

Er, Yb 共掺杂氟氧混合物玻璃的紫色上转换发光研究

肖思国, 阳效良, 刘政威

(湘潭大学 物理系, 湖南 湘潭 411105)

摘要: 制备了 $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂氟氧混合物玻璃, 利用 R-500 型分光光度计, 在 He-Ne 激光器 632.8nm 波长激光激发下, 观测到了 Er^{3+} 离子的绿色与紫色上转换荧光, 并就其上转换机制进行了讨论。

关键词: 稀土掺杂; 能量上转换

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1000-7032(2000)04-0359-04

1 引 言

近十多年来, 稀土掺杂能量上转换材料的研究取得迅猛发展^[1]。这种材料与大功率半导体激光器相匹配, 可望获得全固化紧凑可见激光的输出, 这对于发展光盘技术、信息技术、彩色显示和彩色打印等技术有着重要的作用。因此, 广泛寻找掺杂基质材料, 深入探讨各种稀土离子的上转换机制, 有着非常现实的意义。

钇离子以其丰富的能级和多个亚稳态而倍受关注。迄今为止, 利用 Er^{3+} 掺杂或 $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂已在多种基质中实现了 Er^{3+} 离子的上转换荧光输出, 其谱线大部分为 Er^{3+} 离子的 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 和 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 能级的发射^[2,3,4], 本文报道了 632.8nm 激光泵浦下, 在 $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂氟氧混合物玻璃中同时实现了 Er^{3+} 离子的绿、蓝、紫多条上转换谱线的输出, 其中紫色上转换荧光强度在数量级上达到了绿色上转换荧光的水平, 并就上转换机制作了分析。

2 实 验

样品的配方为 $32\text{SiO}_2\text{-}12\text{WO}_3\text{-}22\text{PbF}_2\text{-}16\text{CdF}_2\text{-}7\text{BaF}_2\text{-}10\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-}1\text{Er}_2\text{O}_3$, 按摩尔比精确称量总重为 5 克的试剂, 充分研磨后倒入刚玉坩埚中, 然后送入高温炉中, 在 400℃ 恒温 3h 后直接升温至 1100℃, 15min 后将熔料倒出, 在铜板挤压下制得厚度为 2~3mm 的光学玻璃。样品的荧光检测采用 R-500 型分光光度计, 作为激发光源的 He-Ne 激光器输出波长为 632.8nm, 功率小于

15mW, 在室温条件下从波数 30000 ~ 16000 cm^{-1} 范围内, 逐段对样品进行荧光检测。为了便于确定上转换光的发射能级和对上转换机制进行讨论, 利用长春光学精密机械厂生产的 GS-1 型光声光谱仪对样品进行了光声光谱测试。

3 结果与讨论

图 1 为 Er^{3+} 离子的光声光谱, 从图中可以确定 Er^{3+} 在该基质中各吸收带的峰位及所对应的能级跃迁。尽管用光声光谱法测定的 Er^{3+} 的吸收谱与 Er^{3+} 的上转换光谱的谱形有较大的差异, 但利用这种方法能够确定上转换发射所对应的能级。

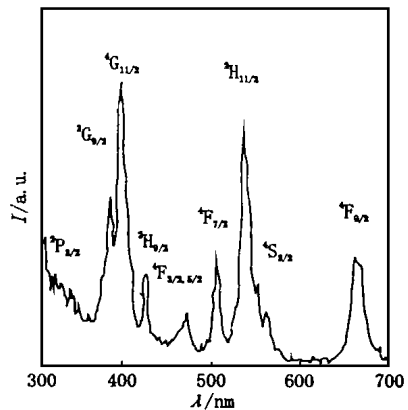


图 1 $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂氟氧混合物玻璃的光声光谱
Fig. 1 Photoacoustic spectroscopy of $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ co-doped oxy-fluoride glass.

