

文章编号: 1000-7032(2009)06-0738-06

$Y_{0.795-x}Gd_xYb_{0.2}Tm_{0.005}F_3$ 纳米晶合成及 Tm^{3+} 和 Gd^{3+} 的上转换发光

曹春燕¹, 秦伟平², 张继森³, 荀显超⁴

(1. 井冈山大学 数理学院, 江西 吉安 343009;

2. 吉林大学电子科学与工程学院 集成光电子国家重点实验室, 吉林 长春 130012;

3. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 激发态物理重点实验室, 吉林 长春 130033;

4. 空军航空大学, 吉林 长春 130022)

摘要: 利用水热法合成了氟化物 $Y_{0.795-x}Gd_xYb_{0.2}Tm_{0.005}F_3$ ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8$) 纳米晶。研究了退火后系列样品的上转换发光性质以及激发态辐射跃迁寿命。在 980 nm 激发下, $Y_{0.795-x}Gd_xYb_{0.2}Tm_{0.005}F_3$ 纳米微晶样品中观察到了 Tm^{3+} 的蓝光上转换发射及紫色、紫外发射增强现象, 同时还观察到 Gd^{3+} 的 ${}^6D_{9/2}$ 、 6I_1 、 ${}^6P_{5/2}$ 及 ${}^6P_{7/2}$ 到基态 ${}^8S_{7/2}$ 的发射。实验结果表明: 样品半个波长量级的颗粒尺寸是 Tm^{3+} 紫外上转换增强以及 Tm^{3+} 到 Gd^{3+} 发生有效能量传递的重要因素。

关键词: 稀土; 氟化物; 纳米晶; 上转换发射

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55. Hx

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引 言

稀土掺杂上转换发光材料在固体激光器、光存储、彩色显示、红外传感、环境探测等方面有广阔的应用前景, 已经引起极大的关注^[1]。近年来, 随着信息处理、数据存储、水下通信、视频显示及表面处理等技术的迅速发展, 越来越需要高效率、低价格、高性能的蓝绿激光器^[2], 而非线性光学晶体的倍频方法以及直接利用宽带隙半导体材料直接激发相比^[3], 上转换发光方法更具有潜在应用优势^[4], 如: 可以有效降低光致电离作用引起基质材料的衰退, 不需要严格的相位匹配, 对激发波长的稳定性要求不高, 输出波长具有一定的可调谐性; 另外, 上转换发光还更有利于简单、廉价及结构紧凑小型激光器系统的发展。目前, 在室温下运转的氟化物光纤激光, 在可见区均有上转换激光输出^[5], 但是其最大输出功率在蓝绿波段只达到百毫瓦量级^[6,7], 还不能满足实际应用的需要。此类器件的进展主要取决于对上转换过程中各种机理的深入研究以及氟化物和其它低声子能量基质材料的制备。另外, 红外半导体激光泵浦的紫色和紫外上转换

激光器是上转换激光研究者们追求的目标, 研制紫色和紫外上转换激光器最大的障碍是紫色和紫外上转换激光材料的制备。此类器件的进展主要取决于对紫色和紫外上转换激光材料的探索。

Gd^{3+} 在自由态, 晶体环境, 玻璃态, 特别是在真空紫外(VUV)激发下的光谱性质, 理论和实验上已经详细研究过^[8-11]。纵观 Gd^{3+} 的上转换发光性质研究, Gharavi 等人^[12]用 Er^{3+} 作为敏化剂, 用 546, 522 nm 激光作为泵浦光激发 Er^{3+} 的 ${}^4S_{3/2}$ 及 ${}^2H_{11/2}$ 能级, 通过敏化合作上转换把能量传递给 Gd^{3+} , 进而观察到 Gd^{3+} 的紫外上转换发射。观察到了 Gd^{3+} 位于 281, 313 nm 的上转换发射。然而, Gd^{3+} 在红外光激发下的上转换发光研究罕有报道^[13,14]。我们通过水热法合成了 $Y_{0.795-x}Gd_xYb_{0.2}Tm_{0.005}F_3$ ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8$) 纳米晶样品, 使用 980 nm 半导体激光光源, 对比研究了这些纳米微晶样品的 Tm^{3+} , Gd^{3+} 的上转换发光及其动力学性质。

