

# YLiF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> 中敏化剂浓度对发光的影响

赵謾玲<sup>1</sup>, 徐征<sup>1,2</sup>, 裴晓将<sup>1</sup>

1. 北京交通大学光电子技术研究所, 信息存储、显示与材料开放实验室, 北京 100044

2. 天津大学博士后流动站, 天津经济技术开发区博士后工作站天津中环天津有限公司分站, 天津 300457

**摘要** 用水热法合成了 YLiF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 的浓度固定为 2 mol%, Yb<sup>3+</sup> 浓度变化范围是 0~7 mol%。在这个浓度范围内, 980 nm 附近的吸收随着 Yb<sup>3+</sup> 浓度的增大而增强。用 980 nm 激发得到的上转换发光强度随 Yb<sup>3+</sup> 浓度的增大而增强。在 Yb<sup>3+</sup> 浓度低于 6 mol% 时, 上转换发光强度随 Yb<sup>3+</sup> 浓度的增大变化的比较缓慢, 当 Yb<sup>3+</sup> 浓度超过 6 mol% 时, 上转换发光突然增强。以 Yb<sup>3+</sup> 浓度是 2 mol% 的样品为代表, 研究了 Er<sup>3+</sup> 对应红光、绿光发射的激发光谱, 并测试了不同波长激发下的红光发射和绿光发射, 证明红光发射是来源于<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>2</sup>I<sub>15/2</sub>, 绿光是来自<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>→<sup>2</sup>I<sub>15/2</sub> 和<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>→<sup>2</sup>I<sub>15/2</sub>。它们的上转换过程都是双光子过程。

**主题词** 上转换发光; YLiF<sub>4</sub>: Er<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(2005)12-1933-05

## 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。一般来说, 所用介质是稀土离子掺杂的晶体或玻璃态物质。通过激发态吸收, 或各种能量传递过程, 稀土离子被激发至高于泵浦光子能量的能级, 向下跃迁而发射上转换发光。目前, 通过上转换方式而实现的发光几乎覆盖了可见部分的各个波段。因此, 可望通过上转换发光实现全固态紧凑短波激光器。此外, 上转换在三维立体显示, 上转换光纤放大器, 防伪技术等方面都有广泛的应用。因此, 研究各类稀土离子材料中的上转换过程及其影响上转换发光的因素, 取得对有关物理效应的透彻认识, 具有重要意义。

在上转换发光中, 发光中心和敏化中心大都是稀土离子。发光中心集中在 Tm<sup>3+</sup><sup>[1, 2]</sup>, Er<sup>3+</sup><sup>[3, 4]</sup>, Ho<sup>3+</sup><sup>[5]</sup>, Pr<sup>3+</sup><sup>[6, 7]</sup>, Nd<sup>3+</sup><sup>[8]</sup> 和 Sm<sup>3+</sup><sup>[9]</sup> 等稀土离子上。因为稀土离子具有丰富的能级, 特别是在晶体中, 晶场作用使得每一个能级进一步分裂, 增加了能级的密集程度, 所以能级匹配机会增多。与此同时, 稀土离子之间的能量传递、浓度猝灭的可能性也较大。因此上转换材料的研制过程中, 既要考虑上转换通道, 又要根据上转换通道选择合适声子能量的基质材料。在选择激发波长时, 因单频上转换过程中光子能量和发光中心能级差别之间的能量失配较大, 需恰当地选择激发波长和能级匹配才可能有较高的上转换发光效率。常用的敏化

中心是 Yb<sup>3+</sup> 离子, 因为镧系的收缩作用, Yb<sup>3+</sup> 的离子半径在镧系中是最小的, 因此比较容易掺入到不同的基质晶格中, 并且它的 4f 电子同其他离子的相比, 被屏蔽的比较少, 因此它们显示了很强的同晶格与其他离子相互作用的趋势。1971 年 Ostermayer 首次在 YF<sub>3</sub> 中发现了 Yb<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>-Tb<sup>3+</sup> 的合作敏化发光<sup>[10]</sup>, 证实了 Yb<sup>3+</sup> 离子的敏化作用。

