

## YLiF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> 中 Tm<sup>3+</sup> 浓度对上转换发光的影响

赵谔玲, 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 YLiF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, 其中 Er<sup>3+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup> 的浓度保持固定不变, 分别为 1 mol% 和 1.5 mol%, Tm<sup>3+</sup> 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 Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup> 的吸收, 且 Tm<sup>3+</sup> 的吸收随着其浓度的增强而增强。在 980 nm 光的激发下, 当 Tm<sup>3+</sup> 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 Tm<sup>3+</sup> 的激发态<sup>1</sup>G<sub>4</sub> 到基态<sup>3</sup>H<sub>6</sub> 的跃迁, 绿光来源于 Er<sup>3+</sup> 的<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> 和<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> 到基态<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的跃迁, 红光既来源于 Tm<sup>3+</sup> 的<sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub> 的跃迁, 也来源于 Er<sup>3+</sup> 的<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的跃迁。并且这种上转换发光强度随着 Tm<sup>3+</sup> 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 Er<sup>3+</sup> 和 Tm<sup>3+</sup> 之间的相互作用。

**主题词** 上转换发光; 能量传递; YLiF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>; Tm<sup>3+</sup>; Yb<sup>3+</sup>; 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 Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> 共掺杂在氟化物玻璃中的蓝光发射<sup>[1]</sup>, Ho<sup>3+</sup> 在 YAG 晶体中的上转换红光发射<sup>[2]</sup> 及 Er<sup>3+</sup> 在 ZBLAN 玻璃中的绿光发射等<sup>[3]</sup>。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<sup>[4, 5]</sup>, 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<sup>[6, 7]</sup>。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<sup>[8]</sup>。1996年, Downing 等改进了上转换三维显示<sup>[9]</sup>, 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: Pr<sup>3+</sup> 作为红光发射, Tm<sup>3+</sup> 作为蓝光发射, Er<sup>3+</sup> 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 Yb<sup>3+</sup> 作为敏化离子, Er<sup>3+</sup> 和 Tm<sup>3+</sup> 作为发光离子的掺杂的 YLiF<sub>4</sub> 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<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup> 作为共掺杂稀土离子。Tm<sup>3+</sup> 也是以氧化物 Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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: 赵谔玲, 女, 1974年生, 北京交通大学光电子技术研究所讲师



$Tm^{3+}$  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  $Tm^{3+}$  浓度的增大而降低的。即掺杂了高浓度的  $Tm^{3+}$  后, 相对于其他  $Tm^{3+}$  和  $Er^{3+}$  的能级发光来说, 有利于  $Er^{3+}$  的  ${}^4F_{9/2}$  能级发光, 也就是说有利于增强  ${}^4F_{9/2}$  能级上的电子布居。

随着  $Tm^{3+}$  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  $Tm^{3+}$  浓度的变化曲线。 $Tm^{3+}$  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  $Er^{3+}$  的  ${}^4F_{9/2}$  能级(下三角)的上转换发光强度同  $Tm^{3+}$  浓度的对数斜率约为  $-1$ ,  ${}^4S_{3/2}$  能级(方形)的斜率约为  $-1.9$ ;  $Tm^{3+}$  的能级  ${}^1G_4$ (圆形)和  ${}^1D_2$ (上三角形)的斜率分别约为  $-2.3$  和  $-2.2$ 。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

$$I \propto \frac{\int_0^\infty e^{-u-ai^{3/s}} du}{1 + A \int_0^\infty e^{-u-ai^{3/s}} du} \approx \begin{cases} \frac{a}{\gamma} & (a \ll 1) \\ \frac{(1+A)}{\gamma} a^{1-s/3} \Gamma(1 + \frac{s}{3}) & (a \gg 1) \end{cases} \quad (1)$$

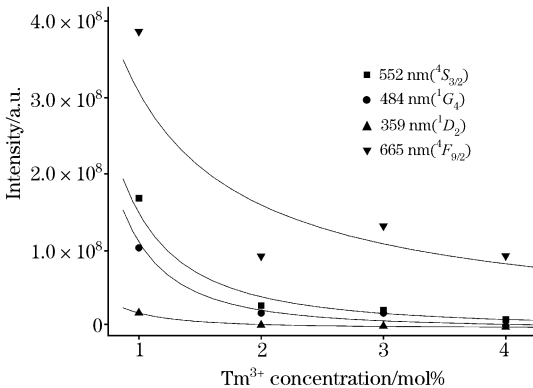


Fig. 3  $Tm^{3+}$  concentration dependence of the upconversion intensity of  $YLiF_4:Er^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+}$

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,  $\gamma$  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