2 实 验

2.1 材料合成

所用原料均为分析纯, 实验方法为水热法。

收稿日期: 2009-02-25; 修订日期: 2009-03-26

基金项目: 国家自然科学基金(10774142)资助项目

作者简介: 曹春燕(1979-), 女, 山东金乡人, 博士, 主要从事凝聚态材料物理性质的研究。

E-mail: caoyan_80@126.com

比如合成 $YF_3:20\%Gd^{3+},20\%Yb^{3+},0.5\%Tm^{3+},5.95\text{ mmol } Y_2O_3 (99.99\%), 2\text{ mmol } Gd_2O_3 (99.99\%), 2\text{ mmol } Yb_2O_3 (99.99\%),$ 以及 $0.05\text{ mmol } Tm_2O_3 (99.99\%)$ 溶于盐酸(37%)中,为加速其溶解速度,用一只 800 W 电炉加热。形成澄清溶液后,磁力搅拌下逐滴加入氟化氢(40%)形成白色乳状溶液。继续搅拌约 0.5 h 后,将乳状溶液移至四个 25 mL 聚四氟乙烯不锈钢反应釜中,130 °C 恒温保持 12 h。自然冷却至室温后,通过离心的办法收集产物。用去离子水洗涤收集物数次,在真空环境中 55 °C 干燥 6 h。将所得白色粉末在氩气保护下 600 °C 退火 1 h。系列样品 $Y_{0.795-x}Gd_xYb_{0.2}Tm_{0.005}F_3 (x=0.0,0.1,0.2,0.5,0.8)$ 用同样的操作步骤合成。

2.2 性能测试

材料的相及组成用 Model Rigaku RU-200b X 射线衍射谱仪分析,镍单色器滤波,用铜靶 $K\alpha$ 作为辐射源 ($\lambda = 0.15406\text{ nm}$)。形貌大小用日立场发射扫描电镜 S-4800 来表征。980 nm 连续激光二极管(最大激发功率为 2 W)激发下,用日立 F-4500 荧光分光光度计记录上转换发光性质。用一个重复频率为 10 Hz 脉宽为 10 ns 的脉冲 Nd:YAG 激光器泵浦光参量振荡器调至 980 nm 作为激发光,用一个单色仪和示波器记录发光信号,测量样品的发光动力学过程。所有测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 结构表征

图 1 是样品 $YF_3:20\%Gd^{3+},20\%Yb^{3+},0.5\%Tm^{3+}$

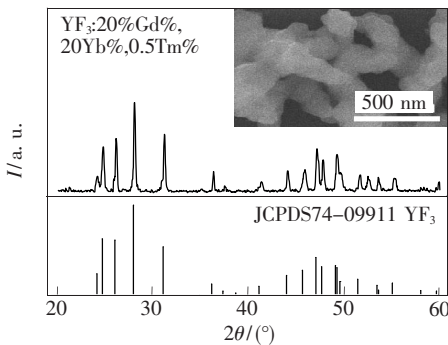


图 1 样品 $YF_3:20\%Gd^{3+},20\%Yb^{3+},0.5\%Tm^{3+}$ 及 YF_3 标准 XRD(插图为样品扫描电镜照片)

Fig.1 XRD patterns of $YF_3:20\%Gd^{3+},20\%Yb^{3+},0.5\%Tm^{3+}$ (Inset, SEM photo of the sample)

及体材料 YF_3 标准的 XRD 图谱。氟化物均是正交相,并且有相同的空间群 $Pnma(62)$ 。图 1 插图是样品 $YF_3:20\%Gd^{3+},20\%Yb^{3+},0.5\%Tm^{3+}$ 的场发射扫描电镜照片。可以看出,样品是由聚集的平均粒径约为 100 nm 的粒子组成的。

