

文章编号: 1000-7032(2012)12-1319-05

Yb³⁺, Er³⁺ 共掺 BaGd₂ZnO₅ 材料的制备及其上转换发光效率

杨艳民¹, 焦福运¹, 苏红新^{1*}, 李自强¹, 焦金鹏², 刘云峰³, 李志强¹

(1. 河北大学 物理科学与技术学院, 河北 保定 071002;

2. 航天长征火箭技术有限公司, 北京 100176; 3. 河北大学 工商学院, 河北 保定 071002)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了含有不同 Yb³⁺, Er³⁺ 掺杂浓度的 BaGd₂ZnO₅ 上转换发光材料, 测量了这些样品在不同激发光密度下的上转换光发射功率及上转换效率。实验结果表明: 在不同激发光密度下, 所有样品的光发射功率都存在极大值, 其中 Yb³⁺ 掺杂摩尔分数为 4%, Er³⁺ 掺杂摩尔分数为 1% 时样品的最大发射光功率可达 20 mW; 样品的上转换绝对效率也存在极大值, 随着 Yb³⁺ 和 Er³⁺ 浓度增加, 绝对效率的极大值向较低激发光密度方向移动, 在 Yb³⁺ 掺杂摩尔分数为 9%, Er³⁺ 掺杂摩尔分数为 3% 时样品的上转换效率达到最高, 绝对效率为 3.2%, 极值效率最大值为 6.9%。

关键词: BaGd₂ZnO₅; 上转换; 氧化物; Yb³⁺, Er³⁺

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20123312.1319

Preparation and Up-conversion Efficiencies of Yb³⁺, Er³⁺ Co-doped BaGd₂ZnO₅

YANG Yan-min¹, JIAO Fu-yun¹, SU Hong-xin^{1*},LI Zi-qiang¹, JIAO Jin-peng², LIU Yun-feng³, LI Zhi-qiang¹

(1. College of Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China;

2. Aerospace Long March Launch Vehicle Technology CO., LTD., Beijing 100176, China;

3. Industrial & Commercial College, Hebei University, Baoding 071002, China)

* Corresponding Author, E-mail: yangym@163.com

Abstract: BaGd₂ZnO₅ phosphors with different doping concentrations of Yb³⁺, Er³⁺ were prepared by using the sol-gel method. Up-conversion fluorescence powers and efficiencies were measured under different excitation density. The obtained data show that each sample has a maximum value in emission power. Among those sample, the sample of doping Yb³⁺ (4%), Er³⁺ (1%) has the highest power of 20 mW. Each sample had a maximum value of up-conversion absolute fluorescence efficiency. This value shifts to the lower exciting density with the increasing content of Yb³⁺ and Er³⁺. The highest efficiency is 3.2% for Yb³⁺ (9%) and Er³⁺ (3%) sample, and the highest fluorescence efficiency is 6.9%.

Key words: BaGd₂ZnO₅; up-conversion; oxidate; Yb³⁺, Er³⁺

收稿日期: 2012-09-25; 修订日期: 2012-10-26

基金项目: 国家自然科学基金(50902042); 河北省自然科学基金(E2010000283); 中国博士后科研基金(20100480840)资助项目

作者简介: 杨艳民(1972-), 男, 内蒙古赤峰人, 博士, 主要从事稀土掺杂玻璃材料的研究。

E-mail: mihuyym@163.com

1 引 言

上转换发光是发射光波长小于泵浦波光长的发光现象,是反 Stokes 过程。上世纪 60 年代前,人们就已经认识到反 Stokes 发射的存在。1966 年,Auzel 等^[1]对稀土离子掺杂上转换材料的机理进行了详细的研究,提出了激发态吸收、能量传递、以及合作敏化等上转换发光机制。随着上转换发光材料在生物标签、医疗诊断、数据存储、太阳能光转换、三维显示等^[2-8]领域的广泛应用,上转换发光材料已经成为一个研究热点。由于反 Stokes 过程发光效率较低,如何提高上转换效率是研究者面临的一个挑战。上转换效率提高需要亚稳态能级有较长的寿命,而能级寿命除了与发光中心的性质有关外,还与基质材料声子能量有关。基质声子能量越低,多声子无辐射弛豫速率越小,能级寿命增加。氟化物是报道较多的上转换发光材料,它具有较低的声子能量和较高的上转换效率^[9-12],但其制备工艺复杂、化学稳定性和机械强度差,不能满足实际应用。从实际应用考虑,制备具有较高上转换效率的氧化物基质材料意义重大^[13-16]。2010 年,I. Etchart 等^[17]研究了 Yb^{3+} , Er^{3+} 双掺杂 $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ 基质材料的上转换性质,证实该基质材料具有较高的上转换效率。上转换效率与很多因素有关,精确地获得上转换效率依然是一个挑战。

