

# 980 nm 激发下 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末的上转换发光特性

丁庆磊<sup>1)†</sup> 肖思国<sup>1)</sup> 张向华<sup>1)</sup> 夏艳琴<sup>1)</sup> 刘政威<sup>1)‡</sup>

1) 现代物理研究所, 湘潭大学材料与光电物理学院, 湘潭 411105

2) 先进材料及其流变特性教育部重点实验室, 湘潭 411105

(2005 年 10 月 11 日收到, 2006 年 1 月 17 日收到修改稿)

通过固相反应法制备了  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺杂  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末的样品, 并对样品在 980nm 激光激发下的上转换发光特性进行了研究. 从发射光谱可以发现, 在可见光范围内有 3 个强的发光带, 一个位于 654nm 附近的红光带和两个分别位于 545nm、525nm 附近的绿光带, 分别对应于  $\text{Er}^{3+}$  离子的以下辐射跃迁:  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 、 ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 、 ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ . 其中又以  $\text{Er}^{3+}$  离子的  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  跃迁产生的红色荧光辐射最强. 对其上转换发光机制进行了分析, 发现这三个发光过程都是双光子过程. 对样品粉末进行了 XRD 检测, 发现  $\text{ZrO}_2$  主要以立方相为主, 并且计算得到了这种立方结构的晶格常数.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  固溶于  $\text{ZrO}_2$  中,  $\text{Al}^{3+}$  嵌入  $\text{ZrO}_2$  后产生氧空位, 导致  $\text{ZrO}_2$  晶体的对称性降低, 这种结构变化更有利于提高上转换效率, 即上转换发光强度增强.

关键词:  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , 上转换,  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 荧光, 稀土

PACC: 0765, 0765E, 3250, 4270C

## 1. 引言

激光抽运下的频率上转换发光现象自发现以来一直受到重视<sup>[1,2]</sup>, 上转换发光材料在激光技术、光纤通讯技术、纤维放大器、显示技术与防伪技术等诸多方面具有广阔的应用前景<sup>[3]</sup>. 稀土掺杂频率上转换发光研究的一个重要内容是提高上转换发光的效率. 稀土元素  $\text{Er}^{3+}$  具有丰富的能级<sup>[4]</sup>, 且部分能级寿命较长<sup>[5,6]</sup>, 上转换效率很高, 是目前研究较多的上转换材料的激活剂<sup>[7]</sup>. 稀土元素  $\text{Yb}^{3+}$  是一种很有效的上转换敏化剂, 加入  $\text{Yb}^{3+}$  后  $\text{Er}^{3+}$  的上转换效率可提高 1—2 个数量级<sup>[8]</sup>.

基质材料是影响上转换发光特性的一个重要因素. 基质的选择主要取决于声子能量大小. 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<sup>[9]</sup>, 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. 通常的上转换发光材料, 大部分都是以氟化物或者氟氧化物作为基质, 主

要是考虑了其声子能量小的特点. 然而, 传统的氟化物或者氟氧化物存在缺点: 吸湿性强、机械强度差、热稳定性差、不易制备. 相对于以上氟化物的缺点, 氧化物则因高的化学和热稳定性且容易制备越来越受到重视. 但是氧化物的声子能量普遍较高, 因此上转换效率比较低. 因此需要找到一种合适的氧化物(体系)作为基质材料.

$\text{ZrO}_2$  的声子能量大约是  $470\text{ cm}^{-1}$ , 是比较理想的基质材料.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  通常作为一种稳定剂加入到  $\text{ZrO}_2$  中使得  $\text{ZrO}_2$  稳定于某一特定晶相结构. 已有实验证明<sup>[10]</sup>,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  按适当的比例加入  $\text{ZrO}_2$  中, 一定条件下能形成固溶体, 并且使  $\text{ZrO}_2$  稳定以立方相为主. 本文通过固相反应法制备了  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺杂  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末样品, 并对其在 980nm 激发下的上转换发光特性进行了研究.

## 2. 实验

$\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末样品采用高纯原料通过固相反

\* 国家“863”项目(批准号 2002AA324030)、湖南省教育厅优秀青年教师基金(批准号 03B039)和湖南省自然科学基金(批准号 04JJ3041)资助的课题.

