

文章编号: 1000-7032(2012)06-0571-05

Yb³⁺-Er³⁺ 共掺杂的氟化物材料中激发功率对上转换发射光谱性质的影响

张继森*, 张立国, 任建岳, 张立平, 吕少哲

(中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

摘要: 用固相法合成了 Er³⁺ 和 Yb³⁺ 共掺的 LaF₃ 及 NaYbF₄ 上转换发光粉末样品材料, 研究了激发功率对室温上转换发光性质的影响, 重点研究了红光发射增强现象, 并探讨了获得红色上转换发光的条件。实验结果表明: 在 980 nm 半导体激光激发下, Er³⁺ 和 Yb³⁺ 共同掺杂的不同氟化物样品材料能够展示比较明亮的红色和绿色发光, 激发功率密度对该类材料的上转换红色发射光谱性质能够产生明显的影响。基于上转换发光机制, 提出了能量传递的红色上转换发射过程, 并借助于一个示意性的能级图解释了所观测到的红色上转换发射增强现象。

关键词: 稀土; 近红外激发; 红色上转换发光

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20123306.0571

Dependent of Upconverted Emission on Excited Power in Yb³⁺-Er³⁺-codoped Fluorides

ZHANG Ji-sen*, ZHANG Li-guo, REN Jian-yue, ZHANG Li-ping, LV Shao-zhe

(Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

* Corresponding Author, E-mail: zhangjisen@ciomp.ac.cn

Abstract: Yb³⁺-Er³⁺-codoped fluoride samples were synthesized by using solid-state reaction method. Upconversion emission characters were investigated under 980 nm laser diode excitation. It was found that the upconversion spectra depended on excited power when Yb³⁺-doped content was more than 10%. According to various concentration of rear-earth ions, an upconversion process with time-delayed sequential two-phonon energy transfer was proposed, which can be able to explain the phenomenon satisfactorily.

Key words: rare-earth; near-infrared excitation; upconversion emission

1 引 言

20 世纪后半期, 发光材料领域出现了一种新的材料, 即上转换发光材料, 这种材料能够把长波发射转变为短波发射, 其发射主要基于频率上转换发光机制^[1]。对于稀土离子的频率上转换发

射, 由于其广泛的应用价值而引起了人们极大的研究兴趣, 如光存储^[1]、近红外探测^[2]、彩色显示^[3]、上转换激光器^[4]、生物分子识别等。这些应用主要基于氟化物体系, 具有合适的声子能量, 能够产生强的上转换发射。Er³⁺ 是一种非常有应用前景的光激活剂离子, 因为它能够同时提供上

收稿日期: 2012-02-29; 修订日期: 2012-03-28

基金项目: 国家自然科学基金(11174276, 11174278)资助项目

作者简介: 张继森(1962-), 男, 山东泰安人, 主要从事低维材料的光学性质的研究。

转换绿光和红光发射,而且有多种应用^[5-7]。商用高功率激发源的波长在 1 μm 左右,而敏化剂 Yb^{3+} 的吸收恰好落在这个波段范围内。 Yb^{3+} 的引入使激活剂镧系离子的上转换发射有更大的提高。在 Yb^{3+} 敏化的稀土离子掺杂的材料中,对有效的红外上转换发射已经有了很多研究^[8-11]。特别是,近几年来紫外上转换发射已经成为引人注目的研究课题。为了发展短波全固态激光器,迫切需要探索新型高效的上转换发射材料。一些实验已经表明,上转换材料的发射光谱随着激发光功率和稀土掺杂离子的浓度变化而改变^[12-15]。因此,要获得真正实用的上转换发射材料,深入探索激发光功率等因素对掺杂离子间的相互作用的影响是非常有意义的。

目前,980 nm 半导体激光器激发的绿和蓝光上转换发射材料已经商品化^[15],但在高功率激发下的红光发射的上转换材料相对缺乏。我们用固相法合成了 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 共掺的 LaF_3 及 NaYbF_4 上转换发光粉末样品材料,研究了激发功率对室温上转换发光性质的影响,重点研究了红光发射增强现象并探讨了获得红色上转换发光的条件。实验结果表明:在 980 nm 半导体激光器激发下, Er^{3+} 和 Yb^{3+} 共同掺杂的不同氟化物样品材料能够展示比较明亮的红色和绿色发光,激发功率密度对该类材料的上转换红色发射光谱性质能够产生明显的影响。通过控制 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 共掺杂量的比例,我们获得了发光效率相对较高的上转换红色发光材料。最后,基于上转换发光机制^[1],提出了能量传递的红色上转换发射过程,并借助于一个示意性的能级图描述了红色上转换发射增强现象的激发态过程。

