YLiF₄: Er³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺中 Tm³⁺浓度对上转换发光的影响

赵谡玲,侯延冰,徐 征,裴晓将

北京交通大学光电子技术研究所,发光与信息技术教育部重点实验室,北京 100044

摘 要利用水热法合成了 YLiF₄: Er³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺, 其中 Er³⁺和 Yb³⁺的浓度保持固定不变, 分别为 1 mol%和 1.5 mol%, Tm³⁺浓度变化范围是 2 mol%~8 mol%。在这种共掺杂体系中,同时观察到了 Er³⁺, Tm³⁺和 Yb³⁺的吸收,且 Tm³⁺的吸收随着其浓度的增强而增强。在 980 nm 光的激发下,当 Tm³⁺浓度很小时,这种材料的上转换发光为白光。其中蓝光主要来源于 Tm³⁺的激发态¹G₄ 到基态³H₆的跃迁,绿光来源于 Er³⁺的⁴S_{3/2}和²H_{11/2}到基态⁴I_{15/2}的跃迁,红光既来源于 Tm³⁺的¹G₄→³F₄的跃迁,也来源于 Er³⁺的⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2}的跃迁。并且这种上转换发光强度随着 Tm³⁺浓度的增强而降低,但对应不同能级跃迁的发光强度降低的幅度不同,这是因为 Er³⁺和 Tm³⁺之间的相互作用。

主题词 上转换发光;能量传递;YLiF₄:Er³⁺;Tm³⁺;Yb³⁺;水热合成 **中图分类号**:O482.3 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-0593(2006)04-0597-04

引 言

稀土离子掺杂材料的上转换发光是一种把入射的长波长 光转换成短波长光输出的过程。在不同的基质材料中,掺杂 不同的稀土离子,能实现稀土离子的红、绿、蓝三基色上转 换发光,如 Tm³⁺,Yb³⁺ 共掺杂在氟化物玻璃中的蓝光发 射^[1], Ho³⁺在 YAG 晶体中的上转换红光发射^[2]及 Er³⁺在 ZBLAN 玻璃中的绿光发射等^[3]。从广义上讲,任何机制,如 果对上转换过程有促进作用,都称为敏化上转换。而通常指 的是一种稀土离子共掺时对由另一种稀土离子的能级的上转 换发射的促进。由于上转换一般需要离子间的互作用,如: 能量传递:需要有较强的对泵浦光的吸收,两者都要求有较 高浓度的稀土离子掺杂。但常常高掺杂材料中荧光发射效率 会比较低,因为如果能级多而密集(多数稀土离子是这样 的),很容易由于能级间隔的匹配,在离子中间发生很强的 交叉弛豫过程,从而猝灭荧光。但为了得到不同颜色的上转 换发光和提高上转换发光强度,通常人们都采取共掺杂不同 稀土离子的方法来达到不同的目的^[4,5],使之应用于不同领 域,如激光器、显示、放大器等方面的应用。

对于图象显示来说,三基色 RGB(红、绿、蓝)的控制是 至关重要的。为了提高全色的空间分辨率,已经发展了很多 固态材料^[6,7]。这些能够产生和控制三基色固态材料对于光 电子器件和高密度的光存储来说,都是非常关键的。在上转 换三维立体显示方面,虽然机理已经很清楚,但致命的是不 能显示比较复杂的图象和移动的点,主要原因是缺少稳定的 激发源和稳定的材料^[8]。1996年,Downing等改进了上转换 三维显示^[9],在材料方面利用了稀土离子掺杂的氟化物材 料。为了得到三基色发光,他们利用了三种掺杂不同稀土离 子的基质材料: Pr³⁺作为红光发射,Tm³⁺作为蓝光发射, Er³⁺作为绿光发射。他们把这三种掺有稀土离子的材料按一 定指数混合并进行光学粘贴,引发了很多问题,其中之一是 导致材料的涂层太厚,之二是高浓度的掺杂导致了在显示区 域有杂散光的出现。因此发展能够控制三基色发光的固态材 料是非常重要的。

