

文章编号: 1000-7032(2010)03-0378-07

Er³⁺ 及 Er³⁺/Yb³⁺ 掺杂纳米晶 CaWO₄ 的发光性质

周远航, 吕树臣*

(哈尔滨师范大学 物理与电子工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘要: 利用共沉淀法制备了 Er³⁺ 掺杂及 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺杂纳米晶 CaWO₄ 发光粉体, 室温下观察到 Er³⁺ 的下转换和上转换特征发射。研究了不同煅烧温度、不同掺杂浓度对 Er³⁺ 离子特征发射的影响。结果表明: 随着煅烧温度的升高, 发射强度增强; 掺杂浓度的改变, 导致了 Er³⁺ 的浓度猝灭现象, 其适宜的掺杂原子数分数为 0.6%。同时观测到 O-W 的电荷迁移态与稀土离子之间的能量传递现象, 并给出了能量传递的模型。对 Er³⁺ 的上转换研究观察到: 在 976 nm 激光激发下 Yb³⁺ 对 Er³⁺ 的上转换发射起到了很好的敏化作用, 两个 Yb³⁺ 同时将能量以共振方式传递给一个 Er³⁺ 离子, Er³⁺、Yb³⁺ 共掺杂样品的绿光上转换过程展示了双光子过程。

关键词: 纳米晶 CaWO₄: Er³⁺; 共沉淀法; 光致发光; 上转换

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引 言

稀土掺杂的固体发光材料在光开关、激活光窗口、光纤通讯、显示现象、医学、固态光源等方面都有广泛的用途^[1]。稀土掺杂的基质材料是影响发光特性的一个重要因素, 基质的选择主要取决于其晶体结构、声子能量大小、敏化作用等。当声子能量同激发或发射频率相近时, 晶格会吸收能量使发光效率下降^[2], 因此基质材料必须具有较低的声子能量, 才能使发射光不被减弱。氧化物因高的化学和热稳定性且容易制备近年来越来越受到重视。但是氧化物的声子能量普遍较高, 因此发射效率比较低, 所以需要找到一种合适的氧化物(体系)作为基质材料。目前, 对稀土掺杂的氧化物发光性质的研究主要集中在两个方面: 一是进一步寻找适于稀土掺杂的氧化物基质材料, 二是研究由于三价稀土离子替代四价(或二价)金属离子时, 基质晶相结构和电子结构的变化怎样影响所掺杂的稀土离子的特征发射。当三价稀土离子替代基质中的四价(或二价)金属离子时, 由于电荷补偿效应会导致氧空位(或金属离子空位), 因而可以改变氧化物的晶相结构和电子结构, 正是这些因素导致所掺杂的稀土离子

在基质中的发光性质可能发生变化。我们前期的研究表明^[3~7]可将多种稀土离子掺杂到纳米氧化物中, 均能观测到稀土离子较强的室温发射; 且除 Er³⁺ 离子外, 都存在基质向稀土离子能量传递现象。为了寻求能够向稀土离子 Er³⁺ 进行能量传递的氧化物基质材料, 我们尝试将稀土离子 Er³⁺ 掺杂到纳米晶 CaWO₄ 中。

在 20 世纪中期 CaWO₄ 曾是一种重要的荧光材料基质^[8,9], 具有稳定的化学物理性质及良好的透光性。稀土掺杂的 CaWO₄ 是一种较好的显示和固态发光材料, 最近采用湿化学方法制备稀土掺杂的 CaWO₄ 粉体发光材料引起广泛关注^[10~14]。本文选择 CaWO₄ 作为基质, 利用共沉淀法制备了纳米晶 CaWO₄: Er³⁺/Er³⁺-Yb³⁺ 样品, 对所制备的样品的室温下转换和上转换发射性质进行了研究, 室温下我们观测到样品的蓝光、绿光发射以及上转换发射现象, 并讨论了掺杂浓度、煅烧温度等因素对其发光性质的影响以及能量传递现象。

