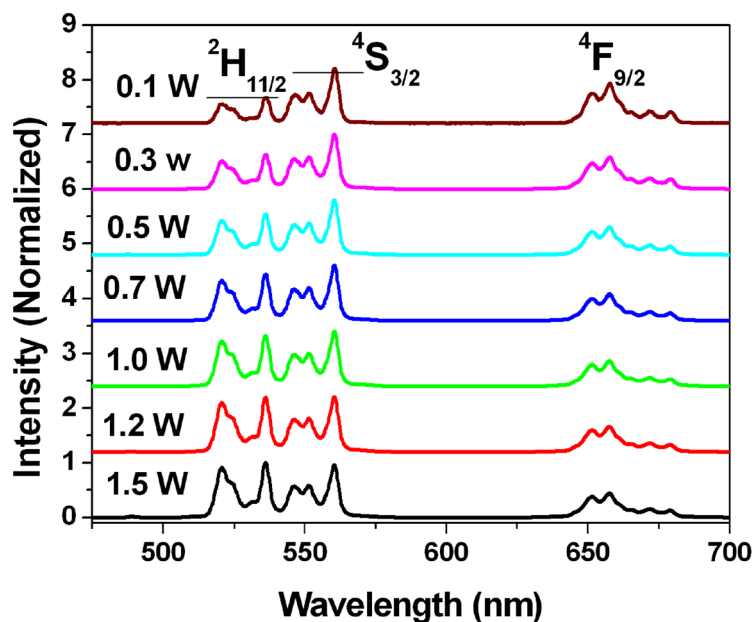


Figure 2. Up-conversion luminescence of nanowires under different pump power

图 2. 不同激发功率下纳米线的上转换发光光谱

$$v = \lambda e^{\frac{-\Delta E}{kT}} \quad (1)$$

(1)式中 λ 为比例系数, ΔE 为能级间距, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, 热分布速率在 fs 量级, 远大于电子的辐射跃迁和无辐射跃迁速率, ${}^2\text{H}_{11/2}$ 与 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 的能级间距较小, 约为 $720\sim 900\text{ cm}^{-1}$ [12], 因此, 两能级上的电子布居数之比主要取决电子的热激活速率。激发功率增大, 样品吸收的能量增多, 有相当一部分能量被转化为热能, 使样品温度升高, 热激活增强, ${}^2\text{H}_{11/2}$ 能级上的电子布居数增多, 导致 ${}^2\text{H}_{11/2}$ - ${}^4\text{I}_{15/2}$

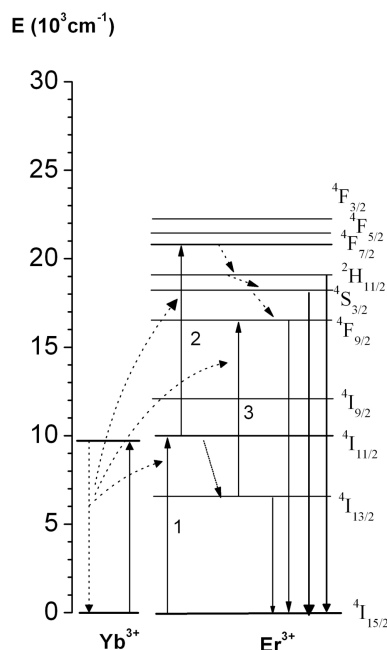


Figure 3. The energy level diagrams of Er and Yb and the luminescence process
图 3. Er 离子和 Yb 离子能级图和上转换发光示意图