2 实 验

2.1 材料合成

用固相反应方法制备了 $\text{LaF}_3:\text{Yb}_y^{3+},\text{Er}_x^{3+}$ 和 $\text{NaYbF}_4:\text{Er}_x^{3+}$ 粉末样品材料,所用原料均为分析纯。材料系采用 NaF 、 LaF_3 、 YbF_3 和 ErF_3 按化学量比混合,在玛瑙研钵里混合均匀后装入氧化铝坩埚中,在 Ar 气氛中均匀升温,在 900 $^\circ\text{C}$ 恒温 1 h 烧成 $\text{LaF}_3:\text{Yb}_y^{3+},\text{Er}_x^{3+}$ 和 $\text{NaYbF}_4:\text{Er}_x^{3+}$ 粉末样品材料。

2.2 实验设备

X 光衍射光谱通过 Model Rigaku RU-200b X 射线衍射谱仪获得。粉末材料的上转换发射光谱

利用 980 nm LED 连续激光二极管(最大激发功率为 2 W)激发,在 F-4500 荧光分光光度计上获得。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 是粉末样品 $\text{LaF}_3:0.1\text{Yb}^{3+},0.01\text{Er}^{3+}$ 的 XRD 图谱。与体相 LaF_3 晶体标准数据(JCPDS 84-0943)相比,该氟化物样品和 LaF_3 六角相标准结构一致,并且有相同的空间群 $P\bar{3}c1$ (No. 165)。已有研究表明,六角相结构的氟化物材料具有合适的声子能量,是 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 等稀土离子掺杂上转换发射材料合适的基质材料^[15]。 $\text{NaYbF}_4:\text{Er}^{3+}$ 和 $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 有同样的六角相结构,谱型类似,在此没有给出。

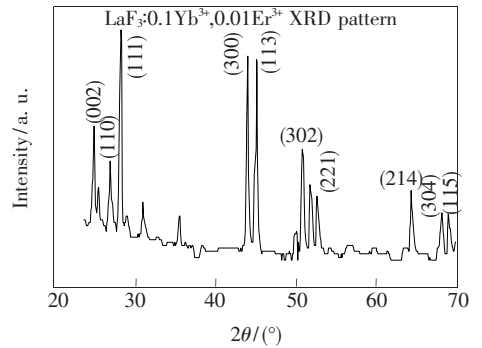


图 1 $\text{LaF}_3:0.1\text{Yb}^{3+},0.01\text{Er}^{3+}$ 粉末样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of $\text{LaF}_3:0.1\text{Yb}^{3+},0.01\text{Er}^{3+}$ powder

3.2 光谱表征

为了更好地研究纳米晶 $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 材料的上转换发光机制,我们首先给出了 980 nm 半导体激光激发下 $\text{LaF}_3:0.1\text{Yb}^{3+},0.01\text{Er}^{3+}$ 样品的上转换发射谱图。如图 2 所示,激发光的功率对 Er^{3+} 的上转换发光性质产生了明显的影响:在相对较低的激发功率下,该样品展示红色发光;随着激发功率的增加,该样品能够发出明亮的绿色光。

为了更进一步地认识激发功率对 Er^{3+} 从红外到可见区域上转换发光性质的影响,图 3 详细地给出了 Er^{3+} 的 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 辐射跃迁强度随激发功率变化的曲线。 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 的辐射跃迁(峰值波长在 649 nm)相对强度随着激发功率的增加维持在较低值,且仅仅在激发功率小于 110 mW 时相对发射强度最大。当激发功率超过 110 mW 后, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 的辐

