

陈中胜 著

$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 纳米材料的制备 及其上转换发光性能

Preparation of Pyrochlore-type Yttrium Titanate Nano-materials
Their Upconversion Photoluminescence

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 纳米材料的制备 及其上转换发光性能

陈中胜 著



中国石化出版社

内 容 提 要

本书以烧绿石复合氧化物 $Y_2Ti_2O_7$ 为研究对象,分别采用溶胶-凝胶法和溶液燃烧法制备了分散性较好的 $Y_2Ti_2O_7$ 纳米晶,对制备过程的关键因素进行了理论分析和实验条件优化,系统研究了 $Y_2Ti_2O_7$ 及其掺杂改性后的纳米晶的结构、形貌及其上转换发光性质,以期烧绿石复合氧化物纳米材料的制备和上转换领域应用提供参考和借鉴。

本书既运用了相关的理论分析,又结合了作者的实践研究成果,突出了理论和实践相结合特点,适用于从事纳米材料的制备和稀土上转换发光等研究领域的科技工作者使用。

图书在版编目(CIP)数据

$Y_2Ti_2O_7$ 纳米材料的制备及其上转换发光性能 / 陈中胜著. —北京:中国石化出版社,2015.6
ISBN 978-7-5114-3382-4

I. ①Y… II. ①陈… III. ①纳米材料-制备-研究
②纳米材料-上转换发光-研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 122425 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京艾普海德印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

700 毫米×1000 毫米 16 开本 8.75 印张 158 千字

2015 年 7 月第 1 版 2015 年 7 月第 1 次印刷

定价:38.00 元

前 言

烧绿石复合氧化物 $\text{Re}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 是一种开放式结构, 通过掺杂改性, 改变其组成和氧分压, 烧绿石复合氧化物在离子导电、催化和铁电铁磁等方面具有优良的物理特性, 被广泛用于光催化、离子导电和核废物固化等众多领域。此外, 这类氧化物具有高化学稳定性、高熔点、易实现稀土离子掺杂和较低的声子能等优点, 是发光材料的优良基质, 在发光材料研究领域中有非常广泛的应用前景, 但目前液相法制备及其上转换发光性能的系统研究却很少。鉴于此, 本书以 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 为研究对象, 分别采用溶胶-凝胶法和溶液燃烧法制备了分散性较好的 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 纳米晶, 对制备过程的关键因素进行了理论分析和实验条件优化, 系统研究了 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 及其掺杂改性后的纳米晶的物相结构、微观形貌以及上转换发光性质, 以期烧绿石复合氧化物纳米材料的制备、上转换发光材料研究提供参考和借鉴。

本书既运用了相关的理论分析, 又结合了作者的实践研究成果, 突出了理论和实践相结合特点, 适用于从事纳米材料的制备和稀土上转换发光等研究领域的科技工作者使用。

鉴于作者水平有限, 书中疏漏和错误之处在所难免, 恳请读者和专家批评指正。

本书在成书的过程中得到了中南大学粉末冶金研究院李松林教授、陈腾飞副研究员和惠州学院电子科学系龚伟平教授的诸多指导和帮助, 在此表示衷心感谢。感谢东华理工大学学术专著出版基金、江西省重

点学科(“应用化学”)、东华理工大学校级示范性硕士点(“化学工程与技术”)、核资源与环境重点实验室(NRE1319)和江西省新能源工艺与装备工程技术研究中心(JXNE2014-01)提供的经费资助。

陈中胜

2015年5月于东华理工大学

目 录

第 1 章 绪论	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 稀土掺杂上转换纳米材料	(1)
1.2.1 稀土上转换荧光的发展简介	(2)
1.2.2 稀土上转换材料	(3)
1.2.3 稀土掺杂上转换纳米材料的应用	(8)
1.3 烧绿石复合氧化物的结构特性	(12)
1.4 烧绿石复合氧化物的制备方法	(14)
1.4.1 固相法	(14)
1.4.2 液相法	(14)
1.5 烧绿石复合氧化物的主要应用	(17)
1.5.1 光催化剂	(17)
1.5.2 离子导电材料	(18)
1.5.3 发光材料的基质	(19)
1.5.4 其他应用	(20)
1.6 本书研究目的、意义和主要研究内容	(20)
1.6.1 研究目的和意义	(20)
1.6.2 主要研究内容	(21)
参考文献	(22)
第 2 章 实验部分	(38)
2.1 实验仪器与试剂	(38)
2.1.1 主要化学试剂	(38)
2.1.2 实验仪器和设备	(38)
2.2 样品的制备	(39)
2.2.1 溶胶-凝胶法制备 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 及其上转换纳米晶	(39)
2.2.2 溶液燃烧法制备 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 及其上转换纳米晶	(39)
2.2.3 固相法制备 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	(42)
2.2.4 壳-核结构上转换材料的制备	(42)
2.3 结构表征和上转换发光性能测试	(43)