2 实 验

采用化学共沉淀法制备纳米晶 CaWO₄: Er³⁺

收稿日期: 2010-01-05; 修订日期: 2010-03-12

基金项目: 黑龙江省自然科学基金(A200812); 哈尔滨师范大学科技发展预研项目(08XYZ-02)资助项目

作者简介: 周远航(1984-), 女, 黑龙江哈尔滨人, 主要从事纳米材料掺杂稀土发光的研究。

E-mail: justforyuanhang@163.com

*: 通讯联系人; E-mail: lushuchen63@yahoo.com.cn, Tel: (0451)88060691

粉体。首先,按不同掺杂浓度称取一定质量的 Er_2O_3 溶于浓盐酸生成 ErCl_3 ,加热析出,并配成水溶液。取一定量的氯化钙和钨酸钠,分别溶于 100 mL 蒸馏水中,二者的浓度比为 1:1。将 ErCl_3 溶液滴入 CaCl_2 溶液中并搅拌,同时加入适量聚乙二醇(PEG)。然后向混合液中滴入钨酸钠水溶液,调节 pH 值并加热至 60 $^\circ\text{C}$,恒温反应 1 h,将得到的沉淀物洗涤至清液的 pH 值接近 7 为止。在真空干燥箱中烘干后研磨成粉末。而后在马弗炉内分别在 650,800,950 $^\circ\text{C}$ 下进行煅烧 2~5 h,得到所需样品。

样品的光致发光谱及其激发光谱在室温下用日立 FL-4500 型荧光分光光度计测定,上转换测试采用激发波长为 976 nm 半导体激光器,X 射线衍射谱用英国 Bede 公司 D1 型 X 射线衍射仪测得(Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射波长为 0.154 184 nm)。

3 结果与讨论

3.1 晶相结构

图 1(A) 为纯 CaWO_4 样品的 X 射线衍射图样,曲线(a)、(b)、(c)分别对应经 650,800,950 $^\circ\text{C}$ 热处理后的样品。从图中可以看出:随着煅烧温度的升高,衍射峰的强度逐渐增强,说明在此煅烧温度范围内样品的晶相结构没有变化,并且在 950 $^\circ\text{C}$ 时 CaWO_4 晶格已发育完善。

图 1(B) 是当 Er^{3+} 掺杂的原子数分数为 0.6% 时, $\text{CaWO}_4:0.6\%\text{Er}^{3+}$ 样品的 X 射线衍射图,曲线 a、b、c 分别对应经 950,800,650 $^\circ\text{C}$ 煅烧的样品。与纯 CaWO_4 样品的晶相进行比较我们发现:衍射峰的强度明显减弱,且随着煅烧温度的升高,衍射峰的强度也减弱,与纯 CaWO_4 样品的情况刚好相反。这表明随着煅烧温度的升高,有更多的稀土 Er^{3+} 离子掺杂到基质 CaWO_4 中。由于三价稀土离子 Er^{3+} 替代基质中的二价金属离子 Ca^{2+} 时,会有钙空位出现,结果导致衍射峰的强度降低。

将所得样品图谱与 JCPDS 标准卡片对比,与标准卡片(卡号 07-0210)能很好吻合,证实样品的结构为体心四方晶系 CaWO_4 。微量的 Er^{3+} 离子掺杂并未引起基质结构的明显变化。

利用 X 射线衍射数据,由 Debye-Scherrer 方程 $D = K\lambda/\beta\cos\theta$ (其中 $K=0.89$, $\lambda=0.1541\text{ nm}$, β 以弧度为单位的衍射峰的半峰全宽, θ 为布喇格衍射角度, D 为晶粒的平均粒径),利用图 1(B)中

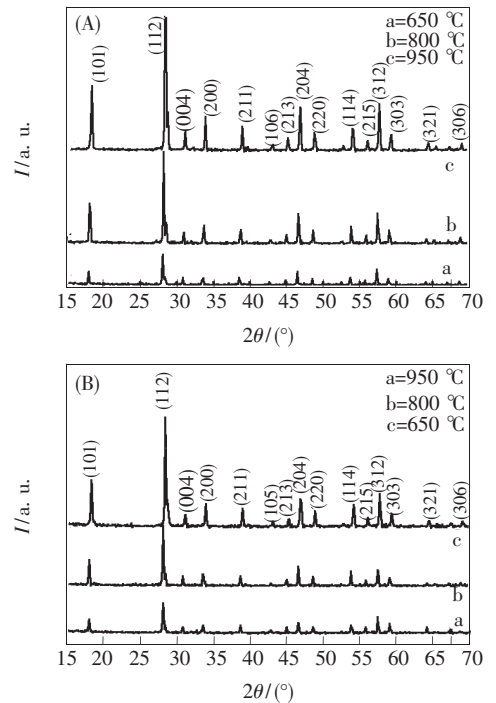


图 1 样品的 X 射线衍射 (A) 经不同温度煅烧的纯 CaWO_4 样品射图;(B) 经不同温度煅烧 $\text{CaWO}_4:0.6\%\text{Er}^{3+}$ 样品。

Fig. 1 (A) XRD patterns of CaWO_4 prepared at different sintering temperature;(B) XRD patterns of $\text{CaWO}_4:0.6\%\text{Er}^{3+}$ prepared at different sintering temperature.