上转换(能量)效率分为两种:一种是绝对效率,即不考虑样品对激发光的吸收率,为发射光功率/激发光功率;另一种是极值效率,为发射光功率/吸收的激发光功率,使样品能实现最大能量效率。要测试极值效率,首先保证激发光密度的均匀性,其次保证积分球能准确测量发射光的功率,最后,还要精确获得样品吸收的激发光功率。本文采用溶胶-凝胶法制备了不同 Yb^{3+} , Er^{3+} 掺杂浓度的 $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ 上转换发光材料,测试了这些样品在不同激发光密度下的上转换功率。

2 实 验

2.1 样品制备

采用溶胶-凝胶法制备了 $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} 上转换发光材料,其摩尔组分为 $\text{BaO}-(1-x-y)-\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-x\text{Yb}_2\text{O}_3-y\text{Er}_2\text{O}_3$, 其中 $x = 3\%$, 4% , 5% , 6% , 6% , 9% , 18% , 相应的 $y = 1\%$, 1% ,

1% , 1% , 2% , 3% , 6% 。制备方法如下:首先,将一定质量的 Gd_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 按上面的摩尔比混合,混合物中加入过量硝酸使其充分反应后,加热蒸发使其结晶,得到相应的金属硝酸盐晶体;加入定量硝酸锌和硝酸钡,溶于去离子水,加热,搅拌直到形成透明溶液 A。同时将一定量柠檬酸和乙二醇的混合物溶于去离子水中,用磁力搅拌器搅拌形成均匀溶液 B。最后将 A 溶液缓慢滴加入 B 溶液中,在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下,搅拌,加热 1 h 以上直至形成匀质溶胶。在真空干燥箱中 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 12 h 形成凝胶,取出凝胶放入氧化铝坩埚中,置于箱式高温炉中缓慢升温至 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 并保持 2 h 。最后加热到 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 2 h ,关闭电源降至室温。取出的样品为白色,研磨后用于测试。

2.2 性能测试

2.2.1 测试仪器

泵浦源为北京凯普林光电科技有限公司的 K98S02F-3.00W 可控温 3 W 多模半导体光纤输出激光器,光谱仪实测波长为 $(971 \pm 2)\text{ nm}$,光纤直径 $200\text{ }\mu\text{m}$,数值孔径 0.22 。激光输出功率由北京物科光电科技有限公司的 LP-3A 功率计测定,分辨率 $1\text{ }\mu\text{W}$,最大可测功率为 2 W ,不确定度为 5% ,已由中国计量科学院定标。激光激发密度由激光输出功率/激发面积得到。激发面积 $S = \pi R^2 \sin\theta$,其中 θ 为样品表面与光纤夹角; R 为光斑半径,它由光纤头到样品距离 $\times 0.22$ 得到(生产厂家提供数据)。样品发射光功率和上转换效率测试采用杭州远方光电科技公司的效率测试系统,积分球型号为 0.3m-LED-R98 B-V2 ,光谱仪为 PMS-80 UV-VIS-Near-IR,波长范围为 $380 \sim 800\text{ nm}$,最小测试光功率为 1 mW ,测试系统采用定标灯进行光通量定标(型号 D062,标准电流 1.564 3 A ,标定色温 3000 K ,标定光通量 121.6 lm ,经中国计量科学院定标)。

2.2.2 测试方法

971 nm 光纤激光激发积分球内发光粉(样品足够厚,保证没有激发光透过样品,即激发光除被样品吸收外全部被样品反射),积分球内部涂覆有 BaSO_4 反射层,样品槽(铜制空心圆柱 $\Phi 2\text{ cm} \times 1\text{ cm}$,内径 1 cm)用金属丝固定,LD 光纤与样品槽成 45° 角。发射光经过位于积分球光阑后的光纤汇聚在单色仪的入射狭缝上,分光后由光电倍增管(PMT R928)转换成电信号,经电路放大处理