2.3.1	热重-差热分析(TG-DSC)	(43)
2.3.2	傅立叶变换红外光谱(FI-IR)	(43)
2.3.3	X-射线衍射(XRD)	(44)
2.3.4	场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)	(44)
2.3.5	透射电子显微镜(TEM)	(44)
2.3.6	上转换光谱测试	(45)
参考文献		(45)
第3章 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 纳米晶的溶胶-凝胶法制备和表征		(46)
3.1	引言	(46)
3.2	溶胶-凝胶法的理论分析和计算	(46)
3.2.1	氢氧化物的溶解度	(47)
3.2.2	水溶液中柠檬酸的存在形式	(49)
3.2.3	柠檬酸盐溶解度	(51)
3.2.4	Y^{3+} - Ti^{4+} -柠檬酸-水体系的溶解度	(52)
3.3	溶剂-凝胶法的结果与讨论	(53)
3.3.1	实验现象	(53)
3.3.2	红外光谱分析	(54)
3.3.3	相变过程的热力学分析	(56)
3.3.4	相结构分析	(58)
3.3.5	形貌分析	(61)
3.4	本章小结	(64)
参考文献		(64)
第4章 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: Er^{3+}, Yb^{3+} 上转换纳米晶的结构和性质		(66)
4.1	引言	(66)
4.2	$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: Er^{3+} , Yb^{3+} 纳米晶的上转换发光	(67)
4.2.1	$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: Er^{3+} , Yb^{3+} 纳米晶的结构表征	(67)
4.2.2	$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: Er^{3+} , Yb^{3+} 纳米晶的上转换发光性能	(69)
4.3	$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: Er^{3+} , Yb^{3+} , Li^+ 纳米晶的上转换发光	(75)
4.3.1	$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: Er^{3+} , Yb^{3+} , Li^+ 纳米晶的结构表征	(75)
4.3.2	$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: Er^{3+} , Yb^{3+} , Li^+ 纳米晶的上转换发光性能	(80)
4.4	本章小结	(82)
参考文献		(83)
第5章 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 及其上转换纳米晶的溶液燃烧法制备和表征		(87)

5.1	引言	(87)
5.2	溶液燃烧的热力学分析	(87)
5.3	溶液燃烧法的结果与讨论	(89)
5.3.1	实验现象和自燃反应产物的本质	(89)
5.3.2	红外光谱分析	(91)
5.3.3	热重-差热分析	(94)
5.3.4	产物相结构分析	(95)
5.3.5	微观结构分析	(96)
5.4	$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7: \text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 纳米晶的上转换发光性能	(99)
5.4.1	煅烧温度对 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7: \text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 纳米晶上转换发光的影响	(100)
5.4.2	Yb^{3+} 掺杂浓度对 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7: \text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 纳米晶上转换发光的影响	(101)
5.4.3	$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7: \text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 纳米晶的上转换发光机制	(102)
5.5	Li^+ 掺杂增强 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7: \text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 纳米晶上转换发光	(104)
5.5.1	$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7: \text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Li}^+$ 纳米晶的结构表征	(105)
5.5.2	$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7: \text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Li}^+$ 纳米晶的上转换发光性能	(107)
5.6	本章小结	(111)
	参考文献	(112)
第 6 章	$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 @ \text{SiO}_2$ 壳-核结构上转换材料的制备和表征	(116)
6.1	引言	(116)
6.2	结构和形貌表征	(116)
6.2.1	红外光谱分析	(117)
6.2.2	热重-差热分析	(118)
6.2.3	相结构分析	(118)
6.2.4	场发射扫描电镜分析	(119)
6.2.5	透射电镜分析	(121)
6.3	壳-核结构的上转换发光性能	(123)
6.4	壳-核结构的形成机理	(124)
6.5	本章小结	(125)
	参考文献	(126)
第 7 章	结论和展望	(128)
7.1	结论	(128)
7.2	展望	(130)

第1章 绪 论

1.1 引言

材料、信息与能源被誉为本世纪科学技术的三大支柱，而材料又是信息和能源技术的物质基础，材料科学的发展和作用意义是不言而喻的^[1]。纳米材料，由于量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应，在光学、电学和磁学等方面表现出许多独特的性质，是一类新型材料。目前，纳米科学已成为材料学、物理学、化学、生物学以及信息科学等学科最具有发展前景的科研领域之一。其中，纳米颗粒的研究，包括制备、结构和物理化学性质的表征、组装成一维、二维和三维结构及其在各种领域的应用，代表着纳米科学和纳米技术发展的基础^[2]。

