

球形 $Y_2O_3S: Yb, Ho$ 上转换粒子的合成 及其尺寸相关的发光机制研究

邢明铭, 曹望和, 冯 威, 庞 涛, 凌小翹
(大连海事大学光电子技术研究所, 大连 116026)

摘要 采用改进的均匀沉淀法结合固-气硫化工艺制备了一系列 $Y_2O_3S: Yb, Ho$ 上转换粒子. 利用 X 射线晶体衍射 (XRD) 和透射电子显微镜 (TEM) 对粒子的结构和形貌进行了表征, 并通过上转换发光光谱 (UCL) 和红外光谱 (FTIR) 研究了粒子的上转换发光性质. XRD 和 TEM 结果表明, 所制备的样品均为单一的六方相结构, 且所有粒子均呈单分散和尺寸均一的球形, 其尺寸分别为 40, 80 和 200 nm. 根据发光强度和激发功率间的对数关系曲线发现, 随着粒子尺寸的降低, 蓝光发射由三光子吸收过程转变为双光子吸收过程; 而绿光和红光发射虽然一直保持双光子吸收过程, 但其对数曲线斜率均随粒子尺寸的降低而逐渐增大. 对该材料的粒子尺寸与上转换发光机制的关系进行了讨论.

关键词 上转换; 发光机制; $Y_2O_3S: Yb, Ho$

中图分类号 O614.33

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)09-1696-07

上转换荧光粒子作为新一代的生物荧光标记材料, 不仅具有反斯托克斯位移大、无自发背底荧光以及无光漂白等独特优点^[1], 而且由于近红外光激发对细胞和生物组织具有更强的穿透性, 使其在活体标记方面展现了巨大的应用前景.

然而, 为了将上转换粒子应用于活体标记研究, 必须制备出具有高发光效率的球形纳米粒子, 而上转换发光 (UCL) 效率的高低又取决于激活剂离子和基质材料的选取. Er^{3+} 离子具有丰富的能级和优异的 UCL 特性, 目前关于上转换材料的研究大都集中于 Er^{3+} 单掺或 $Er^{3+}-Yb^{3+}$ 共掺杂体系^[2,3]. 相比之下, $Ho^{3+}-Yb^{3+}$ 同样是高效的 UCL 体系^[4], 而且 Ho^{3+} 离子的发光在肉眼敏感的绿区具有更好的色纯度^[5], 所以该区域的信号会更容易探测. 但目前关于 $Ho^{3+}-Yb^{3+}$ 共掺杂的上转换材料的研究报道不仅相对较少, 而且大多集中于单晶和玻璃材料方面^[6,7], 关于 $Ho^{3+}-Yb^{3+}$ 掺杂的纳米粉末上转换材料的报道则更少.

另一方面, 对于基质材料的选取, 声子能的大小是一个重要的指标, 基质的声子能越小, 则 UCL 效率越高. 一般来说, 卤化物的声子能最低, 可作为最有效的 UCL 基质材料. 但由于其化学性质不稳定, 因此它并不是一种理想的生物标记材料. 氧化物的化学性质比较稳定, 但大部分氧化物的声子能较大, 导致 UCL 效率不高. 与上述材料相比, 稀土硫氧化物不仅声子能适中 (520 cm^{-1}), 而且化学性质稳定, 安全无毒, 是最有效的 UCL 材料之一. $Y_2O_3S: Yb, Er$ 生物探针已在生物学研究中得到了广泛应用, 并取得了可喜的成果^[1,8]. 而我们的前期工作^[5]发现, 在微米尺寸下 $Y_2O_3S: Yb, Ho$ 的 UCL 强度是 $Y_2O_3S: Yb, Er$ 的 2 倍以上, 因此 $Y_2O_3S: Yb, Ho$ 应是一种更为优异的上转换荧光标记材料. 然而, 关于更小尺寸的球形 $Y_2O_3S: Yb, Ho$ 粒子的合成及发光性质的详细研究还未见报道, 从而限制了该材料的进一步应用. 为此, 本文采用简单的均匀沉淀法并结合固-气硫化工艺制备了粒子尺寸分别为 40, 80 和 200 nm 的 $Y_2O_3S: Yb, Ho$ 球形粒子, 并对不同尺寸下样品的发光性质以及粒子尺寸对样品发光机制的影响进行了详细的讨论, 为该材料的实际应用提供了有益的参考.

收稿日期: 2009-01-19.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 10374011) 资助.

联系人简介: 曹望和, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事纳米材料、稀土发光和生物荧光探针方面的研究.