3.2 光谱表征

图 2 是样品 $Y_{0.795-x}Gd_xYb_{0.2}Tm_{0.005}F_3 (x=0.1,0.2,0.5,0.8)$ 在相同测试条件下得到的上转换发射谱。从图中可以看出,随着 Gd^{3+} 含量的增加, Gd^{3+} 的发射先是增强,在浓度为 $x=0.2$ 时,发射达到最大,然后减弱。同时 Tm^{3+} 的 $^1I_6 \rightarrow ^3H_6$ 的发射一直减弱,这也提供了 $Tm^{3+} \rightarrow Gd^{3+}$ 能量传递的证据,从发射光谱中可以看出 Gd^{3+} 的发光强度发生了变化,也说明了 Gd^{3+} 可能发生了浓度猝灭。

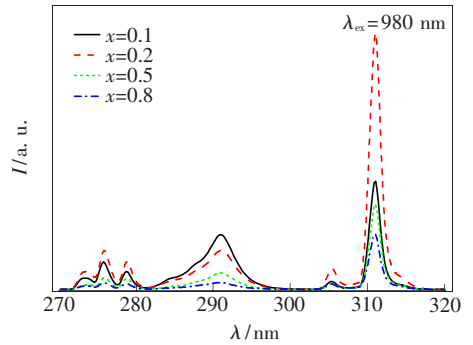


图 2 样品 $Y_{0.795-x}Gd_xYb_{0.2}Tm_{0.005}F_3$ 在相同条件下测试的上转换发射光谱

Fig.2 Upconversion emission spectra of $Y_{0.795-x}Gd_xYb_{0.2}Tm_{0.005}F_3$ samples

为了证明 Tm^{3+} 向 Gd^{3+} 的能量传递,我们对比了含 Gd^{3+} 的 $YF_3:20\%Gd^{3+},20\%Yb^{3+},0.5\%Tm^{3+}$ 样品与不含 Gd^{3+} 的 $YF_3:20\%Yb^{3+},0.5\%Tm^{3+}$ 样品的上转换发射谱,如图 3 所示。为了便于比较,上转换发射均在相同条件下测量,激发/发射狭缝带通为 2.5 nm,光电倍增管高压为 700 V,激发功率密度为 200 W/cm^2 。对比这两个发射谱,我们可以看出,标星号 (*) 及三角号 (Δ) 的发射为 Gd^{3+} 的发射。 Gd^{3+} 不可能直接吸收 980 nm 光子,因此 Gd^{3+} 的紫外上转换发射只能来源于 Tm^{3+} 的能量传递。从这两个发射谱中可以看出,掺有 Gd^{3+} 的样品 Tm^{3+} 的 $^1I_6 \rightarrow ^3H_6, ^3F_4$ 的发射强度减弱,佐证了 Tm^{3+} 向 Gd^{3+} 的能量传递。

为说明上转换发射及能量传递过程,我们给出了样品 $YF_3:20\%Gd^{3+},20\%Yb^{3+},0.5\%Tm^{3+}$ 在

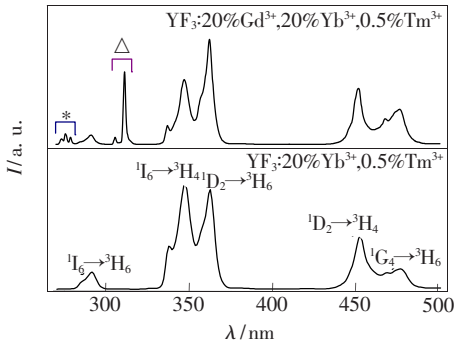


图 3 样品 $\text{YF}_3:20\% \text{Gd}^{3+}, 20\% \text{Yb}^{3+}, 0.5\% \text{Tm}^{3+}$ 及 $\text{YF}_3:20\% \text{Yb}^{3+}, 0.5\% \text{Tm}^{3+}$ 在相同测试条件下测得的上转换发射谱。标有星号 * 及三角号 Δ 的发射是 Gd^{3+} 的发射

Fig. 3 Upconversion spectra of $\text{YF}_3:20\% \text{Gd}^{3+}, 20\% \text{Yb}^{3+}, 0.5\% \text{Tm}^{3+}$ 及 $\text{YF}_3:20\% \text{Yb}^{3+}, 0.5\% \text{Tm}^{3+}$ samples under the same measurement condition. * and Δ denotes Gd^{3+} emission peaks, respectively.