近年来，烧绿石复合氧化物，由于具有优异的化学稳定性、热稳定性和优良的导电、催化和铁电铁磁等物理特性，在电子（电容器和磁性器件）、通讯、催化、高温固体氧化物燃料电池、发光材料和抗核辐射材料等领域具有现实或潜在的应用，开始引起人们广泛关注^[3,4]，对这类新型无机复合材料的研究和开发，已发展成为固态物理、材料化学等领域的热点之一。其中，稀土钛酸盐 $Y_2Ti_2O_7$ 是典型的一种烧绿石复合氧化物，而其物理化学性质取决于对其结构、成分、形貌和粒径大小等诸多因素的调控，为此，本书采用液相化学法（溶胶-凝胶法和溶液燃烧法），系统研究制备过程的关键实验条件对 $Y_2Ti_2O_7$ 纳米晶的相结构、形貌、颗粒尺寸和分散性的影响；并在此基础上，探讨稀土离子 (Er^{3+} 、 Ho^{3+} 和 Yb^{3+}) 和 Li^+ 掺杂对 $Y_2Ti_2O_7$ 基上转换材料的结构和发光性能的影响。

1.2 稀土掺杂上转换纳米材料

传统的光致发光现象，即下转换发光 (down-conversion photoluminescence)，是指在能量较高的光子的激发下，体系发射出能量较低的光子的现象，遵循 Stokes 定律，故下转换发光又称 Stokes 现象；而上转换发光 (up-conversion photoluminescence) 是一种非线性光学过程——将两个或多个低能长波的泵浦光子转变

成高能短波的辐射光子,属于反 Stokes 效应^[5]。许多金属离子均可观察到上转换发光,其中稀土离子,由于它们的亚稳态能级具有较长的寿命,产生的上转换发光最强^[6],所以,上转换材料主要是指稀土离子掺杂的固体化合物,目前研究最多的是以近红外光作为激发光源,即将近红外光转变成可见光。

1.2.1 稀土上转换荧光的发展简介

1966 年,法国 Auzel F E 在研究 Er³⁺ 掺杂的 NaY(WO₄)₂ 玻璃时意外发现,当掺入 Yb³⁺ 时,在红外光激发下,Er³⁺ 所发出可见光的强度提高了两个数量级,开创性提出了能量传递上转换发光的概念^[7]。之后的十余年间,Auzel F. E. 等对稀土离子掺杂的块体材料的上转换特性进行了系统的研究,并率先提出了激发态吸收、能量传递和合作敏化等上转换发光机制^[5]。1979 年,Chivian J S 等^[8]首次报道了 LaCl₃:Pr³⁺ 晶体上转换发光中的光子雪崩现象。

从 20 世纪 80 年代后期开始,人们对上转换材料的研究达到了前所未有的高峰,并取得了一系列新的研究成果。利用稀土离子的上转换效应,获得的上转换发光能够覆盖蓝绿红等整个可见光波段,且上转换激光输出高效、高功率和室温连续运转^[9-11]。1996 年,Downing E. 和其合作者^[12]利用上转换材料成功研制了第一台三色固态三维立体显示器,该研究成果被评为当年物理学最新成就之一,三维立体显示成为上转换材料一个崭新的应用领域。

此外,人们在研究一些新现象的同时,提出和发展了一些新观点,并进一步拓展了其应用领域。如 2000 年,Chen X. B. 等^[13]对 Er³⁺,Yb³⁺ 共掺杂钒盐陶瓷和氟氧玻璃的上转换特性进行了对比研究:前者的发光强度是后者的 10 倍,后者的上转换发光出现了特征饱和现象,进而提出了扩散-传递上转换机制的新观点。同年,Pollnau M. 等^[14]建立了非饱和上转换过程中发光积分强度与泵浦功率的依赖性关系,为上转换机制的研究提供一种非常有效的途径。2003 年,Heer S. 等^[15]在透明胶体溶液中实现了 10nm 的 LuPO₄ 和 YbPO₄ 纳米晶的上转换发光,此后,上转换纳米晶在生物荧光标记方面的应用得到迅速展开。值得一提的是,2007 年,Gouveia-Neto A. S. 等^[16]研究了 Tm³⁺/Ho³⁺/Yb³⁺ 共掺杂氟-锗酸盐玻璃的上转换性质,通过改变稀土离子的浓度,能够实现上转换发光颜色可调,甚至可以获得高质量的白光输出,该研究成果引起了广大科研工作者的极大的兴趣。