图 2 为 Er^{3+} 离子上转换荧光谱。我们可以将上转换谱线分为四个荧光带, 表 1 列出了样品各个荧光带所对应的辐射能级、光谱的精细结构以及相对强度值。可以看到, 在这种基质材料中,

样品中稀土离子能级 Stark 劈裂是十分明显, 通常观测到的²H_{11/2}能级劈裂是不很明显的, 而在该样品中, 至少有三个峰清晰可辨。此外²H_{9/2}能级劈裂峰也十分清晰, 这种强烈的能级劈裂现象与

基质中引入 WO₃ 有关。由于钨离子电荷大, 半径小, 在基质中产生强烈的极化作用, 降低了稀土离子所处配位场的对称性, 从而增强了稀土离子能级的 Stark 劈裂^[5]。

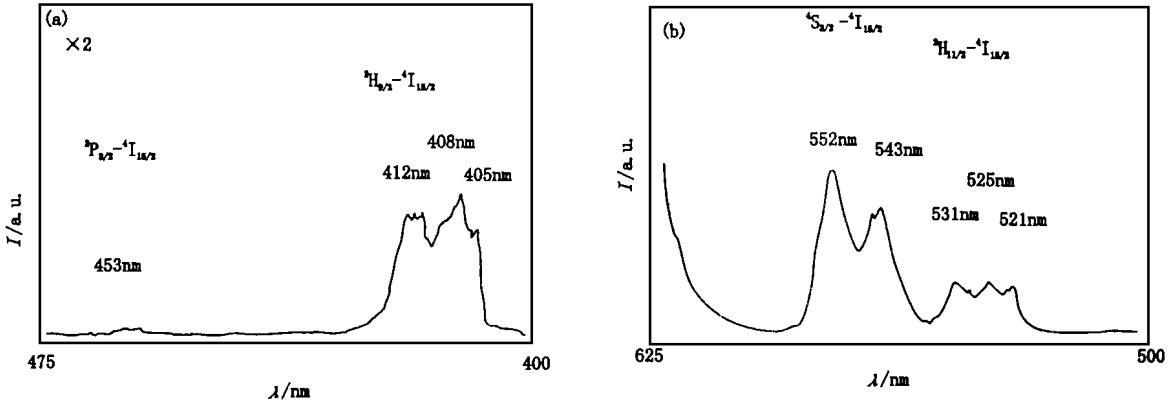


图 2 Er³⁺, Yb³⁺ 共掺杂氟氧混合物玻璃中 Er³⁺ 离子上转换荧光谱

Fig. 2 Up-conversion spectra of Er³⁺ in Er³⁺: Yb³⁺ co-doped oxy-fluoride glass.

表 1 Er³⁺: Yb³⁺ 共掺杂氟氧混合物玻璃中 Er³⁺ 离子上转换发射光的精细结构、相对强度以及对应的能级跃迁

Table 1 The fine spectra composition, relative intensities and level emissions of Er³⁺ in Er³⁺: Yb³⁺ co-doped oxy-fluoride glass

跃迁	荧光波长 λ/nm	相对强度/%
² H _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	405	24
	408	36
	409	31
	411	30
	412	30
² P _{3/2} → ⁴ I _{13/2}	453	2.4
² H _{11/2} → ⁴ I _{15/2}	521	30
	525	33
	531	34
⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2}	543	81
	552	100

对于 Er³⁺ 单掺杂的样品, 离子的²H_{9/2}能级发射的紫色荧光是相当弱的^[6], 通常不到绿色荧光(⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2})的百分之一^[7], 而在我们所制备的样品中稀土离子紫色荧光的相对强度大大提高了, 达到了⁴S_{3/2}至基态辐射的绿色荧光的三分之一。分析表明, 蓝紫上转换荧光与绿色上转换荧光具有不同的产生机制。

绿色上转换荧光的产生可简单地作如下描述, 处于基态的 Er³⁺ 离子吸收一个激发光子, 实现⁴F_{9/2}能级的粒子数布居, 该能级通过⁴F_{9/2} →

⁴I_{13/2}的辐射跃迁, 或通过多声子弛豫过程, 使得⁴I_{13/2}能级发生粒子数集居。处于⁴I_{13/2}能级亚稳态的 Er³⁺ 离子吸收一个光子, 激发至⁴F_{7/2}能级, 无辐射弛豫到²H_{11/2}和⁴S_{3/2}能级后, 分别辐射跃迁至基态形成二个绿色荧光带。

