

共沉淀法制备 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 及其上转换发光性能研究*

郭琳娜 王育华†

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2010年4月21日收到; 2010年5月28日收到修改稿)

采用化学共沉淀法制备了系列 $\text{Y}_{1.98-2x}\text{Yb}_{2x}\text{Er}_{0.02}\text{SiO}_5$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$) 以及 $\text{Y}_{1.736}\text{Yb}_{0.24}\text{Er}_{0.02}\text{Tm}_{0.004}\text{SiO}_5$ 上转换发光材料, 比较了室温下 $\text{Y}_{1.98-2x}\text{Yb}_{2x}\text{Er}_{0.02}\text{SiO}_5$ ($x = 0.00, 0.08$) 样品在 400—1600 nm 范围内的吸收光谱, 测量了所有样品在 976 nm OPO 激光器激发下的上转换发射光谱, 以及 Er^{3+} 离子 $^4\text{S}_{3/2} (^4\text{F}_{9/2}) \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, Tm^{3+} 离子 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 荧光衰减曲线和不同激发功率下的上转换蓝光发射强度, 从而分析讨论了 $\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 在 Y_2SiO_5 中的上转换发光机理. 研究表明: 在 1250 °C 相对较低的温度下合成了 X2 型单斜晶系 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$), Yb^{3+} 的敏化显著增强了样品在 976 nm 附近的吸收能力, 并大幅度加宽了该处的吸收带. 分析上转换发射光谱发现: 上转换绿光和红光强度都随着 Yb^{3+} 浓度的增加先增强后减弱, 但红光的猝灭浓度较高, 归因于 $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 反向能量传递 ETU4 和 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 正向能量传递 ETU3 过程的发生; 上转换蓝光发射是三光子吸收过程, 是通过 $\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 之间三次声子辅助的能量转移方式实现的.

关键词: 上转换, 共沉淀, $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$

PACS: 78.55. -m, 42.72. Ai, 13.30. Eg

1. 引言

自发现激光抽运下的频率上转换发光以来, 这一现象一直受到人们的重视^[1], 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^[2,3]. 目前科学界在继续探索上转换应用的同时, 进一步加强其基础性研究; 上转换研究的核心课题之一就是寻找较好的增敏组合和较好的抽运波长与通道, 尤其要寻找新方法新材料来提高上转换的综合性能^[4].

许多三价稀土离子(如 $\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ 和 Sm^{3+} 等) 都可在一定波长的 Laser Diode (LD) 激发下产生上转换发光现象^[5,6], 通常被掺杂到各种基质材料中作为发光中心, 而 Yb^{3+} 由于其特殊的能级结构和长激发态寿命, 被用作敏化中心. $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ 共掺的上转换发光材料, 主要发射

($^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}$) $\rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 绿光和红光, 蓝紫光相对较弱; 而 $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ 共掺的上转换材料, 主要发射 $^1\text{G}_4 \rightarrow (^3\text{F}_4, ^3\text{H}_6)$ 蓝光和近红外光.

基质材料是影响上转换发光特性的另一个重要因素, 氟化物和氟氧化物因其声子能量小等特点而被广泛用于上转换发光材料基质. 但传统的氟化物与氟氧化物存在吸湿性强、机械强度差、热稳定性差、不易制备等缺点. 目前, 正硅酸钇 (Y_2SiO_5) 由于具有高的热稳定性和化学稳定性以及良好的光学性能, 已经在荧光粉、光学信息存储、X 射线激发发光材料等领域得到广泛应用, 是一种优良的发光基质材料^[7]. Y_2SiO_5 中包含孤立的 SiO_4 四面体和与 Si 成键的自由氧原子, 所以其化学式一般写成 $\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_2\text{O}$, 它有两种晶相即低温 X1 型(空间群 $P2_1/c$) 和高温 X2 型(空间群为 $C2/c$), 但都属于单斜晶系, 由于晶体场的不同导致 X2 型稀土离子发光基质优于 X1 型^[8].

当前, 以 Y_2SiO_5 为基质的上转换发光材料的研究

* 国家自然科学基金(批准号: 10874061)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: wyh@lzu.edu.cn

究报道不多^[9-15], 早期研究的稀土掺杂 Y_2SiO_5 主要采用高温固相法、溶胶凝胶法及薄膜法制备, 其上转换发射主要在红外光区 ($1.5\text{--}2.0\ \mu\text{m}$). 2007 年 Li 等^[12] 报道了 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ 晶体在 930 nm 激发下发出上转换蓝光和红光, 2008 年郑会龙和曹望和^[15] 用高温固相法制备了 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 样品, 但对其机理没有做详细解释.