的(112)衍射峰,可以计算出纳米晶 $\text{CaWO}_4:0.6\%\text{Er}^{3+}$ 样品经 650,800,950 $^\circ\text{C}$ 煅烧后粒径的尺寸大小分别为 33.14, 34.58, 36.16 nm。

3.2 室温特征下转换发射

图 2 是 $\text{CaWO}_4:0.6\%\text{Er}^{3+}$ 样品的经不同温度煅烧后,在 378 nm 激发下所测量的发射谱。在 378 nm 激发下,观测到 $\text{CaWO}_4:0.6\%\text{Er}^{3+}$ 样品的蓝光和绿光发射,未观测到红光的发射。蓝光来自 Er^{3+} 的 ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (发射峰中心位于 408 nm 处),绿光部分分别来自 Er^{3+} 的 ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (512~538 nm 之间)跃迁和 ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (540~565 nm 之间)跃迁。

由图 2 可以看出, $\text{CaWO}_4:0.6\%\text{Er}^{3+}$ 的发射光谱的峰值分别位于 408,551,542,529 nm,且以 551 nm 为主。经过 650,800,950 $^\circ\text{C}$ 煅烧后,峰值并没有发生变化,但强度有所改变。总的来说,掺杂浓度相同,随着煅烧温度的升高,发射峰的强度增强,650 $^\circ\text{C}$ 煅烧的样品发射峰强度最弱,950 $^\circ\text{C}$ 煅烧的样品发射峰强度最强。原因可能是随着煅烧

温度的升高,会有更多 Er^{3+} 离子掺杂到 CaWO_4 晶格中。在煅烧温度较低时,一部分 Er^{3+} 离子吸附在 CaWO_4 纳米颗粒表面上,而只有少部分 Er^{3+} 离子掺杂到 CaWO_4 晶格中。事实上,从图 1(B) 可以看出,随着煅烧温度的升高,XRD 峰强度减弱,表明有更多 Er^{3+} 离子掺杂到 CaWO_4 晶格中。因此我们可以得出这样的结论: Er^{3+} 离子在 CaWO_4 四方晶相中有发光,且随着煅烧温度的升高,发光强度增强。

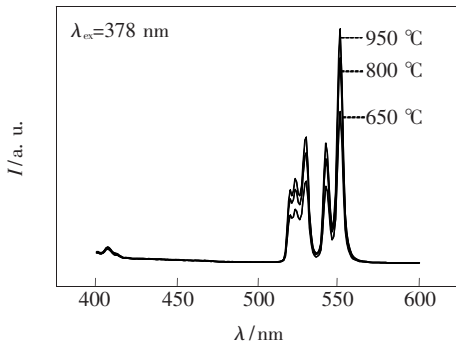


图 2 经不同温度煅烧的 $\text{CaWO}_4:0.6\% \text{Er}^{3+}$ 样品在 378 nm 激发下的室温发射光谱

Fig. 2 Emission spectra of Er^{3+} for $\text{CaWO}_4:0.6\% \text{Er}^{3+}$ prepared at different sintering temperature excited by 378 nm

图 3 为监测 551 nm 发射时,样品的激发谱。从图中可以看出, Er^{3+} 离子激发峰很丰富,监测绿光(551 nm)的激发谱中,较强的激发跃迁为 378, 488, 520 nm, 分别对应 Er^{3+} 离子的 $^4\text{G}_{11/2}$ 能级、 $^4\text{F}_{11/2}$ 能级和 $^2\text{H}_{11/2}$ 能级。此外,在这个激发谱中,还有较弱的激发峰,即 365, 407, 451 nm, 它们分别对应 Er^{3+} 离子的 $^2\text{G}_{9/2}$ 能级、 $^2\text{H}_{9/2}$ 能级和 $^4\text{F}_{5/2}$ 能级。在高端有一强且宽的激发带,中心位于 253 nm 左右,对应 WO_4^{2-} 中氧的 2p 到钨的 5d 态的电荷迁移态。在 Er^{3+} 离子的激发谱中存在 WO_4^{2-} 的强吸收带,表明在 $\text{CaWO}_4:\text{Er}^{3+}$ 中存在从 WO_4^{2-} 到 Er^{3+} 离子的能量传递现象。用 253 nm 激发该样品,其发射谱如图 4 所示,位于 378 nm 处的发射峰来自 Er^{3+} 的 $^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁。中心位于 408 nm 处的发射峰是基质 CaWO_4 的发射,而发射峰位于 512 ~ 538 nm 及 540 ~ 565 nm 的发射与 378 nm 激发下源于相同跃迁。可见,当用 253 nm 激发该样品时, WO_4^{2-} 将吸收的能量一部分无辐射传递给 Er^{3+} 离子,另一部分被位于基质带隙间钙空位吸收。能量传递的过程如图 5 所