在激光晶体材料中, 氟化物晶体因其声子能量低<sup>[11]</sup>, 是非常有前景的、具有高效率的激光基质材料。在氟化物晶体中, YLiF<sub>4</sub> (YLF) 晶体是最好的一种, 这是因为这种材料光学特性很好, 如折射系数随温度负变化、声子能量低及在 UV 波段的吸收弱, 这个弱吸收能有效降低色心的形成。并且这种基质材料受光辐照后, 不产生色心而变色, 基质吸收的截止波长移向短波。我们曾讨论了 Er<sup>3+</sup> 离子单掺杂的 YLiF<sub>4</sub> 发光特性<sup>[12]</sup>。不同 Er<sup>3+</sup> 掺杂浓度的样品, 在 980 nm 红外光的激发下, 都得到了发光峰位于 552, 662 nm 及在 379, 408 nm(415 nm) 和 495 nm 处的发射。并且这些波段的发光强度随 Er<sup>3+</sup> 掺杂浓度(在 0.5%~5% mol 浓度范围内) 的增大而增强。但蓝色发光同绿光和红光相比弱得多。一般来说, 共掺杂敏化剂离子后, Er<sup>3+</sup> 的发光强度在原有基础上会有所提高。用做敏化剂的稀土离子, 常用的有 Yb<sup>3+</sup> 离子。这是因为 Yb<sup>3+</sup> 离子的能级结构简单, 同 Er<sup>3+</sup> 离子的能级容易匹配, 且激发态寿命长。在本文中, 试图用 Yb<sup>3+</sup> 作为敏化中心, 用水热法合成了共掺杂 Yb<sup>3+</sup> 和 Er<sup>3+</sup> 两种稀土离子的 YLiF<sub>4</sub>, 并研究了共掺杂体系的发光特性和 Yb<sup>3+</sup> 浓度对上转换发光的影响。

收稿日期: 2005-03-10, 修订日期: 2005-07-20

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)和北京交通大学校基金资助

作者简介: 赵謾玲, 女, 1974 年生, 北京交通大学光电子技术研究所讲师

## 1 实验

在两种共掺杂体系中, 我们用  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  作为共掺杂稀土离子。

将原材料按摩尔比为  $(1-x-y) \text{Y}_2\text{O}_3 + 2\text{LiF}_2 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 + x\text{Er}_2\text{O}_3 + y\text{YbCl}_3 + 70\text{H}_2\text{O}$  配比称量, 令  $x$  为固定值 0.02 mol,  $y$  的取值范围为 0~0.07 mol。称量时仍选取 14 mL 的水为标准, 而后分别称取相应量的  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiF}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  和  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , 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。而后将得到的白色粉末分别在 200, 300, 400 °C 退火处理, 即可得到我们试验所用样品。

在同样条件下测试了所有样品在 200~1 700 nm 范围内的吸收光谱。在 980 nm 光的激发下测试了发射光谱随敏化中心浓度的变化。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。