为了这个目的,我们用水热法合成了有 Yb³⁺ 作为敏化 离子, Er³⁺和 Tm³⁺ 作为发光离子的掺杂的 YLiF₄ 材料。合 成的材料在红外光的激发下,得到了很强的上转换红光、绿 光和蓝光。我们对这种具有两种以上稀土离子共掺杂材料的 发光行为进行了详细的研究。

1 实 验

在三种共掺杂体系中,我们选择 Er^{3+} , Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 作 为共掺杂稀土离子。 Tm^{3+} 也是以氧化物 Tm_2O_3 的形式引入 的。将原材料以

收稿日期: 2006-02-08, 修订日期: 2006-05-18

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2003CB314707),北京交通大学人才基金(2005RC028)和北京交通大学"校十五"科技专项基金 (2005SM057)资助

作者简介:赵谡玲,女,1974年生,北京交通大学光电子技术研究所讲师

$$(1 - x - y - z)$$
 Y₂O₃ + 2LiF₂ + 3NH₄ HF₂ +
 x Er₂O₃ + y YbCl₃ + z Tm₂O₃ + 70H₂O

的配比称量,加以混合。在合成中,我们固定 x 和 y 值不变, 令它们分别为 x=0.005, y=0.015, z 的取值分别为 0.01, 0.02, 0.03, 0.04。称量时仍选取 14 mL 的水为标准,而后 分别称取相应量的 Y₂O₃, LiF₂, NH₄HF₂, Er₂O₃, YbCl₃ 和 zTm₂O₃, 放入容积是 25 mL 的聚四氟乙烯容器中。称量完 后,加水混合,搅拌,再用氢氟酸调整 pH 值为 2~3,搅拌, 放入不锈钢反应釜中,在 220 °C下晶化 4~5 d 后,取出,将 得到的白色沉淀物过滤、冲洗、脱水。按上述步骤,合成了 掺杂不同 Tm³⁺离子浓度的样品。当 z=0.01 时,样品编号 为 ErYbTm1, z=0.02 时,样品为 ErYbTm2, z=0.03 时, 样品为 ErYbTm3, z=0.04 时,样品为 ErYbTm4。

用积分球测试了掺杂不同浓度稀土离子样品的吸收光 谱,测试范围为 200~1 700 nm,所用仪器为日本岛津公司 生产的 UV-3101。用 980 nm 的光激发样品时,测试了在 300 ~700 nm 范围内的上转换发光光谱。同时测试了样品的激 发光谱及在不同波长的光激发下的光致发光光谱。所用仪器 为美国 Spex 公司生产的 Fluoro-3 光谱仪。所有测试都是在 室温条件下完成的。

2 结果与讨论

合成共掺杂 Er^{3+} , Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 三种体系的 YLiF₄ 后, 在同样条件下,用积分球测试了不同浓度的样品在 250~ 1 700 nm 范围内的吸收,除了强度不同外,它们的吸收光谱 的吸收峰位和形状基本相同,如图 1 为 ErYbTm4 的吸收光 谱。在这些三掺杂的吸收光谱中,我们分别得到了三种掺杂 体系中 Er³⁺, Tm³⁺和 Yb³⁺离子的典型的吸收。位于 1 533 (1 494), 978, 792, 658, 541, 521, 486, 408, 379 和 274 nm 的峰值,分别对应于 Er^{3+} 从基态⁴ $I_{15/2}$ 到激发态⁴ $I_{13/2}$,⁴ $I_{11/2}$, ${}^{4}I_{9/2}$, ${}^{4}F_{9/2}$, ${}^{4}S_{3/2}$, ${}^{2}H_{11/2}$, ${}^{4}F_{7/2}$, ${}^{2}H_{9/2}$, ${}^{4}G_{11/2}$ 和 ${}^{4}G_{9/2}$ 的跃 迁。位于1676,1209(1178),792,686(702),465,361 nm 的吸收峰,分别对应于 Tm^{3+} 离子从基态³ H_6 到激发态³ F_4 , ${}^{3}H_{5}$, ${}^{3}H_{4}$, ${}^{3}F_{2,3}$, ${}^{1}G_{4}$ 和 ${}^{1}D_{2}$ 的跃迁。对应 Tm ${}^{3+}$ 离子的吸 收随着 Tm³⁺离子浓度的增大而增强。经证实发现,在1407 nm 处的吸收来源于基质的吸收。在这个吸收光谱中,在 978 nm 处由于也对应 Yb³⁺ 敏化离子从基态² $F_{7/2}$ 到激发态² $F_{5/2}$ 的吸收,并且这个吸收较强,吸收峰较宽,有利于选择合适 的红外半导体激光器来激发样品,从而产生强的上转换发 光。因为仪器本身的设置,导致了在 810~950 nm 范围内吸 收光谱的震荡,影了响吸收光谱在980 nm 附近的精确测试。