本文结合 Y_2SiO_5 基质的优良性质和 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 双掺、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 三掺的高效敏化原理, 采用共沉淀法制备了 $\text{Y}_{1.98-2x}\text{Yb}_{2x}\text{Er}_{0.02}\text{SiO}_5$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$) 及 $\text{Y}_{1.736}\text{Yb}_{0.24}\text{Er}_{0.02}\text{Tm}_{0.004}\text{SiO}_5$ 样品, 实现了高效的红、绿、蓝上转换发光, 从而可以用于固态背光显示屏, 并通过多种测试手段对实验现象和上转换机理进行分析和讨论.

2. 实 验

所有样品均采用共沉淀法制备. 按化学计量比称取纯度为 99.99% 的 Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Tm}, \text{Er}$) 若干并溶解在硝酸中, 配成 0.1 mol/L 的 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 用磁力搅拌器搅拌使溶液充分混合, 随后缓慢加热混合溶液得到黏稠物. 再向其中加入蒸馏水、乙醇各 5 mL 配成约 10 mL 的溶液, 冷却至室温, 并用硝酸调至 $\text{pH} = 1$. 用移液管移取适量正硅酸乙酯 (TEOS) 加入上述溶液, 在室温下用磁力搅拌器强烈搅拌 30 min, 加入碳酸铵至 $\text{pH} = 8$, 得到稀土离子沉淀初产物. 待其静置 20 min 后, 多次倾析, 将所得沉淀在 110 °C 干燥 1 h, 最后将前驱体在 1250 °C 烧结 4 h, 即得到目的产物. 样品的物相采用 Rigaku D/max-2400 型 X 射线粉末衍射仪进行检测, X 射线发生器采用 $\text{Cu K}\alpha$, 射线束波长为 $1.54178\ \text{\AA}$ ($1\ \text{\AA} = 0.1\ \text{nm}$); 样品的吸收光谱采用荷兰 Lambda 950 spectrometer 吸收光谱仪; 上转换荧光光谱以及荧光寿命的测试采用爱丁堡公司 FSP920-C Vibrant 355II nanosecond OPO 激光器; 研究上转换蓝光发射强度与激发功率之间的关系采用 VD-III A DPSS LD 激光器, 所有测试都在室温下进行.

3. 结果与讨论

3.1. 结构表征

图 1 显示了 $\text{Y}_{1.98-2x}\text{Yb}_{2x}\text{Er}_{0.02}\text{SiO}_5$ ($0.00 \leq x \leq$

0.15) 和 $\text{Y}_{1.736}\text{Yb}_{0.24}\text{Er}_{0.02}\text{Tm}_{0.004}\text{SiO}_5$ 样品的 XRD 衍射图谱. 所有图谱与 JCPDS 标准卡片 36-1476 基本符合, 未出现杂质相, 且为 X2 型单斜晶系. 此外, XRD 三强峰的位置没有改变, 表明空间群和原子位置基本一致; 相对强度发生了变化, 则说明晶粒生长可能出现了择优取向.

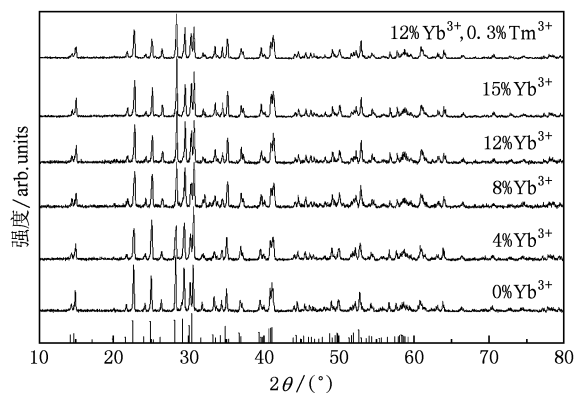


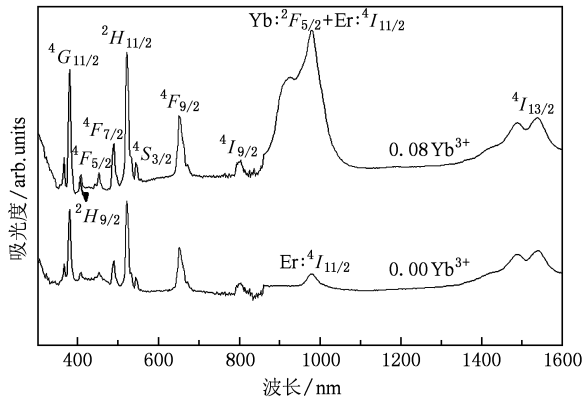
图 1 $\text{Y}_{1.98-2x}\text{Yb}_{2x}\text{Er}_{0.02}\text{SiO}_5$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$) 以及 $\text{Y}_{1.736}\text{Yb}_{0.24}\text{Er}_{0.02}\text{Tm}_{0.004}\text{SiO}_5$ 的 X 射线衍射图谱

