

Er³⁺, Er³⁺/Yb³⁺ 掺杂氟化镧超微材料的光谱特性 与上转换发光^{*}

肖思国^{1)†} 阳效良^{1)‡} 丁建文^{1)‡}

1) 湘潭大学材料与光电物理学院, 湘潭 411105)

2) 湘潭大学纳米物理与稀土发光研究所, 湘潭 411105)

(2008 年 8 月 1 日收到, 2008 年 10 月 30 日收到修改稿)

采用共沉淀法制备了 Er³⁺ 掺杂和 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺杂 LaF₃ 超微材料, 所制备的样品的颗粒呈球形, 尺寸为 250 nm 左右. 计算得到 Er³⁺ 单掺杂样品中对应着⁴S_{3/2} 和⁴F_{9/2} 能级的发光量子效率分别为 67.0% 和 71.9%. 研究发现, 随着 Yb³⁺ 离子浓度的增加, Yb³⁺ 离子向 Er³⁺ 离子能量传递作用增强, 导致上转换荧光强度随激发功率的增加而增加的程度变缓. 同时由于 Yb³⁺ 离子向 Er³⁺ 离子敏化能量传递作用增强也使得 Er³⁺ 离子之间能量传递作用的加强, 并导致红、绿强度比随 Yb³⁺ 离子浓度增加而增加.

关键词: Er³⁺, Yb³⁺, 发光, 能量传递

PACC: 0765, 4270C, 3250

1. 引言

LaF₃ 是一种良好的光学材料, 在 0.2—10.5 μm 之间具有较高的透过率. 掺杂的三价稀土离子替换 La³⁺ 离子后, 不存在电荷补偿的问题^[1]. 自 1980 年 LaF₃:Ce 晶体实现紫外激光输出以来^[2], 作为一种高效可调谐激光材料, 一直得到相当的关注^[3]. LaF₃ 同时也是一种良好的上转换基质材料. 研究表明 LaF₃ 基质的最大声子能量^[4]为 350 cm⁻¹. 较低的基质声子能量有利于降低无辐射跃迁损耗, 从而获得较高的上转换效率^[5, 6]. 因此, 稀土掺杂的氟化镧晶体的发光特性与上转换发光值得重视. 本文我们采用共沉淀法制备了 Er³⁺ 掺杂和 Er/Yb³⁺ 共掺杂 LaF₃ 超微材料, 并对它们的光谱特性和上转换发光进行了研究.

2. 材料的制备与结构、形貌表征

Er³⁺ 掺杂或 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺杂 LaF₃ 超微材料采用共沉淀法制备. 将纯度为 99.99% 的 La₂O₃, Yb₂O₃,

Er₂O₃ 溶解于盐酸, 配制成 0.2 M 的 LaCl₃, YbCl₃, ErCl₃ 溶液. 用移液管按 LaCl₃, YbCl₃, ErCl₃ 摩尔比为 99:0:1, 98:1:1 和 89:10:1 分别准确量取溶液, 用磁力搅拌器搅拌使溶液充分混合. 随后在搅拌的同时, 滴加适当过量的 NH₄F 溶液, 使其产生沉淀. 通过多次倾析, 将所得沉淀物在 80 °C 温度下烘干. 将烘干后的产物充分研磨, 在密封和氟保护气氛下于 550 °C 煅烧 6 h 后自然冷却, 取出样品. 为讨论方便, 将 Er³⁺ 单掺杂样品计为 LF1, Er 与 1% Yb 和 10% Yb 共掺杂的样品分别计为 LF2 和 LF3.

采用 Dmax-IIA 型 X 射线衍射仪测试了上述三个样品的 X 射线衍射谱, 测试结果如图 1 所示. 参照标准的 JCPDS (322483) 卡, 三个样品均属于六角晶系, 空间群为 $P\bar{3}c1$. 从 X 射线衍射数据可以计算出材料的晶格常数, 采用最小二乘法计算的样品晶格常数 a 和 c 对应着 LF1, LF2 和 LF3 样品, a 值分别为 0.7197, 0.7191 和 0.7142 nm. c 值则分别为 0.7370, 0.7354 和 0.7296 nm. 可见, 随着 Yb³⁺ 离子浓度的增加, 晶格常数减少. 由于 Yb³⁺ 离子半径 (85.8 pm) 小于 La³⁺ 离子半径 (101.6 pm), Yb³⁺ 离子替换 La³⁺ 离子必然导致晶胞收缩.

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 10674113, 10847103) 教育部新世纪优秀人才支持计划 (批准号: NCET-06-0707) 湖南省自然科学基金 (批准号: 06JJ50006) 和湖南省教育厅科研基金 (批准号: 07B073, 06A071) 资助的课题.