E-mail: whcao_dl@126.com

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 $Ho(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (山东鱼台县清达精细化工厂) 的纯度均为 99.99%, 硫粉 (天津科密欧化学试剂有限公司) 的纯度为 99.5%, 尿素 (沈阳化学试剂厂) 和异丙醇 (天津科密欧化学试剂有限公司) 均为分析纯。

样品的晶相分析 (XRD) 通过日本岛津 SHIMADZU 6000 型 X 射线衍射仪 (Cu $K\alpha$) 进行, 管压 40 kV, 管流 30 mA, 步速为 $4^\circ/\text{min}$; 形貌分析通过 Tecnai $G^2 20$ 透射电子显微镜 (TEM) 进行; 采用美国 Nicolet 公司的 550 Magna-IR 光谱仪测量样品的红外光谱 (FTIR); 采用日本 Hitachi 公司的 F-4500 型光谱仪测量样品的下转换和 UCL 光谱, 激发源分别为 Xe 灯和 980 nm 半导体光纤制冷激光器, 测试下转换光谱时, 入射和出射狭缝均为 2.5 nm; 测试 UCL 光谱时, 出射狭缝为 1.0 nm。

1.2 实验过程

本实验的前驱体是在文献[9]均匀沉淀法的基础上, 并做一定的改进合成的。在合成过程中通过调节尿素浓度和反应时间来控制粒子的尺寸。典型的实验工艺为: 先将稀土硝酸盐溶于去离子水配制成 0.5 mol/L $Y(NO_3)_3$, 0.096 mol/L $Yb(NO_3)_3$ 和 0.0096 mol/L $Ho(NO_3)_3$ 溶液备用。随后量取 30 mL $Y(NO_3)_3$, 10 mL $Yb(NO_3)_3$ 和 20 mL $Ho(NO_3)_3$ 溶液, 并与适量去离子水配制成 1200 mL 稀土硝酸盐水溶液 A。另将适量尿素溶于去离子水中, 制成 400 mL 溶液 B。溶液 A 和溶液 B 均经滤纸过滤以除去溶液中的杂质。将溶液 A 经水浴升温至 60°C , 随后将溶液 B 倒入溶液 A 中, 制成总体积为 1600 mL 的混合溶液, 并将混合溶液温度升至 82°C 。当观察到混合溶液出现淡蓝色浑浊后, 继续熟化一段时间。待反应结束后将所得前驱体沉淀进行离心分离, 并分别经去离子水洗涤 6 次和异丙醇洗涤 1 次后, 于 40°C 干燥 12 h。将干燥后的前驱体在电阻炉中于 600°C 焙烧 1 h, 得到 $Y_2O_3:S:Ho, Yb$ 粉末。

通过固-气反应进行氧化物的硫化。在装有 $Y_2O_3:S:Ho, Yb$ 坩埚的石英管中放入适量硫粉, 在氩气氛围保护下于不同温度硫化。硫的加热温度定于 400°C , 通过控制氩气流量来控制硫蒸气。待硫化反应持续 1 h 后将石英管从电阻炉中取出, 并在继续通氩气情况下冷却到室温, 便可得到灰白色 $Y_2O_3:S:Yb, Ho$ 纳米晶。不同样品的详细实验条件如表 1 所示。

Table 1 Experimental conditions for the preparation of different oxysulfide samples

Sample	$[Y^{3+} + Yb^{3+} + Ho^{3+}]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$[\text{Urea}]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Aging time/min	Sulfuration temperature/ $^\circ\text{C}$
Y-1	0.01	1	90	800
Y-2	0.01	1	30	800
Y-3	0.01	6	10	625

2 结果与讨论

2.1 熟化时间对前驱体的影响

图 1 和图 2 为经不同熟化时间制得的前驱体沉淀物及其对应氧化物的 TEM 照片。由图 1 可见, 所有前驱体均呈规则的球形, 且分散良好。经 600°C 煅烧 1 h 后, 粒子形貌变化不大, 但尺寸与前驱体相比, 减小了约 15%~20%。此外, 可以看出熟化时间对前驱体粒子的尺寸有很大的影响, 熟化 10, 30 和 90 min 的粒子尺寸分别约为 50, 100 和 230 nm。同时, 熟化时间还强烈地影响着前驱体粒子的稳定性。在电镜的高能电子束照射下, 熟化 10 min 的前驱体粒子表面出现了很多小孔 [图 1(A)], 而随着熟化时间的延长 [图 1(B) 和 (C)], 粒子则保持了完好的形态。此现象可归因于前驱体粒子的形成机制: 在均匀沉淀过程中, 在较大的尿素浓度下 ($[\text{Urea}]: [Y^{3+} + Yb^{3+} + Ho^{3+}] = 100:1$), 溶液中产生较大的过饱和度, 导致前驱体的爆发式成核, 并在溶液中快速聚合, 生成透明的亚稳态聚集体。随后, 由于布朗运动^[10], 这些亚稳态聚集体开始相互团聚形成更大的聚集体, 溶液也由无色透明变为淡蓝色。然而, 在较短的熟化时间内, 这些亚稳态聚集体之间得不到充分的聚合, 从而导致粒子不稳定。随着反应时间的延长, 聚合程度得到提高, 且新产生的晶核和亚稳态聚集体将附着在上述大聚合体的表

面, 形成蓬松的球形粒子, 导致大的粒子尺寸和低的表面能, 粒子的稳定性也因此得到改善.