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

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  ${}^4F_{9/2}$  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  ${}^4S_{3/2}$  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  ${}^1G_4$  和  ${}^1D_2$  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  $Tm^{3+}, Er^{3+}$  和  $Yb^{3+}$  离子之间的能量传递, 我们还分别测试了  $YLiF_4:Er^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+}$  和  $YLiF_4:Tm^{3+}, Yb^{3+}$  (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  $Tm^{3+}$  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  $Tm^{3+}$  离子由基态  ${}^3H_6$  到激发态  ${}^1G_4$  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  ${}^4I_{15/2}$  到激发态  ${}^4G_{11/2}, {}^4F_{7/2}$  和  ${}^2H_{11/2}$  的吸收。同样, 用  $Er^{3+}$  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  $Tm^{3+}$  离子由基态  ${}^3H_6$  到激发态  ${}^1G_4$  的吸收, 如图 4 中的  $c$  和  $d$  为掺杂和没有掺杂  $Tm^{3+}$  离子时检测  $Er^{3+}$  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  ${}^1G_4$  上的电子和对应  $Er^{3+}$  激发态  ${}^4G_{11/2}, {}^4F_{7/2}$  和  ${}^2H_{11/2}$  上的电子都可以通过  $Tm^{3+}$  和  $Er^{3+}$  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  $Tm^{3+}$  的  ${}^1G_4$  能级和  $Er^{3+}$  的  ${}^4F_{9/2}$  能级上, 这些能级上的电子向下发生  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$  和  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  跃迁时, 就产生了红光发射, 当  $Tm^{3+}$  浓

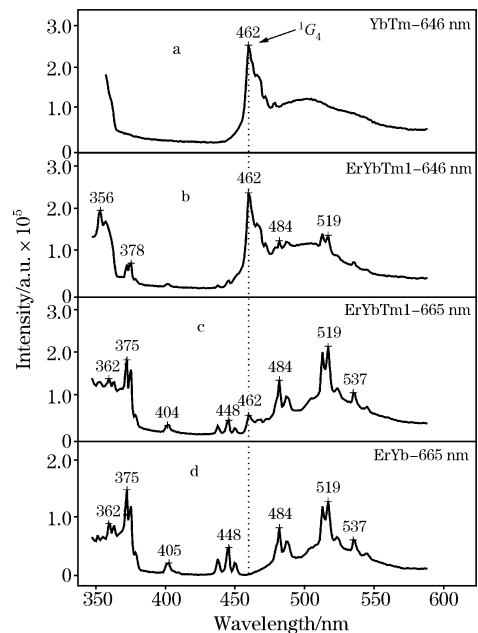


Fig. 4 Excitation spectra of different samples monitored by red emissions

度增强时,  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  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  $\text{YLiF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ , 其中  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  的浓度保持固定不变, 分别为 1 mol% 和 1.5 mol%,  $\text{Tm}^{3+}$  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  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  的吸收, 且  $\text{Tm}^{3+}$  的吸收随着其浓度的增强而增强。在 980 nm 光的激发下, 当  $\text{Tm}^{3+}$  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  $\text{Tm}^{3+}$  的激发态  $^1\text{G}_4$  到基态  $^3\text{H}_6$  的跃

迁, 绿光来源于  $\text{Er}^{3+}$  的  $^4\text{S}_{3/2}$  和  $^2\text{H}_{11/2}$  到基态  $^4\text{I}_{15/2}$  的跃迁, 红光既来源于  $\text{Tm}^{3+}$  的  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  的跃迁, 也来源于  $\text{Er}^{3+}$  的  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  的跃迁。随着  $\text{Tm}^{3+}$  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  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  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  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  之间的这些相互作用,  $\text{Tm}^{3+}$  的  $^1\text{G}_4$  能级和  $\text{Er}^{3+}$  的  $^4\text{F}_{9/2}$  能级上的电子相对其他能级有所增强, 当  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  和  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  跃迁时, 就产生了红光发射, 因此当  $\text{Tm}^{3+}$  浓度的增强时, 三掺杂体系  $\text{YLiF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  的上转换发光颜色逐渐变红。

### 参 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, Szuflińska 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 (赵淑玲, 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, 赵淑玲, 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.

## $\text{Tm}^{3+}$ Concentration Dependence of Upconversion Intensity of $\text{YLiF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$

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  $\text{YLiF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  samples were synthesized by hydrothermal method. The concentrations of  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  were 1 mol% and 1.5 mol%, respectively.  $\text{Tm}^{3+}$  concentration changed from 2 to 8 mol%. The absorption of  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  were observed, and the absorption of  $\text{Tm}^{3+}$  increased along with the increase in  $\text{Tm}^{3+}$  concentration. The color of upconversion luminescence of  $\text{YLiF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  excited by 980 nm was white when  $\text{Tm}^{3+}$  concentration was low. The blue light resulted from the transition of  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  of  $\text{Tm}^{3+}$ , the green light from the transition of  $^4\text{S}_{3/2} (^2\text{H}_{11/2}) \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  of  $\text{Er}^{3+}$ , and the red light from the transitions  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  of  $\text{Tm}^{3+}$  and  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  of  $\text{Er}^{3+}$ . All the upconversion intensities decreased when  $\text{Tm}^{3+}$  concentration increased, but the relative intensity decrease was different due to the interaction between  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$ .

**Keywords** Upconversion luminescence; Energy transfer;  $\text{YLiF}_4:\text{Er}^{3+}; \text{Tm}^{3+}; \text{Yb}^{3+}$ ; Hydrothermal synthesis

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