[†] E-mail: xiaosiguo@xtu.edu.cn

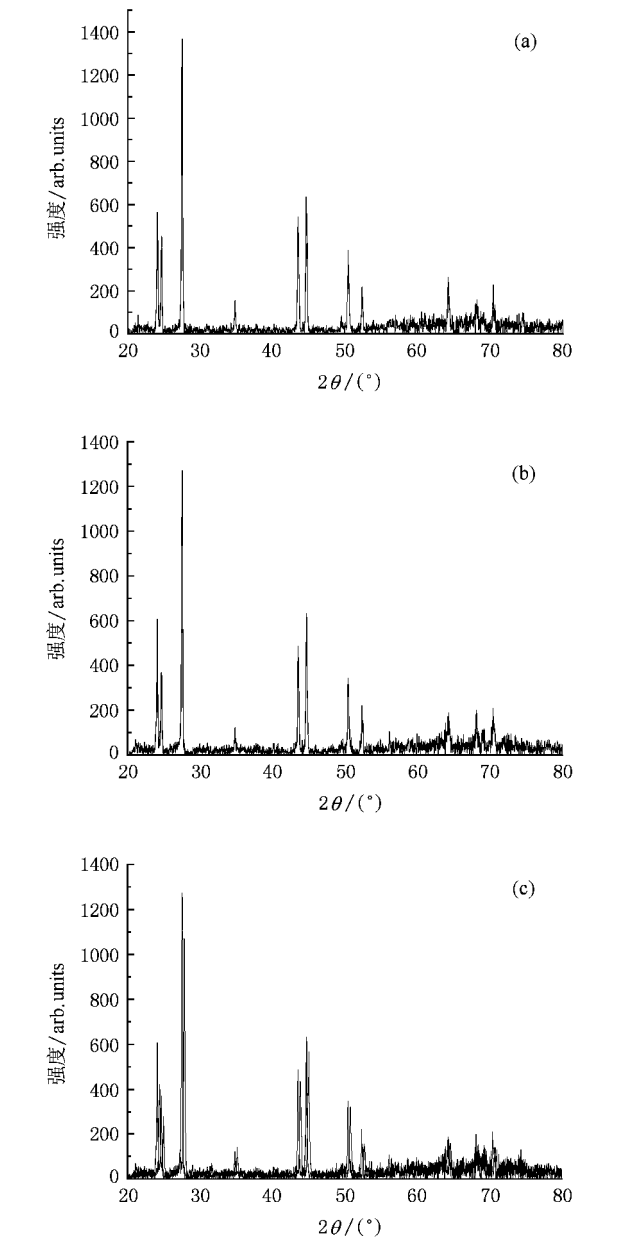


图1 共沉淀法制备的Er³⁺掺杂和Er³⁺/Yb³⁺共掺杂LaF₃超微材料的XRD图 (a)样品LF1 (b)样品LF2 (c)样品LF3

采用LEO-1525型场发射扫描电镜,观测了共沉淀法制备的稀土掺杂LaF₃超微材料的形貌,图2为样品的扫描电镜(SEM)照片。从图中可以看出,充分研磨并且在较低温度煅烧所制备的样品的颗粒呈球形,尺寸为250 nm左右。

采用AVATAR370傅里叶红外光谱仪测试了样品的红外光谱。测试结果见图3。从图3中可以看出,样品在745,1633和3434 cm⁻¹处存在较强的红外吸收峰。在3434和1633 cm⁻¹处的红外吸收峰分别对应着水分子的伸缩和弯曲振动^[7],而745 cm⁻¹

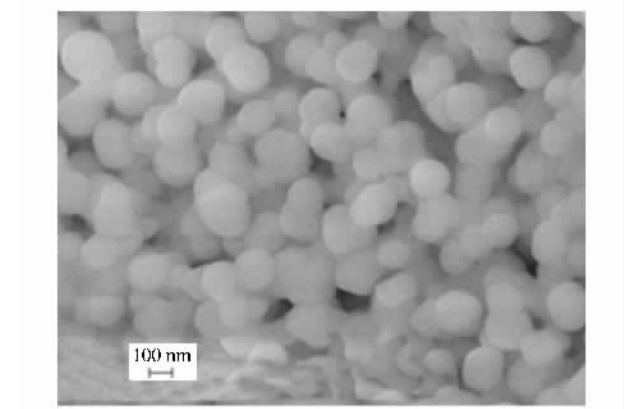


图2 共沉淀法制备的稀土掺杂LaF₃超微材料的SEM图

的红外吸收峰可能是某种氟化物杂质造成的。红外光谱表明,由于材料颗粒较小,煅烧后的样品不可避免地吸附了水分子。

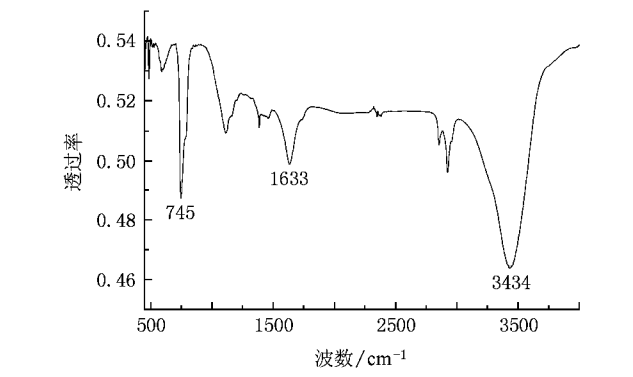


图3 共沉淀法制备的稀土掺杂LaF₃超微材料的红外光谱图

3. 材料的基本光谱性质

首先对LF1样品(Er单掺杂)进行了激发光谱测试,监测波长为539和642 nm,所用仪器为FLS920荧光光谱仪,测试结果如图4所示。从图4中可以看出,样品的激发光谱十分丰富,其中较强的激发峰的波长位于363,376,485和518 nm处,分别与Er³⁺离子的⁴G_{9/2},⁴G_{11/2},⁴F_{7/2}和²H_{11/2}能级的吸收相对应。图5为488 nm Ar⁺激光激发下LF1样品的发射谱,采用仪器为R-500型分光光度计分段测试,激发功率约为3 mW。图中17900—19400 cm⁻¹范围内对应的荧光带为Er³⁺离子²H_{11/2},⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}的发射,14900—15500 cm⁻¹范围的荧光带内对应⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2}的发射。可见,²H_{11/2},⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}和⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2}的辐射跃迁都呈现出宽的荧光带,²H_{11/2},⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}辐射跃迁光能

量主要集中在 539 nm 附近 ,而 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的辐射跃迁荧光带则比较平坦 .