980 nm 泵浦功率密度约为 200 W/cm^2 激发下的紫外上转换发射谱和 $\text{Gd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 及 Tm^{3+} 的能级图^[6,7]。如图 4 所示,波段 270 ~ 281 nm 的三个发射峰来源于 Gd^{3+} 的 ${}^6\text{I}_J \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ 跃迁,中心波长位于 291 nm 的发射来源于 Tm^{3+} 的 ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 的跃迁,峰值位于 305, 311 nm 的发射分别来源于 Gd^{3+} 的 ${}^6\text{P}_{5/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ 及 ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ 的跃迁。如图 5,可能的上转换发射过程及能量传递过程也在图中标出,如文献[4]中所分析的,在 980 nm 激发下 $\text{Tm}^{3+}-\text{Yb}^{3+}-\text{Gd}^{3+}$ 共存体系中, Yb^{3+} 持续不断地把能量传递给 Tm^{3+} , 布居至其 ${}^3\text{H}_5, {}^3\text{F}_3 ({}^3\text{F}_2)$ 及 ${}^1\text{G}_4$ 能级^[8]。由于在能量传递过程 ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2} (\text{Yb}^{3+})$: ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^1\text{D}_2 (\text{Tm}^{3+})$ 能量失配较大, ${}^1\text{D}_2$ 能级不能通过该过程布居, ${}^1\text{D}_2$ 能级可通过交叉弛豫过程 $\text{F}_3^3 \rightarrow {}^3\text{H}_6: {}^3\text{F}_3 \rightarrow {}^1\text{D}_2 (\text{Tm}^{3+})$ 布居^[9,10], 进而经能量传递 ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2} (\text{Yb}^{3+})$: ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{P}_2 (\text{Tm}^{3+})$ 布居其 ${}^3\text{P}_2$ 能级, ${}^3\text{P}_2$ 能级电子很少一部分作辐射弛豫 ${}^3\text{P}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, 一部分快速无辐射弛豫至 ${}^1\text{I}_6$ 能级, 其余部分将能量传递给 Gd^{3+} 的 ${}^6\text{I}_J$ 多重能级 ${}^3\text{P}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_6 (\text{Tm}^{3+})$: ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_J (\text{Gd}^{3+})$ 。室温下, Gd^{3+} 的 ${}^6\text{I}_J \rightarrow {}^6\text{P}_J$ 无辐射弛豫使其布居至最低能级 ${}^6\text{P}_{5/2}$ 及 ${}^6\text{P}_{7/2}$ ^[11]。对于 Gd^{3+} 的 ${}^6\text{D}_J$ 能级布居, 可有三种过程, 即激发态吸收、交叉弛豫及能量传递过程, 如能级图 5 中所示, 样品在 980 nm 激发下, 能量传递 ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2} (\text{Yb}^{3+})$: ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{D}_J (\text{Gd}^{3+})$ 应是

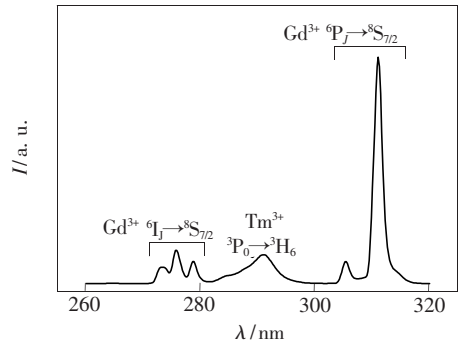


图 4 980 nm 连续激光二极管激发下样品 $\text{YF}_3:20\% \text{Gd}^{3+}, 20\% \text{Yb}^{3+}, 0.5\% \text{Tm}^{3+}$ 的上转换发射谱(激发功率密度约为 200 W/cm^2)

Fig. 4 Upconversion emission spectrum of $\text{YF}_3:20\% \text{Gd}^{3+}, 20\% \text{Yb}^{3+}, 0.5\% \text{Tm}^{3+}$ sample under 980 nm excitation (pump power density 200 W/cm^2)