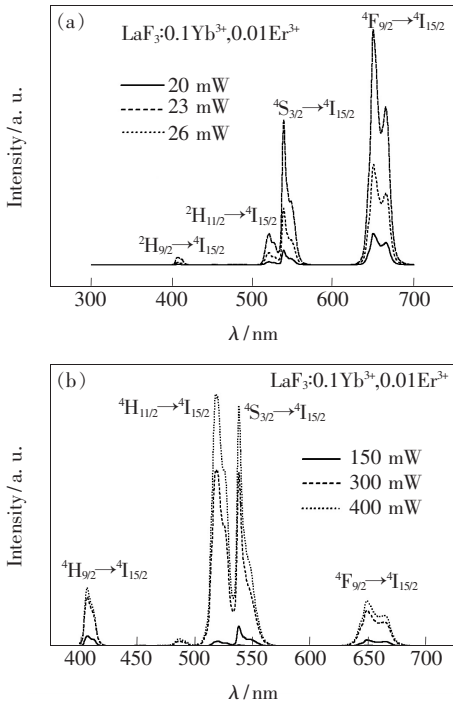


图 2 980 nm LD 激发下 $\text{LaF}_3:0.1\text{Yb}^{3+}, 0.01\text{Er}^{3+}$ 样品的上转换发射光谱。(a) 较低功率;(b)较高功率。

Fig. 2 Dependence of $\text{LaF}_3:0.1\text{Yb}^{3+}, 0.01\text{Er}^{3+}$ upconversion emissions on excited powers following the excitation with 980 nm LD. (a) Low power;(b)high power.

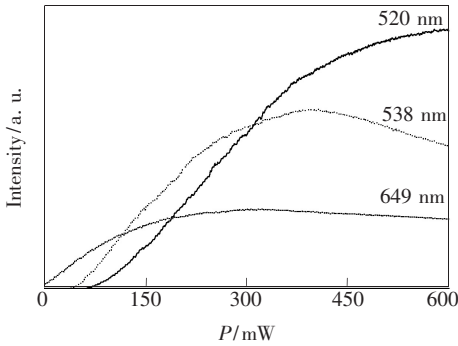


图 3 980 nm LD 激发下,激发功率对 $\text{LaF}_3:0.1\text{Yb}^{3+}, 0.01\text{Er}^{3+}$ 样品的上转换发射强度的影响。

Fig. 3 Dependence of upconverted emission intensities with $\text{LaF}_3:0.1\text{Yb}^{3+}, 0.01\text{Er}^{3+}$ sample on excited powers following 980 nm LD excitation.

射跃迁(峰值波长在 538 nm)相对强度快速增大并大于 649 nm 部分。当激发光功率大于 300 mW 后, $4\text{S}_{3/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ 和 $2\text{H}_{11/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ 态辐射跃迁(峰值波长在 520 nm)强度达到最大比例。这应归因于高功率造成的热声子辅助布居数反转^[12-13]。总之,对于 $\text{LaF}_3:0.1\text{Yb}^{3+}, 0.01\text{Er}^{3+}$ 样品材料,在近红外光 980 nm 半导体激光器不同激发功率下能

够展示不同的上转换发光现象。这意味着在低功率和高功率 980 nm 半导体激光器激发下, Er^{3+} 的电子布居和能量传递过程一定不同。

为了更加深入地研究 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 掺杂比例与上述上转换发光特性之间的关系,我们合成制备了 $\text{LaF}_3:0.1\text{Yb}^{3+}, 0.005\text{Er}^{3+}$ 和 $\text{NaYbF}_4:0.01\text{Er}^{3+}$ 两种样品材料,并使用同样的实验方法对其进行了观测。如图 4 所示,在 980 nm 半导体激光激发下, $\text{LaF}_3:0.1\text{Yb}^{3+}, 0.005\text{Er}^{3+}$ 和 $\text{NaYbF}_4:0.01\text{Er}^{3+}$ 两种样品材料都显示出了与 $\text{LaF}_3:0.1\text{Yb}^{3+}, 0.01\text{Er}^{3+}$ 样品几乎同样的上转换发光性质。其不同在于:高功率激发下在 $\text{NaYbF}_4:0.01\text{Er}^{3+}$ 样品的光谱中能够清晰地观察到 $4\text{G}_{11/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ 的辐射跃迁。这表明,在较高的 Yb^{3+} 掺杂量下 Er^{3+} 掺杂量在一定的范围内不会改变该类上转换材料的发光性质。可以推测从 Yb^{3+} 到 Er^{3+} 能量传递机制的不同可能是产生这些变化的重要原因。