因本材料在 980 nm 处具有很好的吸收特性,因此用 980 nm 光激发各样品,分别测试了三种掺杂体系在 300~700 nm 之间的上转换发光。当用肉眼观察这种掺杂体系的发光时,能看见样品发出很强的白光。在上转换发光领域中,用 单波长的光去激发一种材料而产生白光的现象还很少有报 道,至今只有巴西报道过这方面的工作^[10]。图 2 为 980 nm 光激发 YLiF₄:Er³⁺,Tm³⁺,Yb³⁺的上转换发光光谱,这个 光谱是以 665 nm 的强度归一化的。在这种三掺杂体系中,

我们不仅观察到了 Er^{3+} 的上转换发光^[11],也观察到了 Tm^{3+} 的上转换发射。比较明显的是,在未掺杂 Tm^{3+} 离子之前, YLiF₄: Er^{3+} ,Yb³⁺的绿色上转换发光要强于红光^[11],而掺 杂了 Tm^{3+} 之后,情况刚好相反,红光变得比绿光强,这说明 Er^{3+} 和 Tm^{3+} 之间存在着很强的能量传递。



Fig. 1 Absorption spectrum of YLiF₄ : Er³⁺ , Tm³⁺ , Yb³⁺



为了对比上转换发光,我们还用同样方法合成了只掺杂 Tm³⁺和Yb³⁺的样品YLiF₄:Tm³⁺,Yb³⁺,并在同样条件下 测试了它的上转换发光^[12]。在 YLiF4: Tm³⁺, Yb³⁺的光谱中 出现了四个比较明显的发射峰,分别位于 359,450,484 和 646 nm 处, 分别对应¹ $D_2 \rightarrow {}^{3}H_6$, ${}^{1}D_2 \rightarrow {}^{3}F_4$, ${}^{1}G_4 \rightarrow {}^{3}H_6$ 和 ${}^{1}G_{4}$ → ${}^{3}F_{4}$ 的跃迁。并且对应于 484 nm 的蓝光强度要远远强 于其他发射。根据图1吸收光谱中 Er³⁺和 Tm³⁺离子的能级 位置及它们单掺杂时的上转换发射,在图2的三掺杂体系的 上转换发光光谱中,位于 665(651), 552, 524 nm 处的发射 分别对应于 Er^{3+} 离子从激发态 ${}^{4}F_{9/2}$, ${}^{4}S_{3/2}$ 和 ${}^{2}H_{11/2}$ 到基态 ⁴ *I*_{15/2}的跃迁。位于 484 和 359 nm 处的发射是对应于 Tm³⁺ 离子从激发态¹G₄和¹D₂到基态³H₆的跃迁发光,而对于 450 nm 处的发射, 也主要是对应 Tm³⁺离子¹D₂ \rightarrow ³F₄ 跃迁 的发光,因为在 YLiF4: Er³⁺, Yb³⁺ 的上转换发光光谱中并 没有发现对应 Er^{3+} 离子的⁴ $F_{5/2} \rightarrow I_{15/2}$ 跃迁的发光^[11]。同时 在 YLiF₄: Er³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺的发射谱中, 在 651 nm 峰的 附近、位于 646 nm 处也出现了一个尖峰。但在 YLiF₄: Er^{3+} , Yb³⁺的光谱中却没有发现这个发射,由此可以得出结论这 个发射是对应 Tm³⁺ 的发射, 也就是说 YLiF₄:Er³⁺, Tm³⁺, Yb3+ 的红色发光是 Er3+ 和 Tm3+ 两种离子的共同发光。随着