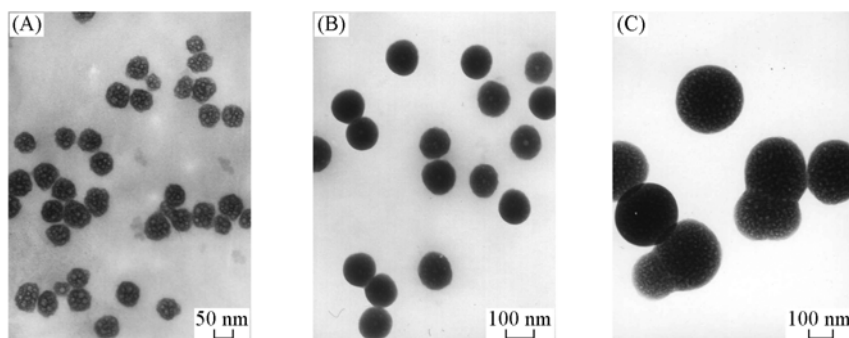


Fig. 1 TEM images of precursor prepared for different aging time

(A) 10 min; (B) 30 min; (C) 90 min.

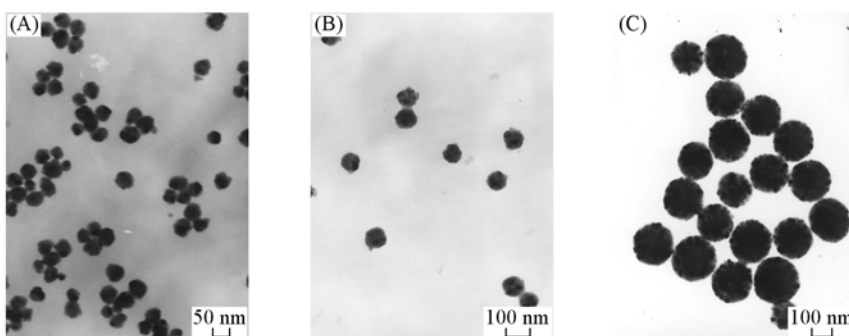


Fig. 2 TEM images of oxide obtained by calcining the precursor prepared for different aging time

(A) 10 min; (B) 30 min; (C) 90 min.

2.2 尿素浓度对前驱体的影响

在以前有关均匀沉淀法的报道中, 人们已对尿素浓度对前驱体沉淀物粒子尺寸的影响进行了研究^[11,12], 结果表明, 随着尿素浓度的增大, 前驱体粒子尺寸逐渐减小. 本实验中观察到的现象与文献^[11,12]的研究结果基本相同. 图3给出了尿素浓度分别为1, 3和6 mol/L时, 经熟化10 min得到的前驱体粒子的TEM照片. 从图3可以看到, 在给定的反应时间内, 随尿素浓度的增大, 前驱体的粒子尺寸由约50 nm降至约40 nm左右. 这种尿素浓度和粒子尺寸的反比关系是由于尿素浓度越高, 其水解产生的阴离子数量就越多(如 CO_3^{2-} 和 OH^-), 从而导致开始沉淀之前在溶液中形成较高的过饱和度的结果. 在这种情况下, 成核密度会大幅度增加, 导致粒子平均尺寸的降低.

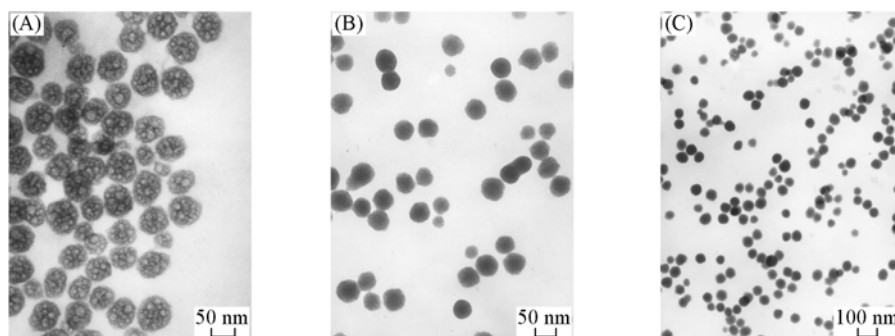


Fig. 3 TEM images of precursor prepared under different urea concentrations

(A) 1 mol/L; (B) 3 mol/L; (C) 6 mol/L.