现阶段上转换材料的研究,主要集中在上转换纳米材料的设计及其实际应用领域,包括上转换性能与纳米材料的相结构、组成、形貌和制备条件等对应关系的研究,其重点是研究和开发一些新的制备方法、新的材料组合和新的发光原理,以实现晶体结构、形貌可控、上转换发射特性可调、进一步提高上转换效

率,实现室温、宽波长和高效的上转换发光^[17]。我国清华大学的李亚栋、北京大学的严纯华、复旦大学的李富友、中科院长春应化所的林君、中科院福建物构所的王元生和新加坡国立大学的刘小刚等课题组等在上转换纳米材料的制备及其应用方面进行了广泛系统的研究。如李亚栋课题组^[18]发展了一种新颖的“液-固-溶液”水热法(liquid-solid-solution process, LSS),该方法为单分散上转换纳米晶材料的制备提供了一种崭新的途径;2010年,刘小钢课题组^[19]利用这种方法,通过镧系元素的掺杂效应,在较低的温度下实现了 NaYF_4 晶型和形貌的同时调控,之后他们又利用壳-核结构实现了上转换发光的调节^[20]。这些研究成果的取得为拓展上转换材料实际应用打下坚实的基础。

1.2.2 稀土上转换材料

稀土上转换材料由一种晶体基质材料和嵌入该基质晶格的稀土掺杂剂组成,其中,吸收敏化剂传递能量的发光中心,称为激活剂,而直接吸收激发光子能量并将之传递给发光中心的掺杂剂,称作敏化剂。尽管几乎所有的稀土离子掺杂的晶体材料均可产生上转换现象,但高效的上转换过程只发生在少数的掺杂离子-基质组合中。泵浦光子吸收和无辐射能量损失是影响上转换效率的两个主要过程,两者均受特定的掺杂离子和基质晶格的影响。

1.2.2.1 稀土上转换发光机制

上转换发光包括激发、能量传递和发光三个过程。布居发射能级的光子吸收过程主要分成激发态吸收(ESA)、能量传递上转换(ETU)和光子雪崩(PA)三种机制,这些过程都需要连续吸收两个或多个泵浦光子,如图1-1所示。

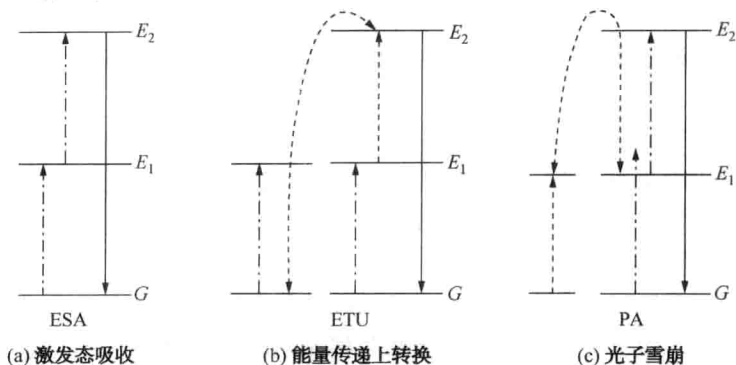


图 1-1 三种主要的上转换机制

(带点的虚线、虚线和实线箭头分别表示光激发、能量传递和发光过程)

在激发态吸收(ESA)中,单个离子连续吸收泵浦光子而被激发,对于简单的

三能级体系, ESA 过程如图 1-1(a)。如果激发能与基态 G 到亚稳态 E_1 的能级差相匹配, 则发生光子吸收, 从基态 G 布居到能级 E_1 上的过程称之为基态吸收 (GSA), 紧接着再吸收另一个泵浦光子, 稀土离子布居至高能态 E_2 上。当 E_2 能级向基态辐射跃迁时, 即产生上转换发光。

能量传递上转换 (ETU) 与 ESA 类似, 均是通过对两个光子的连续吸收而实现在亚稳态上的布居, 它们的主要区别在于前者的激发是通过两个相邻离子间的能量传递而实现的。在 ETU 中, 每个相邻的离子吸收一个相同能量的泵浦光子, 继而在亚稳态 E_1 产生布居 [1-1(b)]。无辐射能量传递过程使其中的一离子跃迁至较高的发射态 E_2 , 而另一离子返回基态。稀土离子的掺杂浓度决定了相邻稀土离子间的平均距离, 对 ETU 过程的上转换效率有着重要的影响。