Tm³⁺浓度的增加, 对应以 665 nm 的发射归一化后的光谱, 在 552, 524, 484(450)和 359 nm 处的发光都随着之降低, 也 就是说对应这些波长的发光强度同红光 665 nm 的发射强度 的比值是随着 Tm³⁺浓度的增大而降低的。即掺杂了高浓度 的 Tm³⁺后,相对于其他 Tm³⁺和 Er³⁺的能级发光来说, 有 利于 Er³⁺的⁺ $F_{9/2}$ 能级发光,也就是说有利于增强⁺ $F_{9/2}$ 能级 上的电子布居。

随着 Tm³⁺离子浓度的增加,不同能级的发光强度都在 发生变化,图 3 是同样条件下各个样品未归一化的上转换发 光强度随 Tm³⁺浓度的变化曲线。Tm³⁺离子浓度越大,变化 的幅度反而越小。将图 3 的纵、横坐标分别取对数后,再进 行拟合处理发现对应 Er³⁺的⁴F_{9/2}能级(下三角)的上转换发 光强度同 Tm³⁺浓度的对数斜率约为一1,⁴S_{3/2}能级(方形)的 斜率约为一1.9; Tm³⁺的能级¹G₄(圆形)和¹D₂(上三角形)的 斜率分别约为一2.3 和一2.2。理论表明,所得拟合曲线的斜 率与浓度猝灭的机制有关。如果能量是由电多极相互作用引 起的,则发光强度可以表示为



Fig. 3 Tm^{3+} concentration dependence of the upconversion intensity of YLiF₄ : Er³⁺ , Tm³⁺ , Yb³⁺

这里 $a = c \left[\frac{(1+A)X_0}{\gamma} \right]^{3/s} \Gamma(1-3/s) \propto c, c$ 为掺杂浓 度, γ 代表自发辐射概率, X_0 代表静态交叉弛豫概率, A 为 一常数。由(1) 式看,在双对数坐标中, *I*-c 曲线的斜率由 *a* 小时的 1 变到 *a* 足够大以后的 1 - (*s*/3)。如果浓度 *c* 足够大, 厚样品近似成立,则(1) 中的 *a* \gg 1 时表示式将以

 $I \propto a^{-s/3} \Gamma(1+s/3) \quad (a \gg 1) \tag{2}$

因此对于电多极相互作用引起的浓度猝灭, *c* 足够大后稳态 发光强度与浓度关系在双对数坐标中的斜率在 1-s/3 和 -s/3之间。当 s=6, 8, 10 分别表示电偶极-电偶极、电偶极-电四极、电四极-电四极相互作用。对于 Er^{3+} 的⁴ $F_{9/2}$ 能级的 荧光猝灭浓度拟合结果在 s=6 时成立,因此是电偶极-电偶 极相互作用导致的交叉弛豫引起了这个能级的浓度猝灭。对于 Er^{3+} 的⁴ $S_{3/2}$ 能级在 s=8 时成立,因此是电偶极-电四极相互作用导致的交叉弛豫引起了这个能级的浓度猝灭;对于 Tm^{3+} 的¹ G_4 和¹ D_2 的在 s=10时成立,因此是电四极-电四极相互作用导致的交叉弛豫造成了这两个能级的浓度猝灭。这种浓度猝灭是由于 Er^{3+} 和 Tm^{3+} 离子之间的能量传递引起的。公式(1)(包扩式中的u和s等的意义)的推导可参阅文献 [13]。