处于激发态⁴F_{9/2}能级的 Er³⁺ 离子也应该发生激发态吸收, 然而从离子能级图上找不到这种吸收所对应的能级, 因此在 Er³⁺ 单掺杂的情况下, 紫色上转换发光起因于⁴S_{3/2}+⁴S_{3/2} → ⁴G_{11/2}+⁴I_{11/2}的交叉弛豫过程^[7], 不过, 这种交叉弛豫作

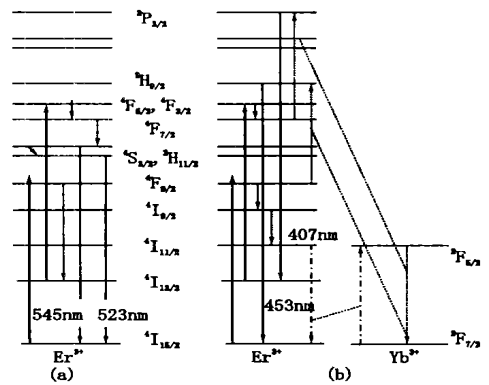
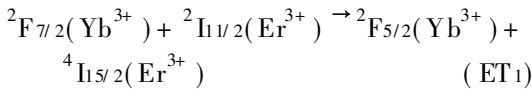


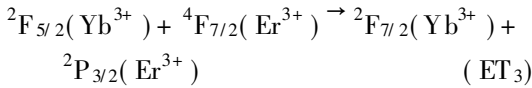
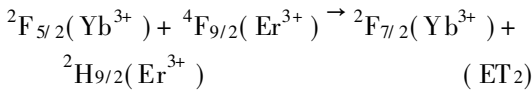
图 3 Er³⁺: Yb³⁺ 共掺杂氟氧混合物玻璃中的上转换发光机制: (a) 绿光发射; (b) 蓝光和紫光发射

Fig. 3 Up-conversion mechanisms in Er³⁺: Yb³⁺ codoped oxyfluoride glass: (a) for green emissions and (b) for blue and violet emissions.

用是很弱的,从而导致了弱的紫色上转换发光。掺入敏化剂 Yb^{3+} 后,处于 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的 Er^{3+} 离子无辐射跃迁到达 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级,与 Yb^{3+} 离子发生交叉弛豫,实现 Yb^{3+} 离子 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级上粒子数布居



这一过程,称之为反向传递,一部分处于 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级的 Yb^{3+} 离子,又可以继续与 Er^{3+} 离子发生交叉弛豫,将处于 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的 Er^{3+} 离子激发到 $^2\text{H}_{9/2}$ 能级,将处于 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级的 Er^{3+} 离子激发到 $^2\text{P}_{3/2}$ 能级,



这两种过程都称为正向传递,通过这种 $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 的反向与正向传递^[9],实现了 Er^{3+} 离子 $^2\text{P}_{3/2}$ 和 $^2\text{H}_{9/2}$ 能级的粒子数布居,电子由 $^2\text{H}_{9/2}$ 至基态跃迁发出 408nm 的紫色上转换荧光,由 $^2\text{P}_{3/2}$ 能级辐射至 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级发出 453nm 蓝色上转换荧光。 $^2\text{P}_{3/2}$ 和 $^2\text{H}_{9/2}$ 能级的粒子数布居需要通过两步离子交叉弛豫过程,交叉弛豫产生的几率正比于相关能级的电子数^[8]

$$p \propto NN_1$$

对于正向能量传递过程 ET_2 和 ET_3 , N_1 为处于 Yb^{3+} 离子 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级的电子数, N 则分别为处于 Er^{3+} 离子 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级和 $^4\text{F}_{5/2}$ 能级的电子数。 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的电子数布居是由激发光直接激发实现的,而 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级的电子数布居则是通过 Er^{3+} 离子步

进吸收实现的,显然, $^4\text{F}_{5/2}$ 能级的电子数布居远小于 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的电子数布居, ET_3 作用的几率也就远小于 ET_2 , 453nm 的蓝光自然就极其微弱了。