## 2 结果和讨论

### 2.1 $\text{Yb}^{3+}$ 浓度对吸收特性的影响

图 1 为掺杂了不同浓度敏化剂离子的  $\text{YLiF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  在 200~1 700 nm 范围内的吸收光谱, 吸收峰分别位于 1 531(1 492 nm), 973, 800, 651(667), 541, 521, 487, 450, 406 和 378(366) nm 的峰值, 分别对应于从基态  ${}^4I_{15/2}$  到激发态  ${}^4I_{13/2}$ ,  ${}^4I_{11/2}$ ,  ${}^4I_{9/2}$ ,  ${}^4F_{9/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$ ,  ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4F_{7/2}$ ,  ${}^4F_{5/2}$  (和  ${}^4F_{3/2}$ ),  ${}^2H_{9/2}$  和  ${}^4G_{11/2}$  的跃迁。同未掺杂敏化剂离子的吸收谱相比, 掺杂敏化剂后, 在 980 nm 附近的吸收明显增强, 这非常有利于红外光的激发。由于掺杂的  $\text{Yb}^{3+}$  离子的浓度不同, 所以对应  $\text{Yb}^{3+}$  离子在 980 nm 附近的吸收强度不同。在这个光谱中, 位于 830~950 nm 之间的跳跃是由于仪器在 840 nm 左右换探测器引起的噪声, 这种噪声也影响了 980 nm 附近的吸收的准确性, 但依然可见 980 nm 附近的吸收面积随着  $\text{Yb}^{3+}$  的增大而线性增大, 也就是说, 随着  $\text{Yb}^{3+}$  的增大吸收增强, 这非常有利于样品在红外 980 nm 附近的激发并保证了预期的用  $\text{Yb}^{3+}$  离子敏化  $\text{Er}^{3+}$  离子上转换的实现。通过分析可知, 对于 1 404 nm 处的吸收是对应基质中其他缺陷或杂质的吸收。

在给定温度下, 两个  $J$  族能级间跃迁的谱线线型与多重态的晶场劈裂、各 Starks 能级间跃迁的振子强度、均匀展宽(如热展宽)和非均匀展宽有关。稀土离子掺杂的晶态基质的非均匀展宽一般远小于多重态的晶场劈裂, 跃迁中各峰通常对应于 Starks 能级间的跃迁。但在我们的实验中(室温下), 并没有观察到所有由于晶场作用而导致的精细结构。这是因为一方面稀土离子受环境影响较小, 另一方面, 实验仪器的分辨率达不到要求。

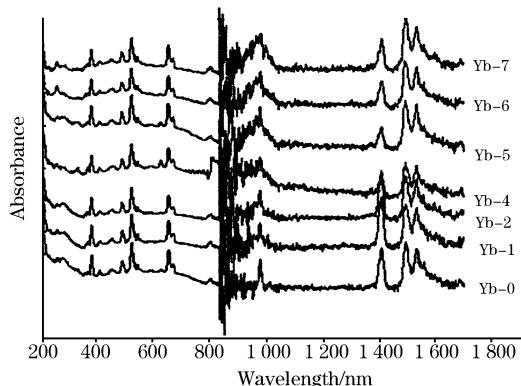


Fig. 1 Absorption spectra of  $\text{YLiF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  samples doped with different concentration

Yb-0:  $\text{YLiF}_4 : \text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  ( $\text{Yb}^{3+}$  content is 0 mol%);  
Yb-1:  $\text{YLiF}_4 : \text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  ( $\text{Yb}^{3+}$  content is 1 mol%);  
Yb-2:  $\text{YLiF}_4 : \text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  ( $\text{Yb}^{3+}$  content is 2 mol%);  
Yb-4:  $\text{YLiF}_4 : \text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  ( $\text{Yb}^{3+}$  content is 4 mol%);  
Yb-5:  $\text{YLiF}_4 : \text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  ( $\text{Yb}^{3+}$  content is 5 mol%);  
Yb-6:  $\text{YLiF}_4 : \text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  ( $\text{Yb}^{3+}$  content is 6 mol%);  
Yb-7:  $\text{YLiF}_4 : \text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  ( $\text{Yb}^{3+}$  content is 7 mol%);