3.2. $\text{Y}_{1.98-2x}\text{Yb}_{2x}\text{Er}_{0.02}\text{SiO}_5$ ($x = 0.00, 0.08$) 的吸收光谱

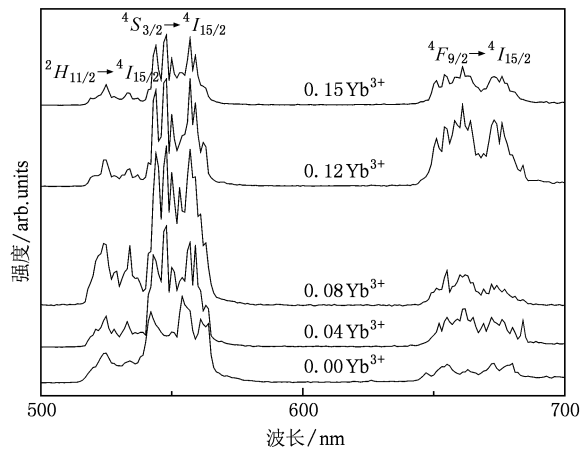
$\text{Y}_{1.98-2x}\text{Yb}_{2x}\text{Er}_{0.02}\text{SiO}_5$ ($x = 0.00, 0.08$) 的吸收光谱如图 2 所示, 其中 380, 406, 452, 490, 522, 544, 652 和 800 nm 处的吸收峰分别归属于 Er^{3+} 从基态 $^4I_{15/2}$ 到激发态 $^4G_{11/2}$, $^2H_{9/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$ 和 $^4I_{9/2}$ 的跃迁, 而 1487 和 1538 nm 附近强而宽的吸收峰均归属于 Er^{3+} 从基态 $^4I_{15/2}$ 到激发态 $^4I_{13/2}$ 的跃迁^[1]. 值得注意的是, 样品 $\text{Y}_{1.98-2x}\text{Yb}_{2x}\text{Er}_{0.02}\text{SiO}_5$ ($x = 0.08$) 比 $\text{Y}_{1.98-2x}\text{Yb}_{2x}\text{Er}_{0.02}\text{SiO}_5$ ($x = 0.00$) 在 976 nm 附近的吸收峰宽约 90 nm, 且吸光度增加了 10 倍之多, 这主要是由 Yb^{3+} 的 $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 吸收引起的, 可见掺入 Yb^{3+} 后弥补了 Er^{3+} 在该波段处吸收较弱的不足, 极大地提高了样品对抽运光的吸收效率.

3.3. $\text{Y}_{1.98-2x}\text{Yb}_{2x}\text{Er}_{0.02}\text{SiO}_5$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$) 的上转换光谱及上转换机理分析

图 3 为室温下 $\text{Y}_{1.98-2x}\text{Yb}_{2x}\text{Er}_{0.02}\text{SiO}_5$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$) 样品在波长 976 nm 激发下的上转换光谱, 当激发功率为几毫瓦时, 在室内用肉眼即可观测到明亮的红绿光, 可见 $\text{Y}_{1.98-2x}\text{Yb}_{2x}\text{Er}_{0.02}\text{SiO}_5$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$) 具有较高的上转换发光效率. 另外, 所有样品

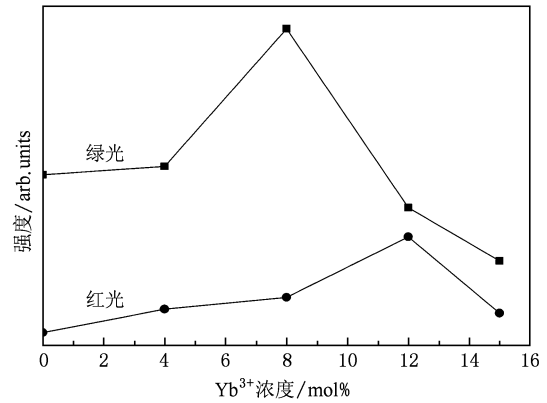
图2 $\text{Y}_{1.98-2x}\text{Yb}_{2x}\text{Er}_{0.02}\text{SiO}_5$ ($x = 0.00, 0.08$) 的吸收光谱

