

磁控溅射制备 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 TiO_2 薄膜的上转换发光特性*

毛鑫光 王俊 沈杰†

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

(2013年10月31日收到; 2014年1月6日收到修改稿)

采用射频磁控溅射法制备得到 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 TiO_2 薄膜, 在 980 nm 的抽运源作用下上转换可以得到 490 nm 的绿光和 670 nm 的红光. 上转换红、绿光发光强度受到烧绿石 $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$ 晶体的生成以及 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度的影响. 实验表明, 适量共掺杂 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 可明显增强上转换发光. Er^{3+} 在上转换发光中起主要作用, 而引入敏化离子 Yb^{3+} 可以大大提高上转换发光效率. 磁控溅射法制备的 TiO_2 薄膜声子态密度较小, 从而抑制了无辐射跃迁过程, 导致 490 nm 绿光形成以及红光强度大于绿光强度.

关键词: 上转换发光, TiO_2 薄膜, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂, 溅射

PACS: 78.55.-m, 78.66.-w, 76.30.Kg, 81.15.Cd

DOI: 10.7498/aps.63.087803

1 引言

稀土离子掺杂的上转换发光材料因其具有良好的发光特性而受到了广泛关注. 目前, 稀土离子掺杂的上转换发光材料应用于光纤通信、数据存储等方面的光学器件^[1], 也可应用于固态激光器^[2] 以及太阳能电池^[3,4] 等器件. Er^{3+} 因具有良好的电子构型和丰富的能级使其成为上转换发光材料的首选, Er^{3+} 对 980 nm 的红外光有良好的吸收和转换效率. 研究表明, 掺杂敏化离子可以大幅增加上转换发光强度, 稀土离子 Yb^{3+} 不仅应用在 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂体系^[5-7], 而且在作为 Er^{3+} 的敏化离子时在 980 nm 处有较大的吸收截面, 同时可以将吸收到的能量传递给 Er^{3+} , 所以 Yb^{3+} 通常也被用作 Er^{3+} 的敏化离子来提高上转换发光效率^[8-11]. 稀土离子掺杂产生上转换发光离不开基质材料, 目前主要用作基质材料的有氟化物、氧化物和氯化物, 氧化物因具有相对较低的声子能量和优良的机械性能而被广泛应用于上

转换发光基质材料^[12,13]. Desirena 等^[14] 在碲酸盐玻璃 $\text{TeO}_2\text{ZnOLi}_2\text{OLa}_2\text{O}$ 里共掺 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 在 980 nm 激光激发下, 观察到良好的上转换发光. Georgescu 等^[15] 在 $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ 玻璃里掺杂了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 在 973 nm 激光激发下, 观察到绿色、红色、蓝色和紫色的上转换发光. 郑龙江等^[16] 采用高温固相法制备了 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 CaWO_4 多晶材料, 在 980 nm 激光器激发下观测到蓝色和红色的上转换发光.

近年来, 稀土离子掺杂的上转换发光材料除了粉末^[17] 和玻璃^[18] 外, 薄膜^[19] 由于其优良的机械性能, 易于和微电子、光电子等器件集成而受到重视. 例如, 目前的硅太阳能电池主要吸收可见光而很少吸收红外光导致太阳红外光部分能量未被利用, 加一层上转换薄膜则可将红外光转为可见光而被硅吸收, 从而进一步提升电池效率^[4]. 目前制备上转换发光薄膜的报道还很少, 使用方法为溶胶凝胶法^[20] 和脉冲激光溅射法^[21], 而磁控溅射法制备上转换发光薄膜则未见报道. 溶胶凝胶法作为合成无机化合物或无机材料的重要方法, 缺点是薄膜厚

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2012CB934303) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: shenjie@fudan.edu.cn

度难以精确控制, 致密性和均匀性较差, 机械和光学性能也不稳定, 脉冲激光溅射法则成本较高难于实际应用, 而磁控溅射是薄膜制备的主流工艺, 能实现大面积生产, 制得的薄膜性能稳定、均匀性好, 且可与现有光电子器件制备工艺兼容和集成. 因此我们采用磁控溅射法来制备 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 TiO_2 薄膜, 进而研究其上转换发光特性, 观察到不同于粉体材料的发光波长. 通过分析, 我们认为该特性是由于磁控溅射法得到的薄膜声子态密度较粉体材料低, 从而抑制了非辐射跃迁所导致的.