† E-mail: stst001@xtu.edu.cn

应制备,按照摩尔百分比,样品的配方为  $0.7\text{ZrO}_2 - 0.05\text{Na}_2\text{O} - (0.25 - x - y)\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{Er}_2\text{O}_3 - y\text{Yb}_2\text{O}_3$ , 其中样品 1—3 对应  $(x, y)$  的取值依次为  $(0.006, 0.02)$ ,  $(0.006, 0.06)$ ,  $(0.10, 0.02)$ . 样品 4 采用  $0.924\text{ZrO}_2 - 0.05\text{Na}_2\text{O} - 0.006\text{Er}_2\text{O}_3 - 0.02\text{Yb}_2\text{O}_3$  的配方. 加入少量的  $\text{Na}_2\text{O}$  能够降低各成分的熔点,少量  $\text{Na}_2\text{O}$  的加入对所得样品上转换荧光特性几乎没有影响<sup>[11]</sup>. 用万分之一天平准确称量药品,混合后在陶瓷研钵中研磨 2h,使其充分混合均匀,然后倒入干净的刚玉坩埚,按照一定的温度控制程序在电炉中加热到  $1450^\circ\text{C}$ ,然后取出在空气中冷却,研磨得到待测粉末样品.

任选各样品的一部分,采用日本 R-500 分光光度计,在  $11000\text{--}28000\text{cm}^{-1}$  范围进行发射光谱测量,激发光源采用近红外激光器的中心波长为  $980\text{ nm}$ ,功率为  $60\text{ mW}$  的近红外光,测量结果如图 1 所示(图中各曲线的测量条件不相同,故将之归一,图中标定了归一化因子).对应图 1 的荧光相对强度数据列于表 1. 通过 XRD 测试对样品的结构进行分析,将样品(用 PVB 压片制样)在 D/MAX 转靶衍射仪用  $\text{Cu}, K\alpha$  线进行 XRD 测试,步宽为  $0.01^\circ$ ,测量图谱如图 5.

### 3. 结果分析

#### 3.1. 上转换荧光特性

实验所得样品受激发时各部分呈现均匀的发光特性,在功率为  $10\text{ mW}$  左右的  $980\text{ nm}$  光源激发下,样品 1—3 发出肉眼明显可见的较强的橙色可见光,这是红色和绿色光混合后的视觉效果,而样品 4 只发出肉眼勉强可见的极其微弱的红色可见光. 从图 1 可以发现,  $980\text{ nm}$  光源激发下,4 个样品在可见光范围内有 3 个强的发光带,一个位于  $654\text{ nm}$  附近的红光带和两个分别位于  $545\text{ nm}$ ,  $525\text{ nm}$  附近的绿光带,分别对应于  $\text{Er}^{3+}$  离子的以下辐射跃迁:  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ,  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ . 其中又以  $\text{Er}^{3+}$  离子的  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  跃迁产生的红色荧光辐射最强.

表 1 各样品发出不同波长荧光的相对强度 (arb. units)

	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ( $654\text{ nm}$ )	2700	1602	3060	135
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ( $545\text{ nm}$ )	2430	284	648	29
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ( $525\text{ nm}$ )	270	83	80	20