光子雪崩过程 (PA) 较为复杂, 通常认为是激发态吸收和能量传递相结合的过程, 其最显著的特征是: 泵浦功率达到某一阈值才发生, 即当泵浦功率小于该阈值时, 上转换发光较弱, 当泵浦功率超过该阈值时, 上转换发光强度剧烈增加。在该过程中, 稀土离子首先通过非共振基态吸收而布居在 E_1 能级上, 然后借助于共振激发态吸收布居到更高的能级 E_2 , 见图 1-1(c)。在亚稳态布居确定后, 激发态的离子与其邻近的基态离子之间发生交叉弛豫能量传递, 这两个离子均布居在中间能级 E_1 上。同时, 这两个离子容易在 E_2 能级上布居, 进一步引起交叉弛豫, 通过 ESA 实现在 E_2 能级上布居的粒子数呈指数增加, 所以, 光子雪崩过程产生强烈的上转换发光。

这三个过程的上转换效率差异很大。激发态吸收过程效率最低。光子雪崩过程中, 亚稳态和中间能级对泵浦能有较好的储蓄作用, 其效率可能较高, 然而, 光子雪崩具有很多缺点, 如对泵浦功率的依赖性较强和对激发相应较慢等。相比之下, 能量传递过程是即时的, 且对泵浦功率依赖性较小, 因此广泛用于提供高效的上转换。

在发射态布居确定之后, 发光中心会以发光的方式返回基态。但是, 激发态也会将能量传给基质晶格, 以无辐射跃迁的形式返回基态。无辐射跃迁和辐射跃迁展开竞争, 从而降低上转换发光效率。因此, 抑制无辐射跃迁, 是实现高效的上转换发光的重要途径。

在无辐射跃迁过程中, 发光中心所吸收的能量用于激发态基质晶格振动, 使基质温度升高。对于稀土离子, 电子和晶格振动间的耦合力很小, 通常认为无辐射过程为多声子发射过程。多声子弛豫速率常数 k_{nr} 遵循带隙定律^[21]:

$$k_{nr} \propto \exp\left(-\beta \frac{\Delta E}{h\omega_{\text{phonon}}}\right) \quad (1-1)$$

式中 β —— 基质材料的经验常数;

ΔE ——两邻近能级间的带隙宽；

$h\omega_{\text{phonon}}$ ——基质晶格的最大声子能。

根据上转换纳米材料的经验规则^[22]，当 $\Delta E/(h\omega_{\text{phonon}}) < 5$ 时，无辐射弛豫过程占主导地位；当 $\Delta E/(h\omega_{\text{phonon}}) > 5$ 时，该过程以辐射跃迁为主。

1.2.2.2 上转换稀土离子

稀土元素(简称 Re)，包括元素周期表中的(Sc)、钇(Y)和镧系(La~Lu)，共 17 种化学性质相似的元素。稀土离子基本上以其最稳定的氧化态——三价离子(Re^{3+})的形式存在。镧系离子的特征是 $4f^n$ 的电子构型，内壳层电子在其中排列方式多种多样，从而形成了丰富的能级。稀土离子的绝大部分光学性质，如上转换发光，主要归属于 $4f^n$ 能级间的电子跃迁。

内层构型的 $4f^n$ 跃迁而引起的稀土发光具有几个独特的性质。其一，未满的 $4f$ 壳层电子在完全填满的 $4s^2$ 和 $5p^6$ 次壳层的屏蔽下，几乎不与其周围的环境发生相互作用。因此， $4f$ 能级是彼此分开的窄线，而不是重叠的宽线，从而产生一定波长的发射谱，该波长与基质材料的化学组成和尺寸无关。其二， $f-f$ 跃迁是符合宇称选择定则，从而导致跃迁几率低和发光寿命当相长(长达 0.1 s)^[5]。此外，由于稀土离子发光在光激发的条件下发生，不需要破坏化学键，这种发光具有极高的抗光漂白和抗光化学降解的特点。

已经证明，稀土离子非常适用于需要多个亚稳态的上转换应用。除了 Y^{3+} ， Sc^{3+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Yb^{3+} 和 Lu^{3+} 之外，其他的稀土离子拥有多个激发 $4f$ 能级。因此在理论上，大多数稀土离子中可观察到上转换发光。然而，稀土离子的上转换发光能力差异很大，主要决定于它们 $4f$ 能级的排列。