2 实验

2.1 样品制备

采用北京圣德玉真空科技有限公司的 SY-500 型真空镀膜机, 采用射频磁控溅射技术进行薄膜制备, 靶材为自制镶嵌金属 Er 片和 Yb 片的 TiO_2 陶瓷靶, 通过调整 Er 片、Yb 片和 TiO_2 靶在溅射刻蚀区的面积并考虑金属 Er、Yb 和 TiO_2 的溅射产额来控制 Er/Yb 掺杂含量. 在此基础上制备得到的样品如表 1 所示. 镶嵌靶直径 60 mm, 厚度为 6 mm. 样品基片采用先后经过去离子水、丙酮、酒精超声清洗过的石英玻璃, 并固定在距离靶材 65 mm 处. 溅射在氧/氩比为 1/40 的混合气体中进行, 溅射前本底压强为 2.0×10^{-3} Pa, 在室温下溅射, 溅射时氧氩混合气体的气压 0.5 Pa, 射频溅射功率 300 W, 该条件下薄膜沉积速率约 4 nm/min, 薄膜厚度由溅射时间控制. 将制备得到的 TiO_2 薄膜置于电阻炉内进行空气下退火, 电阻炉采用上海天页实验电炉厂生产的 SX2-8-10 型电阻炉. 退火温度控制在 900 °C, 退火时间控制在 150 min. 经台阶仪测试, 得到的所有薄膜的厚度均为 500 nm 左右.

2.2 测试

利用上海昭沅公司生产的 ET200 型台阶仪对薄膜进行厚度测试. 薄膜的晶格结构由 Philips PW1710X 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测定, 测试管电压 30 kV, 管电流 20 mA, 采用波长为 0.1542 nm 的 Cu 靶 $K\alpha$ 射线, 扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 20° — 50° . 根据所测得样品的衍射峰的位置分析其产物. X 射线光电子能谱 (XPS) 采用 PHI 公司的 PHI 5000C ESCA System 分析样品表面的各元素相对含量比例. 条件为铝/镁靶, 高压

14.0 kV, 功率 250 W, 真空优于 1×10^{-8} Torr ($1 \text{ Torr} = 1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$). 采用 RBD 公司的 RB-D147 数据采集卡和 AugerScan3.21 软件分别采集样品的 0—1000 eV 的全扫描谱, 利用 XPSPeak4.1 软件进行分峰拟合. 拉曼光谱测试采用法国 Jobin Yvon 公司 LABRAM-1B 型光谱仪, 激发光波长为 632.8 nm, 扫描范围为 1000— 100 cm^{-1} .

表 1 Er^{3+} 掺杂和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂样品名义含量

样品编号	Er 含量/mol%	Yb 含量/mol%
E1	0.2	—
E2	0.6	—
E3	1.0	—
E4	1.4	—
E5	1.8	—
EY1	1.0	1.0
EY2	1.0	5.0
EY3	1.0	10.0
EY4	1.0	25.0

用南京来创激光科技有限公司生产的 980 nm 半导体激光器作为抽运源, 由 Hitachi F-4500 FL 光谱测试仪测定上转换发光光谱, 波长扫描范围为 400—800 nm, 扫描速度为 240 nm/min.

3 结果与讨论

3.1 晶体结构

研究表明^[14], 烧绿石 $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$ 晶体的形成对 Er^{3+} 掺杂 TiO_2 薄膜和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 TiO_2 薄膜的上转换发光性能具有很大影响, 而烧绿石晶体的形成又与 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 不同的掺杂浓度和比例有关.

图 1 是不同浓度 Er^{3+} 掺杂 TiO_2 薄膜在 900 °C 退火后的 XRD 图. 从图中可知, 900 °C 退火后的薄膜存在金红石相 TiO_2 , 同时还生成了 $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 烧绿石晶体. 对于 Er^{3+} 掺杂浓度较低的样品 E1, 金红石相 TiO_2 的 (110) 峰较强, 未见 $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 烧绿石的峰. 随着 Er^{3+} 掺杂浓度的升高, 金红石相 TiO_2 的 (110) 峰逐渐减弱, $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 烧绿石的 (311) 和 (222) 峰逐渐增强. 生成晶体基本上为 $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 烧绿石晶体和金红石相 TiO_2 晶体的混合物. 对于 Er^{3+} 掺杂浓度较高的样品 E5, 金

红石相 TiO_2 的 (110) 峰已很微弱, 这说明 Er^{3+} 的掺杂能够抑制金红石相 TiO_2 晶体的形成, 并且随着掺杂浓度的增加, 抑制作用也随之增加. 上转换发光特性测试结果表明样品 E3 具有最佳发光强度, 这是由于过低浓度的 Er^{3+} 掺杂不利于 $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 烧绿石晶体的形成, 而过高浓度的 Er^{3+} 掺杂又容易导致发光猝灭效应 [22], 不利于上转换发光.