和 A/D 转换, 将数字信号送入计算机处理, 计算机发出波长控制信号, 驱动光栅扫描, 实现 380 ~ 800 nm 的光谱测量。样品吸收率的获得主要分为两步。首先, 将样品槽用金属丝固定, LD 光纤与样品槽成 45° 角, 在无样品情况下, 971 nm 光纤激光照射, 发射光经过位于积分球光阑后的光纤汇聚在光谱仪(英国 Andor 公司, 型号 SR-500i, 光谱分辨率 0.05 nm, 波长重复性 ± 0.05 nm) 的入射狭缝上, 分光后由探测器 (InGaAs-PIN-EX-1.9) 获得 950 ~ 1 000 nm 光谱, 可以得到不同激发密度入射激光的积分强度 I_{inc} ; 然后, 将样品池中放入发光粉(样品足够厚), 其他条件不变, 重复测量, 可以获得不同激发密度下的入射激光光谱, 得到其积分强度 I_{unabs} , 通过公式 $(I_{\text{inc}} - I_{\text{unabs}})/I_{\text{inc}}$ 计算并加权平均后即可获得样品吸收率。在进行吸收率测试前, 为分析测试误差, 在样品槽内未放入样品和放入无掺杂的样品 ($\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$) 时, 测试 950 ~ 1 000 nm 光谱, 发现积分强度无明显变化, 且由于样品槽内径较小, 说明在较低掺杂浓度时, 样品槽激发面积外的样品对入射激光的吸收对吸收率的影响可以忽略不计。所有测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

图 1 为 971 nm LD 激发下 $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ($x = 3\%, y = 1\%$) 共掺的 $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ 材料上转换发射光谱和能级图。在较低激发密度下, 裸眼可以清楚地观测到绿光发射, 输出光发射分别来自于 $^4\text{S}_{3/2} (^2\text{H}_{11/2}) \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 能级跃迁。从图 1 可以看出, 激光输出波长 971 nm 正好与

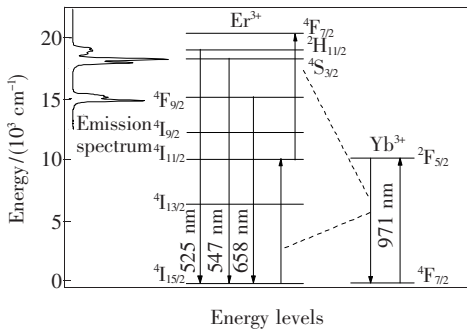


图 1 971nm 激光激发的 $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 共掺 $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ 材料上转换发射光谱和能级图 ($x = 3\%, y = 1\%$)

Fig. 1 The up-conversion emission spectrum and energy levels of $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ($x = 3\%, y = 1\%$)

Yb^{3+} 的 $^2\text{F}_{5/2}$ 和 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级吸收截面最大处重叠, 是样品有较高的上转换效率的一个重要原因。

图 2 给出了相同掺杂剂浓度 ($x = 9\%, y = 3\%$)、不同激发光密度的发射光谱。可以看出在掺杂剂浓度相同时, 随着激发光密度增加, 红绿比减小。值得注意的是随着激发光密度增加, 红光和绿光发射都向短波移动。绿光的短波区域属于 $^2\text{H}_{11/2}$ 到基态的发射, 布居来自于 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级热分布, $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 发射增加是因为激发光密度增加时, 基质无法很快将多声子弛豫产生的大量热散发出去, 导致局部温度升高的结果, 这也是导致发光效率降低的一个直接原因。

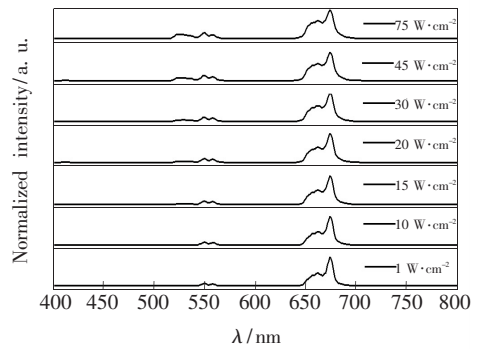


图 2 不同激发光密度下样品的上转换发射光谱
Fig. 2 The up-conversion emission spectra under different excitation densities