为使上转换过程中的光子吸收和能量传递更容易进行，每个激发态能级需和其较低中间能级(或基态能级)的能量差相匹配。如图 1-2 所示， Er^{3+} 、 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 具有这种阶梯状排列的能级，是常见的激活剂。例如， Er^{3+} 的 $^4I_{11/2}$ 和 $^4I_{15/2}$ 间的能级差($\sim 10350\text{cm}^{-1}$)与能级 $^4F_{7/2}$ 和 $^4F_{11/2}$ 间的能级差($\sim 10370\text{cm}^{-1}$)相近，于是，在 980nm 近红外光激发下， $^4I_{11/2}$ 、 $^4I_{15/2}$ 和 $^4F_{7/2}$ 能级将用于产生上转换发光。 $^4I_{11/2}$ 能级上的离子并不是直接被激发到 $^4F_{7/2}$ 能级上，而是先弛豫到 $^4I_{13/2}$ 能级，然后通过声子辅助能量传递过程激发到 $^4F_{7/2}$ 能级。

离子在中间态和发射态的布居，直接与能级间无辐射跃迁的多声子弛豫速率相联系，决定上转换发光效率。根据带隙定律，多声子弛豫速率常数随带隙能的增加而呈指数性降低。 Er^{3+} 、 Ho^{3+} 和 Tm^{3+} 具有相对较大的带隙能，因而在这些离子的各种激发态能级中无辐射跃迁的几率较小。迄今为止，最高效的上转换纳米发光材料均是以 Er^{3+} 、 Ho^{3+} 和 Tm^{3+} 为激活剂。

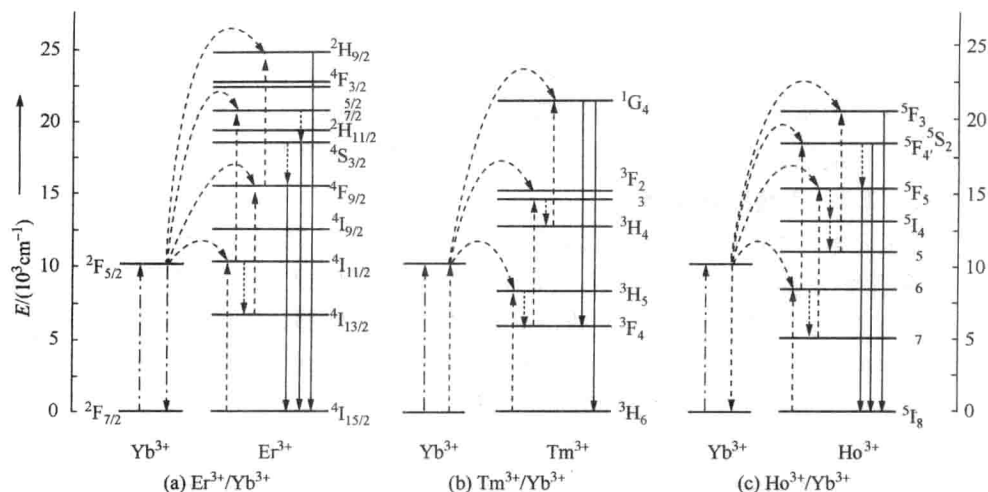


图 1-2 980nm 激发下共掺杂晶体中上转换过程的能量传递机制

(带点的虚线、虚线、点线和实线箭头分别表示光子激发、能量传递、多声子弛豫和发光过程,注:图中未画出所有的发光过程)

在单掺杂的纳米发光材料中,为避免不利的交叉弛豫而造成激发能的淬灭,激活剂离子的浓度必须要准确加以控制。此外,Er³⁺、Ho³⁺和Tm³⁺的吸收截面较小,从而导致泵浦效率较低。因此,单掺杂纳米发光材料的上转换效率相对较低。为了提高上转换效率,将较大的吸收截面的敏化剂与激活剂进行共掺杂,以充分利用激活剂和敏化剂之间高效的能量传递。Yb³⁺能级图简单(只有一个激发态⁴F_{5/2}),在980nm附近的吸收带具有较大的吸收截面($\sim 11.7 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$)^[23],而且,Yb³⁺的⁴F_{7/2}→⁴F_{5/2}跃迁与激活剂离子(Er³⁺、Ho³⁺和Tm³⁺)的f-f跃迁是共振的,使Yb³⁺与激活剂间的能量传递更容易进行,如图1-2所示。因此,Yb³⁺特别适合作为上转换敏化剂。有文献报道,掺入Yb³⁺后,Er³⁺的上转换发光效率可提高1~2个数量级^[24]。另外,为了有效减少交叉弛豫能量损失,在共掺杂的上转换纳米材料中,敏化剂的掺杂浓度较高[有的甚至高达~20(mol)%],而激活剂的掺杂浓度较低[<2(mol)%]。

1.2.2.3 基质材料

基质材料对稀土离子4f能级的跃迁有着非常重要的影响。例如,由基质晶格产生的晶体场可以解禁宇称选择定则,从而改变f-f跃迁几率。基质晶格也能有效地保护在溶液中掺杂离子,使之免于因溶剂的高能振动而发生荧光淬灭。另一方面,掺杂离子的激发能可能由基质晶格的振动而消耗,从而降低上转换效率。因此,选择合适的基质是制备高效上转换纳米发光材料的基础。