此外, 由于尿素浓度的增大, 产生 CO_3^{2-} 和 OH^- 的增多, 导致反应速率也随之加快. 因此, 在一定的熟化时间内, 前驱体粒子的收率也随尿素浓度的增大而提高. 在熟化时间为10 min的情况下, 尿素浓度分别为1, 3和6 mol/L时, 前驱体的收率分别为12%, 19%和27%. 由此可见, 若想得到具有较高收率的纳米前驱体粒子, 增大尿素浓度是一个重要的调控因素.

2.3 $Y_2O_3:S:Yb, Ho$ 的结构与形貌分析

图 4 给出了不同样品的 XRD 图谱. 由图 4 可见, 所有样品的衍射峰均与粉末衍射卡 (JCPDS No. 24-1424) 的数据显示得很好的一致性, 可确定为六方相的 Y_2O_3 . 根据谱线的半高峰宽, 利用 Scherer 公式, 计算 Y-1, Y-2 和 Y-3 样品的平均晶粒尺寸分别为 27.6, 25.3 和 18 nm.

图 5 为 Y-1, Y-2 和 Y-3 样品的 TEM 照片, 可以看到所有样品均为尺寸均匀的球形颗粒, 其粒子尺寸分别约为 200, 80 和 40 nm. 结合 XRD 的晶粒尺寸计算结果, 说明每个球形颗粒都是由小的晶粒组成^[13]. 另外, 值得一提的是, Y-3 样品于 625 °C 下就可以硫化完全, 该硫化温度比 Y-1 和 Y-2 样品 (800 °C) 要低得多, 这可归因于粒子的小尺寸效应.

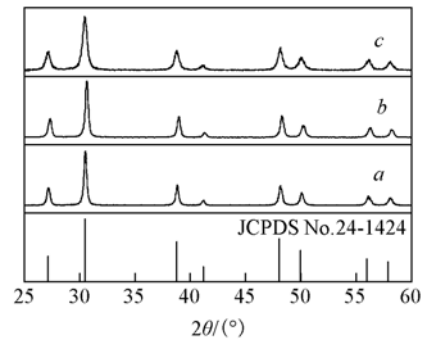


Fig. 4 XRD patterns of samples Y-1(a), Y-2(b) and Y-3(c)

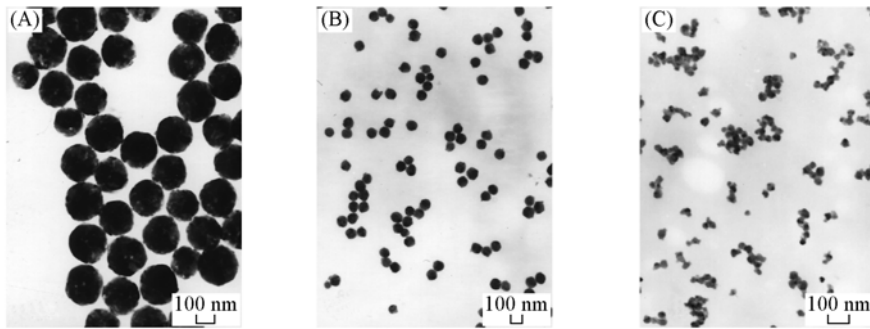


Fig. 5 TEM images of samples Y-1(A), Y-2(B) and Y-3(C)

2.4 上转换发光性质

图 6 给出了不同粒径样品在 980 nm 红外光激发下的 UCL 光谱. 图中各样品的发射谱均由 3 组谱带组成: (1) 位于 646 ~ 666 nm 波段内的红色发光带存在 3 个发射峰, 分别位于 649, 653 和 661 nm, 属于 Ho^{3+} 离子的 ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ 跃迁; (2) 位于 540 ~ 557 nm 波段内的绿色发光带存在 2 个发射峰, 分别位于 544 和 548 nm, 归属于 Ho^{3+} 离子的 ${}^5F_4, {}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$ 跃迁; (3) 当用较强功率激发时, 还可观测到位于 485 ~ 500 nm 的蓝色发光带, 归属于 Ho^{3+} 离子的 ${}^5F_3 \rightarrow {}^5I_8$ 跃迁. 此外, 在图 6 中还可以看到, 随着粒子尺寸的减小, 样品的发光效率也随之降低. 当绿光的相对发光强度为 10000 时, Y-1 样品的激发功率只需 0.48 W/cm^2 , 而 Y-2 和 Y-3 样品的激发功率则需分别提高至 1.56 和 3.44 W/cm^2 .