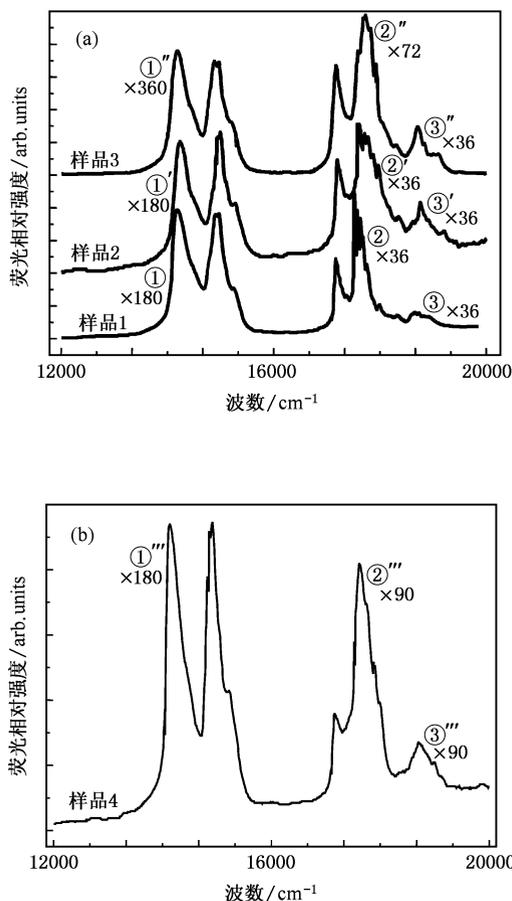


图 1 980nm 激发下各样品的上转换荧光光谱图. 图中①, ①', ①''和①'''为中心波长为  $654\text{ nm}$  的发光带, ②, ②', ②''和②'''为中心波长为  $545\text{ nm}$  的发光带, ③, ③', ③''和③'''为中心波长为  $525\text{ nm}$  的发光带. 各发光带荧光峰的高度乘相应的归一因子即得荧光的相对强度值.

样品 1 和 4 掺杂的稀土离子完全相同,不同的是样品 4 是以纯  $\text{ZrO}_2$  为基质材料(忽略少量的  $\text{Na}_2\text{O}$ ),从表 1 中的荧光相对强度数据可以发现,样品 4 的荧光强度比样品 1 小得多. 实验中加入  $\text{Yb}^{3+}$  离子的目的是通过对  $\text{Er}^{3+}$  离子的敏化作用来提高上转换发光的效率,然而比较样品 1 和 2 发现,当  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度保持不变时,上述 3 个荧光带的发射强度均随  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度的增加而减弱,这是由于敏化剂  $\text{Yb}^{3+}$  的浓度过高时,由于  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  间的能量反向传递会导致发生浓度淬灭<sup>[12,13]</sup>. 比较样品 1 和 3,当  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度保持不变时,随  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度的增加,红光的发射强度增强而绿光强度减弱,说明红色和绿色上转换发光产生的机理不同. 下文将对该系统上转换发光机理作详细分析.

### 3.2. 上转换机理

上转换发光是一个复杂的过程,如图 2 所示.由于  $\text{Yb}^{3+}$  离子在 980nm 的吸收截面很大<sup>[11]</sup>,而且  $\text{Yb}^{3+}$  离子的  $^2\text{F}_{5/2}$  能级和  $\text{Er}^{3+}$  离子的  $^4\text{I}_{11/2}$  能级非常接近,很容易以共振转移的方式发生能量传递;同时,  $\text{Er}^{3+}$  离子也可以直接吸收一个光子跃迁到  $^4\text{I}_{11/2}$  能级.处于  $^4\text{I}_{11/2}$  上的  $\text{Er}^{3+}$  离子一部分继续接受一个处于激发态的  $\text{Yb}^{3+}$  离子的能量传递(ET):  $^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}(\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+})$ , 或者继续直接吸收一个光子(ESA):  $^4\text{I}_{11/2} + h\nu \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ , 亦或者两个  $\text{Er}^{3+}$  离子之间发生交叉弛豫(CR):  $^4\text{I}_{11/2} + ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{I}_{15/2}$ , 实现  $^4\text{F}_{7/2}$  能级上的离子数布居.其中  $h\nu$  代表一个激发光子的能量.处于  $^4\text{F}_{7/2}$  的离子无辐射弛豫到  $^2\text{H}_{11/2}$  和  $^4\text{S}_{3/2}$  能级从而实现了  $^2\text{H}_{11/2}$  和  $^4\text{S}_{3/2}$  的离子数布居,  $^2\text{H}_{11/2}$  和  $^4\text{S}_{3/2}$  能级处的离子进而分别向基态  $^4\text{I}_{15/2}$  跃迁发出波长依次为 525nm 和 545nm 的绿色荧光;处于  $^4\text{I}_{11/2}$  能级的另一部分  $\text{Er}^{3+}$  离子无辐射的弛豫到  $^4\text{I}_{13/2}$  能级,处于  $^4\text{I}_{13/2}$  态的  $\text{Er}^{3+}$  离子同样通过上述三种方式进一步跃迁,即 ET:  $^4\text{I}_{13/2}(\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}(\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+})$ , ESA:  $^4\text{I}_{13/2} + h\nu \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ , CR:  $^4\text{I}_{13/2} + ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2} + ^4\text{I}_{15/2}$ , 实现了  $^4\text{F}_{9/2}$  上的离子数布居.然后  $^4\text{F}_{9/2}$  处的离子向基态  $^4\text{I}_{15/2}$  跃迁并发出波长为 654nm 的红色上转换光.显然,无论是红色上转换光还是绿色上转换光的发射过程都属于双光子过程.