的上转换发射光谱均由两部分组成:位于 510—540 nm 和 540—570 nm 区域的绿光发射分别来自于 Er^{3+} 离子 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 的辐射跃迁,而位于 630—700 nm 波长范围的红光发射来自于 Er^{3+} 离子 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 的辐射跃迁。

图3 $\text{Y}_{1.98-2x}\text{Yb}_{2x}\text{Er}_{0.02}\text{SiO}_5$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$) 样品的上转换光谱

从图 3 中不难发现 Yb^{3+} 离子的引入使 Er^{3+} 的上转换荧光显著增强,归因于 Yb^{3+} 离子在 976 nm 处的吸收截面大^[5],可以高效地把能量传递给 Er^{3+} .为了确定最佳的 Yb^{3+} 掺杂浓度,研究了 $\text{Y}_{1.98-2x}\text{Yb}_{2x}\text{Er}_{0.02}\text{SiO}_5$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$) 系列样品的上转换绿光、红光强度分别随 Yb^{3+} 掺杂浓度变化的关系曲线,如图 4 所示,随着掺杂浓度的提高,绿光、红光的发射强度都是先增强后减弱,但样品的红光猝灭浓度高于绿光.这与文献[15]的报道一致.当 Yb^{3+} 掺杂浓度为 8% 时绿光发射强度达

到最大值,其色坐标为 (0.313, 0.57),之后随着 Yb^{3+} 离子浓度的增加绿光发射快速猝灭;而红光发射强度在 Yb^{3+} 浓度为 12% 时达最大值,色坐标为 (0.357, 0.610).

图4 绿、红光发射积分强度随 Yb^{3+} 浓度的变化曲线

为了确定上转换发光机理,测量了上转换荧光衰减曲线,从而来区别 ESA 和 ETU 过程^[16].ESA 只发生在激发脉冲时间内,其荧光衰减曲线为单指数且没有上升过程;而 ETU 是通过离子间相互作用进行上转换,可以在脉冲光激发后发生,故 ETU 上转换的荧光衰减曲线有一个上升过程.绿光 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和红光 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 的衰减曲线如图 5 所示.由图可见, Yb^{3+} , Er^{3+} 共掺样品的上转换绿光和红光衰减曲线都具有明显的上升过程并且可以用双指数拟合,说明 Yb^{3+} , Er^{3+} 之间的能量传递是上转换发光的主要机理.

图 6 为由图 3 吸收光谱得到 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 离子的能级图,综合以上分析,讨论了 Er^{3+} 离子的上转换绿光、红光发射机理.

在 976 nm 激发下, Er^{3+} 主要通过 Yb^{3+} 的能量传递 (ETU1): $^4\text{I}_{15/2} + ^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}) \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}) + ^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb})$ 从基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 激发到 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级,即一个处于 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级上的 Yb^{3+} 通过与附近的处于基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 的 Er^{3+} 离子相互作用并将能量传递给 Er^{3+} ,使之被激发到 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级,而 Yb^{3+} 则通过无辐射跃迁弛豫到 $^2\text{F}_{7/2}$ 能级.处于 $^4\text{I}_{11/2}$ 的 Er^{3+} 再通过 Yb^{3+} 的连续能量传递过程 (ETU2): $^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}) + ^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}) \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}(\text{Er}) + ^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb})$ 被抽运到 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级,然后无辐射弛豫到 $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级,从而发射出绿光和红光.随着 Yb^{3+} 浓度的升高,吸收激发光子能量也相应增

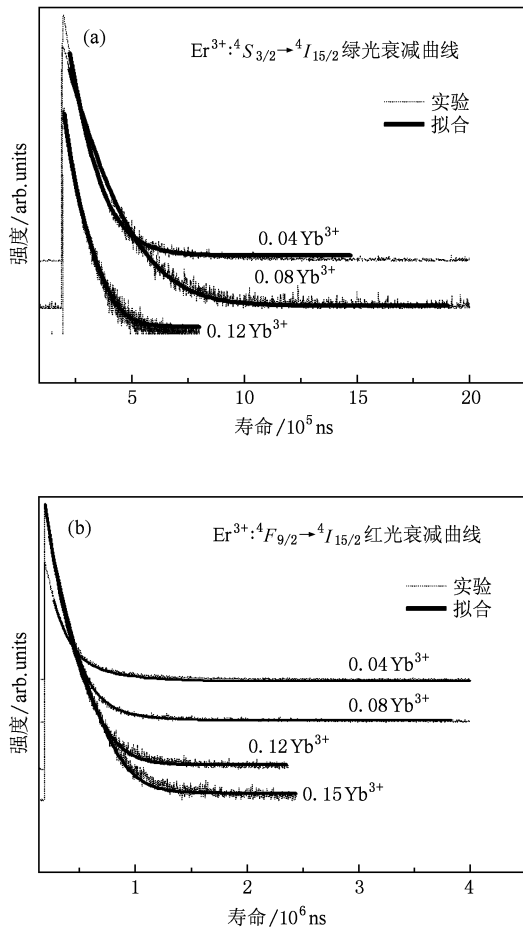


图5 共沉淀法制备 $Y_{1.98-2x}Yb_{2x}Er_{0.02}SiO_5$ ($0.04 \leq x \leq 0.15$) 上转换绿光、红光的衰减曲线 (a) 绿光, (b) 红光