和 ${}^4S_{3/2}-{}^4I_{15/2}$ 两种绿光发射强度的荧光分支之比明显增大。

为进一步研究纳米线发光强度与温度的相关性, 对其进行了变温实验。图 4 是下转换变温发射谱, 温度变化范围为 78.7 K - 571.2 K, 激发光源采用 488 nm 氙离子激光器。发射光谱中 520 nm~545 nm 的绿光发射峰对应于 Er 的 ${}^2H_{11/2}-{}^4I_{15/2}$ 的跃迁, 545 nm~570 nm 的绿光发射峰对应于 Er 的 ${}^4S_{3/2}-{}^4I_{15/2}$ 跃迁, 640 nm~690 nm 的红光发射峰对应于 ${}^4F_{9/2}-{}^4I_{15/2}$ 的跃迁, 从图中可以看出, 78.7 K~155.2 K 时, 没有观察到 ${}^2H_{11/2}-{}^4I_{15/2}$ 的发射, 随着温度升高, 光谱中出现了 ${}^2H_{11/2}-{}^4I_{15/2}$ 的发射, 并且其强度逐渐增大, 与此同时, 对应于 ${}^4S_{3/2}-{}^4I_{15/2}$ 和 ${}^4F_{9/2}-{}^4I_{15/2}$ 的发射强度逐渐减弱。无辐射跃迁速率与温度有关, 温度升高出现温度猝灭 [13], 温度猝灭也称为热猝灭是指对于各种发光材料, 随着温度的上升, 其发光强度下降, 其主要原因是由于温度的升高, 晶格振动加剧, 从而使发光中心的无辐射跃迁几率增大, 发光效率降低。

图 5 是 ${}^2H_{11/2}-{}^4I_{15/2}$ 的发射强度与 ${}^4S_{3/2}-{}^4I_{15/2}$ 的发射强度随温度的变化关系。随着温度升高, ${}^2H_{11/2}-{}^4I_{15/2}$ 的发射从无到有, 之后增大到一定程度后逐渐减弱, 而 ${}^4S_{3/2}-{}^4I_{15/2}$ 的发射一直减弱。晶体中的平均声子数 $\langle n \rangle$ 可表示为:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \approx \frac{kT}{\hbar\omega}$$

而无辐射跃迁速率正比于 $(1 + \langle n \rangle)^{-\Delta E/\hbar\omega}$, 其中 k 是玻尔兹曼常数, T 是绝对温度, \hbar 普朗克常数, ω 是声子频率, ΔE 是能级间距。100 K~200 K 的低温下, 平均声子数较小, 无辐射跃迁速率和 ${}^4S_{3/2}$ 能级向上的热激活速率 $e^{-\Delta E/kT}$ 可以忽略, 因此, ${}^2H_{11/2}-{}^4I_{15/2}$ 的发射强度变化不大。温度进一步升高, 平均声子数增大, 无辐射跃迁速率增大, 同时, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ 的热激活速率也逐渐增大, 导致 ${}^4S_{3/2}-{}^4I_{15/2}$ 的发射强度迅速减小, 而 ${}^2H_{11/2}-{}^4I_{15/2}$ 的发射强度逐渐增大。当温度增至 500 K 之后, 无辐射跃迁速率占有绝对优势, 两种发射强度均随温度增大而减小。