采用 FLS920 荧光光谱仪测试了 Er^{3+} 单掺杂 LaF_3 超微材料在 539 和 645 nm 处的荧光衰减曲线 ,激发波长为 488 nm .测试结果如图 6 所示 .采用单指数拟合得到 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁所对应的荧光寿命分别为 $665 \pm 4 \mu\text{s}$ 和 $1345 \pm 6 \mu\text{s}$.

利用对发光衰减的测试结果 ,可以计算出单掺杂 LaF_3 超微材料 Er^{3+} 离子 $^4S_{3/2}$ 和 $^4F_{9/2}$ 能级的量子效率 .通常量子效率 η 的计算表达式为

$$\eta = \frac{\tau_e}{\tau_r} , \tag{1}$$

式中 ,

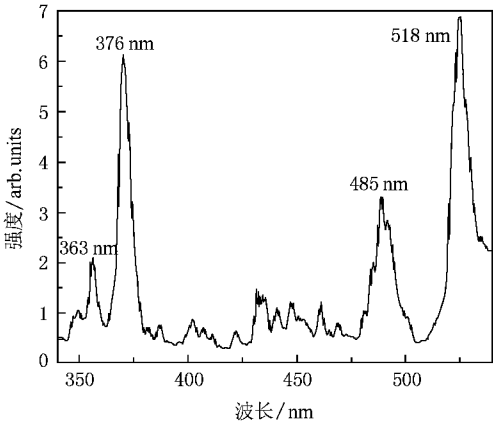


图 4 共沉淀法制备的 Er^{3+} 单掺杂 LaF_3 超微材料的激发谱
监控波长为 539 nm

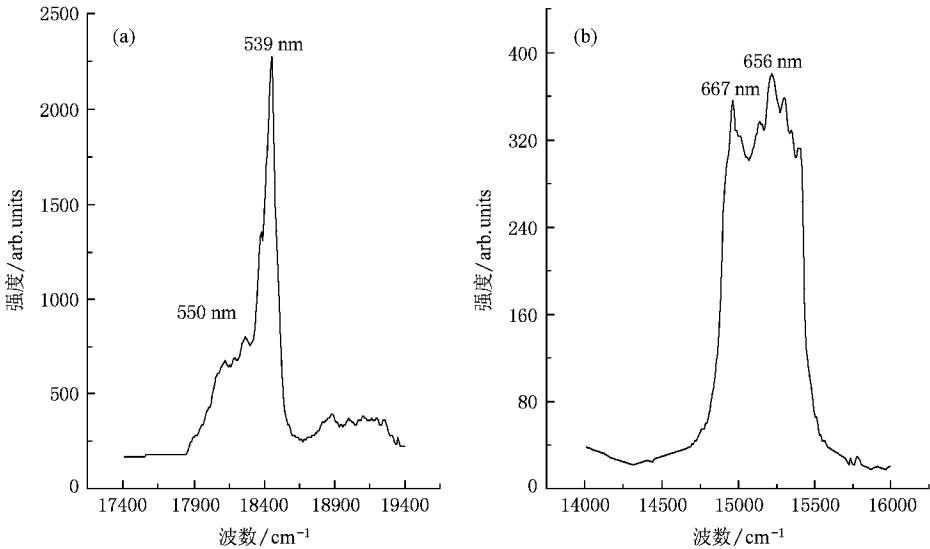


图 5 共沉淀法制备的 Er^{3+} 单掺杂 LaF_3 超微材料的 488 nm 激光激发下的发射谱 (a)17400—19400 cm^{-1} (b)14000—16000 cm^{-1}

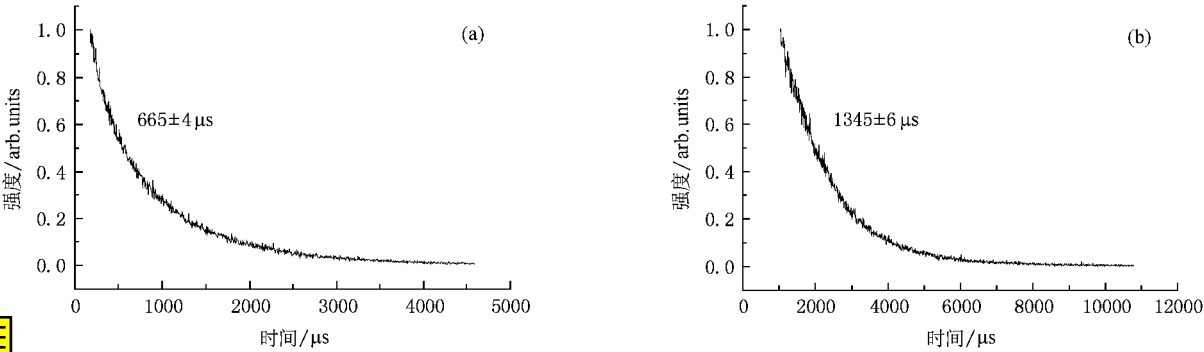


图 6 共沉淀法制备的 Er^{3+} 单掺杂 LaF_3 超微材料的发光衰减曲线 (a)539 nm (b)645 nm

$$\tau_r = \frac{1}{\sum_j A_{ij}}, \quad (2)$$

$$\tau_e = \frac{1}{\sum_j A_{ij} + W_{nr} + W_{ET}}, \quad (3)$$

其中 τ_r 为能级的辐射跃迁寿命, τ_e 为能级寿命(实测寿命), A_{ij} 为 i 能级向其下 j 能级的辐射跃迁几率, W_{nr} 为该能级的无辐射跃迁几率, W_{ET} 为该能级