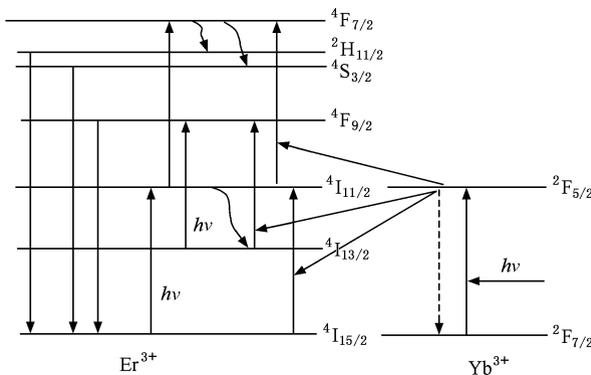


图 2  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  简要的能级分布以及上转换发光机制中能量传递示意图.这里  $h$  表示一个波长为 980nm 的激光子

上转换发光强度  $I$  与激发光功率  $P$  有如下关系:  $I \propto P^n$ , 其中  $n$  表示每激发一个上转换光子所吸收的激光源光子数<sup>[14]</sup>.图 3 给出了样品 1 的三个

上转换发光带的荧光强度  $I$  与抽运功率  $P$  分别取对数后的曲线图.图中给出了各曲线拟合后的斜率.从图中可以看出,两个绿光发射过程对应的斜率值略小于 2,考虑到无辐射弛豫等因素的影响,这个结果是可以接受的.然而红光发射过程对应的斜率值接近于 1,这与双光子的产生过程相差太大,下面根据上转换发光强度  $I$  与激发光功率  $P$  关系的速率方程模型<sup>[15]</sup>进行说明.

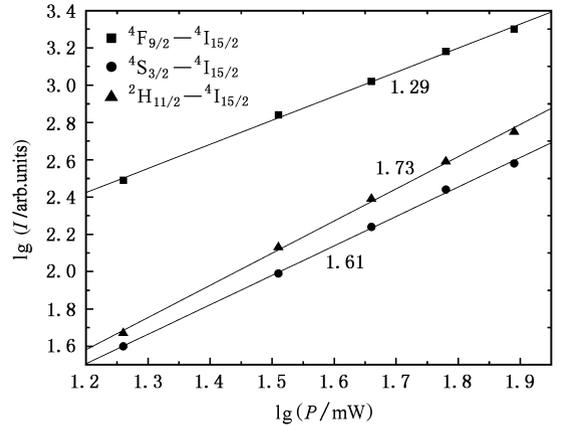


图 3 样品 1 的荧光强度与激发功率的双对数曲线图.图中数字表示斜率是线性拟合的结果

上转换发光强度  $I$  与对应发射能级向基态辐射跃迁的离子数  $N$  成比例,令  $N_i, A_i, W_i$  分别表示能级  $i$  上布居的离子数、处于  $i$  能级向低能级弛豫的概率(包括辐射弛豫和无辐射弛豫)和处于  $i$  能级相更高能级进一步跃迁的概率,其中  $i = 15, 13, 11, 9, 7$  依次对应  $\text{Er}^{3+}$  离子的能级  $^4\text{I}_{15/2}, ^4\text{I}_{13/2}, ^4\text{I}_{11/2}, ^4\text{F}_{9/2}, ^4\text{F}_{7/2}$ .  $\delta_{15}$  表示从  $^4\text{I}_{15/2}$  能级吸收激发光的吸收截面,如图 4 所示.系统稳定时  $A_i, W_i, \delta_{15}$  均为常数,  $\rho_p$  为抽运常数,系统稳定时有  $\rho_p \propto P$ .