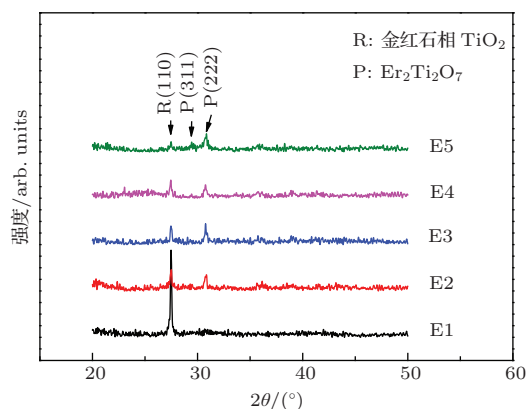


图1 不同 Er^{3+} 掺杂浓度 TiO_2 薄膜在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后的 XRD 图

由于样品 E3 的上转换发光最强, 因此在研究 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺时将 Er^{3+} 含量固定 (名义含量 $1.0\text{ mol}\%$), 只改变 Yb^{3+} 浓度. 图 2 是 $1.0\text{ mol}\%$ Er^{3+} / 不同浓度 Yb^{3+} 共掺杂 TiO_2 薄膜在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火的 XRD 图.

观察图 2 可以发现, 样品 EY1 中烧绿石 $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$ 晶体的 (222) 和 (400) 峰较弱, 说明有烧绿石 $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$ 晶体形成, 但晶粒小. 逐步增大 Yb^{3+} 的掺杂量后, 烧绿石 $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$ 晶体的 (222) 峰增强, 同时出现 (311) 峰, 说明各种取向的晶粒在逐步生长长大. 但是当 Yb^{3+} 掺杂浓度进一步增大时, 烧绿石 $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$ 晶体的 (311) 峰增强而 (222) 峰减弱, 同时烧绿石晶体的 (400) 峰几乎消失, 反而出现了 Yb_2O_3 的 (400) 特征峰, 由此说明 Yb^{3+} 浓度的增加抑制了烧绿石晶体 (222) 方向生长转而向 (311) 方向生长.

值得注意的是样品 EY2 中生成的晶体均为烧绿石 $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$ 晶体, 而掺杂浓度过大后, 有 Yb_2O_3 形成, 这说明 Yb^{3+} 的掺杂量过多使得其开始以氧化物形式出现. 当 Yb^{3+} 掺杂量进一步增加, Yb_2O_3 剩余进一步增多, 与生成的烧绿石 $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$ 晶体之间产生相互抑制作用, 不利于晶粒的增大.

利用 XPS 对样品 EY3 (名义含量 $1.0\text{ mol}\%$ $\text{Er}/10.0\text{ mol}\%$ Yb) 进行了测试, 测得具体的元素含量分别为 $\text{Er } 0.77\text{ mol}\%$, $\text{Yb } 7.64\text{ mol}\%$, $\text{C } 23.89\text{ mol}\%$, $\text{Ti } 13.47\text{ mol}\%$, $\text{O } 54.23\text{ mol}\%$, 考虑到薄膜容易受到表面污染以及制膜时残余气体吸附, 所以有 C, 若扣除 C 的影响, Er 和 Yb 的含量基本上接近 $1.0\text{ mol}\%$ 和 $10.0\text{ mol}\%$, 因此 $1.0\text{ mol}\%$ $\text{Er}/10.0\text{ mol}\%$ Yb 的组分还是比较可信的. 图 3 是 Er/Yb 共掺杂 TiO_2 薄膜的 XPS 分析结果, 从图中可以发现, Er 和 Yb 的结合能分别为 168.5 和 184.9 eV , 这与 $\text{Er}-\text{O}$ 键和 $\text{Yb}-\text{O}$ 键形成的结合能符合, 说明薄膜中 Er 和 Yb 大部分以 $+3$ 价的 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 存在, 因此我们认为 Er 和 Yb 在薄膜中和 Ti 一起形成了 $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$ 烧绿石晶体, 这也与 XRD 结果相一致. 当然 XPS 结果也表明, 薄膜中存在游离态的金属 Er 和 Yb , 这主要是由于采用磁控溅射制备薄膜的方法引起的, 通过退火可以大幅度降低游离态金属 Er 和 Yb 的比例.