图 3 给出了样品激发光密度与上转换光发射功率的关系。从图中可以看到: (1) 在激发光密度较小时, 随着激发光密度增加, 样品发射光功率相应增加; 并且随着掺杂剂浓度增加, 曲线的斜率也增加, 且曲线斜率和上转换效率成正比。(2) 当激发光密度增加到一定值时, 随着激发光密度增加, 样品光发射功率的增加速率开始减小, 直到降

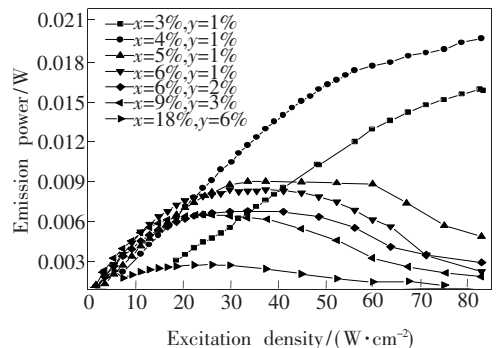


图 3 样品激发光密度与发射光功率的关系
Fig. 3 The relationship between the emission power and excitation density

低。因此,每个样品都有一个最大输出功率,其中 Yb^{3+} 掺杂摩尔分数为 4%, Er^{3+} 掺杂摩尔分数为 1% 的样品输出功率最高,约为 20 mW。图 4 给出了样品激发光密度与发射光绝对效率的关系。从图 4 可以看到,样品发射光绝对效率的最大值随着掺杂剂浓度的增加向低激发光密度方向移动。 Yb^{3+} 摩尔分数为 9%, Er^{3+} 摩尔分数为 3% 的样品的效率最高,为 3.2%,其他样品的效率见表 1。由于积分球无法测试 < 1 mW 的光,因此无法确切知道该样品在发射功率 < 1 mW 时的效率,以及掺杂剂浓度较高的样品是否在 < 1 mW 时有更高的效率。

样品上转换极值效率与基质对激光的吸收率

表 1 不同 Yb^{3+} , Er^{3+} 掺杂浓度样品的上转换绝对效率,吸收率和极值效率

Table 1 The up-conversion absolute efficiency, absorption rate and extremum efficiency with different mole fractions of Yb^{3+} , Er^{3+}

Yb^{3+} 和 Er^{3+} 的摩尔分数	$x=3\%$ $y=1\%$	$x=4\%$ $y=1\%$	$x=5\%$ $y=1\%$	$x=6\%$ $y=1\%$	$x=6\%$ $y=2\%$	$x=9\%$ $y=3\%$	$x=18\%$ $y=6\%$
绝对效率($\pm 5\%$)/ %	0.8	1.3	1.6	2.6	2.9	3.2	2.5
吸收率($\pm 2\%$)/ %	31.3	39.6	42.7	45.1	45.6	46.5	49.9
极值效率($\pm 10\%$)/ %	2.6	3.3	3.7	5.8	6.4	6.9	5.0

有关,一般来说,发光中心浓度越高,吸收率越高。极值效率 = 发射光功率/吸收的激发光功率 = 绝对效率/吸收率。表 1 给出了样品的吸收率及样品的极值效率,可以看到极值效率最高值达 6.9%,其中红光效率为 6.3%,绿光效率为 0.6%。在 Yb^{3+} , Er^{3+} 共掺杂 $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ 材料中,红光极值效率最高值为 6.3% ($x=9\%$, $y=3\%$),绿光极值效率为 1.3% ($x=3\%$, $y=1\%$)。

4 结 论

采用溶胶-凝胶法制备了 Yb^{3+} , Er^{3+} 共掺

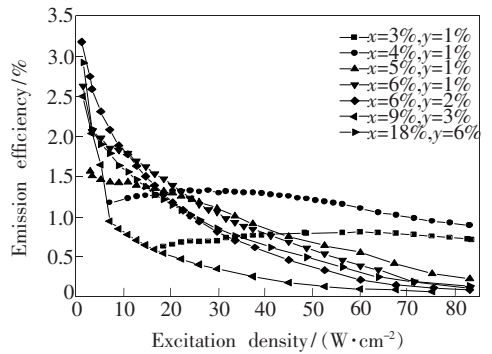


图 4 样品激发光密度与发射光效率的关系

Fig. 4 The relationship between the emission efficiency and excitation density

$\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ 上转换发光材料,测试了不同 Yb^{3+} , Er^{3+} 掺杂浓度样品的发射光谱和绝对效率。实验结果表明:在不同激发光密度下,样品的红光和绿光发射向短波移动。这是因为激发光密度增加时,基质无法很快将多声子弛豫产生的大量热散发出去,导致局部温度升高的结果,这也是导致发光效率降低的一个直接原因。测试了不同激发光密度下的上转换光发射功率和上转换发射效率,最高上转换功率为 20 mW,最高绝对效率为 3.2%,最高极值效率为 6.9%。