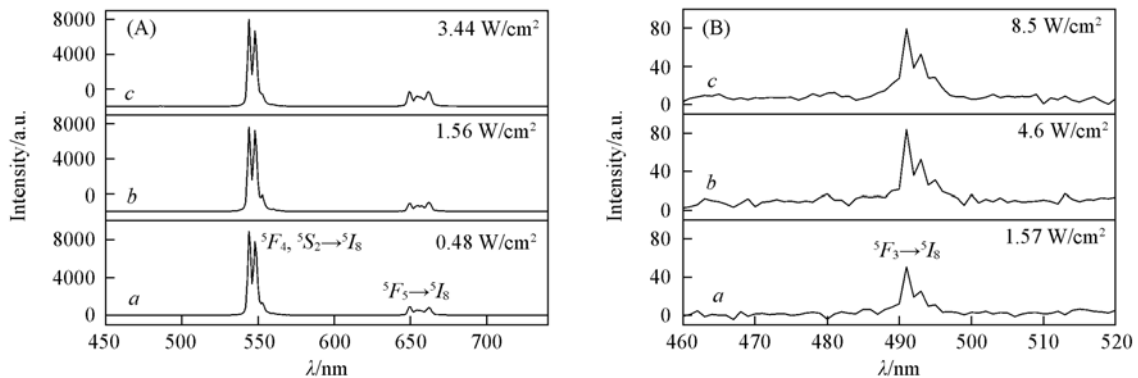


Fig. 6 UCL spectra of samples Y-1(a), Y-2(b) and Y-3(c)

为了探究 $Y_2O_3:S:Yb, Ho$ 的上转换机制, 测试了样品的蓝、绿和红光发射强度与激发功率的对数关系曲线 (如图 7 所示). 在上转换过程中, UCL 强度 (I_{UCL}) 正比于激发功率 (I_p) 的 n 次方:

$$I_{UCL} \propto I_p^n$$

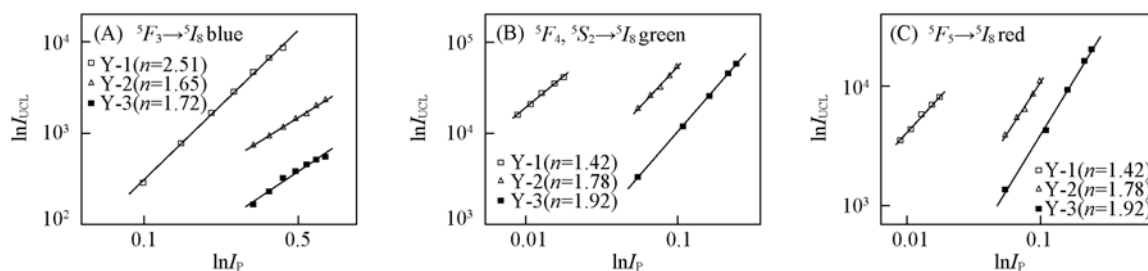
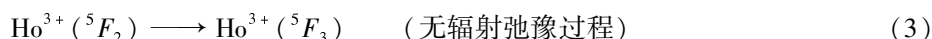
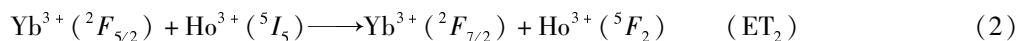
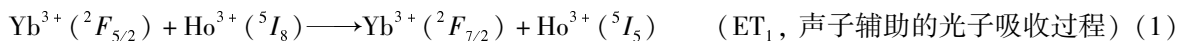


Fig. 7 Plots of emission intensity I_{UCL} versus excitation power I_p in different samples

其中, 指数 n 表示发射一个可见光子所吸收的红外光子数. 在图 7 中, Y-1, Y-2 和 Y-3 样品的蓝光发射 n 值分别为 2.51, 1.65 和 1.72; 绿光发射 n 值分别为 1.42, 1.78 和 1.92; 而红光发射 n 值分别为 1.21, 1.71 和 1.83. 显然, 随着粒子尺寸的降低, 蓝光发射由三光子吸收过程转变为双光子吸收过程, 而绿光和红光发射则始终为双光子吸收过程. 此外, 绿光和红光发射 n 值都随粒径的减小而逐渐增大, 并且在所有的样品中绿光发射的 n 值都大于红光. 以上结果表明, 样品的上转换机制随着粒子尺寸的变化而发生了明显的改变.