大,则更多的 Er^{3+} 被激发,此时绿光、红光都会增强.直到 Yb^{3+} 掺杂浓度达 8%,随后再增加 Yb^{3+} 掺杂浓度,则发生反向能量传递 ETU4 ($^4F_{7/2}(Er) + ^2F_{7/2}(Yb) \rightarrow ^4I_{11/2}(Er) + ^2F_{5/2}(Yb)$) 的概率增加,导致 Er^{3+} 的绿光发射强度下降;而红光继续增强,主要归因于能量传递过程 ETU3 的增多,ETU3 过程是处于 $^4I_{13/2}$ 能级的 Er^{3+} 通过 Yb^{3+} 的能量传递被抽运到 $^4F_{9/2}$ 能级的过程: $^4I_{13/2}(Er) + ^2F_{5/2}(Yb) \rightarrow ^4F_{9/2}(Er) + ^2F_{7/2}(Yb)$,其中 $^4I_{13/2}$ 能级的激发态粒子数的分布来自于 $^4I_{11/2}$ 能级的弛豫过程.

为了实现在不同波段处的多色发射,在 $Y_{1.98-2x}Yb_{2x}Er_{0.02}SiO_5$ ($x = 0.12$) 中掺入了 Tm^{3+} ,其发射光谱如图 7 所示.掺入 Tm^{3+} 后,发现在 480 nm 处出现了显著的发射峰,归属于 Tm^{3+} 离子的 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁,其色坐标为 (0.311, 0.604).

为确认 Tm^{3+} 离子的上转换蓝光发射机理,尤其要探明它们归属哪种多光子上转换关系,我们逐点

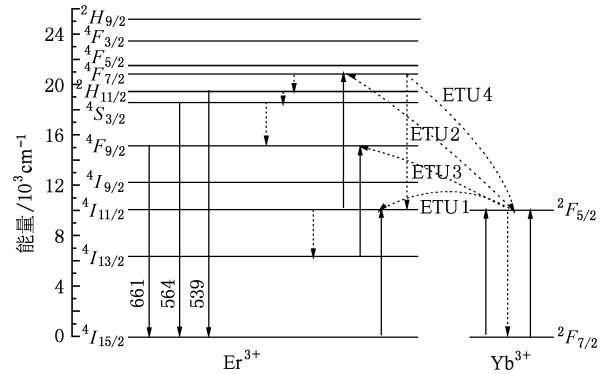


图6 $Y_{1.98-2x}Yb_{2x}Er_{0.02}SiO_5$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$) 在 976 nm 激发下的上转换发光机理

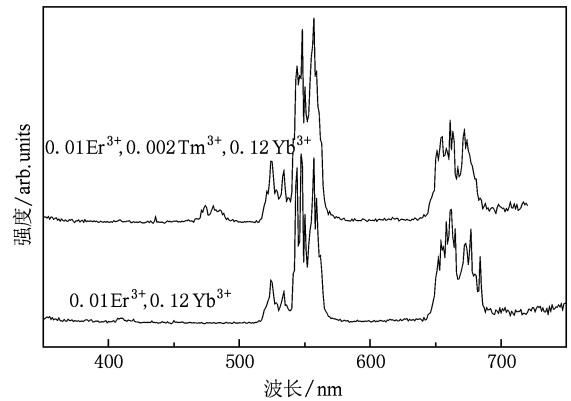


图7 $Y_{1.98-2x}Yb_{2x}Er_{0.02}SiO_5$ ($x = 0.12$) 和 $Y_{1.736}Yb_{0.24}Er_{0.02}Tm_{0.004}SiO_5$ 的上转换发射光谱

改变抽运激光功率从 339 到 745 mW,测量了在激光焦点处(激光光斑直径约为 1.0 mm)的上转换蓝光发射强度 I 随 976 nm 抽运激光功率 P 的双对数变化 ($\ln I - \ln P$) 关系,其结果如图 8 所示.