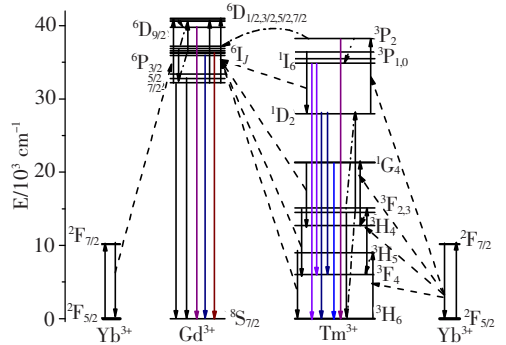


图 5 $\text{Gd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 的能级图及可能的上转换过程
Fig. 5 Energy level schemes and upconversion descriptions from $\text{Gd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ with 980 nm excitation

布居 ${}^6\text{D}_J$ 能级的主要过程。电子从 Tm^{3+} 的 ${}^3\text{P}_2$ 、 ${}^1\text{I}_6$ 、 ${}^1\text{D}_2$ 及 ${}^1\text{G}_4$ 能级跃迁至低激发态或基态时, 可观测到紫外及蓝光发射, 同时可观测到 Gd^{3+} 从 ${}^6\text{D}_J$ 、 ${}^6\text{I}_J$ 及 ${}^6\text{P}_J$ 多重态跃迁下来的紫外发射。

为了更细致地研究上转换发光性质, 研究了样品的发光动力学过程。以样品 $\text{YF}_3:20\% \text{Gd}^{3+}, 20\% \text{Yb}^{3+}, 0.5\% \text{Tm}^{3+}$ 为主要研究对象, 测试了 278, 291, 305, 311, 347, 362, 451, 476 nm 的上转换发光衰减曲线, 样品 $\text{Y}_{0.795-x}\text{Gd}_x\text{Yb}_{0.2}\text{Tm}_{0.005}\text{F}_3$ ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8$) 只测试了 311 ($x=0$ 时除外), 347, 362, 476 nm 的衰减曲线。我们发现这些发射在不同的样品中, 有的是双指数衰减过程, 有的是单指数衰减过程。所测试的发光动力学数据汇总于表 1 中。可以看出:

(1) 单基质样品 $\text{YF}_3:20\% \text{Yb}^{3+}, 0.5\% \text{Tm}^{3+}$ 中, Tm^{3+} 的所有发射均为单指数衰减过程。

表1 样品 $Y_{0.795-x}Gd_xYb_{0.2}Tm_{0.005}F_3$ 发光动力学数据

Table 1 Dynamic data of luminescence for $Y_{0.795-x}Gd_xYb_{0.2}Tm_{0.005}F_3$ samples

$\tau/\mu s$

| λ/nm | x | | | | |
|--------------|-----------------------------------|--------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | 0 | 0.1 | 0.2 | 0.5 | 0.8 |
| 278 | | | $\tau = 629$ | | |
| | | | $A_1 = 0.919 \quad \tau_1 = 556$ | | |
| 291 | | | $A_2 = 0.056 \quad \tau_2 = 2117$ | | |
| 305 | | | $\tau = 613$ | | |
| | $A_1 = 0.860 \quad \tau_1 = 7808$ | | $A_1 = 0.967 \quad \tau_1 = 604$ | $A_1 = 0.549 \quad \tau_1 = 1745$ | $A_1 = 0.909 \quad \tau_1 = 508$ |
| 311 | $A_2 = 0.114 \quad \tau_2 = 1900$ | | $A_2 = 0.046 \quad \tau_2 = 3519$ | $A_2 = 0.454 \quad \tau_2 = 651$ | $A_2 = 0.141 \quad \tau_2 = 1786$ |
| | | | $A_1 = 0.759 \quad \tau_1 = 380$ | $A_1 = 0.919 \quad \tau_1 = 255$ | |
| 347 | $\tau = 141$ | $\tau = 179$ | $A_2 = 0.260 \quad \tau_2 = 939$ | $A_2 = 0.121 \quad \tau_2 = 1042$ | $\tau = 218$ |
| | | | $A_1 = 0.902 \quad \tau_1 = 395$ | | |
| 362 | $t = 184$ | $t = 255$ | $A_2 = 0.137 \quad \tau_2 = 1166$ | $\tau = 303$ | $\tau = 270$ |
| | | | $A_1 = 0.893 \quad \tau_1 = 477$ | | |
| 451 | | | $A_2 = 0.099 \quad \tau_2 = 1333$ | | |
| 476 | $\tau = 555$ | $\tau = 615$ | $\tau = 615$ | $\tau = 668$ | $\tau = 633$ |