参 考 文 献:

- [1] Zhao J W, Kong X G. AEP-assisted hydrothermal synthesis and upconversion luminescence of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} nanocrystals [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(7):675-679 (in Chinese).
- [2] Pollnau M, Gamelin D R, Luthi S R, et al. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, 61(5):3337-3346.
- [3] Wang F, Deng R R, Wang J, et al. Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles [J]. *Nat. Mater.*, 2011, 10(12):968-973.
- [4] Yang J, Zhang C M, Peng C, et al. Controllable red, green, blue (RGB) and bright white upconversion luminescence of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ nanocrystals through single laser excitation at 980 nm [J]. *Chem. Eur. J.*, 2009, 15(18):

4649-4655.

- [5] Wang F, Banerjee D, Liu Y S, *et al.* Upconversion nanoparticles in biological labeling, imaging, and therapy [J]. *Analyst*, 2010, 135(8):1839-1854.
- [6] Marcin N, Rajiv K, Tymish Y O, *et al.* High contrast in vitro and in vivo photoluminescence bioimaging using near infrared to near infrared up-conversion in Tm^{3+} and Yb^{3+} doped fluoride nanophosphors [J]. *Nano Lett.*, 2008, 8(11):3834-3838.
- [7] Yu Z Z, Yang Q B, Xu C F, *et al.* Upconversion white-light emitting of Tm^{3+} and Er^{3+} codoped oxyfluoride and its achieving mechanism [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2009, 44(7):1576-1580.
- [8] Yang Z M, Jiang Z H. Frequency upconversion emissions in layered lead-germanate-tellurite glasses for three-color display [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2005, 351(30-32):2576-2580.
- [9] Zhang C M, Ma P A, Li C X, *et al.* Controllable and white upconversion luminescence in $\text{BaYF}_5:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Er}, \text{Tm}$) nanocrystals [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(3):717-723.
- [10] Qin W P, Cao C Y, Wang L L, *et al.* Ultraviolet upconversion fluorescence from ${}^6\text{D}_j$ of Gd^{3+} induced by 980 nm excitation [J]. *Opt. Lett.*, 2008, 33(19):2167-2169.
- [11] Li A H, Lv Q. Power-dependent upconversion luminescence intensity in $\text{NaYF}_4, \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanoparticles [J]. *EPL*, 2011, 96(1):18001-1-6.
- [12] Lecuna R C, Podriguez M R, Valiente R, *et al.* Origin of the high upconversion green luminescence efficiency in $\beta\text{-NaYF}_4:2\% \text{Er}^{3+}, 20\% \text{Yb}^{3+}$ [J]. *Chem. Mater.*, 2011, 23(15):3442-3448.
- [13] Xu S Q, Wang G N, Zhang J J, *et al.* The upconversion luminescence research of Er^{3+} -doped heavy metal oxyfluorosilicate glasses [J]. *Acta Phys. Sinica* (物理学报), 2004, 53(6):1840-1844 (in Chinese).
- [14] Li Y P, Zhang J H, Zhang X, *et al.* Near-infrared to visible upconversion in Er^{3+} and Yb^{3+} codoped Lu_2O_3 nanocrystals: Enhanced red color upconversion and three-photon process in green color upconversion [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113(11):4413-4418.
- [15] Cheng Y Q, Li C R, Niu S Y, *et al.* Spectral analysis of Ho^{3+} -doped and $\text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ co-doped up-conversion luminescence borosilicate glass [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(5):433-439 (in Chinese).
- [16] Yang Z M, Zhang Q Y, Liu Y H, *et al.* Mechanism of the enhanced upconversion emissions in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -codoped germanate-tellurite glasses [J]. *Acta Phys. Sinica* (物理学报), 2005, 54(5):2013-2018 (in Chinese).
- [17] Etchart I, Huignard A, Berard M, *et al.* Oxide phosphors for efficient light upconversion: Yb^{3+} and Er^{3+} co-doped $\text{Ln}_2\text{BaZnO}_5$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}$) [J]. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20(19):3989-3994.