已有研究表明^[17],在合适的激发功率下,上转换发光强度 I_{UP} 与红外激发功率 P_{IR} 之间的关系可表示为

$$I_{UP} \propto P_{IR}^n, \quad (1)$$

式中 n 为激发一个上转换光子所需要吸收的激发光子数,对(1)式取对数可得

$$\ln I_{UP} = n \ln P_{IR} + A, \quad (2)$$

式中 A 为常数,采用最小二乘法拟合得到曲线的斜率 n ,其值可近似表示为 n 光子吸收过程.图中没有明显的折点,故排除光子雪崩机制的发生^[18].当功率从 339→745 mW 变化时,所计算的斜率 n 约为 2.3,因为当激发功率较高时,可能导致掺杂体系的激发态趋向饱和状态,上转换发光强度随抽运激光

功率变化的双对数关系曲线 $\ln F - \ln P$ 的斜率会明显减小^[19],故本实验取 $n = 3$,表明此上转换蓝光发射是一个三光子吸收过程.

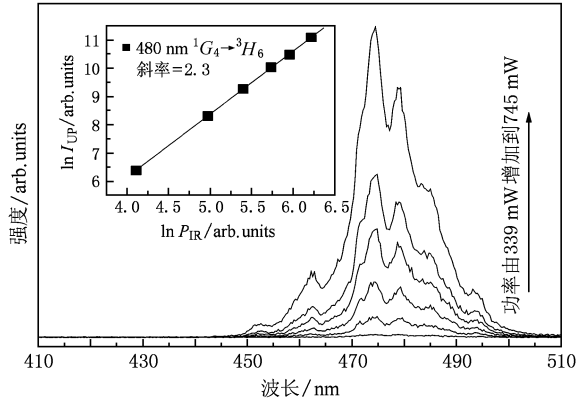


图8 $\text{Y}_{1.736}\text{Yb}_{0.24}\text{Er}_{0.02}\text{Tm}_{0.004}\text{SiO}_5$ 蓝光上转换发射强度随半导体激光器功率的变化 内插图为 $I_{\text{UP}} - P_{\text{IR}}$ 双对数关系图

图9为 Tm^{3+} 离子 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁的荧光强度随时间的衰减曲线,可用双指数衰减公式模拟,曲线的前半部包含了一个上升部分,说明上转换蓝光发射的主要机理是 Yb^{3+} , Tm^{3+} 之间的能量传递.

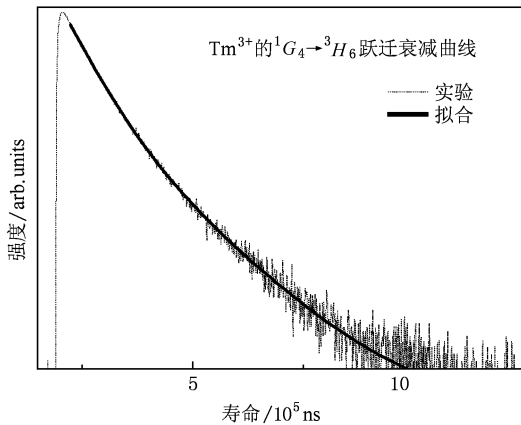


图9 $\text{Y}_{1.736}\text{Yb}_{0.24}\text{Er}_{0.02}\text{Tm}_{0.004}\text{SiO}_5$ 中 Tm^{3+} 离子 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁的衰减曲线

根据吸收光谱和能量匹配情况,基于 Yb^{3+} , Tm^{3+} 和 Er^{3+} 离子的能级图讨论了 Tm^{3+} 离子上转换发光机理^[20],如图10所示.在976 nm OPO 激光器的激发下, $\text{Yb}^{3+} (^2F_{7/2}) + a$ 光子 $\rightarrow \text{Yb}^{3+} (^2F_{5/2})$,之后通过多步以声子辅助的能量转移方式把 Tm^{3+} 抽运到 1G_4 能级.第1步,主要通过 Yb^{3+} , Tm^{3+} 离子之间声子辅助的能量转移 PET1: $\text{Yb}^{3+} (^2F_{5/2}) + \text{Tm}^{3+}$