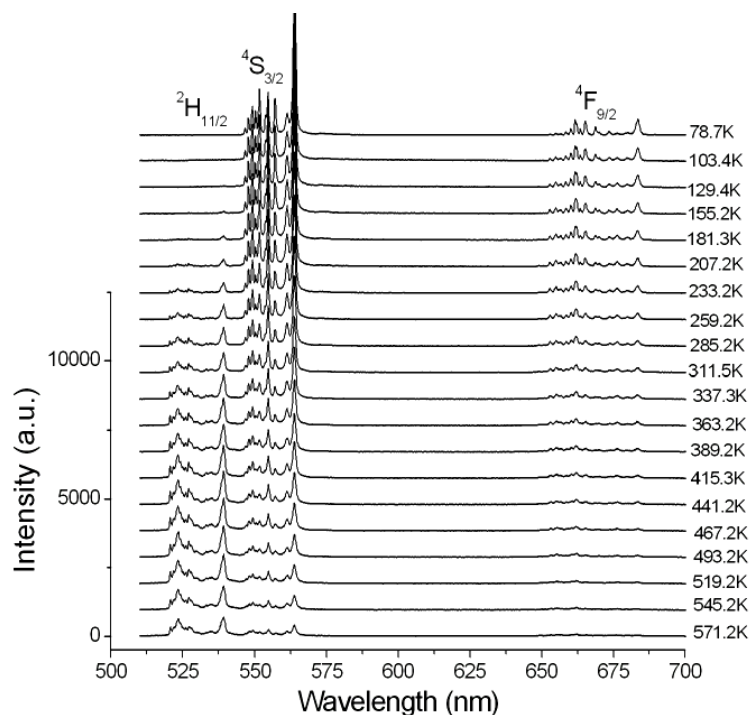


Figure 4. Down-conversion luminescence of nanowires under different temperature

图 4. 纳米线的下转换变温发射光谱

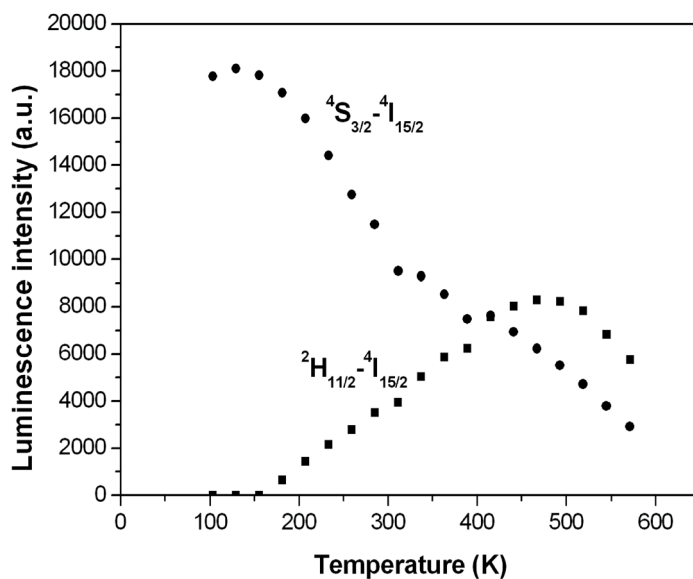


Figure 5. The emission intensity of ${}^2\text{H}_{11/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ and ${}^4\text{S}_{3/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ under different temperature

图 5. ${}^2\text{H}_{11/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ 的发射强度与 ${}^4\text{S}_{3/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ 的发射强度随温度的变化关系

图 6 是 ${}^2\text{H}_{11/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ 的发射强度与 ${}^4\text{S}_{3/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ 的发射强度之比 R 与温度的关系, R 随温度升高而增大, 说明向上能级的热激活引起 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 和 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 能级上布居数的改变, 图中实线是利用 $R = p_1 e^{-\Delta E/KT}$ 对实验数据进行的曲线拟合, 拟合结果中 $\Delta E = 728 \text{ cm}^{-1}$, 与实际值 ($720\sim 900 \text{ cm}^{-1}$) 接近。

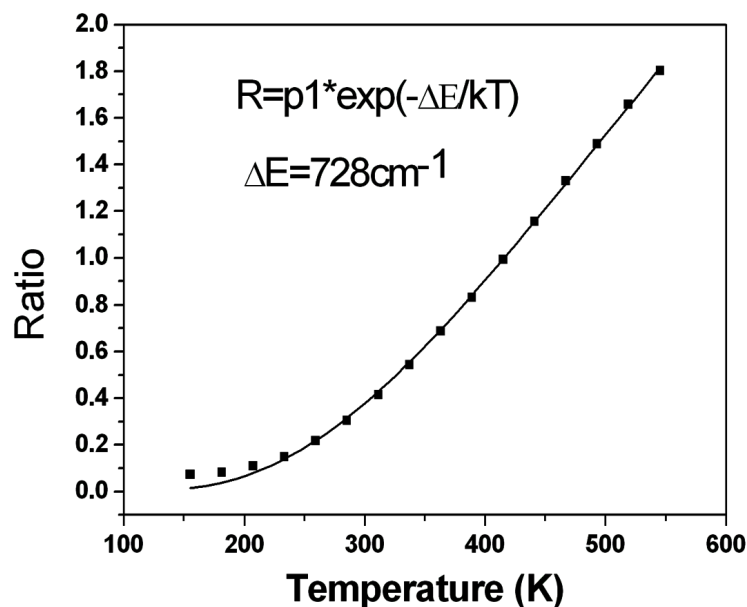


Figure 6. The emission intensity ratio of ${}^2\text{H}_{11/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ to ${}^4\text{S}_{3/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ under different temperature

图 6. ${}^2\text{H}_{11/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ 的发射强度与 ${}^4\text{S}_{3/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ 的发射强度之比与温度的关系