(2) 当掺入 10% Gd^{3+} 时, 也就是样品 $YF_3: 10\% Gd^{3+}, 20\% Yb^{3+}, 0.5\% Tm^{3+}$, 只有 Gd^{3+} 的 311 nm 发射是双指数衰减过程, 并且慢过程占主要部分; Tm^{3+} 的所有发射还是单指数衰减过程, 但是寿命有所变长。

(3) Gd^{3+} 的浓度增加为 20% 时, 除了 Gd^{3+} 的 305, 278 nm 及 Tm^{3+} 的 476 nm 是单指数过程外, 其余发射均为双指数过程。在 Tm^{3+} 的双指数衰减过程中, 均是快过程占主要部分, 慢过程是次要部分。 Gd^{3+} 的 311 nm 发射则与掺有 10% 的情况相反, 快过程占主要部分。

(4) 当 Gd^{3+} 的浓度增加至 50% 时, 也就是样品 $YF_3: 50\% Gd^{3+}, 20\% Yb^{3+}, 0.5\% Tm^{3+}$ 的动力学数据, Gd^{3+} 的 311 nm 仍是双指数衰减过程, Tm^{3+} 的 347 nm 为双指数过程, 但 362 nm 是单指数过程, 476 nm 仍然是单指过程。从拟合参数 A_1 及 A_2 的数据来看, 311 nm 快慢过程所占比例相当, 而 347 nm 的快过程所占比例比 Gd^{3+} 浓度为 20% 时大。从表中还可以看出 362 nm 的寿命总是大于 347 nm 的寿命。

从表 1 中我们还能够看出: 和 Tm^{3+} 掺杂的体相材料相比^[15], 在纳米材料中, Tm^{3+} 的激发态能级寿命明显增加, 而且能量越低, 寿命越长。图 5 中能够看到, Tm^{3+} 的 1I_6 能级布居是 5 光子过程, 在体相材料情况下, 由于上转换几率较小, 1I_6 能

级不能够被有效地布居, 因此通常我们不能观察到较强 1I_6 能级的发光。可见, 纳米尺寸导致的较低能级 (如, 1D_2 和 1G_4) 寿命增加是 1I_6 能级有效布居的关键, 进一步地 $^1I_6 \rightarrow ^3H_6, ^3F_4$ 辐射几率的减小, 保证了 $Tm^{3+} \rightarrow Gd^{3+}$ 的有效能量传递, 导致 6P_J 能级被有效布居。

4 结 论

通过水热法合成纳米晶 $Y_{0.795-x}Gd_xYb_{0.2}Tm_{0.005}F_3 (x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8)$ 。氩气保护退火后, 在 980 nm 激光二极管激发下, 纳米晶发出明亮的蓝光及强的紫外光。实验结果表明: 在这个错综复杂的上转换发射和连续不断的 $Yb^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$ 以及 $Tm^{3+} \rightarrow Gd^{3+}$ 的能量传递过程中, 纳米结构空间起了重要的作用。 Gd^{3+} 的紫外上转换发光材料为短波全固体激光器及纤维激光器提供了一种新材料。动力学分析表明, Gd^{3+} 的 311 nm 发射在所有材料中均为双指数衰减过程, Tm^{3+} 的 476 nm 发射在所有材料中均为单指数衰减过程, Tm^{3+} 的其它发射在混合基质材料中是双指数衰减过程, 而在单基质材料中是单指数衰减过程。在纳米晶结构材料中, Gd^{3+} 上转换的发现, 为探索纳米晶结构材料中新的上转换机制和获得高效短波长上转换发光材料开拓了更为广阔的空间。