$(^3H_6) \rightarrow \text{Yb}^{3+} (^2F_{7/2}) + \text{Tm}^{3+} (^3H_5) + \text{声子}$,使 Tm^{3+} 离子从基态 3H_6 能级被激发到 3H_5 能级.第2步, 3H_5 能级上的 Tm^{3+} 离子迅速无辐射弛豫至 3F_4 能级, 3F_4 能级上 Tm^{3+} 离子通过 PET2 过程被激发到 $^3F_{2,3}$ 能级, PET2: $\text{Yb}^{3+} (^2F_{5/2}) + \text{Tm}^{3+} (^3F_4) \rightarrow \text{Yb}^{3+} (^2F_{7/2}) + \text{Tm}^{3+} (^3F_{2,3}) + \text{声子}$,然后, $^3F_{2,3}$ 能级上的 Tm^{3+} 离子迅速无辐射弛豫至 3H_4 能级.第3步, PET3: $\text{Yb}^{3+} (^2F_{5/2}) + \text{Tm}^{3+} (^3H_4) \rightarrow \text{Yb}^{3+} (^2F_{7/2}) + \text{Tm}^{3+} (^1G_4) + \text{声子}$,使 Tm^{3+} 离子被激发到 1G_4 能级.上述过程产生 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁,发出 480 nm 的蓝光.

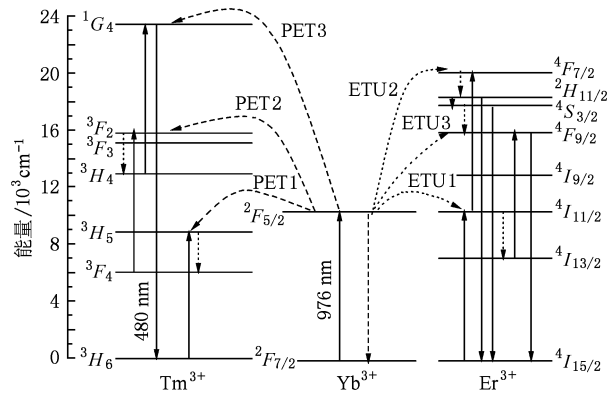


图10 Yb^{3+} , Tm^{3+} 和 Er^{3+} 离子的能级图以及可能的跃迁机理

4. 结 论

本文采用化学共沉淀法制备的 $\text{Y}_{1.98-2x}\text{Yb}_{2x}\text{Er}_{0.02}\text{SiO}_5$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$) 以及 $\text{Y}_{1.736}\text{Yb}_{0.24}\text{Er}_{0.02}\text{Tm}_{0.004}\text{SiO}_5$ 样品具有很好的光学性能,XRD 表明合成的所有样品都是 X2 型单斜晶系;分析吸收光谱发现, Yb^{3+} 的掺入在很大程度上增加了样品在 976 nm 附近的光吸收能力;在 $\text{Y}_{1.98-2x}\text{Yb}_{2x}\text{Er}_{0.02}\text{SiO}_5$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$) 样品中观察到很强的上转换绿光和红光发射,但红光的猝灭浓度较高,源于 $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 反向能量传递过程 ($^4F_{7/2}(\text{Er}^{3+}) + ^2F_{7/2}(\text{Yb}) \rightarrow ^4I_{11/2}(\text{Er}) + ^2F_{5/2}(\text{Yb})$) 和 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 正向能量传递过程 ($^4I_{13/2}(\text{Er}) + ^2F_{5/2}(\text{Yb}) \rightarrow ^4F_{9/2}(\text{Er}) + ^2F_{7/2}(\text{Yb})$) 的增多, $\text{Y}_{1.736}\text{Yb}_{0.24}\text{Er}_{0.02}\text{Tm}_{0.004}\text{SiO}_5$ 样品在 480 nm 处出现了新的上转换发射峰,归属于 Tm^{3+} 的 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁.从激发功率和上转换蓝光发射强度的关系表明此上转换过程是三光子吸收过程,结合 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁的衰减曲线,得出其机理主

要是 Yb^{3+} , Tm^{3+} 之间三次声子辅助的能量传递.

员和朱浩森博士等在上转换荧光光谱测试中给予的帮助致以衷心的感谢.