由于  $^2\text{H}_{11/2}$  和  $^4\text{S}_{3/2}$  能级的离子数布居主要来自  $^4\text{F}_{7/2}$  的无辐射弛豫,因此对于绿光的发射过程,可以直接考察  $^4\text{F}_{7/2}$  能级的离子数布居,速率方程可表示如下:

$$\frac{dN_{11}}{dt} = \rho_p \delta_{15} N_{15} - 2W_{11} N_{11}^2 - A_{11} N_{11}, \quad (1)$$

$$\frac{dN_7}{dt} = W_{11} N_{11}^2 - A_7 N_7, \quad (2)$$

系统达到稳定时有  $dN_7/dt = 0, dN_{11}/dt = 0$ .由方程(2)可得

$$N_7 \propto N_{11}^2, \quad (3)$$

由方程(1)得

$$\rho_p \delta_{15} N_{15} = 2W_{11} N_{11}^2 + A_{11} N_{11}, \quad (4)$$

如果处于  ${}^4\text{I}_{11/2}$  能级的离子大部分向低能级弛豫,则方程(4)右边的二次项可以忽略,可近似为  $\rho_P \propto N_{11}$ ,即  $P \propto N_{11}$ .结合(3)式得到  $N_7 \propto P^2$ ;反之,如果处于  ${}^4\text{I}_{11/2}$  能级的离子大部分向更高能级进一步跃迁,则近似有  $N_7 \propto P$ ,图3中绿光对应的斜率值接近于2,考虑到上述近似因素以及实验误差等因素,显然应该属于前一种情况.

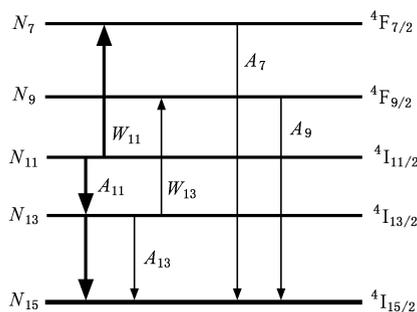


图4  $\text{Er}^{3+}$  离子发射红绿荧光过程的速率方程对应能级示意图

由上述绿光发射过程可知,处于  ${}^4\text{I}_{11/2}$  能级的离子大部分向低能级弛豫,则只能是无辐射弛豫到  ${}^4\text{I}_{13/2}$  能级,对于红光的发射考察如下方程:

$$dN_{13}/dt = A_{11}N_{11} - A_{13}N_{13} - W_{13}N_{13}^2, \quad (5)$$

$$dN_9/dt = W_{13}N_{13}^2 - A_9N_9. \quad (6)$$

系统稳定时为

$$A_{11}N_{11} = A_{13}N_{13} + W_{13}N_{13}^2, \quad (7)$$

$$W_{13}N_{13}^2 = A_9N_9, \quad (8)$$

由于  ${}^4\text{I}_{13/2}$  能级的寿命比较长,一般超过  $5\text{ms}$ <sup>[16]</sup>,所以处于  ${}^4\text{I}_{13/2}$  能级的离子大部分都向更高能级进一步跃迁,即方程(7)右边的一次项可以忽略,近似得到  $N_{11} \propto N_{13}^2$ ,结合方程(8)可得

$$N_9 \propto N_{11} \propto P \quad (9)$$

显然在近似情况下,处于  ${}^4\text{F}_{9/2}$  的离子数和激发功率  $P$  是一次线性关系,即  $I \propto P$ ,因此图2中红光对应的斜率小于2而接近于1.

### 3.3. 结构分析

$\text{Er}^{3+}$  离子的发光需要一定的晶体环境,降低基质材料的晶体对称性有利于提高上转换发光效率<sup>[17]</sup>.因此基质材料的结构也是影响上转换发光的效率的一个重要因素.