示。当用 253 nm 波长的光激发基质时,被激发的电子一部分被带隙间的钙空位俘获,被俘获的电子一部分与价带的空穴复合,发射中心位于 408 nm 的宽带谱,另一部分电子把能量传递 Er^{3+} 离子的 $^2\text{H}_{9/2}$ 能级,在这个能级的电子无辐射弛豫到 $^2\text{H}_{11/2}$ 能级。此外,被激发的 O-W 电荷迁移态将能量传递给 Er^{3+} 离子的相邻能级 $^4\text{D}_{5/2}$, 电子从这个能级无辐射跃迁到 $^4\text{G}_{11/2}$, 在这个能级的电子,一部分辐射跃迁至基态,发射 374 nm 的光,另一部分无辐射跃迁至 $^2\text{H}_{11/2}$ 能级,在这个能级的电子(包括前面提到的从 $^2\text{H}_{9/2}$ 无辐射弛豫到这个能级的电子),一部分辐射跃迁至基态,产生 512 ~ 538 nm 的发射,另一部分无辐射跃迁至 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级,然后从这个能级辐射跃迁至基态,产生 540 ~ 565 nm 之间的发射,如图 5 所示。为了证实中心位于 408 nm 的宽发射带是来自基质的发射,在图 4 插图中给出了监测 408 nm 的激发谱,该激发谱

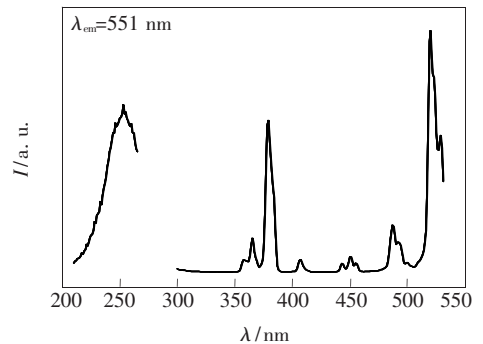


图 3 经 950 °C 煅烧 $\text{CaWO}_4:0.6\% \text{Er}^{3+}$ 样品监测 551 nm 发射的室温激发光谱

Fig. 3 Excitation and emission spectrum of $\text{CaWO}_4:0.6\% \text{Er}^{3+}$ sintered at 950 °C for monitoring 551 nm

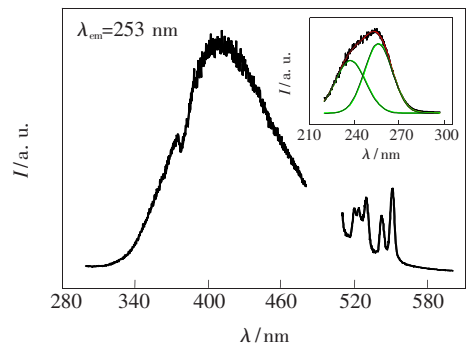


图 4 经 950 °C 煅烧样品用 253 nm 激发基质时 Er^{3+} 的发射光谱及监测 408 nm 发射的激发光谱(插图)

Fig. 4 Emission spectra of Er^{3+} when the host is excited by 253 nm and excitation spectrum for monitoring 408 nm(inset)

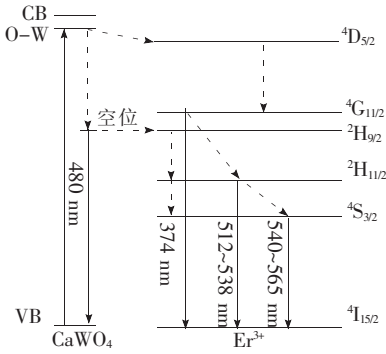


图5 CaWO_4 带隙、 Er^{3+} 能级及能量传递模型

Fig.5 CaWO_4 energy gap, Er^{3+} energy level and a model for illustrating the energy transfer

为宽带谱,中心分别位于 237 nm 和 253 nm 处,其中中心位于 237 nm 处的激发峰是基质 CaWO_4 的带边吸收峰^[15],中心位于 253 nm 处的激发峰是 WO_4^{2-} 中 O-W 的电荷迁移态。