参与的能量传递几率. 由于 $^4S_{3/2}$ 和 $^2H_{11/2}$ 能级间隔比较小, 存在 $^4S_{3/2}$ 向 $^2H_{11/2}$ 能级的热激发, 因此 $^4S_{3/2}$ 能级的辐射跃迁寿命应该采用其有效辐射跃迁寿命. 文献 [8] 详细推导了 $^4S_{3/2}$ 能级的有效辐射跃迁寿命, 依据文献 [8], $^4S_{3/2}$ 能级的有效辐射跃迁寿命 $\tau(^4S_{3/2})_{\text{eff}}$ 可以表示为

$$\tau(^4S_{3/2})_{\text{eff}} = \frac{3\exp(-\Delta E/k_B T) + 1}{3\exp(-\Delta E/k_B T) \sum A(^2H_{11/2}) + \sum A(^4S_{3/2})}, \quad (4)$$

式中 ΔE 为 $^2H_{11/2}$ 和 $^2S_{3/2}$ 能级间的间隔, 对于 LaF_3 基质中的 Er^{3+} 离子, 这个值大约为 765 cm^{-1} , k_B 为玻耳兹曼常数, T 为绝对温度, 式中 $\sum A(^2H_{11/2})$ 和 $\sum A(^4S_{3/2})$ 分别表示 $^2H_{11/2}$ 和 $^2S_{3/2}$ 能级向各自的下能级的辐射跃迁几率之和. 由于测试在室温下进行, T 可以近似取 300 K . LaF_3 基质中的 Er^{3+} 离子 $^4S_{3/2}$ 和 $^4F_{9/2}$ 能级的辐射跃迁寿命可以由文献 [9] 查得, 其值分别为 1020 和 $1870 \mu\text{s}$. 对 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁的衰减曲线进行单指数拟合, 得到 $^4S_{3/2}$ 和 $^4F_{9/2}$ 能级的实测寿命分别为 665 和 $1345 \mu\text{s}$. 依据 (1) 式可以计算 $^4S_{3/2}$ 和 $^4F_{9/2}$ 能级的发光量子效率. 在计算能级 $^4S_{3/2}$ 能级的发光量子效率时, $^4S_{3/2}$ 能级的辐射跃迁寿命应采用其有效辐射跃迁寿命, 由 (4) 式得到 $^4S_{3/2}$ 能级的有效辐射跃迁寿命 $\tau(^4S_{3/2})_{\text{eff}} = 993 \mu\text{s}$, 于是 $^4S_{3/2}$ 能级的发光量子效率 $\eta(^4S_{3/2}) = \frac{\tau_e}{\tau(^4S_{3/2})_{\text{eff}}} = \frac{665}{993} = 67.0\%$. 而对于 $^4F_{9/2}$ 能级, 可以直

其相邻下能级 $^4F_{9/2}$ 间的能量差(约 3117 cm^{-1}) 大于 $^4F_{9/2}$ 能级和其相邻下能级 $^4I_{9/2}$ 间能量差(约 2885 cm^{-1})^[9]. 因此依据 (5) 式可以知道, $^4S_{3/2}$ 能级的无辐射跃迁几率必然小于 $^4F_{9/2}$ 能级的无辐射跃迁几率. 而由 (3) 式可以知道, 无辐射过程导致能级的实测寿命减少, 从而降低该能级的量子效率. 如果仅从无辐射跃迁的角度考虑, 既然 $^4S_{3/2}$ 能级的无辐射跃迁几率必然小于 $^4F_{9/2}$ 能级的无辐射跃迁几率, 那么 $^4S_{3/2}$ 能级的量子效率必然大于 $^4F_{9/2}$ 能级的量子效率. 这样, 我们就可以知道, 导致 $^4S_{3/2}$ 能级的量子效率要低于 $^4F_{9/2}$ 能级的量子效率的原因应该是能量传递过程, 并且 $^4S_{3/2}$ 能级参与的各种能量传递的几率之和要大于 $^4F_{9/2}$ 能级参与的各种能量传递的几率之和. 可见, 尽管 Er^{3+} 离子掺杂浓度只有 1% , 但 Er^{3+} 离子间交叉能量传递作用已经对 Er^{3+} 离子能级的寿命造成一定的影响.

4. 红外上转换发光与机制

接计算其发光量子效率为 $\eta(^4F_{9/2}) = \frac{\tau_e}{\tau(^4F_{9/2})} = \frac{1345}{1870} = 71.9\%$. 计算结果表明, 用共沉淀法制备的 Er^{3+} 掺杂的 LaF_3 材料 $^4S_{3/2}$ 和 $^4F_{9/2}$ 能级仍具有很高的发光量子效率. 同时, 我们还注意到, $^4S_{3/2}$ 能级的量子效率要低于 $^4F_{9/2}$ 能级的量子效率.

我们首先考察这两个能级的无辐射跃迁几率的差异. 无辐射跃迁几率可以表述为^[9]

$$W_{nr} = W_0 \exp(-\beta \Delta E / \hbar \omega_M), \quad (5)$$

式中 β 为取决于电声耦合强度的正常数, ΔE 为发生无辐射跃迁的相邻能级两能级间的能量差, $\hbar \omega_M$ 为基质最大声子能量. LaF_3 基质中的 Er^{3+} 离子 $^4S_{3/2}$ 能级和

上转换光谱测试采用组合光谱仪器. 我们所制备的样品中, Er^{3+} 离子掺杂浓度相同, 所不同的是 Yb^{3+} 离子的浓度不同, LF1、LF2 和 LF3 所掺入 Yb^{3+} 离子的表观浓度分别为 0% , 1% 和 10% . 为了对掺不同 Yb^{3+} 离子的上转换光谱做比较, 测试过程中尽可能保持测试条件相同. 图 7 为室温条件下 980 nm 激光激发的不同 Yb^{3+} 浓度掺杂的 LaF_3 样品的上转换光谱, 激发功率密度为 50 mW/mm^2 . 对于 LF1 和 LF2 样品, 只观测到了中心波长位于 525 , 541 和 660 nm 的绿色和红色荧光带, 分别对应着 Er^{3+} 离子