图5为  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  样品的 XRD 图谱.对照 PDF 卡片,从该图中的衍射峰值我们可以看出,样品中主要是立方相的  $\text{ZrO}_{1.87}$ ,包含少量单斜相的  $\text{ZrO}_2$ ,不存在其他杂相.不存在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体的衍射峰,这说明在本实验条件下  $\text{Al}_2\text{O}_3$  已固溶于  $\text{ZrO}_2$  中并促使  $\text{ZrO}_2$  相立方相的转变.实验得到样品中  $\text{Zr}^{4+}$  的存在形式为  $\text{ZrO}_{1.87}$ .根据图5所得相关的数据,通过最小二乘法计算得到该立方相  $\text{ZrO}_{1.87}$  的晶格常数为  $0.51524\text{nm}$  而 Zhao 等人<sup>[18]</sup>计算得到的纯立方  $\text{ZrO}_2$  的晶格常数为  $0.50371\text{nm}$ <sup>[18]</sup>,本实验中得到的值有较显著的增大,说明形成了填隙型的固溶体<sup>[19]</sup>. $\text{Al}^{3+}$  嵌入  $\text{ZrO}_2$  晶体中,为了保持晶体中化合价的平衡,产生了氧空位,导致  $\text{ZrO}_2$  晶体的对称性降低,这种变化更有利于提高上转换效率,即有利于提高上转换发光强度.

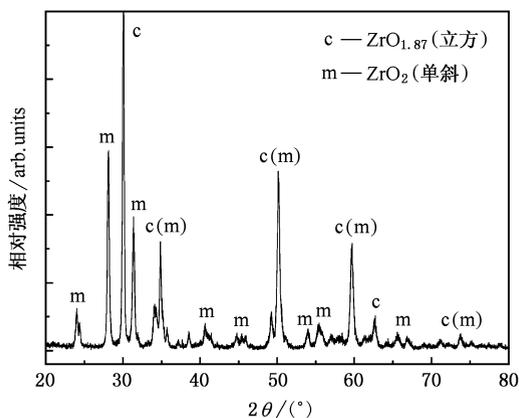


图5 样品1的XRD图谱

## 4. 结 论

本文对实验所得样品进行了研究,分析了样品在  $980\text{nm}$  激发下的上转换发光特性,并对上转换发光的机理以及在这种机理下激发光功率对上转换发光的影响进行了探讨,发现红色和绿色上转换荧光的产生都是双光子过程.另外,发现  $\text{ZrO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在一定实验条件下能形成填隙型固溶体,并且对这种固溶体的晶格常数进行了计算.同时促使  $\text{ZrO}_2$  向立方相转变,这种结构有利于提高上转换发光的效率.