图 8 给出了 $Y_2O_3:S:Yb, Ho$ 的上转换过程示意图. 图 8 中 Y-1 样品的蓝光发射机制与体材料中的情况基本一致^[5], 即 Yb^{3+} 离子首先吸收一个 980 nm 光子, 由基态 $^2F_{7/2}$ 能级激发到 $^2F_{5/2}$ 能级, 随后通过能量传递 (ET) 过程将其能量传递给临近的处于基态 5I_8 的 Ho^{3+} 离子, 将其激发到 5I_6 能级, 多余的能量 (约 1200 cm^{-1}) 被晶格吸收. 此外, 一级激发也可能发生声子辅助的光子吸收过程, 将处于基态的 Ho^{3+} 离子激发到更高的 5I_5 能级. 在此过程中, $^5I_8 \rightarrow ^5I_5$ 跃迁和泵浦光子间的能量失配 (1050 cm^{-1}) 将由基质中的声子弥补^[6]. 但 Y_2O_3 基质的本征声子能量仅为 520 cm^{-1} , 需要同时吸收 2~3 个声子才能弥补此能量失配. 因此, 在一级激发过程中, 由于声子辅助光子吸收过程的效率较低, 前一种跃迁机制 ($^5I_8 \rightarrow ^5I_6$) 应起主导作用. 一级激发结束后, 另一个处于激发态 $^2F_{5/2}$ 的 Yb^{3+} 离子再次通过 ET 过程, 将处于 5I_6 能级的 Ho^{3+} 离子激发到 5S_2 能级, 多余的能量 (约 600 cm^{-1}) 再次被晶格吸收. 由于泵浦光子与 Ho^{3+} 离子的 $^5I_6 \rightarrow ^5S_2$ 吸收能量相近, 此步骤也可能包含激发态吸收 (ESA) 过程. 处于 5S_2 能级的 Ho^{3+} 离子通过 ET 过程被进一步激发到 $^3K_7, ^3H_6$ 能级, 再由 $^3K_7, ^3H_6$ 能级无辐射弛豫到 5F_3 能级, 然后辐射跃迁回基态, 产生蓝色发光. 这是一个基于 Yb^{3+} 离子对 Ho^{3+} 离子连续 ET 的三光子激发过程, 与 Y-1 样品中的蓝光发射 n 值 (2.51) 相一致.

但在 Y-2 和 Y-3 样品中发现存在新的蓝光发射机制, 而且这种新的机制在整个蓝光发射过程中起主导作用, 即:



过程 (1) 和 (2) 表明, 本来应是三光子过程的蓝光发射变成了双光子过程 (这种现象在体材料中是不出现的^[5]), 其原因是随着纳米粒子直径的降低, 使表面能迅速增加, 大量的 CO_2 和 H_2O 吸附在纳米粒子的表面, 并形成振动能量分别高达 1500 和 3350 cm^{-1} 的 CO_3^{2-} 和 OH^- 基团 (图 9). 这些高能基团加快了 $^5S_2 \rightarrow ^5F_5$ 的无辐射跃迁速率, 这一点可由图 10 中样品的下转换光谱证实: 在 465 nm 激发下, 随着粒子尺寸的减小, 样品的绿光 ($^5F_4, ^5S_2 \rightarrow ^5I_8$) 和红光 ($^5F_5 \rightarrow ^5I_8$) 发射积分强度比 ($R_{G/R}$) 明显减小 (Y-1, Y-2 和 Y-3 样品的 $R_{G/R}$ 分别为 32.1, 8.7 和 8.3). 此现象等效于 5S_2 能级上 Ho^{3+} 离子数量的降

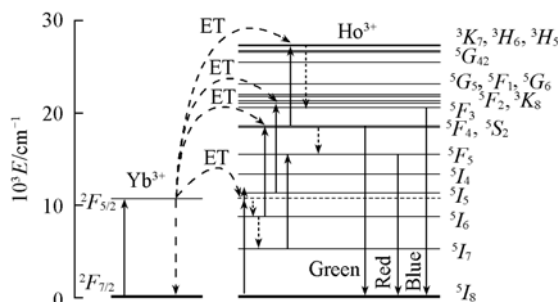


Fig. 8 Energy diagram of $Y_2O_3:S:Yb, Ho$ and UCL processes under 980 nm excitation

低, 因此抑制了 $^5S_2 \rightarrow ^3K_7, ^3H_6$ 跃迁. 另一方面, 这些高能基团的引入, 导致在一级激发过程中只需吸收一个 CO_3^{2-} 或 OH^- 的高能振动量子即可满足 $^5I_8 \rightarrow ^5I_5$ 之间的跃迁, 随后的 (2) 和 (3) 过程使 5F_3 能级得到布居, 最终产生了蓝光发射. 因此, 在新的机制中, 只需 Yb^{3+} 向 Ho^{3+} 的连续两次 ET 即可实现蓝光发射能级 5F_3 的布居, 由此比较合理地解释了在 Y-2 和 Y-3 样品中所观察到的蓝光双光子上转换现象.