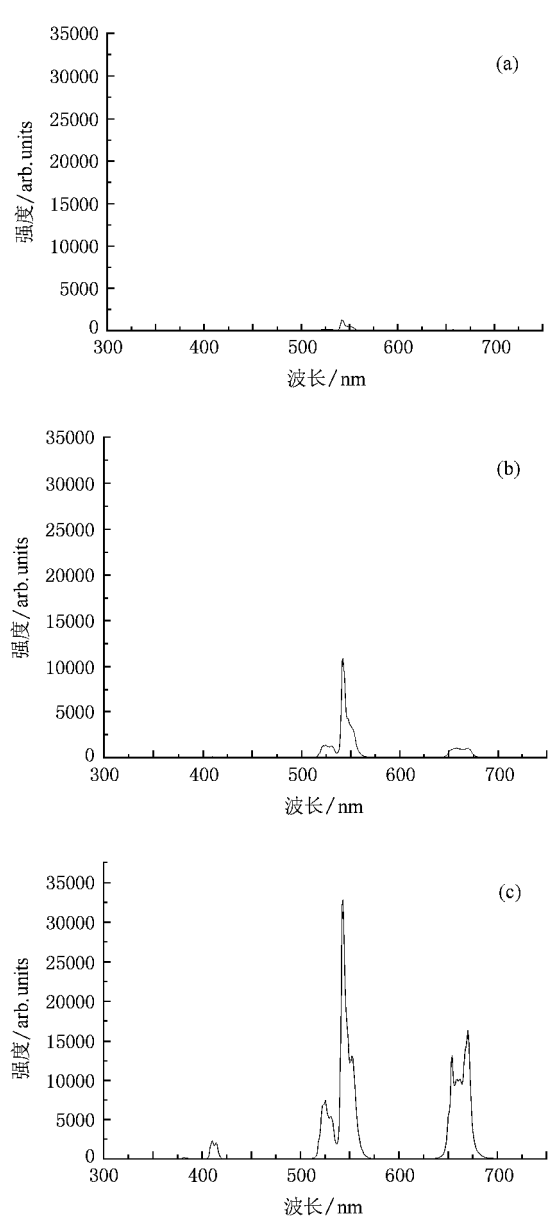


图7 不同 Yb 掺杂浓度 LaF_3 超微材料的上转换光谱 (a) LF1 样品, Yb^{3+} 浓度 0% (b) LF2 样品, Yb^{3+} 浓度 1% (c) LF3 样品, Yb^{3+} 浓度 10%

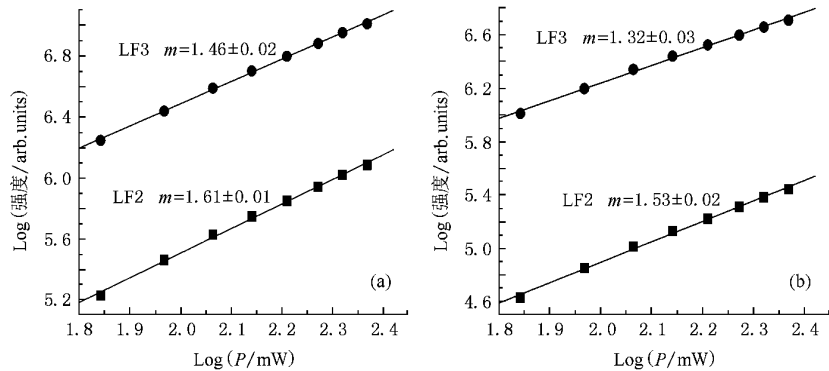


图8 两种 Yb 掺杂浓度 LaF_3 超微材料的上转换光强随激发功率的变化 (a) $^2H_{11/2}, ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 发射 (b) $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 发射

$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的荧光发射. 而对于 LF3 样品, 除了上述荧光带外, 还出现了中心波长位于 410 nm 对应着 $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的近紫外光发射. 在激发功率密度为 50 mW/mm^2 时, LF1, LF2 和 LF3 三个样品对应着 Er^{3+} 离子 $^2H_{11/2}, ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 荧光发射带的积分面积比为 1:8:30.1, 对应着 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的荧光发射积分面积比为 1:9.7:114.3. 可见作为敏化剂的 Yb^{3+} 离子的引入, 不仅导致了更高能级发射的上转换荧光的产生, 而且还极大地提高了上转换强度.

为了分析 Yb^{3+} 对 Er^{3+} 离子的上转换敏化特性, 我们测试了 LF2 和 LF3 样品上转换荧光强度随激发功率的变化关系. 同样为了便于比较, 测试条件也尽可能保持一致. 测试过程中采用相同的一组激发功率值, 功率变化范围在 $50\text{--}250 \text{ mW/mm}^2$ 之间. 图 8 为双对数坐标下这两种样品的上转换荧光强度随激发功率的变化图. 图中分别拟合出了两个样品的红、绿上转换荧光强度随激发功率变化曲线的斜率 m . 从图 8 中可以看出, 在所采用的激发功率密度范围内, 未见明显的饱和现象. 但是两种样品在红、绿荧光带在随激发功率变化的双对数坐标中的拟合直线的斜率却有一定的差异. 无论是红色还是绿色上转换荧光, 对于双对数坐标系中拟合得到的直线斜率, Yb^{3+} 离子掺杂浓度为 1% 的 LF2 样品都要小于 10% 掺杂浓度的 LF3 样品.