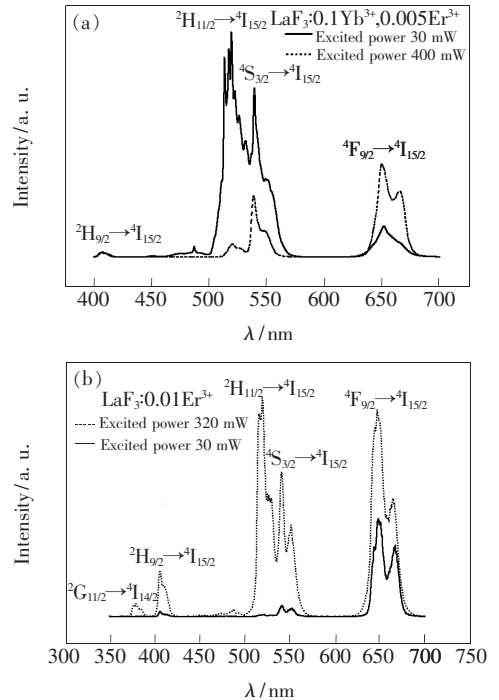


图 4 980 nm LD 激发下, $\text{LaF}_3:0.1\text{Yb}^{3+}, 0.005\text{Er}^{3+}$ 样品 (a) 和 $\text{NaYbF}_4:0.01\text{Er}^{3+}$ 样品 (b) 的上转换发射光谱。

Fig. 4 Dependence of $\text{LaF}_3:0.1\text{Yb}^{3+}, 0.005\text{Er}^{3+}$ (a) and $\text{NaYbF}_4:0.01\text{Er}^{3+}$ (b) upconversion emissions on excited powers under 980 nm LD excitation.

3.3 Yb^{3+} 到 Er^{3+} 的能量传递机制

连续的两光子能量传递的布居过程是目前利

用红外光实现从 Yb^{3+} 到 Er^{3+} 上转换发光的最有效的方法^[1]。敏化剂 Yb^{3+} 到激活剂 Er^{3+} 的无辐射共振能量传递的几率 p 由 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 之间的距离 R 以及 Yb^{3+} 的激发态寿命 τ_{Yb} 决定, 即 $p = \tau_{\text{Yb}}^{-1} (R_0/R)^6$ (R_0 是临界传递距离), 也就是说, R 应由 Yb^{3+} 的掺杂量决定。对于 $\text{LaF}_3:0.1\text{Yb}^{3+}$, $x\text{Er}^{3+}$ 和 $\text{NaYbF}_4:0.01\text{Er}^{3+}$ 样品材料而言, 本研究样品材料能够保证如图 5 所示的情况: 在 Er^{3+} 的最近邻至少存在 2 个 Yb^{3+} 。众所周知, 激发功率的高低意味着单位时间内到达样品表面的激发光子数的多少。当激发功率相对较高时, 由于激发光子的密度较大, 能够保证 Er^{3+} 最近邻的 2 个 Yb^{3+} 同时处于激发态。这样, 通过 2 个在激发态的 Yb^{3+} 同时退激发, 使得 1 和 3 这两个连续的能量传递过程发射。 Er^{3+} 的 $^2\text{H}_{11/2}$ 首先被布居, 然后借助于无辐射弛豫过程使得 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级被有效布居, 致使 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 的辐射跃迁发生。当使用相对较低的功率辐照实验样品时, 由于单位面积上的光子数相对较少, 所以造成 Er^{3+} 最近邻的 2 个 Yb^{3+} 中仅仅 1 个能够被有效激发。假设图 2 中右侧的 Yb^{3+} 能够被有效激发, 而另一个 Yb^{3+} , 如图 5 的左侧, 要借助于次近邻或更远的处于激发态的 Yb^{3+} , 通过在 $\text{Yb}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ 间的能量扩散才能够使得它的 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级布居而处于激发态。当 $\text{Yb}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ 和 $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ 间能量传递所用时间大于 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级寿命 $\tau(^4\text{I}_{11/2})$ 而小于 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级寿命 $\tau(^4\text{I}_{13/2})$ 时, 我们称之为时间延迟的连续的两光

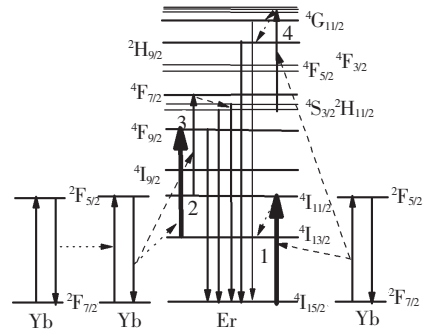


图 5 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 的能级和能量上转换跃迁和发射过程示意图

Fig. 5 Level diagrams of Yb^{3+} and Er^{3+} in $\text{LaF}_2:0.1\text{Yb}^{3+}$, $x\text{Er}^{3+}$ materials and schematic upconverted processes following 980 nm LD excitation.