为了研究三种共掺杂体系中 Tm³⁺, Er³⁺和 Yb³⁺离子之 间的能量传递,我们还分别测试了 YLiF₄: Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb³⁺和YLiF₄:Tm³⁺,Yb³⁺(样品YbTm)的激发光谱,并同 $YLiF_4$: Er^{3+} , Yb^{3+} (样品 ErYb)的结果进行了比较。图 4 为 样品 ErYbTm1, YbTm 和 ErYb 的以红光为监测光时所获得 的激发光谱。用 Tm³⁺离子的发光作为监测光时,得到的激 发光谱在 ErYbTm1 中和在 YbTm 中的不同。如监测是 646 nm时,在YbTm的激发光谱中只出现了一个比较明显的激 发峰, 位于 462 nm 处, 对应 Tm³⁺离子由基态³ H₆ 到激发态 ¹G₄ 的吸收。而在 ErYbTm1 中,还出现了 378,484 和 519 nm 的激发峰, 对应 Er^{3+} 离子由基态⁴ $I_{15/2}$ 到激发态⁴ $G_{11/2}$, ${}^{4}F_{7/2}$ 和 ${}^{2}H_{11/2}$ 的吸收。同样,用 Er³⁺离子的发光作为监测波 长时,在ErYbTm1的激发光谱中也出现了对应Tm³⁺离子 由基态³ H_6 到激发态¹ G_4 的吸收,如图 4 中的 c 和 d 为掺杂 和没有掺杂 Tm³⁺离子时检测 Er³⁺离子在 665 nm 附近的发 光而得到的激发光谱。也就是说 Tm^{3+} 离子激发态 $^{1}G_{4}$ 上的 电子和对应 Er^{3+} 激发态 ${}^{4}G_{11/2}$, ${}^{4}F_{7/2}$ 和 ${}^{2}H_{11/2}$ 上的电子都可 以通过 Tm³⁺和 Er³⁺离子之间的电偶极-电偶极、电偶极-电 四极、电四极-电四极相互作用而分别到达 Tm³⁺的¹G₄ 能级 和 Er^{3+} 的⁴ $F_{9/2}$ 能级上,这些能级上的电子向下发生¹ G_4 → ${}^{3}F_{4}$ 和 ${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ 跃迁时, 就产生了红光发射, 当 Tm³⁺浓



Fig. 4 Excitation spectra of different samples monitored by red emissions

度增强时, Tm³⁺和 Er³⁺离子之间的能量传递也增强, 因此 红光发射的强度相对其他发射就要增强。

3 结 论

我们利用水热法合成了 YLiF₄: Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , 其 中 Er^{3+} 和 Yb³⁺的浓度保持固定不变, 分别为 1 mol%和 1.5 mol%, Tm^{3+} 浓度变化范围是 2 mol%~8 mol%。在这种共 掺杂体系中, 我们同时观察到了 Er^{3+} , Tm^{3+} 和 Yb³⁺的吸 收, 且 Tm^{3+} 的吸收随着其浓度的增强而增强。在 980 nm 光 的激发下, 当 Tm^{3+} 浓度很小时,这种材料的上转换发光为 白光。其中蓝光来源于 Tm^{3+} 的激发态¹G₄ 到基态³H₆ 的跃 迁,绿光来源于 E_{3}^{s+} 的 $^{s}S_{3/2}$ 和 $^{2}H_{11/2}$ 到基态 $^{4}I_{15/2}$ 的跃迁,红 光既来源于 Tm^{3+} 的 $^{1}G_{4} \rightarrow ^{3}F_{4}$ 的跃迁,也来源于 Er^{3+} 的 $^{4}F_{9/2} \rightarrow ^{4}I_{15/2}$ 的跃迁。随着 Tm^{3+} 浓度的增强,这些上转换发 光的强度降低,但对应不同能级跃迁的发光强度降低的幅度 不同,相对来说,红光强度降低最小。分析发现,是 Er^{3+} 和 Tm^{3+} 之间的电偶极-电偶极、电偶极-电四极、电四极-电四 极相互作用导致了浓度猝灭。通过 Er^{3+} 和 Tm^{3+} 之间的这些 相互作用, Tm^{3+} 的 $^{1}G_{4}$ 能级和 Er^{3+} 的 $^{4}F_{9/2}$ 能级上的电子相 对其他能级有所增强,当 $^{1}G_{4} \rightarrow ^{3}F_{4}$ 和 $^{4}F_{9/2} \rightarrow ^{4}I_{15/2}$ 跃迁时, 就产生了红光发射,因此当 Tm^{3+} 浓度的增强时,三掺杂体 系 YLiF₄: Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} 的上转换发光颜色逐渐变红。