如前所述, 敏化剂的 Yb^{3+} 离子的引入可以极大地提高上转换荧光强度. 因此对于 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺杂的样品, Yb^{3+} 离子对 Er^{3+} 离子的敏化过程成为实现上转换的主要途径. 其敏化过程如图 9 所示. 敏化通道包括: $^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4I_{15/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+})$, $^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2}$

(Yb³⁺) + ⁴F_{7/2}(Er³⁺)和²F_{5/2}(Yb³⁺) + ⁴I_{13/2}(Er³⁺)
→ ²F_{7/2}(Yb³⁺) + ⁴F_{9/2}(Er³⁺).按图9所示的模型,
Er³⁺离子的激发态上的粒子数布居都是通过Yb³⁺
离子对Er³⁺离子的敏化过程实现的.稳定激发下,
处于激发态上的敏化剂浓度N_s被表示为^[10]

$$N_s = \sigma \rho_p P N = k P N, \tag{6}$$

式中,P为激发光功率,N为Yb³⁺离子浓度,而k=
 $\frac{\lambda_p \sigma}{A h c \pi S_p^2}$,其中λ_p为泵浦光波长,A为Yb³⁺离子的辐
射跃迁几率,h为普朗克常数,c为真空光速,S_p为
抽运光斑半径,σ为Yb³⁺离子的光吸收截面^[11].描
述Er³⁺离子上转换过程的速率方程可以写为

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} = & -C_1 N_s n_1 + W_{51} n_5 + W_{41} n_4 \\ & + W_{31} n_3 + W_{21} n_2, \end{aligned} \tag{7}$$

$$\frac{dn_2}{dt} = W_{n32} n_3 - C_2 n_2 N_s - W_{21} n_2, \tag{8}$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_3}{dt} = & C_1 N_s n_1 - n_3 (W_{n32} + W_{31}) \\ & - C_3 N_s n_3, \end{aligned} \tag{9}$$

$$\frac{dn_4}{dt} = C_2 N_s n_2 - W_{41} n_4, \tag{10}$$

$$\frac{dn_5}{dt} = C_3 N_s n_3 - W_{51} n_5, \tag{11}$$

这里n_i为Er³⁺离子各能级的粒子数布居,W_{ij}为i能
级向j能级的辐射跃迁几率,W_{nij}为i能级向j能级
的无辐射跃迁几率,C₁,C₂和C₃为Yb³⁺离子对
Er³⁺离子的敏化能量传递几率(见图9).在稳定激
发下,dn_i/dt=0.

考察稳定激发下二能级(⁴I_{13/2})和三能级(⁴I_{11/2})
的粒子数衰减方式的两种极端情况.当这两个能级
的粒子数衰减以辐射跃迁和无辐射跃迁占绝对优势
的方式进行时,即W₂₁n₂≫C₂n₂N_s,n₃(W_{n32}+W₃₁)
≫C₃N_sn₃稳定激发下方程(8)和(9)可分别简化为

$$W_{n32} n_3 = W_{21} n_2, \tag{12}$$

$$C_1 N_s n_1 = n_3 (W_{n32} + W_{31}). \tag{13}$$

结合(12)(13)(10)(11)以及(6)式,n₅和n₄可分

别表示为

$$n_5 = \frac{C_1 C_3 k^2 P^2 N^2 n_1}{W_{51} (W_{n32} + W_{31})}, \tag{14}$$

$$n_4 = \frac{C_1 C_2 k^2 P^2 N^2 n_1 W_{n32}}{W_{41} W_{21} (W_{n32} + W_{31})}. \tag{15}$$

当二能级(⁴I_{13/2})和三能级(⁴I_{11/2})的粒子数衰减
主要以能量传递方式进行时,即W₂₁n₂≪C₂n₂N_s,
n₃(W_{n32}+W₃₁)≪C₃N_sn₃时,稳定激发下方程(8)和
(9)则可分别简化为

$$W_{n32} n_3 = C_2 n_2 N_s, \tag{16}$$

$$C_1 N_s n_1 = C_3 N_s n_3. \tag{17}$$

结合(16)(17)(10)(11)以及(6)式,n₅和n₄可分
别表示为

$$n_5 = \frac{C_1 k P N n_1}{W_{51}}, \tag{18}$$

$$n_4 = \frac{C_1 n_1 W_{n32}}{W_{41}}. \tag{19}$$

对于某个能级i,光发射强度I_i可以表示为

$$I_i = n_i h \nu_i W_i, \tag{20}$$

这里n_i为该能级的粒子数,h为普朗克常数,ν_i为
该能级的辐射跃迁频率,W_i为该能级的辐射跃迁几
率.于是我们可以得到上转换光强对激发功率的依
赖关系I_i=P^m.显然,m在双对数坐标下表现为拟
合直线的斜率.当上转换过程中中间激发态上的粒
子数衰减以辐射和无辐射方式为主时,Er³⁺离子的
对应²H_{11/2},⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}辐射跃迁的上转换光强
I₅∝P²,同样,对应⁴F_{9/2}辐射跃迁的上转换光强
I₄∝P²;当能量传递作用足够强,以至上转换过程中
中间激发态上的粒子数衰减以能量传递为主时,则
对应²H_{11/2},⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}辐射跃迁的上转换光强
I₅∝P¹,对应⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2}辐射跃迁的上转换光强
I₄∝P⁰.从以上分析可以看出,中间激发态上粒子
数衰减方式将决定上转换光强对激发功率的依赖
关系.当(8)和(9)式中的C₂N_s和C₃N_s项逐步增加
并最终满足C₂N_s≫W₂₁和C₃N_s≫(W_{n32}+W₃₁)的
过程中,双对数坐标下拟合的上转换红光辐射
(⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2})的m值将从2减少到0,而上转换
绿光辐射(²H_{11/2},⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2})的m值将从2
减少到1. Suyver等^[10]曾较为系统地分析了随
着激发功率的增加m值减少这一规律.我们在激
发功率变化范围较小的情况下对上转换荧光强度
随激发功率变化做测量并作直线拟合,从图8中
可以看出,所得到的LF2和LF3样品的