### 2.2 $\text{Yb}^{3+}$ 浓度对上转换发光的影响

图 2 为在 980 nm 光激发下, 并且入射功率相同时, 各种浓度的样品在 300~700 nm 区域的发光光谱。在功率为十几毫瓦激光的激发下, 能观察到很强的对应于  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  的绿光和对应于  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  的跃迁的红光。350~500 nm 范围内的光谱被放大 10 倍后, 还观察到了位于 408(415 nm) 的对应  ${}^4F_{5/2} ({}^4F_{3/2}) \rightarrow {}^4I_{15/2}$  跃迁的发射。由于掺杂了敏化剂  $\text{Yb}^{3+}$  离子, 因此在同等测试条件下, 发光要比没有掺杂敏化剂离子的强。当  $\text{Er}^{3+}$  的浓度固定时, 随着  $\text{Yb}^{3+}$  浓度的增大, 样品在 980 nm 附近的光学吸收也随之增大, 从而导致了发光强度的增大。并且各个波长的发光强度在  $\text{Yb}^{3+}$  的浓度低于 6 mol% 时, 发光强度随着掺杂浓度的增大而缓慢增强(见图 3), 由此体现了  $\text{Yb}^{3+}$  的敏化特性。特别是当  $\text{Yb}^{3+}$  的浓度超过 6 mol% 后, 各个波段的发光强度突然增强。

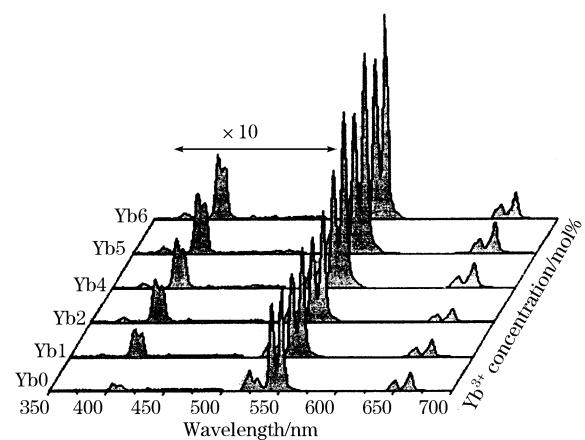


Fig. 2 Upconversion luminescence spectra of  $\text{YLiF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  excited at 980 nm with 6 concentrations

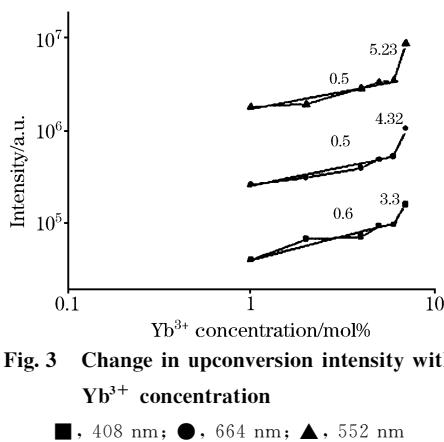


Fig. 3 Change in upconversion intensity with  $\text{Yb}^{3+}$  concentration

■, 408 nm; ●, 664 nm; ▲, 552 nm

设系统中一个供体(D)和一个受体(A)相距  $R$ , 忽略磁偶极作用。由电偶极作用在  $R$  处产生的电场强度为

$$E_{\text{ED}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3(\mu R)R - R^2\mu}{R^3} \propto \frac{1}{R^3} \quad (1)$$

$\mu$  为原子的电偶极矩。由电四极相互作用产生的电场强度可分别表示为

$$E_{\text{EQ}} = \infty \frac{1}{R^4} \quad (2)$$

在  $R$  处电偶极矩  $\mu'$ , 电四极矩  $Q'$  的原子与这个电磁场的相互作用能为

$$\begin{aligned} H'_{\text{ED-ED}} &= \mu'E_{\text{ED}} \propto \frac{1}{R^3} \\ H'_{\text{ED-EQ}} &= \mu'E_{\text{EQ}} \propto \frac{1}{R^4} \\ H'_{\text{EQ-ED}} &= Q' \cdot (\nabla \otimes E_{\text{ED}}) \propto \frac{1}{R^4} \\ H'_{\text{EQ-EQ}} &= Q' \cdot (\nabla \otimes E_{\text{EQ}}) \propto \frac{1}{R^5} \end{aligned} \quad (3)$$