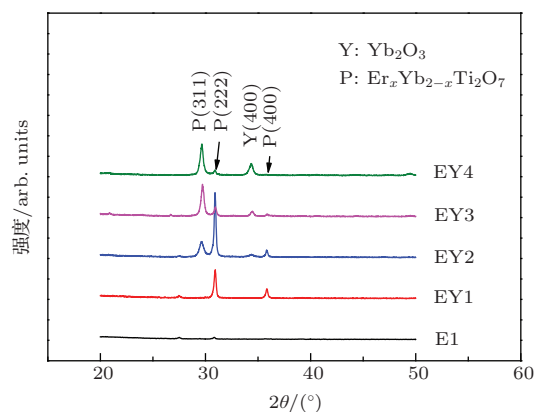


图2 $1.0\text{ mol}\%$ Er^{3+} 不同浓度 Yb^{3+} 共掺杂 TiO_2 薄膜在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火后的 XRD 图

3.2 上转换发光特性

图 4 是不同浓度 Er^{3+} 掺杂 TiO_2 薄膜发光光谱. 从图中可以看到, Er^{3+} 掺杂 TiO_2 薄膜在 980 nm 抽运源下能产生 490 nm 的绿光和 670 nm 的红光. 为了确定 490 nm 的光是上转换产生的还是抽运光源产生的倍频光, 分别对硅片、石英基片以及纯 TiO_2 薄膜进行了测试, 均没有观察到任何发光峰. 同时, 观察 Er^{3+} 掺杂 TiO_2 薄膜的发光, 可以发现随着 Er^{3+} 掺杂浓度的改变, 490 nm 的绿光光强也在改变, 若是抽运光源产生的倍频光, 其光强应是不变的, 由此我们判断 490 nm 的绿光确实是上转换产生的而非抽运光源产生的.

倍频光. 490 nm 绿光产生的机理下文将进一步讨论.

从图4还可以看出, 上转换红绿光强度随着 Er^{3+} 掺杂浓度的增加先增强后减弱, 样品E3的上转换红绿光光强达到最大, 结合图1中的XRD, 可以发现过低的掺杂浓度不利于烧绿石晶体的形成, 从而影响上转换发光效率; 过高的掺杂浓度会引起浓度猝灭, 也不利于上转换发光.