参 考 文 献:

- [1] Auzel F. Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids [J]. *Chem. Rev.*, 2004, **104**(1):139-173.
- [2] Thomas G E. Future trends in optical recordings [J]. *Philips Tech. Rev.*, 1988, **44**:51-57.
- [3] Miyajima T, Tojyo T, Asano T, *et al.* GaN-based blue laser diodes [J]. *J. Phys. Condens. Matter.*, 2001, **13**(32):7099-7114.
- [4] Johnson L F, Guggenheim H J. Infrared-pumped visible laser [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1971, **19**(2):44-46.
- [5] Joubert M F. Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials [J]. *Opt. Mat.*, 1999, **11**(2-3):181-203.
- [6] Heumann E, Bar S, Kretschmann, *et al.* Diode-pumped CW green upconversion lasing of Er^{3+} : LiLuF_4 using multipass pumping [J]. *Opt. Lett.*, 2002, **38**(25):1699-1701.
- [7] Paschotta R, Moore N, Clarkson W A, *et al.* 230 mW of blue light from a thulium-doped upconversion fiber laser [J]. *IEEE J. Selected Topics in Quantum Elect.*, 1997, **3**(4):1100-1102.
- [8] Dieke G H. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* [M]. New York: Interscience Academic, 1968.
- [9] Carnall W T, Goodman G L, Rajnak K, *et al.* A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 [J]. *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**(7):3443-3457.
- [10] Kumar A, Rai D K, Rai S B. Luminescence of Gd^{3+} ions doped in oxyfluoroborate glass [J]. *Solid State Commun.*, 2001, **117**(6):387-392.
- [11] Kondo H, Hirai T, Hashimoto S. Energy migration and relaxation through Gd^{3+} sublattice in NaGdF_4 [J]. *J. Lumin.*, 2003, **102-103**:727-732.
- [12] Gharavi A R, McPherson G L. Ultraviolet emissions from Gd^{3+} ions excited by energy transfer from pairs of photoexcited Er^{3+} ions: upconversion luminescence from CsMgCl_3 crystals doped with Gd^{3+} and Er^{3+} [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1994, **11**(5):913-918.
- [13] Cao C Y, Qin W P, Zhang J S, *et al.* Ultraviolet upconversion emissions of Gd^{3+} [J]. *Opt. Lett.*, 2008, **33**(8):857-859.
- [14] Qin W P, Cao C Y, Zhang J S, *et al.* Ultraviolet upconversion fluorescence from ${}^6\text{D}_j$ of Gd^{3+} induced by 980 nm excitation [J]. *Opt. Lett.*, 2008, **33**(8):2167-2169.
- [15] Cao C Y, Qin W P, Zhang J S, *et al.* Up-conversion emission properties of $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tri-doped YF_3 powders depending on excitation power, annealed temperature and Tm^{3+} concentration [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(5):705-711 (in Chinese).
- [16] Glinka Y D, Everitt H O, Lee D S, *et al.* Effect of Tm^{3+} -induced defects on the photoexcitation energy relaxation in Tm-doped $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [J]. *Phys. Rev. B*, 2009, **79**(11):113202-1-4.

Synthesis and Up-conversion Emission Properties of

$\text{Y}_{0.795-x}\text{Gd}_x\text{Yb}_{0.2}\text{Tm}_{0.005}\text{F}_3$ Nanocrystals

CAO Chun-yan¹, QIN Wei-ping², ZHANG Ji-sen³, XUN Xian-chao⁴

(1. College of Mathematics and Physics, Jinggangshan University, Ji'an 343009, China;