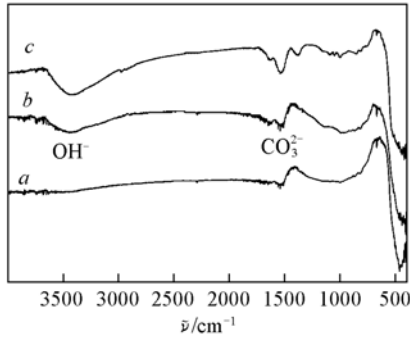


Fig. 9 FTIR spectra of different samples
a. Y-1; b. Y-2; c. Y-3.

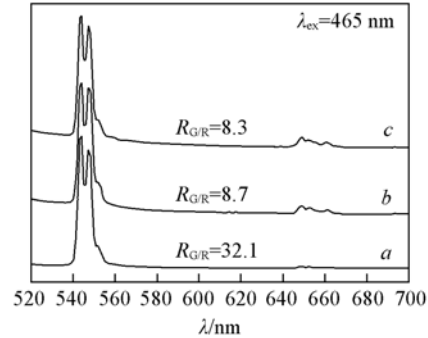


Fig. 10 Downconversion emission spectra of different samples upon excitation at 465 nm
a. Y-1; b. Y-2; c. Y-3.

关于绿光和红光发射, 基态的 Ho^{3+} 离子首先通过 Yb^{3+} 离子的 ET 过程被激发到 5I_6 能级, 处于 5I_6 能级的 Ho^{3+} 离子, 一部分通过 Yb^{3+} 离子的 ET 或 ESA 过程到达 $^5S_2, ^5F_4$ 能级, 再由 $^5S_2, ^5F_4$ 能级跃迁回基态, 产生绿光发射; 另一部分则无辐射弛豫到 5I_7 能级^[14], 再通过 Yb^{3+} 的 ET 或 ESA 过程跃迁至 5F_5 能级, 此能级也可通过 $^5S_2 \rightarrow ^5F_5$ 的无辐射弛豫过程布居. 位于 5F_5 能级的 Ho^{3+} 离子最终经辐射跃迁返回基态, 产生红光发射. 上述过程表明, 绿光和红光发射均源于双光子吸收过程, 这已由图 7 中的对数曲线斜率证实.

另外, 在图 7 中还可发现, 样品中的红光发射斜率都小于绿光发射斜率, 且随着粒子尺寸的降低, 红光和绿光发射的斜率均逐渐增大. 这种现象可归因于在中间激发态能级的去激发过程中线性衰减和上转换机制之间的竞争^[15,16]. 据 Pollnau 等^[15] 在“基态-中间能级-上转换发光能级”三能级体系中的推导, 当中间能级的线性衰减起主导作用时, 存在关系式 $I_{UCL} \propto I_p^2$, 而当上转换过程起主导作用时, 存在关系式 $I_{UCL} \propto I_p$. 在本文中, 绿光和红光发射的中间能级分别为 5I_6 和 5I_7 . 5I_6 和 5I_7 间的能级差 (ΔE) 约为 3220 cm^{-1} , 而 5I_7 和 5I_8 间的能级差大于 4700 cm^{-1} . 众所周知, 多声子无辐射弛豫速率取决于关系式 $(1 + \langle n \rangle)^{-\Delta E/h\omega}$ ^[17] (式中, n 为声子密度, $h\omega$ 为最大声子能). 由于同一样品的 $h\omega$ 是相等的, 所以 ΔE 越大, 则多声子无辐射弛豫速率越低. 因此, $^5I_6 \rightarrow ^5I_7$ 过程的线性衰减速率大于 $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ 过程, 所以, 相对于红光, 绿光发射斜率更接近于 2. 此外, 随着粒子尺寸的降低, 由于表面吸附的高能量官能团的增加, 多声子弛豫速率也增大, 5I_6 和 5I_7 能级的线性衰减过程均逐渐加强, 进而导致了绿光和红光发射斜率的增长.

3 结 论

采用简单的均匀沉淀法结合固-气硫化工艺制备了不同尺寸 (200, 80 和 40 nm) 的球形 $Y_2O_3:S:Yb, Ho$ 上转换粒子, 并通过发光强度和激发功率间的对数关系曲线研究了粒子尺寸对发光性质的影响. 结果表明: (1) 当粒子尺寸为 200 nm 时, 蓝光发射为三光子吸收过程, 这与体材料所观察到的情况完全相同; (2) 当粒子尺寸分别为 80 和 40 nm 时, 蓝光发射由三光子吸收过程变为双光子吸收. 这种现象是由纳米粒子表面所吸附的 OH^- 和 CO_3^{2-} 高能振动基团造成的; (3) 关于绿光和红光的发射, 观察到另一种新的现象, 即在所有样品中, 红光发射的斜率均小于绿光发射, 且随着粒子尺寸降低, 绿光和红光发射斜率均逐渐增大, 这可以归因于中间激发态能级的去激发过程中线性衰减和上转换机制之间的竞争.