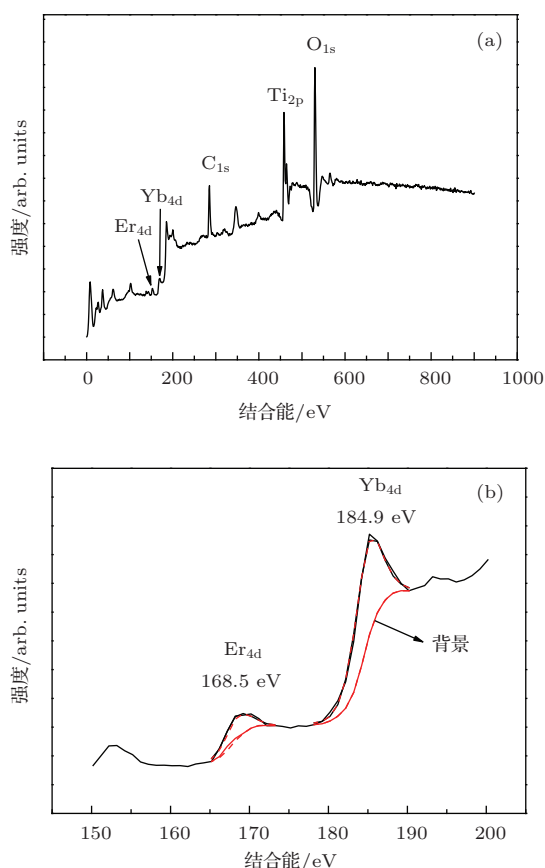


图3 Er/Yb 共掺杂 TiO_2 薄膜的 XPS 分析 (a) 全谱; (b) Er_{4d} 和 Yb_{4d} 精细 XPS 谱

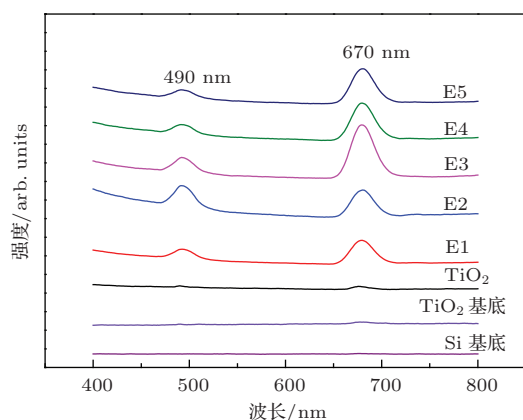


图4 不同浓度 Er^{3+} 掺杂 TiO_2 薄膜上转换发光光谱

图5是1.0 mol% Er^{3+} /不同浓度 Yb^{3+} 掺杂

TiO_2 薄膜的上转换发光图. 从图中可以看到, 不同浓度 Yb^{3+} 掺杂的 TiO_2 薄膜都只产生 490 和 670 nm 两种波长的光, 这说明在上转换作用中 Yb^{3+} 起了敏化作用 [23]. Yb^{3+} 具有较大的吸收截面积, 可以将吸收的能量传递给附近的 Er^{3+} , 提高 Er^{3+} 对 980 nm 光子的吸收, 提高上转换发光效率. 图5中样品EY2具有最佳的上转换发光效果, 无论是 490 nm 的绿光和 670 nm 的红光都达到最强, 与样品E3上转换光强比较, 490 nm 的绿光光强提高了 9.6 倍, 670 nm 红光光强提高了 4.3 倍.

当 Yb^{3+} 的掺杂量进一步增加或者减小时, 上转换得到的两种波长光强都逐渐减小. 联系图2中的XRD可以发现, 样品EY2中开始有 Yb_2O_3 出现, 进一步增加 Yb^{3+} 的含量会生成大量 Yb_2O_3 , 而 Yb_2O_3 对上转换发光不仅没有帮助, 反而会抑制烧绿石 $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$ 晶体的形成, 从而影响到上转换发光强度; 当 Yb^{3+} 掺杂浓度较小时, 烧绿石晶体的含量较少, 也不利于上转换发光.

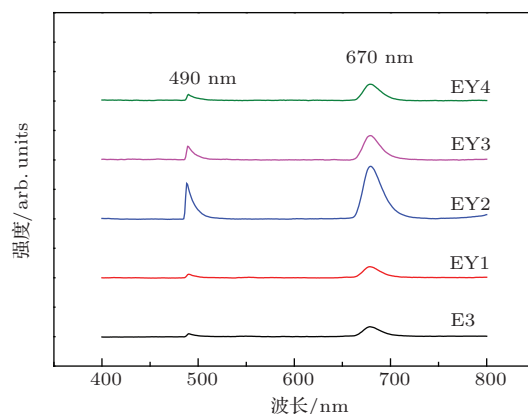


图5 1.0 mol% Er^{3+} 不同浓度 Yb^{3+} 共掺杂 TiO_2 薄膜上转换发光光谱

3.3 上转换发光机理

Er^{3+} 掺杂 TiO_2 薄膜的上转换发光机理如图6(a)所示. 根据目前文献的报导 [24–26], Er^{3+} 掺杂上转换发光材料所得到的红绿光均为双光子过程. Er^{3+} 在 TiO_2 薄膜中均匀分布, 并且在 980 nm 抽运源激发下, Er^{3+} 吸收部分光子, 使得处于 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级中的电子跃迁到激发态的 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级, 处于 $^4\text{I}_{11/2}$ 态的电子为亚稳态, 一部分通过多声子无辐射弛豫跃迁到 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级, 处在该能级上的电子再吸收一个 980 nm 的光子使其跃迁至 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级, 最后这些电子直接跃迁回 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级并发射出 670 nm 的红光; 另一部分继续吸收一

个波长 980 nm 的光子并跃迁到 $^4F_{7/2}$ 能级, 然后直接跃迁回到 $^4I_{15/2}$ 能级, 并发射出 490 nm 的绿光. 此外 $^4F_{7/2}$ 和 $^4I_{11/2}$ 两个能级的电子还能通过交叉弛豫跃迁到 $^4F_{9/2}$, 这些电子直接跃迁回 $^4I_{15/2}$ 能级并发出 670 nm 的红光, 这也是红光强度大于绿光强度的最主要原因.

$\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 TiO_2 薄膜中起上转换发光机理如图 6(b) 所示. 从图中可以看到, 在共掺杂

体系中起上转换发光作用的是 Er^{3+} , Yb^{3+} 是作为敏化离子, Yb^{3+} 吸收 980 nm 的光子后从 $^2F_{5/2}$ 能级无辐射跃迁回 $^2F_{7/2}$ 并将能量传递给 Er^{3+} , 使 Er^{3+} 的电子能够从 $^4I_{15/2}$ 跃迁到 $^4I_{11/2}$, $^4I_{11/2}$ 跃迁到 $^4F_{7/2}$ 以及 $^4I_{13/2}$ 跃迁到 $^4F_{9/2}$. 由于 Yb^{3+} 对 980 nm 光子的吸收截面很大, 而且 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 之间能量传递的效率很高, 所以 Yb^{3+} 的掺杂能够大大提高上转换发光效率.