3.3 发光强度与 Er^{3+} 离子浓度的关系

在相同条件下,用 378 nm 光波激发,分别测量了经 950 °C 煅烧后,不同 Er^{3+} 掺杂浓度样品的发射光谱,图 6 给出了 Er^{3+} 离子的发光强度与 Er^{3+} 掺杂浓度的关系曲线。

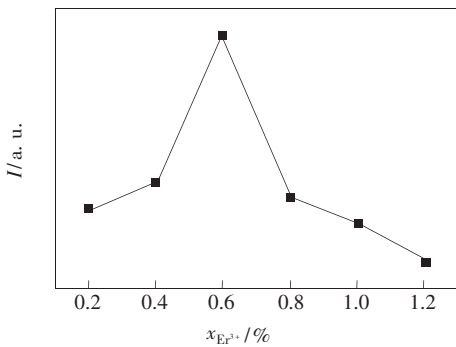


图6 Er^{3+} 离子浓度猝灭的变化曲线

Fig.6 Emission intensities of Er^{3+} in CaWO_4 as a function of Er^{3+} concentration excited by 378 nm

由图可见,在其它条件相同,掺杂浓度不同时,荧光强度先随掺杂浓度提高而增强,在浓度达 0.6% 时达到最大,然后又随之减弱,这表明发生了浓度猝灭现象。本实验结果表明, CaWO_4 基质中 Er^{3+} 掺杂的适宜原子数分数为 0.6%。

4 室温上转换

采用半导体激光器(LD)作为激发源,用 976 nm 激光激发,肉眼可观察到绿色发光。图 7(a) 是 $\text{CaWO}_4:0.6\% \text{Er}^{3+}$ 样品经 950 °C 煅烧后,用波

长为 976 nm 激光激发下的上转换发射光谱。从图 7(a) 可以看到,峰值位于 483,529,542,551 nm 处。4 个主要上转换发光带中 551 nm 绿光发射最强。我们指认上转换荧光 483 nm 是 ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 的能级跃迁,位于 512 ~ 538 nm 和 540 ~ 565 nm 的上转换发射能级跃迁已在 3.2 节中给出。

图 7(b) 是 $\text{CaWO}_4:0.6\% \text{Er}^{3+}-0.6\% \text{Yb}^{3+}$ 样品经 950 °C 煅烧后,在波长为 976 nm 激光激发下的上转换发射谱。从图 7(b) 中可以看到,主峰值依然位于 483,529,542,551 nm 处。但从图 7(b) 中我们可以观察到,在 400 ~ 500 nm,600 ~ 700 nm 均有弱峰的出现,插图为其放大后光谱。在插图中我们可以很明显地观察到峰的变化,即在 408,653,668 nm 处出现峰值。位于 408 nm 蓝光发射峰是 Er^{3+} 的 ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁产生的。位于 653 nm 和 668 nm 红光发射峰源于 Er^{3+} 的 ${}^2\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$

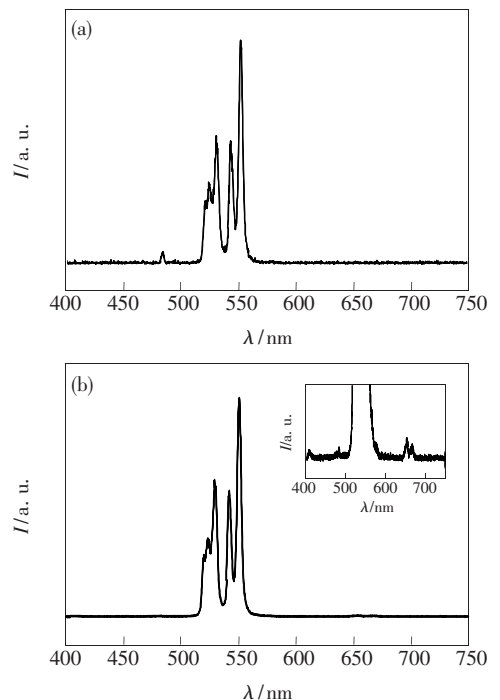


图7 (a) 经 950 °C 煅烧的 $\text{CaWO}_4:0.6\% \text{Er}^{3+}$ 样品在 976 nm 激发下的上转换发射谱;(b) 经 950 °C 煅烧的 $\text{CaWO}_4:0.6\% \text{Er}^{3+}-0.6\% \text{Yb}^{3+}$ 样品在 976 nm 激发下的上转换发射谱及放大图(插图)。

Fig.7 (a) Upconversion emission spectrum and the inset enlarged of $\text{CaWO}_4:0.6\% \text{Er}^{3+}$ prepared at 950 °C sintering temperature under 976 nm excitation; (b) Upconversion emission spectrum of $\text{CaWO}_4:0.6\% \text{Er}^{3+}-0.6\% \text{Yb}^{3+}$ prepared at 950 °C sintering temperature under 976 nm excitation.