参 考 文 献

- [1] Hampl J. , Hall M. , Mufti N. A. , *et al.* . Anal. Biochem. [J] , 2001 , **288** : 176—187
- [2] Li X. , Li Q. , Wang J. Y. , *et al.* . J. Lumin. [J] , 2007 , **124** : 351—356
- [3] JIA Ruo-Kun(贾若琨) , LIU Yan-Mei(刘艳梅) , HE Dong-Liang(和东亮) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J] , 2004 , **25**(7) : 1306—1309
- [4] YANG Feng-Zhen(杨奉真) , YI Guang-Shun(衣光舜) , CHEN De-Pu(陈德朴) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J] , 2004 , **25**(9) : 1589—1592
- [5] Luo X. X. , Cao W. H. . Mater. Lett. [J] , 2007 , **61** : 3696—3700
- [6] Gouveia-Neto A. S. , Costa E. B. , Bueno L. A. , *et al.* . J. Lumin. [J] , 2004 , **110** : 79—84
- [7] Lisiecki R. , Dominiak-Dzik G. , Ryba-Romanowski W. . J. Appl. Phys. [J] , 2004 , **96** : 6323—6330
- [8] Rijke F. , Zijlmans H. , Li S. , *et al.* . Nat. Biotechnol. [J] , 2001 , **19** : 273—276
- [9] Matijević E. , Hsu W. P. . J. Colloid Interface Sci. [J] , 1987 , **118**(2) : 506—523
- [10] Tok A. I. Y. , Boey F. Y. C. , Huebner R. , *et al.* . J. Electroceram [J] , 2006 , **17** : 75—78
- [11] Sohn S. , Kwon Y. , Kim Y. , *et al.* . Powder Technol. [J] , 2004 , **142** : 136—153
- [12] Sung J. M. , Lin S. E. , Wei W. C. J. . J. Eur. Ceram. Soc. [J] , 2007 , **27** : 2605—2611
- [13] Pires A. M. , Serra O. A. , Davolos M. R. . J. Alloys Compl. [J] , 2004 , **374** : 181—184
- [14] Boyer J. C. , Vetrone F. , Capobianco J. A. , *et al.* . Chem. Phys. Lett. [J] , 2004 , **390** : 403—407
- [15] Pollnau M. , Gamelin D. R. , L thi S. R. , *et al.* . Phys. Rev. B. [J] , 2000 , **61** : 3337—3346
- [16] Lei Y. Q. , Song H. W. , Yang L. M. , *et al.* . J. Chem. Phys. [J] , 2005 , **123** : 174710-1—174710-5
- [17] Song H. W. , Sun B. J. , Wang T. , *et al.* . Solid State Commun. [J] , 2004 , **132** : 409—413

Preparation and Size-dependent Upconversion Luminescence Mechanism of $Y_2O_3S:Yb, Ho$ Nanoparticles

XING Ming-Ming, CAO Wang-He^{*}, FENG Wei, PANG Tao, LING Xiao-Qiao
(*Optoelectronic Technology Institute, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China*)

Abstract A series of $Y_2O_3S:Yb, Ho$ upconversion particles were prepared using an improved homogeneous precipitation method combined with a solid-gas sulfuration technology. The structure and morphology of particles were characterized by X-ray diffraction(XRD) and transmission electron microscope(TEM), and the upconversion luminescence(UCL) properties and mechanisms were studied by UCL spectra and FT-infrared spectra(FTIR). The results of XRD indicated that the prepared samples were pure hexagonal structure. TEM images showed the prepared particles were mono-dispersed with regular sphere shape and exhibited the narrow size distribution with average size of 40, 80 and 200 nm, respectively. According to the $\ln I_p - \ln I_{UCL}$ plots of emission intensity as a function of excitation power, it was found that the blue emissions varied from three-photon absorption process to two-photon absorption process with decreasing particle size. For the green and red emissions, only the two-photon absorption process was observed, but the slope values of the $\ln I_p - \ln I_{UCL}$ plot increased with decreasing particle size. The mechanism of the effects of particle size on the UCL properties was discussed.

Keywords Upconversion; Luminescence mechanism; $Y_2O_3S:Yb, Ho$

(Ed. : M, G)