在纳米上转换材料中,一般要求基质材料的晶格与掺杂离子相匹配。所有的三价稀土离子具有相近的离子半径和相似的化学性质,它们的无机化合物是上转换稀土离子的理想基质材料。此外,碱金属离子(Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ba^{2+})和一些过渡金属离子(Zr^{4+} 和 Ti^{4+})的离子半径也与稀土离子的离子半径相近,因此,这些离子的无机化合物也经常用作上转换的基质材料。然而,在这些上转换材料中,稀土离子的掺杂通常会伴随着晶体缺陷(如间隙阴离子和氧离子空位)的生成,以保持电中性,如图1-3所示。为保持基质材料为单一相,以产生高效的上转换发光,掺杂离子的掺杂浓度必须严格加以控制^[25]。

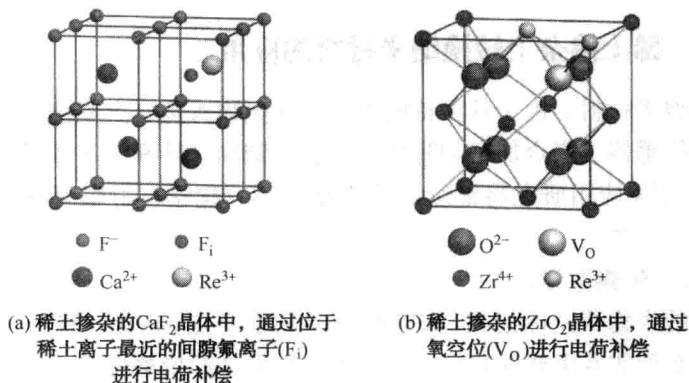


图1-3 稀土离子掺杂的非三价金属化合物的电荷补偿机制^[26]

一般地,理想的基质材料应该具有低的声子能量和较稳定的化学性质,主要是因为较低的声子能可减少无辐射损失,有效地提高上转换效率。氯化物、溴化物和碘化物的声子能较低(小于 300cm^{-1}),然而它们易吸潮,其应用受到了很大的限制。目前大部分上转换基质材料为氟化物和氧化物。稀土氟化物,如 NaReF_4 (NaYF_4 、 LiYF_4 、 NaGdF_4 和 KGdF_4 等)和 ReF_3 (LaF_3 、 CeF_3 和 LuF_3 等),具有较低的声子能($\sim 350\text{cm}^{-1}$)和较高的化学稳定性,广泛用于制备各种高效稀土掺杂上转换材料,但氟化物的化学稳定性和机械强度都较氧化物低,且氟化物一般都有一定毒性,这给制备和应用带来了一定的困难。相比之下,氧化物,由于基质的伸缩振动而具有相对较高的声子能(一般高于 500cm^{-1}),但具有化学稳定性好、熔点高、膨胀系数小和制备工艺简单等优点,也是目前上转换材料的研究热点之一。目前,研究得较多的上转换材料的氧化物基质主要有: Re_2O_3 、 ZnO 、 TiO_2 和 ZrO_2 等简单氧化物和 RePO_4 、 ReVO_4 、 BaTiO_3 和 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 等复合氧化物。

值得一提的是,基质材料的晶型和稀土离子局部晶体场的对称性对上转换性质有着重要的影响。例如,六方相 $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 体相材料的上转换效率比相

应的立方结构要高一个数量级^[27]，晶体结构相关性的光学性质归因于稀土离子的周围晶体场的差异。对称性低的基质中，稀土离子周围的晶体场通常含有更多的不均匀成分，这有利于提高 4f 能级和较高电子构型间的电子耦合，从而增加稀土离子的 4f 组态内层电子的跃迁几率。因此，改变稀土离子的局部晶体场的对称性，是提高上转换发光效率的一种行之有效的途径，这可以通过掺杂异质离子(如 Li^+ 、 Na^+ 和 Zn^{2+} 等)加以实现。如 Liang H. 等^[28] 研究了 Li^+ 掺杂 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 、 Yb^{3+} 纳米晶， Er^{3+} 在 390nm 和 409 nm 处的三光子上转换发光强度提高了 33 倍，上转换绿色光强度提高了 24 倍。

1.2.3 稀土掺杂上转换纳米材料的应用

上转换纳米材料，由于其独特的优势，在生物医药、太阳能电池、三维立体显示、光学传感器、安全加密和防伪、信息存储和光导开关等领域具有广阔的应用前景^[22]，相关应用研究将继续成为生物医学、化学、材料科学和物理学交叉学科领域的研究热点。