子 1 和 2 的能量传递过程依次产生, 使得 Er^{3+} 的 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级有效布居和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 的辐射跃迁发生。

4 结 论

探讨了激发功率对 $\text{LaF}_3:0.1\text{Yb}^{3+}$, $x\text{Er}^{3+}$ 和 $\text{NaYbF}_4:0.01\text{Er}^{3+}$ 材料的上转换发光性质的影响, 借助一个能级图对不同功率激发下的光谱进行了解释。本文的实验结果为进一步探索在 980 nm 半导体激光器激发下的高效的红色上转换发光材料奠定了实验基础。所以, 探索 $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ 间的能量传递机制, 进行红、绿及蓝上转换发光研究对于获得白光材料具有非常重要的意义。

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] Balda R, Garcia-Adeva A J, Voda M, et al. Upconversion processes in Er^{3+} -doped KPb_2Cl_5 [J]. *Phys. Rev. B*, 2004, 69(20):205203-1-10.
- [3] Downing E, Hesselink L, Ralston J, et al. A three-color, solid-state, three-dimensional display [J]. *Science*, 1996, 273(5279):1185-1189.
- [4] Sanders S, Waarts R G, Mehuys D G, et al. Laser diode pumped 106 nm blue upconversion fiber laser [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67(13):1815-1817.
- [5] Shalav A, Richards B S, Trupke T, et al. Application of $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ up-converting phosphors for enhanced near-infrared silicon solar cell response [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(1):013505-1-3.
- [6] 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.
- [7] 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.

- [8] Thrash R J, Johnson L F. Upconversion laser emission from Yb^{3+} -sensitized Tm^{3+} in BaY_2F_8 [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1994, 11(5):881-885.
- [9] Riedener T, Güdel H U, Valley G C, *et al.* Infrared to visible upconversion in $\text{Cs}_3\text{Yb}_2\text{Cl}_9:\text{Tm}^{3+}$ [J]. *J. Lumin.*, 1995, 63(5-6):327-337.
- [10] Chen X B, Song Z F. Study on six-photon and five-photon ultraviolet upconversion luminescence [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2007, 24(4):965-971.
- [11] Chen G Y, Somesfalean G, Zhang Z G, *et al.* Ultraviolet upconversion fluorescence in rare-earth-ion-doped Y_2O_3 induced by infrared diode laser excitation [J]. *Opt. Lett.*, 2007, 32(1):87-89.
- [12] Zhang J S, Qin W Q, Zhao D, *et al.* Spectral variations and energy processes on both Er^{3+} ion concentration and excitation densities in Yb^{3+} - Er^{3+} codoped LaF_3 materials [J]. *J. Lumin.*, 2007, 122-123:506-508.
- [13] Zhang J S, Qin W Q, Zhao D, *et al.* Energy transfer processes on both Er^{3+} ion concentration and excitation densities in Yb^{3+} - Er^{3+} codoped LaF_3 matrix [J]. *J. Lumin.*, 2006, 119-120:341-345.
- [14] Zhang Jisen, Zhang Liguang, Ren Jianyue, *et al.* Energy transition processes between Yb^{3+} - Tm^{3+} - Gd^{3+} in Yb^{3+} , Tm^{3+} and Gd^{3+} codoped fluoride nanocrystal [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(11):1093-1098 (in Chinese).
- [15] Chen Huan, Chuai Xiaohong, Wang Lili, *et al.* Synthesis and optical properties of water soluble upconversion $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$, Tm nanoparticles [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(4):538-542 (in Chinese).
- [16] Krämer K W, Biner D, Frei G, *et al.* Hexagonal sodium yttrium fluoride based green and blue emitting upconversion phosphors [J]. *Chem. Mater.* 2004, 16(7):1244-1251.