2. State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China;

3. Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics,

Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

4. Aeronautical University of Airforce Changchun 130022, China)

Abstract: $\text{Y}_{0.795-x}\text{Gd}_x\text{Yb}_{0.2}\text{Tm}_{0.005}\text{F}_3$ nanocrystals were synthesized through a hydrothermal method. After annealing in the air conditions, the upconversion (UC) emission properties under a 980 nm continuous wave semiconductor laser diode excitation were studied. The experimental results suggested that the violet and ultra-

violet (UV) UC emission enhancement were observed in $Y_{0.795-x}Gd_xYb_{0.2}Tm_{0.005}F_3$ nanocrystals, as well as the UC emissions from ${}^6D_{9/2}$, 6I_J , ${}^6P_{5/2}$, and ${}^6P_{7/2}$ states to the ground state ${}^8S_{7/2}$ of Gd^{3+} were shown, too. The luminescent kinetic analysis implied that, under 980 nm excitation, Yb^{3+} can transfer energy to populate the 3P_2 level of Tm^{3+} , make UV, violet, and blue UC emissions obtained, further, the 6I_J multiplets of Gd^{3+} were populated through the energy transfer process ${}^3P_2 \rightarrow {}^3H_6(Tm^{3+}) : {}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_J(Gd^{3+})$. At the same time, the energy transfer processes occurred between Gd^{3+} and Yb^{3+} or Tm^{3+} based on the energy matching conditions, leading to the above mentioned UV UC emissions of Gd^{3+} .

Key words: rare earth; fluoride; nanocrystal; up-conversion emission

CLC number: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 3250F; 7855

Document code: A

Received date: 2009-02-25

欢迎订阅《光机电信息》(月刊)

本刊由中国光学学会、中国科学院长春光学精密机械与物理研究所主办,科学出版社出版。

本刊征集光学和应用光学、光电子学和激光、微纳科技、材料科学、电磁学和电子学、机械、信息科学和技术等几大领域如下形式的文章:

1. 研究信息快报

本栏目主要报道最新研究成果、阶段新结果、片段新结果的介绍或说明,不要求是纯学术论文。目的是为那些尚未能形成正式研究论文,但希望把已有的最新研究成果、阶段或片段新结果抢先发表的科研工作者提供一个平台,保护广大科研人员的知识产权。主要内容包括研究背景简介、研究过程或实验过程简述、观察到的结果、数据及相关信息说明、评论等,附图表数据等,也可附参考文献(一般不要求)。本栏目发表的论文数据不影响在正式发表论文时使用。

本栏目出版周期:收稿日期为每月5日之后、25日之前收到,下月即出版发表。如为当月5号之前收到,当月发表。

2. 研究快报

本栏目主要征集研究新成果的快速报道,要求同其他刊物的研究快报。要求具有如下内容:摘要、关键词、研究背景(引言)、研究过程或实验过程、研究结果、参考文献。

3. 研究评论

对当前最新研究结果或研究动态的评论和展望,或基于他人研究结果的二次开发或更深层次的研究结果报道。

4. 综述文章

(1)综述本领域或本学科的研究成果和进展、发展动态和趋势;(2)作者本研究群体的研究工作综述。

5. 研究论文

征集研究新结果的学术论文。

6. 应用开发类论文

接受各类大学、研究所、企业自主研发的新产品性能报道和新应用报道;新型器件在系统应用结果方面的报道等。这类论文是反映企业研发创新和对自身产品的再认识的能力、并能够让用户更好地了解产品性能、拓展应用范围的手段。本栏目论文具有产品推广广告作用。

7. 成果信息和研发信息

本栏目主要为大学、研究所等研发部门发布研究成果信息或项目工程研发信息;企业需要开发或攻关的项目信息等。目的是为研发部门和企业之间架起沟通桥梁。

8. 各类形式的企业宣传、广告,具体来电来函商谈,本刊做各类宣传、广告,费用低廉。

“好酒也怕巷子深”——您的产品多一份广告就会多一份收益,低廉的费用可以节约销售人员的出差费用,而效费比高,广告范围广。

在我们这里刊登的广告哪怕只为您带来一个客户——您就收回了广告成本,同时也给您带来了久远的影响和效益。纸版的广告+电子版的广告——更值得客户信赖,更能为您培养潜在的中、远期客户。

网上投稿: E-mail: gjdxxw@gmail.com, xxfw@ciomp.ac.cn

学报地址:长春市东南湖大路3888号 邮编:130033