1.2.3.1 生物医学

与传统的生物荧光标记物(如有机染料和量子点)相比，稀土上转换纳米材料表现出一系列非常重要的特征：近红外光激发光源价格低廉，红外光具有高的生物组织穿透深度、且对生物样品几乎无损伤；上转换发光具有发射带窄、寿命很长、稳定性较好、信噪比高、光谱调节容易、无光闪烁、无光漂白和无生物样品自发荧光等显著优势，因此，稀土上转换纳米材料是新一代理想的生物荧光探针，非常适合于在生物医学领域的应用^[29]。

近年来，稀土上转换纳米材料在该研究领域的应用发展非常迅速，出现了不少非常重要的综述论文^[30-34]，其主要应用包括生物成像、蛋白质分子检测、免疫分析、光动力、光热理疗和药物输送等方面。我国清华大学李亚栋、北京大学严春华、复旦大学李富友和中科院林君等课题组在该研究领域进行了广泛而深入的研究工作。例如，李富友课题组搭建了基于上转换发光的小动物活体成像系统^[35]，如图 1-4 所示。在成像过程中，只需将小动物麻醉即可在成像系统上进行观察。该系统能够直接利用上转换纳米材料进行安全和实时的活体成像。

光疗是癌症治疗的一种新兴方法，包括光动力理疗(photodynamic therapy, PDT)和光热理疗(photothermal therapy, PTT)两种。上转换纳米晶应用于 PDT 具有独特的优势：近红外光的光穿透较深、能搭载光敏剂，还能进行磁性包覆和癌细胞定位。近年来，新加坡国立大学的 Zhang Y.^[36-38]、苏州大学的 Liu Z.^[39-41]，Gu Y. Q.^[42] 和 Zhang H.^[43] 等在上转换纳米晶应用于光动力理疗方面做了大量的

研究工作。另外,上转换纳米晶也可用于癌细胞的光热理疗。例如,吉林大学 Song H. W. 等^[44]利用核-壳结构 $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}-\text{Ag}$ 可同时实现癌细胞成像和光热理疗两种功能。

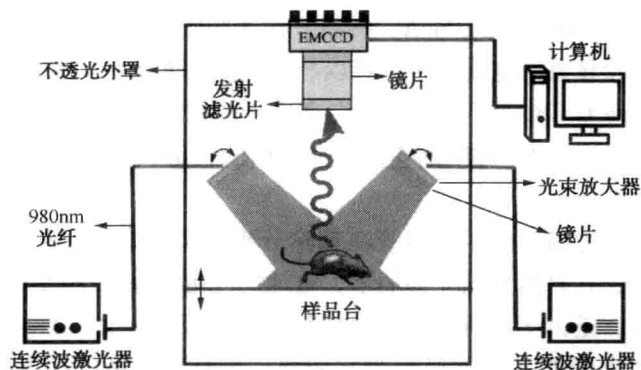


图 1-4 基于上转换发光的活体成像系统的实验装置示意图^[35]

[半导体激光器的中心波长为 980nm, 输出功率可调(0~5 W), 信号检测器为 Andor DU897 EMCCD]

1.2.3.2 太阳能电池

利用上转换材料,将近红外光转换为太阳能电池可吸收利用的可见光,是提高光电转换效率一种非常有效的途径^[45,46]。正式提出上转换材料与太阳能电池的耦合以提高光电转换效率的设想始于2002年,Trupke T. 等^[47]从理论上预测了转换发光层可使硅基太阳能电池的最大光电转换效率提高到47.6%。他们在2005年发表了用上转换材料 $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ 提高太阳能电池响应的研究工作^[48],电池结构如图1-5所示。之后,人们开始逐渐重视上转换材料在硅基太阳能电池上的应用^[45,46,49-54]。最近, Li Z. Q. 等^[54]利用贵金属纳米晶等离子体耦合上转换发光的概念,首次制备了 $\text{Au}/\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ 纳米复合材料,并将之用于柔性非晶硅太阳能电池中,在980nm二极管的照射下,电池的短路电流提高了16~72倍,最大电流1.16mA。

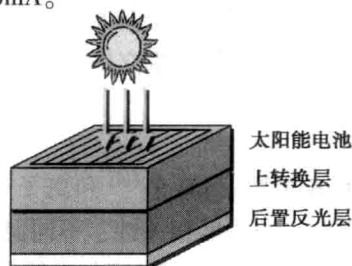


图 1-5 背面带有上转换光谱转换器的双面硅太阳能电池的示意图^[48]