4. 结论

在 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}/\text{Yb}$ 纳米线中, 增大激发功率, ${}^2\text{H}_{11/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ 和 ${}^4\text{S}_{3/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ 的上转换发光强度之比明显增大。 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 与 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 的能级间距较小, 两能级上的电子布居数之比主要取决于电子的热激活速率, 激发功率增大, 样品温度升高, 热激活速率增大, ${}^2\text{H}_{11/2}$ 能级上的电子布居数增多, 引起了 ${}^2\text{H}_{11/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ 和 ${}^4\text{S}_{3/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ 分支比增大。

致谢

感谢国家自然科学基金(批准号: 11604222)和辽宁省博士科研启动基金(批准号: 201601155)的支持。

参考文献 (References)

- [1] Li, H., Hao, H. and Jin, S. (2017) Synthesis and Luminescence Properties of $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Co-Doped Bismuth Tungstate Nanopowder. *Materials Research Bulletin*, **89**, 51-56.
- [2] Ye, X., Luo, Y. and Liu, S. (2017) Intense and Color-Tunable UpConversion Luminescence of Er^{3+} Doped and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Co-Doped $\text{Ba}_3\text{Lu}_4\text{O}_9$ Phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, **701**, 806-815.
- [3] Hu, Mi., Ma, D. and Cheng, Y. (2017) Synergistically Enhanced Upconversion luminescence in Li+-Doped Core-Shell-Structured Ultrasmall Nanoprobes for Dual-Mode Deep Tissue Fluorescence/CT Imaging. *Journal of Materials Chemistry B*, **5**, 2662-2670. <https://doi.org/10.1039/C6TB02976K>
- [4] Fukushima, S., Furukawa, T. and Niioka, H. (2016) Synthesis of Y_2O_3 Nanophosphors by Homogeneous Precipitation Method Using Excessive Urea for Cathodoluminescence and Upconversion Luminescence Bioimaging. *Optical Materials Express*, **6**, 831-843. <https://doi.org/10.1364/OME.6.000831>
- [5] Zhang, L., Zeng, L. and Pan, Y. (2015) Inorganic Photosensitizer Coupled Gd-Based Upconversion Luminescent Nanocomposites for *in Vivo* Magnetic Resonance Imaging and Near-Infrared-Responsive Photodynamic Therapy in Cancers. *Biomaterials*, **44**, 82-90.
- [6] Klimov, V.I., Mikhailovsky, A.A., Xu, S., Malko, A., Hollingsworth, J.A., Leatherdale, C.A., Eisler, H.J. and Bawendi, M.G. (2000) Optical Gain and Stimulated Emission in Nanocrystal Quantum Dots. *Science*, **290**, 314-317. <https://doi.org/10.1126/science.290.5490.314>
- [7] Pettersson, H., Baath, L., Carlsson, N., Seifert, W. and Samuelson, L. (2001) Case Study of an InAs Quantum Dot

- Memory: Optical Storing and Deletion of Charge. *Applied Physics Letters*, **79**, 78-80.
<https://doi.org/10.1063/1.1382628>
- [8] Shipway, K.E. and Willner, I. (2000) Nanoparticle Arrays on Surfaces for Electronic, Optical, and Sensor Applications. *ChemPhysChem*, **1**, 18-52. [https://doi.org/10.1002/1439-7641\(20000804\)1:1<18::AID-CPHC18>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/1439-7641(20000804)1:1<18::AID-CPHC18>3.0.CO;2-L)
- [9] Phillips, J. (2002) Evaluation of the Fundamental Properties of Quantum Dot Infrared Detectors. *Journal of Applied Physics*, **91**, 4590-4594. <https://doi.org/10.1063/1.1455130>
- [10] Coe, S., Woo, W.K., Bawendi, M. and Bulovic, V. (2002) Electroluminescence from Single Monolayers of Nanocrystals in Molecular Organic Devices. *Nature*, **420**, 800-802. <https://doi.org/10.1038/nature01217>
- [11] Xia, Y. and Yang, P. (2003) Chemistry and Physics of Nanowires. *Advanced Materials*, **15**, 351-352. <https://doi.org/10.1002/adma.200390086>
- [12] Pollnau, M., Gamelin, D., Lüthi, S. and Güdel, H. (2000) Power Dependence of Upconversion Luminescence in Lanthanide and Transition-Metal-Ion Systems. *Physic Review B*, **61**, 3337-3346. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.3337>
- [13] 黄世华. 离子中心的发光动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 47.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: nat@hanspub.org