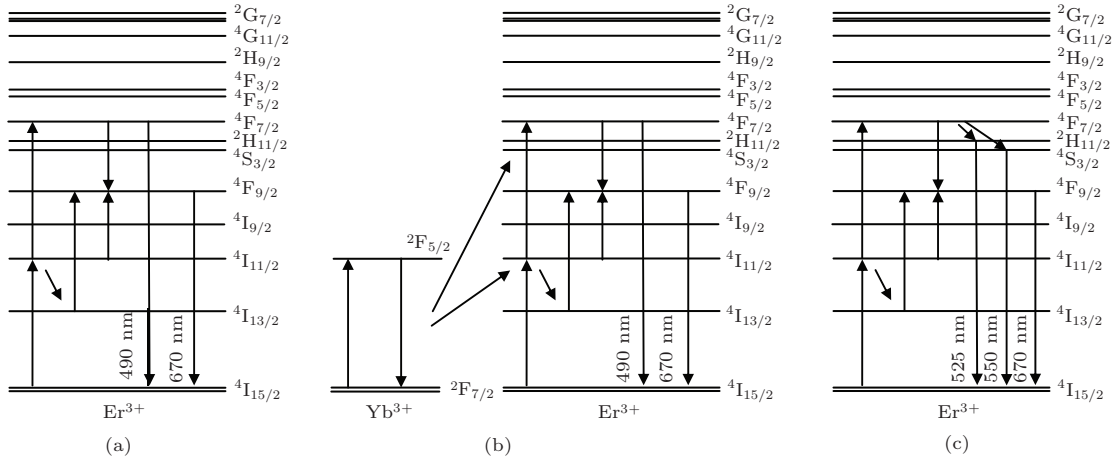


图 6 上转换发光机理 (a) Er^{3+} 掺杂 TiO_2 薄膜; (b) $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 TiO_2 薄膜; (c) Er^{3+} 掺杂 TiO_2 粉体材料和溶胶凝胶法制备薄膜上转换发光机理

在 Er^{3+} 掺杂 TiO_2 粉体材料和溶胶凝胶法制备的薄膜中, 并没有观察到 490 nm 的绿光, 而是观察到 525 和 550 nm 的绿光, 对应于 $^4F_{7/2}$ 能级中的电子通过无辐射弛豫跃迁至 $^2H_{11/2}$ 能级和 $^4S_{3/2}$ 能级后再跃迁回基态^[19,27], 如图 6(c) 所示. 这与本文中用射频磁控溅射法得到的薄膜有所不同, 我们分析主要原因是溅射法制备的 Er^{3+} 掺杂 TiO_2 薄膜和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 TiO_2 薄膜, 其声子密度比粉体材料和溶胶凝胶法制备的薄膜低, 抑制了 $^4F_{7/2}$ 能级中的电子向 $^2H_{11/2}$ 能级和 $^4S_{3/2}$ 能级的无辐射跃迁.

Pan 等^[28] 认为多声子弛豫引起无辐射跃迁的概率满足:

$$W_p = C[n(T) + 1]^p \exp(-\alpha \Delta E),$$

其中 $p = \Delta E/(\hbar\omega_p)$, p 代表声子数, ΔE 表示两相邻能级能量差, $\hbar\omega_p$ 表示最大声子能量; $\alpha = -\ln(\epsilon)/(i\omega_p)$, $\ln(\epsilon)$ 是稀土离子与声子的耦合强度;

$$n(T) = [\exp(\hbar\omega_p/(kT)) - 1]^{-1};$$

C 表示一取决于基质材料的常数, 由 Debye 公式可知^[29]: $C \propto \rho(\omega)^{5/3}$, 其中 $\rho(\omega)^{5/3}$ 是声子密度. 图 7 是 Er^{3+} 掺杂的 TiO_2 粉体和薄膜材料的 Raman 散射谱, 从图中可以发现薄膜最大声子能量为 615 cm^{-1} , 粉体材料最大声子能量为 635 cm^{-1} , 差异不大, 所以在两个相邻能级之间的声子数差异不大. 在氧化物中稀土离子与声子的耦合强度取决于基质材料中氧化物基团内稀土离子对氧离子的作用强度, 其强度为^[30]: $F = Z_1 Z_2 / A^2$, 其中 Z_1 和 Z_2 表示阴阳离子的化合价, A 表示稀土离子与氧离子的键长. 由于 Er^{3+} 掺杂的 TiO_2 粉体和薄膜材料中起上转换发光作用的都是 $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 晶体, 可以认为稀土离子与氧离子的键长在粉体材料和薄膜材料中基本保持不变, 所以两者的耦合强度 (即 $\ln(\epsilon)$) 差别不大. 所以常数 C 在 Er^{3+} 掺杂的 TiO_2 材料的无辐射跃迁概率中起很大作用, 而直接影响公式中的常数 C 的就是声子密度. 根据杨中民等^[31] 报道, 最大能量声子态密度可表示为最大声子振动峰的积分强度与 Raman 散射曲线的积分强度之比, 根据图 7 中的曲线可以计算得到, 粉体材