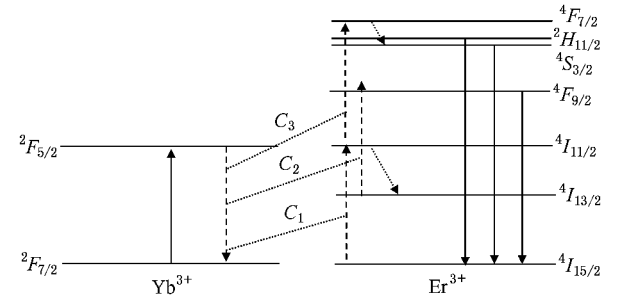


图9 Yb³⁺对Er³⁺离子的红绿上转换荧光发射的敏化示意图

红光辐射和绿光辐射的 m 值分别介于 2 和 0 以及 2 和 1 之间. 可见, 在所测试的激发功率范围内, 无论是能量传递过程还是辐射和无辐射跃迁过程, 都没有成为中间激发态⁴ $I_{11/2}$ 和⁴ $I_{15/2}$ 上的粒子数衰减的主导方式. 也就是说, 能量传递过程和辐射、无辐射跃迁过程都对中间激发态上的粒子数衰减有比较明显的贡献. 但是, 如前所述, 无论是上转换红光还是绿光, LF3 样品的斜率都要小于 LF2 的斜率. 这就意味着, 当敏化剂 Yb^{3+} 离子浓度增加时, 中间激发态粒子数衰减更多的是通过能量传递过程完成的. 显然, 从 (6) 式可以看出, 敏化剂 Yb^{3+} 离子总浓度的增加也就意味着处于激发态上 Yb^{3+} 离子浓度的 N_s 增加. 另一方面, 我们知道, 能量传递几率 C_i 与敏化中心离子和激活中心离子 R 之间有如下关系^[12, 13]:

$$C_i \propto 1/R^f, \quad (21)$$

这里 f 可以取 6, 8 和 10, 分别对应着敏化中心离子和激活中心离子之间的相互作用为偶极-偶极、偶极-四极和四极-四极相互作用. 因此, 当敏化剂 Yb^{3+} 离子浓度增加时, 敏化中心离子和激活中心离子之间距离减少, 相互作用增强, C_i 也将增大. 由于能级的辐射跃迁几率和在声子饱和效应出现前无辐射跃迁几率在确定的基质中是不变的, N_s 和 C_i 的增大意味着 $C_2 N_s$ 相对于 W_{21} , $C_3 N_s$ 相对于 $W_{n32} + W_{31}$ 都会增大, 也即是通过能量传递过程完成的中间激发态衰减的粒子数相对于辐射跃迁和无辐射跃迁增加, 从而导致拟合直线的斜率减少. 可见, 敏化剂 Yb^{3+} 离子的浓度可以改变上转换的过程特性. 随着 Yb^{3+} 离子的浓度增加, 上转换发光强度随激发功率的增加而增强的程度会变缓. 尽管在我们实验中并未观测到明显的“饱和效应”, 但可以预见, 随着激发功率的增加, Er^{3+} 离子浓度一定而 Yb^{3+} 离子掺杂浓度较高的样品将会在更低的激发功率下出现“饱和效应”.

从图 8 中还可以发现, 尽管所有样品的各荧光发射带都会随着激发功率的增加而增加, 但不难发现, LF2 和 LF3 的上转换的绿光强度随激发功率的增加要快于红光. 将绿、红荧光带的积分面积比随激发功率的变化另作图更能直观地描述这一特点. 图 10 显示, 随着激发功率的增加, 绿、红荧光带的积分面积比增加. 这种现象可以从上述敏化能量传递模型中得到部分解释.

由方程 (10) 和 (11) 可以得到

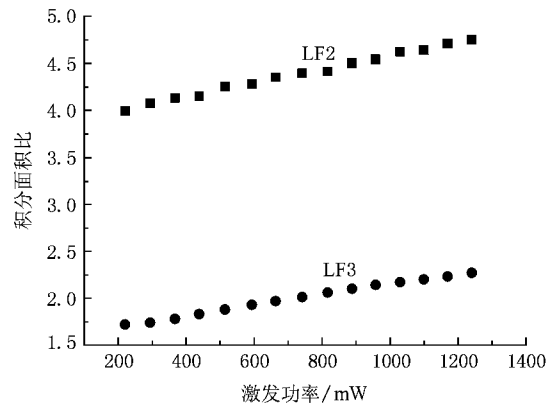


图 10 绿、红上转换荧光发射的积分面积比随激发功率的变化

$$n_5/n_4 = \frac{W_{41} C_3 n_3}{W_{51} C_2 n_2}. \quad (22)$$

由方程 (8) 可以得到

$$n_3/n_2 = \frac{C_2 N_s + W_{21}}{W_{n32}}. \quad (23)$$

结合 (22) (23) 和 (6) 式可以得到

$$n_5/n_4 = \frac{W_{41} C_3 (C_2 kPN + W_{21})}{W_{51} C_2 W_{n32}}. \quad (24)$$