跃迁。

比较图 7(a)、图 7(b) 及图 7(b) 中的插图可以看出, $\text{CaWO}_4:0.6\% \text{Er}^{3+}$ 样品和 $\text{CaWO}_4:0.6\% \text{Er}^{3+}-0.6\% \text{Yb}^{3+}$ 样品的上转换发射谱有明显的不同。一是加入 Yb^{3+} 后绿光上转换发射强度明显增强; 二是加入 Yb^{3+} 后出现了蓝光和红光的上转换发射, 这表明 Yb^{3+} 有敏化 Er^{3+} 的上转换发射的作用。

图 8 为样品的上转换发射强度的对数随 LD 发射功率变化曲线。用波长为 976 nm 的 LD 激发下的上转换发射强度与 LD 功率满足公式 $I_{\text{up}} = I_{\text{pump}}^n$ 。这里 I_{up} 是上转换发射谱的发射强度, I_{pump} 是 LD 的发射功率, n 表示产生一个上转换发射光子所需的红外光子的个数。LD 的输出功率在 1~2 W 范围内。从图 8 中可以看到, 对 $\text{CaWO}_4:0.6\% \text{Er}^{3+}$ 和 $\text{CaWO}_4:0.6\% \text{Er}^{3+}-0.6\% \text{Yb}^{3+}$ 两个样品上转换发射的绿光部分 551 nm 发射的拟合分别为 $n = 1.94$ 和 $n = 2.42$ 。纳米晶 $\text{CaWO}_4:0.6\% \text{Er}^{3+}$ 和 $\text{CaWO}_4:0.6\% \text{Er}^{3+}-0.6\% \text{Yb}^{3+}$ 上转换都是双光子过程。

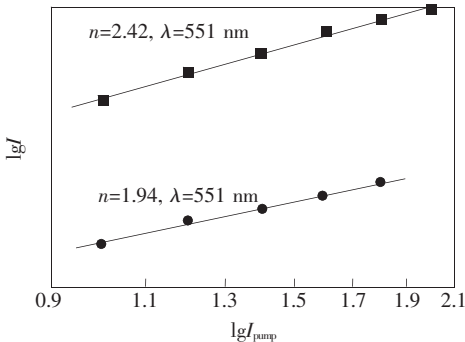


图 8 经 950 °C 煅烧的 $\text{CaWO}_4:0.6\% \text{Er}^{3+}$ 及 $\text{CaWO}_4:0.6\% \text{Er}^{3+}-0.6\% \text{Yb}$ 样品的上转换发射强度的对数随 LD 发射功率对数的变化

Fig. 8 Up-conversion emission intensities (Logarithm) of $\text{CaWO}_4:0.6\% \text{Er}^{3+}$ and $\text{CaWO}_4:0.6\% \text{Er}^{3+}-0.6\% \text{Yb}$ prepared at 950 °C sintering temperature as a function of pumping power of LD

稀土 Er^{3+} 离子在 976 nm 激发下首先跃迁到 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级, 然后又吸收一个光子, 由 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级跃迁到 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级, 布居到这个能级上的一小部分电子, 从这个能级辐射跃迁到基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级, 发射 483 nm 的可见光。布居在 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级上的大部分电子, 经无辐射跃迁到 $^2\text{H}_{11/2}$ 能级, 然后这个能级上的一部分电子辐射跃迁到基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级, 发射可见光, 对应 529 nm 的绿光发射。在 $^4\text{I}_{11/2}$ 与 $^4\text{S}_{3/2}$

间通过热涨落达到热平衡态, 它们布居满足波尔兹曼分布, 因此室温下可同时观察到来自这两个能级的发光。电子从 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级辐射跃迁到基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级, 发射 542 nm 和 551 nm 的绿光。根据上述分析, 可以看出此过程为双光子过程, 与计算所得结果相符合。