料的声子态密度为0.65, 而薄膜材料的声子态密度则降低到0.45, 相应地常数 C 也降低了30.8%, 无辐射跃迁受到了抑制, 从而产生了不同于粉体材料的跃迁方式.

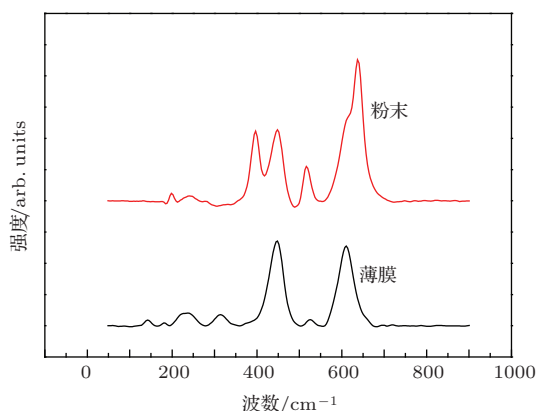


图7 Er^{3+} 掺杂的 TiO_2 薄膜和粉体材料的 Raman 光谱

4 结 论

Er^{3+} 掺杂 TiO_2 薄膜以及 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 TiO_2 薄膜在 980 nm 的抽运源作用下均可上转换发出 490 nm 的绿光和 670 nm 的红光. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度的变化会影响薄膜中烧绿石 $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$ 晶体的形成, 进而影响到上转换红、绿光强度. 过高或者过低的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度都不利于上转换发光的产生. 对于 Er^{3+} 掺杂的 TiO_2 薄膜, 当 Er^{3+} 掺杂浓度(名义含量)约为 1.0 mol%, 得到的上转换发光强度最大. 而加入 Yb^{3+} 后上转换发光大大增强, 当 1.0 mol% $\text{Er}^{3+}/5.0$ mol% Yb^{3+} (名义含量)共掺杂时, 上转换发光强度达到最强, 与未掺杂 Yb^{3+} 的同样 Er^{3+} 掺杂浓度的 TiO_2 薄膜比较, 490 nm 的绿光光强提高了 9.6 倍, 670 nm 红光光强提高了 4.3 倍. 通过对上转换发光机制的分析表明, 起上转换作用的为 Er^{3+} , 而 Yb^{3+} 作为敏化离子可以大大增加对 980 nm 光子的吸收, 从而提高上转换发光效率. 磁控溅射法制备的 TiO_2 薄膜声子态密度的减小抑制了无辐射跃迁过程, 导致 490 nm 绿光形成和红光强度大于绿光强度.

参考文献

- [1] Scheps R 1996 *Prog. Quant. Electron.* **20** 271
- [2] Kawsny M, Mierczyk Z, Stepied R, Jedrzejewski K 2000 *J. Alloys Compd.* **300** 341