考文献

- [1] Martín I R, Rodríguez V D, Lavín V, et al. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 1999, 55(5): 941.
- [2] Malinowski M, Frukacz Z, Szuflinska M, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 300-301: 389.
- [3] Méndez-Ramos J, Lavín V, Martín I R, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 323-324: 753.
- [4] Zhang X X, Hong P, Bass M, et al. Phys. Rev. B, 1995, 51: 9298.
- [5] Xie P, Gosnell T R. Opt. Lett., 1995, 20: 1014.
- [6] Jose Expedito C Silva, Gilberto F de Sa, Petrus A Santa-Gruz. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 323-324: 336.
- [7] Silva J E C da, Sa G F de, Santa-Gruz P A. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 344: 260.
- [8] Lewis J D, Verber C M, McGhee R B. IEEE Transaction on Electron Devices, 1971, Ed-18(9), 724.
- [9] Downing E, Hesselink L, Raston J, et al. Science, 1996, 273: 1185.
- [10] Jose Expedito Silva, Gilberto F de Sa, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 344: 260.
- [11] ZHAO Su-ling, XU Zheng, PEI Xiao-jiang (赵谡玲,徐 征,裴晓将). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(12): 1933.
- [12] PEI Xiao-jiang, HOU Yan-bing, ZHAO Su-ling, et al(裴晓将, 侯延冰, 赵谡玲, 等). J. of Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报), 2004, 22(3): 318.
- [13] HUANG Shi-hua(黄世华). Dynamics of Ion Center Luminescence(离子中心的发光动力学). Beijing: Science Press(北京:科学出版社), 2002. 77.

Tm^{3+} Concentration Dependence of Upconversion Intensity of $YLiF_4$: Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+}

ZHAO Su-ling, HOU Yan-bing, XU Zheng, PEI Xiao-jiang

Institute of Optoelectronics Technology, Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China

Abstract A series of YLiF₄: Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} samples were synthesized by hydrothermal method. The concentrations of Er^{3+} and Yb^{3+} were 1 mol% and 1.5 mol%, respectively. Tm^{3+} concentration changed from 2 to 8 mol%. The absorption of Er^{3+} , Tm^{3+} and Yb^{3+} were observed, and the absorption of Tm^{3+} increased along with the increase in Tm^{3+} concentration. The color of upconversion luminescence of YLiF₄: Er^{3+} , Tm^{3+} and Yb^{3+} excited by 980 nm was white when Tm^{3+} concentration was low. The blue light resulted from the transition of ${}^{1}G_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ of Tm^{3+} , the green light from the transition of ${}^{4}S_{3/2}({}^{2}H_{11/2}) \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ of Er^{3+} , and the red light from the transitions ${}^{1}G_{4} \rightarrow {}^{3}F_{4}$ of Tm^{3+} and ${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ of Er^{3+} . All the upconversion intensities decreased when Tm^{3+} concentration increased, but the relative intensity decrease was different due to the interaction between Er^{3+} and Tm^{3+} .

Keywords Upconversion luminescence; Energy transfer; $YLiF_4$: Er^{3+} ; Tm^{3+} ; Yb^{3+} ; Hydrothermal synthesis

(Received Feb. 8, 2006; accepted May 18, 2006)