(24) 式显示, 随着激发功率的增加, 绿、红积分强度比将随着激发功率的增加而线性增加. 但是, 上述模型却不能解释随着敏化剂 Yb^{3+} 离子浓度的增加, 相同激发功率下绿、红积分强度比下降的事实 (见图 10). 这表明上述模型还忽略了一些重要的上转换通道. 首先, 没有考虑到 Yb^{3+} 离子对 Er^{3+} 离子的其他敏化通道. 随着 Yb^{3+} 离子浓度的增加, 更高能级的荧光发射也会产生并逐渐得到增强. 如敏化过程 $^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4S_{3/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4G_{9/2}(\text{Er}^{3+})$, 可以降低对 Er^{3+} 离子⁴ $S_{3/2}$ 能级上的粒子数布居, 导致 541 nm 处的绿光相对强度下降. 此外, Er^{3+} 离子之间的相互作用也没有被考虑, 例如 Er^{3+} 离子之间的相互作用⁴ $S_{3/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4I_{15/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^4I_{9/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4I_{13/2}(\text{Er}^{3+})$ 也可以导致 541 nm 处的绿光强度下降, 而相互作用⁴ $F_{7/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow 2^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+})$ 和 ² $H_{11/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4I_{13/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow 4F_{9/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+})$ 则不仅减少了 Er^{3+} 离子² $H_{11/2}$, ⁴ $S_{3/2}$ 能级上的粒子数布居, 而且增加⁴ $F_{9/2}$ 能级上的粒子数布居, 从而导致绿、红强度比下降. 显然, 随着 Yb^{3+} 离子浓度的增加, 敏化作用增强, Er^{3+} 离子相关能级上粒子数布居也就增加, 因而 Er^{3+} 离子

之间的相互作用也就会变得越来越重要. 此外, 当 Yb^{3+} 离子浓度较大时, Er^{3+} 离子向 Yb^{3+} 离子反向能量传递过程 $^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4F_{7/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+})$ 也将增强并导致绿光强度减弱. 这些相互作用对上转换发射能级上的粒子数布居进行了重新分配, 导致了实际观测到的绿、红荧光强度比与敏化模型预见的结果发生较大的偏离.

5. 结 论

采用共沉淀法制备了 Er^{3+} 掺杂和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共

掺杂 LaF_3 超微材料, 对材料进行了 X 射线衍射、扫描电镜、红外光谱等方面的测试和分析. 通过对沉淀物的充分研磨, 低温煅烧所制备出的 LaF_3 超微粒子平均尺寸约为 250 nm. 尽管所制备的 LaF_3 超微材料不可避免地含有吸附水, 但 Er^{3+} 离子的 $^4S_{3/2}$ 能级和 $^4F_{9/2}$ 能级仍具有很高的发光量子效率. 测试了样品的红外上转换光谱, 并就 Yb^{3+} 对 Er^{3+} 的敏化机理做了深入分析, 得出了一些 Yb^{3+} 离子浓度对 Er^{3+} 离子各上转换荧光带的强度分布特性和上转换强度随激发功率变化等方面的影响规律.

[1] Zhang X, Liu X, Pierre J, Jouart G M 1998 *J. Lumin.* **78** 289

[2] Ehrich D J, Moulton P F, Dsgood R M 1980 *Opt. Lett.* **5** 339

[3] Kuck S 2001 *Appl. Phys.* B **72** 515

[4] Weber M J 1967 *Phys. Rev.* **156** 231

[5] Xiao K, Yang Z M, Feng Z M 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3178 (in Chinese) [肖 凯、杨中民、冯洲明 2007 物理学报 **56** 3178]

[6] Xu S Q, Jin S Z, Zhao S L, Zhang L Y, Wang B L, Wang W, Bao R Q, Zhang Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2714 (in Chinese) [徐时清、金尚忠、赵士龙、张丽艳、王宝玲、王 玮、鲍仁强、章 珏 2007 物理学报 **56** 2714]

[7] Bartholomew R F, Butler B L, Hoover H L, Wu C K 1980 *J. Am. Ceram. Soc.* **63** 481

[8] Reisfeld R, Katz G, Spector N, Jorgensen C K, Jacoboni C, Depape R J 1982 *Solid State Chem.* **41** 253

[9] Weber M J 1967 *Phys. Rev.* **157** 262

[10] Suyver J F, Aebischer A, García-Revilla S, Gerner P, Güdel H U 2005 *Phys. Rev. B* **71** 125123

[11] Pollnau M, Gamelin D R, Lüthi S R, Güdel H U, Hehlen M P 2000 *Phys. Rev. B* **61** 3337

[12] Auzel F 2004 *Chem. Rev.* **104** 139

[13] Chen X B, He C J, Du W M, Song Z F, Li M X 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 3425

Luminescence properties and upconversion of Er^{3+} doped and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped LaF_3 particles^{*}

Xiao Si-Guo^{1,†} Yang Xiao-Liang^{1,2} Ding Jian-Wen^{1,2}

¹ *Faculty of Materials and Photoelectronic Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China*

² *Institute for Nanophysics and Rare-earth Luminescence, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China*

(Received 1 August 2008; revised manuscript received 30 October 2008)

Abstract

Er^{3+} doped and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped superfine LaF_3 powders are prepared using co-precipitation method. The sample shows spherical particles with size of about 250 nm. The quantum efficiencies of $^4S_{3/2}$ and $^4F_{9/2}$ levels in the prepared Er^{3+} doped LaF_3 powders are calculated to be 67.0% and 71.9%, respectively. With the enhancement of the Yb^{3+} doping concentration, the upconversion intensity increases as a function of excitation power more slowly due to the enhancement of the sensitization of Yb^{3+} to Er^{3+} . The Er^{3+} - Er^{3+} interaction is also reinforced as the Yb^{3+} concentration increases. This leads to the increase of the ratio of the green emission to the red one with the enhancement of Yb^{3+} concentration.

Keywords: Er^{3+} , Yb^{3+} , luminescence, energy transfer

PACC: 0765, 4270C, 3250

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10674113, 10847103), Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No. NCET-06-0707), the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 06JJ50006), and the Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department, China (Grant Nos. 07B073, 06A071).

[†] E-mail: xiaosiguo@xtu.edu.cn