- [3] Zheng J, Tao Y L, Wang W, Ma Z H, Zuo Y H, Cheng B W, Wang Q M 2012 *J. Lumin.* **132** 2341
- [4] Shalav A, Richards B S, Green M A 2007 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91** 829
- [5] Xiao S G, Yang X L, Liu Z W 2002 *Chin. Phys. B* **11** 188
- [6] Chen X B, Song Z F 2004 *Chin. Phys. B* **13** 115
- [7] Chen X B, Liu K, Zhuang J, Wang G W, Chen C T 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 690 (in Chinese)[陈晓波, 刘凯, 庄健, 王国文, 陈创天 2002 物理学报 **51** 690]
- [8] Matsuura D 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4526
- [9] Thrash R J, Johnson L F 1994 *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* **11** 881
- [10] Mita Y, Wang Y, Shionoya S 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 802
- [11] Wang J Y, Guo W L, Lin Z M, Song G Z, Zhao L J, Zhang C Z, Zhang G Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1861 (in Chinese)[王吉有, 国伟林, 林志明, 宋广智, 赵丽娟, 张存洲, 张光寅 2002 物理学报 **51** 1861]
- [12] Yang H G, Dai Z W, Zu N N 2007 *Chin. Phys. B* **16** 1650
- [13] Lei H B, Yang Q Q, Zhu J L, Gao J H, Wang H J, Wang Q M 1998 *Chin. Phys. Lett.* **15** 72
- [14] Desirena H, De la Rosa E, Shulzgen A, Shabet S, Peyghambarian N 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 5102
- [15] Georgescu S, Voiculescu A M, Matei C, Stefan A G, Toma O 2012 *ROMOPTO 2012: Tenth Conference on Optics: Micro-to Nanophotonics III* Bucharest, Romania, September 03, 888204
- [16] Zheng L J, Li Y X, Liu H L, Xu W, Zhang Z G 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 240701 (in Chinese)[郑龙江, 李雅新, 刘海龙, 徐伟, 张治国 2013 物理学报 **62** 240701]
- [17] Shang Q K, Yu H, Kong X G, Wang H D, Wang X, Sun Y J, Zhang Y L, Zeng Q H 2008 *J. Lumin.* **128** 1211
- [18] Auzel F, Goldner P 2001 *Opt. Mater.* **16** 93
- [19] Chen S Y, Ting C C, Hsieh W F 2003 *Thin Solid Films.* **434** 171
- [20] Yang Z W, Zhu K, Song Z G, Zhou D C, Yin Z Y, Qiu J B 2011 *Solid State Commun.* **151** 364
- [21] Qin G S, Qin W P, Chen B J, Wu C F, Lü S Z, Huang S H 2001 *J. Chin. Soc. Rare Earths* **19** 526 (in Chinese)[秦冠仕, 秦伟平, 陈宝玖, 吴长峰, 吕少哲, 黄世华 2001 中国稀土学报 **19** 526]
- [22] Ji T H, Liu Y, Zhao H, Du H Y, Sun J Y, Ge G L 2010 *J. Solid State Chem.* **183** 584
- [23] Guo Y, Zhang L, Hu L, Chen N K, Zhang J 2013 *J. Lumin.* **138** 209
- [24] Jenouvrier P, Boccardi G, Fick J, Jurdyk A M, Langlet M 2005 *J. Lumin.* **113** 291
- [25] Patra A, Friend C S, Kapoor R, Prasad P N 2003 *Chem. Mater.* **15** 3650
- [26] Zhao L J, Sun L D, Xu J J, Zhang G Y 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 63 (in Chinese)[赵丽娟, 孙聆东, 许京军, 张光寅 2001 物理学报 **50** 63]
- [27] Bai L Y, Su X Y, Lei M K 2006 *Int. J. Inorg. Mater. Int.* **21** 1085 (in Chinese)[白凌云, 苏显云, 雷明凯 2006 无机材料学报 **21** 1085]
- [28] Pan Z, Morgan S H, Loper A, King V, Long B H, Collins W E 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 4688

- [29] Tsang W S, Yu W M, Mak C L, Tsui W L, Wong K H, Hui H K 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 1871
 [30] Jiang S B, Luo T, Hwang B, Smekatala F, Seneschal K, Lucas J, Peyghambarian N 2000 *J. Non-Cryst. Solids.*

263–264 364

- [31] Yang Z M, Zhang Q Y, Liu Y H, Jiang Z H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2013 (in Chinese)[杨中民, 张勤远, 刘粤惠, 姜中宏 2005 物理学报 **54** 2013]

Upconversion luminescence properties in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped TiO_2 films prepared by magnetron sputtering*

Mao Xin-Guang Wang Jun Shen Jie[†]

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

(Received 31 October 2013; revised manuscript received 6 January 2014)

Abstract

The $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped TiO_2 films prepared by magnetron sputtering can emit the green light at 490 nm and the red light at 670 nm by using a 980 nm diode laser irradiation. The emission intensity of upconversion is influenced by $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$ crystal and concentration of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. The experiment shows that an appropriate codoping proportion of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ brings a notable enhancement of upconversion luminescence intensity. Er^{3+} plays a main role in the upconversion luminescence, and the sensitized ion Yb^{3+} can greatly improve the efficiency of upconversion. The TiO_2 film prepared by magnetron sputtering has a small density of phonon states, thus it inhibits the process of non-radiative transitions, which leads to the formation of green light at 490 nm and the intensity of red light being greater than green light.

Keywords: upconversion luminescence, TiO_2 films, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped, sputtering

PACS: 78.55.-m, 78.66.-w, 76.30.Kg, 81.15.Cd

DOI: 10.7498/aps.63.087803

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB934303).

[†] Corresponding author. E-mail: shenjie@fudan.edu.cn