上面提到加入 Yb^{3+} 后绿光上转换发射强度明显增强, 为了说明这一点, 图 9 给出了 $\text{CaWO}_4:0.6\% \text{Er}^{3+}-0.6\% \text{Yb}^{3+}$ 在 976 nm 波长激光激发下的能级跃迁过程。首先 Yb^{3+} 从基态 $^2\text{F}_{7/2}$ 能级被激发到 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级, 一方面通过能量共振传递完成 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级布居, 另一方面 Yb^{3+} 通过能量传递给布居 Er^{3+} 的 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级。在 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级上的电子无辐射弛豫到 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级, 在该能级的电子, 再吸收一个激发光子, 跃迁到 $^2\text{H}_{9/2}$ 。布居在这个能级上的一小部分电子从这个能级辐射跃迁到基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级, 发射 408 nm 的可见蓝光, 而大部分电子将无辐射跃迁到 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级, 在 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级上的电子, 一大部分继续无辐射弛豫到 $^2\text{H}_{11/2}$ 能级, 同时一小部分电子辐射跃迁到基态, 形成 483 nm 处的发射。布居在 $^2\text{H}_{11/2}$ 能级上的电子, 一部分无辐射跃迁到 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级, 另一部分电子辐射跃迁到基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 发射 512~538 nm 的绿光。布居在 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级上的电子, 辐射跃迁到 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级, 发射 542~551 nm 波段的绿光。另一小部分电子无辐射跃迁到 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级。在 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级上的电子辐射跃迁到基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级, 产生 653 nm 和 668 nm 处红光发射。以上绿光的发射来自双光子过程, 另外, 电子从基态经双光子过程以及通过 Yb^{3+} 的激发态吸收传递到 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级时, 一部分电子经无辐射弛豫到 $^4\text{H}_{11/2}$ 能

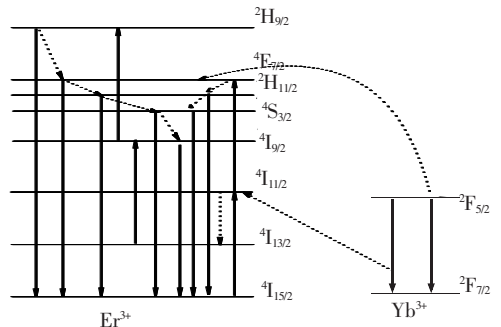


图 9 $\text{CaWO}_4:0.6\% \text{Er}^{3+}-0.6\% \text{Yb}^{3+}$ 在 976 nm 波长激光激发下的能级跃迁图

Fig. 9 A model of illustrating the energy level transition excited by 976 nm for $\text{CaWO}_4:0.6\% \text{Er}^{3+}-0.6\% \text{Yb}^{3+}$

级,在 $^4\text{H}_{11/2}$ 上的一部分电子,经辐射跃迁至基态,发射 529 nm 的绿光。另一部分电子无辐射弛豫到 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级,从这个能级辐射跃迁到基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级,发射 542 nm 和 551 nm 的绿光。可见,上转换绿光的发射均是双光子过程,加之 Yb^{3+} 对 Er^{3+} 的敏化作用,因此与单掺 Er^{3+} 相比,上转换绿光明显增强了。

5 结 论

利用共沉淀法成功地将 Er^{3+} 单掺及 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 同时掺入 CaWO_4 基质晶格中,在室温下观

察到 Er^{3+} 的强特征发射。随着煅烧温度的升高,发光强度增强,同时观测到基质 CaWO_4 和 Er^{3+} 之间存在能量传递现象,并对能量传递给出了微观过程的解释。通过对荧光强度与激活离子 Er^{3+} 离子浓度的关系研究,发现 Er^{3+} 离子在纳米 CaWO_4 基质中存在浓度猝灭现象, Er^{3+} 离子在基质 CaWO_4 中的适宜掺杂原子数分数为 0.6%。对样品的上转换发射谱分析发现,在样品 CaWO_4 基质中,单掺 Er^{3+} 和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的上转换均是双光子过程,而且 Yb^{3+} 离子对 Er^{3+} 离子的上转换有较好的敏化作用。

参 考 文 献:

- [1] Reisfeld R, Zelner M, Patra A. Fluorescence study of zirconia films doped by Eu^{3+} , Tb^{3+} and Sm^{3+} and their comparison with silica films [J]. *J. Alloys Compd.*, 2000, **300&301**(12):147-151.
- [2] Tanabe S, Hayashi H, Hanada T, et al. Fluorescence properties of Er^{3+} ions in glass ceramics containing LaF_3 nanocrystals [J]. *Opt. Mater.*, 2002, **19**(3):343-349.
- [3] Yu Ying, Lu Shuchen, Xin Xianshuang, et al. Preparation and up-conversion emission of nanocrystalline $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ [J]. *Acta Phys. Sin.* (物理学报), 2006, **55**(8):4332-4336 (in Chinese).
- [4] Zhou Wei, Lu Shuchen. Preparation and luminescent properties of nanocrystalline $\text{ZrO}_2:\text{Dy}^{3+}$ [J]. *Acta Photonica Sinica* (光子学报), 2008, **37**(10):2018-2023 (in Chinese).
- [5] Jiang Xiaolan, Lu Shuchen. Preparation and luminescent properties of $\text{CaO}:\text{Eu}^{3+}$ [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, **30**(5):640-643 (in Chinese).
- [6] Liu Jinxia, Lu Shuchen. Preparation and luminescence of nanocrystalline $\text{ZrO}_2:\text{Pr}^{3+}$ and $\text{ZrO}_2:\text{Pr}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2006, **26**(4):605-609 (in Chinese).
- [7] Xin Xianshuang, Zhou Baibin, Lu Shuchen. Preparation and luminescence characteristics of Eu-doped nanocrystalline zinc oxide [J]. *Acta Phys. Sin.* (物理学报), 2005, **54**(4):1859-1862 (in Chinese).
- [8] Grasser R, Sharmann A, Strack K R. On the intrinsic nature of the blue luminescence in CaWO_4 [J]. *J. Lumin.*, 1982, **27**(3):263-272.
- [9] Nagirnyi V, Feldbach E, Jonsson L, et al. Excitonic and recombination processes in CaWO_4 and CdWO_4 scintillators under synchrotron irradiation [J]. *J. Radiat. Meas.*, 1998, **29**(3-4):247-250.
- [10] Su Y G, Li L P, Li G S. Synthesis and optimum luminescence of CaWO_4 -based red phosphors with codoping of Eu^{3+} and Na^+ [J]. *Chem. Mater.*, 2008, **20**(19):6060-6063.
- [11] Su Y G, Li L P, Li G S. Self-assembly and multicolor emission of core/shell structured $\text{CaWO}_4:\text{Na}^+/\text{Ln}^{3+}$ spheres [J]. *Chem. Commun.*, 2008, (34):4004-4007.
- [12] Lei F, Yan B. Solid-state synthesis, characterization and luminescent properties of Eu^{3+} -doped gadolinium tungstate and molybdate phosphors: $\text{Gd}_{(2-x)}\text{MO}_6:\text{Eu}_x^{3+}$ ($M = \text{W}, \text{Mo}$) [J]. *J. Solid State Chem.*, 2008, **181**(10):2845-2851.
- [13] Liao J S, Qiu B. Photoluminescence green in microspheres of $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ processed in conventional hydrothermal [J]. *Optical Materials*, 2009, **31**(10):1513-1516.
- [14] Lou X M, Chen D H. Synthesis of $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor powders via a combustion process and its optical properties [J]. *Materials Lett.*, 2008, **62**(10-11):1681-1684.
- [15] Mikhailik V B, Kraus H, Wahl D, et al. One- and two-photon excited luminescence and band-gap assignment in CaWO_4 [J]. *Phys. Rev. B*, 2004, **69**(20):205110-1-10.

Luminescent Properties of Er^{3+} and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Doped Nanocrystalline CaWO_4

ZHOU Yuan-hang, LU Shu-chen

(Province Key Laboratory of Nanosize Functionl Materials, Harbin Normal University, Harbin 150080, China)

Abstract: Both Er^{3+} and $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ codoped CaWO_4 nanocrystalline were prepared by chemical co-precipitation method. We characted the crystal structures and the room temperature down-conversion emission and up-conversion emission properties of samples with different doping concentrations of Er^{3+} and sintered at different temperatures, respectively. By comparing the influence of different sintering temperatures and doped concentrations on the characteristic emission of Er^{3+} , it was found that the emission intensity depends on the sintering temperature. The emission intensity increases as the sintering temperature increasing. The effect of the concentration of doped Er^{3+} on the fluorecence emission intensity shows that the optimum concentration for the luminescence of Er^{3+} is 0.6%. The energy transfer was observed between the charge transfer state of O-W and the rare earth ion Er^{3+} , and a model for explaining the energy transfer was given. By studing the upconversion emission of Er^{3+} , it was showed that the Yb^{3+} can promote the upconversion emission of Er^{3+} under 976 nm excitation by the resonance energy transfer.

Key words: nanocrystalline CaWO_4 ; Er^{3+} ; chemical co-precipitation; photoluminescence; up-conversion emission

CLC number: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 3250F; 7855

Document code: A