谨向中国科学院福建物质结构研究所陈学元研究

-
- [1] Li C R, Xu W, Dong B, Li S F, Ding J H, Cheng Y Q, Yin H T 2010 *Chin. Phys. B* **19** 047801
 - [2] Zeng J H, Li Z H, Su J, Wang L Y, Yan R X, Li Y D 2006 *Nanotechnology* **17** 3549
 - [3] Chen X B, Song Z F 2004 *Chin. Phys.* **13** 115
 - [4] Chen X B, Zhang G Y, Sawanobori N, Feng Y, Li M X, Bi S Z, Nie Y X, Sun Y G 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 948 (in Chinese) [陈晓波、张光寅、Sawanobori N、冯衍、李美仙、毕诗章、聂玉昕、孙寅官 1999 物理学报 **48** 948]
 - [5] Xu S Q, Wang G N, Zhang J J, Dai S X, Hu L L, Jiang Z H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1840 (in Chinese) [徐时清、汪国年、张军杰、戴世勋、胡丽丽、姜中宏 2004 物理学报 **53** 1840]
 - [6] 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]
 - [7] Lin J, Su Q, Zhang H J, Wang S B 1996 *Mater. Res. Bull.* **31** 189
 - [8] Lin J, Su Q, Wang S, Zhang H 1996 *J. Mater. Chem.* **6** 265
 - [9] Macfarlane R M, Harris T L, Sun Y, Cone R L, Equall R W 1997 *Opt. Lett.* **22** 871
 - [10] Schweizer T J, Heumann E, Huber G 1995 *Opt. Commun.* **118** 557
 - [11] Suh K, Shin J H, Seo S J, Bae B S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 121910
 - [12] Li J F, Sun C L, Wang X L, Yu Y N, Yang H G, Hu C H, Jiang Z K 2007 *Physica B* **398** 144
 - [13] Denoyer A, Lévesque Y, Jandl S, Goldner Ph, Guillot-Noël O, Viana B, Thibault F, Pelenc D 2008 *J. Lumin.* **128** 1389
 - [14] Hu C H, Sun C L, Li J F, Li Z S, Zhang H Z, Jiang Z K 2006 *Chem. Phys.* **325** 563
 - [15] Zheng H L, Cao W H 2008 *Journal of Functional Materials* **39** 883 (in Chinese) [郑会龙、曹望和 2008 功能材料 **39** 883]
 - [16] Hehlen M P, Frei G 1994 *Phys. Rev. B* **50** 16246
 - [17] Li C R, Dong B, Li L, Lei M K 2008 *Chin. Phys. B* **17** 224
 - [18] Wu C F, Qin W P, Qin G S, Huang S H, Zhang J S, Zhao D, Lü S C, Lin H Y, Liu H Q 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1540 (in Chinese) [吴长锋、秦伟平、秦冠仕、黄世华、张继森、赵丹、吕少哲、林海燕、刘晃清 2003 物理学报 **52** 1540]
 - [19] Wang G F, Qin W P, Wang L L, Wei G D, Zhu P F, Ryongjin Kim 2008 *Opt. Express.* **16** 11907
 - [20] Yang D L, Hou Y Y, Zhao X, Liu G S, Lin H, Liu K, Edwin Y B P 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4304 (in Chinese) [杨殿来、侯嫣嫣、赵昕、刘贵山、林海、刘克、Edwin Y B P 2006 物理学报 **55** 4304]

Upconversion luminescence properties of $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ synthesized by co-precipitation method*

Guo Lin-Na Wang Yu-Hua[†]

(School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(Received 21 April 2010; revised manuscript received 28 May 2010)

Abstract

A series of up-conversion luminescence materials of $\text{Y}_{1.98-2x}\text{Yb}_{2x}\text{Er}_{0.02}\text{SiO}_5$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$) and $\text{Y}_{1.736}\text{Yb}_{0.24}\text{Er}_{0.02}\text{Tm}_{0.004}\text{SiO}_5$ were synthesized by co-precipitation method. The absorption spectra from 400 to 1600 nm of $\text{Y}_{1.98-2x}\text{Yb}_{2x}\text{Er}_{0.02}\text{SiO}_5$ ($x = 0.00, 0.08$) were compared, and the up-conversion emission spectra of all samples were investigated when excited by 976 nm opo laser. The decay curves of $\text{Er}^{3+} {}^4S_{3/2} ({}^4F_{9/2}) \rightarrow {}^4I_{15/2}$, $\text{Tm}^{3+} {}^6G_4 \rightarrow {}^3H_6$, as well as the relationship between the blue up-conversion emission intensity and pumping power were measured, consequently, the possible up-conversion luminescence mechanisms of $\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ in Y_2SiO_5 were discussed. The results show that X2-type monoclinic Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$) co-doped Y_2SiO_5 phosphors have been synthesised under relatively low temperature of 1250 °C, and the absorption intensity and bandwidth are remarkably increased by Yb^{3+} sensitizing around 976 nm. Up-conversion emission spectra has been analyzed and the results suggest that both the green and red lights increase first and then decrease with the increase of the Yb^{3+} doping concentration. However, the concentration quenching of the red light emission is higher, due to the forward (ETU3) and back (ETU4) energy transfer between Yb^{3+} and Er^{3+} ions; the blue emission occurs mainly through phonon-assisted energy transfer between Yb^{3+} and Tm^{3+} ions, which is a three photon absorption process.

Keywords: up-conversion, co-precipitation, $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$

PACS: 78.55.-m, 42.72.Ai, 13.30.Eg

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10874061).

[†] Corresponding author. E-mail: wyh@lzu.edu.cn