- [ 1 ] Brown M B , Shand W A 1964 *Phys. Rev. Lett.* **12** 367
- [ 2 ] Chen X B , Deng Z W , Meng C *et al* 2000 *China Phys.* **9** 379
- [ 3 ] Hampf J , Hall M , Mufti N A , Yao Y M , MacQueen D B , Wright W H , Cooper D E 2001 *Anal. Biochem.* **288** 176
- [ 4 ] Chen X B , Li M X , Sawanobori N , Zeng Z , Nie Y X 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2482 ( in Chinese ) [ 陈晓波、李美仙、Sawanobori N、曾 哲、聂玉昕 2000 物理学报 **49** 2482 ]
- [ 5 ] Tanabe S , Hayashi H , Hanada T , Onodera N 2002 *Opt. Mater.* **19** 343
- [ 6 ] Song F , Tan H , Shang M R , Zhang G Y , Cheng Z X , Chen H C 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2375 ( in Chinese ) [ 宋 峰、谭 浩、商美茹、张光寅、程振祥、陈焕鑫 2002 物理学报 **51** 2375 ]
- [ 7 ] Capobianco J A , Vetrone F , Boyer J C , Speghini A , Bettinelli M 2002 *Opt. Mater.* **19** 259
- [ 8 ] Sun H T , Dai S X , Xu S Q , Zhang J J , Hu L L , Jiang Z H 2004 *Physica B* **352** 366
- [ 9 ] Jia R K , Liu Y M , He D L , Lv Q , Shan G Y , Liu Z Y , Bai Y B , Li T J 2004 *Chem. J. Chin. Univ.* **25** 1306 ( in Chinese ) [ 贾若琨、刘艳梅、和东亮、吕 强、单桂晔、刘兆阅、白玉白、李铁津 2004 高等学校化学学报 **25** 1306 ]
- [ 10 ] Gao L , Liu Q , Hong J S 1998 *J. Mater. Sci.* **33** 1399
- [ 11 ] Lin H Y , Li D C , Qin W P , Zhang J S , Wu C F , Qin G S , Zhao D Liu H Q 2003 *Chin. J. Lumin.* **24** 512 ( in Chinese ) [ 林海燕、李殿超、秦伟平、张继森、吴长锋、秦冠仕、赵 丹、刘晃清 2003 发光学报 **24** 512 ]
- [ 12 ] Li D , Lu S Z , Chen B J , Wang H Y , Tang B , Zhang J H , Hou S G , Huang S H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 934 ( in Chinese ) [ 李 丹、吕少哲、陈宝玖、王海宇、唐 波、张家骅、侯尚公、黄世华 2001 物理学报 **50** 934 ]
- [ 13 ] Yang Z M , Xu S Q , Hu L L , Jiang Z H 2004 *J. Alloys Compd.* **370** 94
- [ 14 ] Vetrone F , Boyer J C , Capobianco A J 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 665
- [ 15 ] Pollnau M , Gamelin D R , Luthi S R , Gudel H U 2000 *Physl Rev. B* **61** 3339
- [ 16 ] Tanabe S , Hayashi H , Hanada T , Onodera N 2002 *Opt. Mater.* **19** 343
- [ 17 ] Xiao S G , Yang X L , Yan X H , Liu Z W 2005 *Phys. Lett. A* **343** 93
- [ 18 ] Zhao X , Vandervilt D 2002 *Phys. Rev. B* **65** 75105
- [ 19 ] Ye R L , Fang Y H , Lu P W 1984 *Inorganic Materials of Physics and Chemistry* ( Beijing : Publisher of Chinese Architecture Industry ) p51 ( in Chinese ) [ 叶瑞伦、方永汉、陆佩文 1984 无机材料物理化学 ( 北京 : 中国建筑工业出版社 第 51 页 )

## The upconversion luminescent of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders<sup>\*</sup>

Ding Qing-Lei<sup>1)†</sup> Xiao Si-Guo<sup>1)</sup> Zhang Xiang-Hua<sup>1)</sup> Xia Yan-Qin<sup>1)</sup> Liu Zheng-Wei<sup>1)2)</sup>

1) *Institute of Modern Physics and Faculty of Material Science and Photoelectric Physics , Xiangtan University , Xiangtan 411105 , China )*

2) *Key Laboratory for Advanced Materials and Rheological Properties of Ministry of Education of China , Xiangtan University , Xiangtan 411105 , China )*

( Received 11 October 2005 ; revised manuscript received 17 January 2006 )

### Abstract

Samples of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  powders were prepared by solid-state reaction. The upconversion luminescence spectrum excited by 980 nm laser light suggests that there exit three main emission bands : one red emission band centered at 654 nm and two green emission bands centered at 545 and 525nm , corresponding to  $\text{Er}^{3+}$  ions transitions of  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  ,  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  and  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  , respectively. The emission band centered at 654 nm is much stronger than the other two. The upconversion mechanisms are discussed and it is found that both red emission and green emissions are two-photon processes. It can be seen from the XRD spectra that zirconia (  $\text{ZrO}_2$  ) mainly exists as a cubic phase , while  $\text{Al}^{3+}$  is implanted into the  $\text{ZrO}_2$  lattice , producing the  $\text{ZrO}_{1.87}$ . The solid solution towers the site symmetry of the lattices in  $\text{ZrO}_2$  crystals , which promotes the upconversion efficiency.

**Keywords :**  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  , upconversion ,  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  , luminescence , rare-earth

**PACC :** 0765 , 0765E , 3250 , 4270C

<sup>\*</sup> Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China ( Grant No. 2002AA324030 ) , the Fund for Outstanding Young Teachers of Education Bureau of Hunan Province , China ( Grant No. 03B039 ) and Natural Science Foundation of Hunan Province China ( Grant No. 04JJ3041 ).

<sup>†</sup> E-mail : stst001@xtu.edu.cn