为了提高紫色上转换荧光的强度,首先要保证 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 离子之间有效的交叉弛豫作用的实现,这就要求基质中有足够的 Yb^{3+} 离子浓度,因此,我们掺入样品中的 Yb^{3+} 离子浓度是比较大, Yb^{3+} 与 Er^{3+} 的离子浓度比达到了 10:1。另一方面,基质材料中合适的声子能量也是很重要的。由于 Er^{3+} 离子 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级至 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级的粒子数布居主要是通过无辐射跃迁实现的,较大的基质声子能量,从而造成较强的无辐射跃迁,这有利于 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级的粒子数布居,也就为 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 离子间的交叉弛豫创造了条件。但是,由于 $^2\text{H}_{9/2}$ 能级至下能级 $^4\text{F}_{3/2}$ 的能量间隙只有 1900cm^{-1} 左右,声子能量过大则会造成 $^2\text{H}_{9/2}$ 能级发射量子效率过低。考虑这两方面的因素,可以肯定,有一个最佳的声子截止能量,使得这种敏化作用下的紫色上转换发光强度达到最大^[10]。我们在氟氧混合物中寻找基质材料就是出于上述考虑,但更为合适的基质材料还有待我们进一步探索。

4 结 论

在氟氧混合物玻璃中实现了 632.8nm 激光激发下的紫色和绿色上转换荧光发射,观察到了 Er^{3+} 离子的上转换荧光的精细结构,其中紫色上转换荧光具有相对较高的强度。分析认为 $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 的正向和反向传递导致了紫色上转换荧光显著增强。

参 考 文 献:

- [1] Chen Xiaobo, Zhang Guangyin, Song Zhengfu, et al. Study and development of upconversion luminescence and laser for rare earth compounds [J]. *Spectroscopy and Spectrical Analysis*, 1995, 15(3): 4-6 (in Chinese).
- [2] Masahide Takahashi, et al. Up conversion characteristics of Er^{3+} in transparent oxyfluoride glass ceramics [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, 83(7): 3920-3922.
- [3] Oliveira A S, Araujo M T de, et al. Frequency upconversion in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped chalcogenide glass [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(7): 753-755.
- [4] CHEN Yihong, Daniel Meichenin, et al. *J. Phys: Condensed Matter*, 1995, 7: 3363.
- [5] Zhang Jinchun, Liu Yanhang, Cao Jie, et al. Absorption spectra and upconversion of $\text{ZnWO}_4: \text{Sm}^{3+}$ Crystal [J]. *Acta Phys. Sin.*, 1995, 47(1): 117-123 (in Chinese).
- [6] Rakov N, Cid B. de Araujo, et al. Avalanche upconversion in Er^{3+} doped fluoroaluminate glass [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 70(23): 3084-3086.
- [7] Pan Z, Morgan S H, et al. Infrared to visible upconversion in Er^{3+} -doped lead germanate glass: effect of Er^{3+} ion

concentration [J]. *J. Appl. Phys.*, 1995, **77**(9): 4688-4692.

- [8] Hou Yanbin, Xu Zheng, Zhang Guangyin, *et al.* The upconversion luminescence for Er^{3+} and Yb^{3+} codoped microcrystal glass pumped by 960nm laser diode [J]. *Chin. J. Lumine.*, 1997, **18**(4): 301-303(in Chinese).
- [9] Xu wu, Denis J P, Ozen G, *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **203**: 211.
- [10] Cheng Xiaobo, Zhang Guangyin, Sawanobri N, *et al.* The indirect upconversion-sensitization luminescence research of Tm, Yb codoped oxyfluoride glasses [J]. *Acta. Phys. Sin.*, 1999, **48**(5): 948-954(in Chinese).

Violet Upconverted Luminescence in Oxy-Fluoride Glass Codoped by Er^{3+} , Yb^{3+}

XIAO Si-guo, YANG Xiao-liang, LIU Zheng-wei
(Physics Department of Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: $\text{Er}^{3+} : \text{Yb}^{3+}$ doped oxy-fluoride glass was prepared. Four bands of unconverted emissions have been observed under excitation of a He-Ne laser with wavelength of 632.8nm through a R-500 spectrophotometer. The up-conversion mechanism was discussed, and the transfer and back-transfer between Er^{3+} and Yb^{3+} were used to explain the appearance of strong violet emission.

Key words: rare earth doping; energy up-conversion