能量传递概率  $X$  正比于矩阵元  $\langle 1, 2^* | H' | 1^*, 2 \rangle$  的平方, 则能量传递概率  $X$  可以表示为

$$\begin{aligned} X_{\text{ED-ED}} &= X_0 (R_0/R)^6 \\ X_{\text{ED-EQ}} &= X_0 (R_0/R)^8 \\ X_{\text{EQ-EQ}} &= X_0 (R_0/R)^{10} \end{aligned} \quad (4)$$

$R_0$  为发生能量传递时的临界距离。于是能量传递速率可以表示为

$$W_{\text{ET}} = X_{\text{ED-ED}} + X_{\text{ED-EQ}} + X_{\text{EQ-EQ}} + \dots \quad (5)$$

利用(5)式, Watts 研究了  $\text{Yb-Er}$  间  $D-D$ ,  $D-Q$  和  $Q-Q$  能量传递概率与离子间距的变化关系, 他指出: 小间距时, 四极-四极机制的概率最大, 偶极-偶极最小; 间距约为 0.8 nm 时, 各机制的速率有相同的量级; 而到约 1 nm 时, 偶极-偶极机制的概率最大, 四极-四极最小。

根据(4)式可以得到, 能量传递概率  $X$  和所掺杂稀土离子浓度( $c$ )的关系, 即

$$\begin{aligned} X_{\text{ED-ED}} &\propto c^2 \\ X_{\text{ED-EQ}} &\propto c^{8/3} \\ X_{\text{EQ-EQ}} &\propto c^{10/3} \end{aligned} \quad (6)$$

将图 3 的横坐标和纵坐标分别取对数后, 进行线性拟合, 在不同  $\text{Yb}^{3+}$  浓度范围内得到的斜率不同。由图可知, 发

光强度同  $\text{Yb}^{3+}$  浓度之间的 Log-Log 曲线具有两种斜率。这种现象曾在  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{NaYF}_4$  等材料中发现过<sup>[13, 14]</sup>。但在  $\text{YLF}$  的基质中还没有发现这种现象。这种现象说明, 当  $\text{Yb}^{3+}$  浓度低于 6 mol% 时,  $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  之间的能量传递效率是很小的, 这时  $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  之间距离很大, 主要是电偶极-电偶极作用引起两者之间的能量传递; 当浓度超过 6 mol% 后, 这时,  $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  之间距离很小, 电四极引起的能量传递比较明显。在上转换发光过程中, 有 3 种机制可以用来解释稀土离子掺杂的上转换发光: 一是激发态吸收, 二是能量传递上转换, 三是光子雪崩上转换。为了研究共掺杂敏化剂  $\text{Yb}^{3+}$  离子的  $\text{YLiF}_4 : \text{Er}^{3+}$  样品的发光机制, 我们测试了不同激发功率时样品的发射情况, 得到了发光强度同入射功率之间的双对数关系, 对于绿光 551 nm 和红光 662 nm 的发射来说, 斜率都接近于 2。这个结果说明, 它们的发光强度都近似同泵浦功率的平方成正比, 也就是说双光子过程导致  ${}^4S_{3/2}$  和  ${}^4F_{9/2}$  能级上的电子布居。

### 2.3 激发光谱

在实验中, 因为在发光光谱中比较强的是红光和绿光, 因此在激发光谱的测试上我们主要研究了对应  ${}^4S_{3/2}$  和  ${}^4F_{9/2}$  的发射的激发光谱。对应  $\text{Yb}^{3+}$  的离子浓度相同的样品, 发现对应的  ${}^4S_{3/2}$  发射的激发光谱要远远强于  ${}^4F_{9/2}$  的激发强度, 图 4 为样品 Yb-2 对应  ${}^4S_{3/2}$  和  ${}^4F_{9/2}$  的激发光谱。在两个激发光谱中, 二者的激发峰位是相同的, 激发峰分别集中在 519, 484, 447, 404 和 377 nm 处, 分别对应能级  ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4F_{7/2}$ ,  ${}^4F_{3/2, 5/2}$ ,  ${}^2H_{9/2}$  和  ${}^4G_{11/2}$  向  ${}^4I_{15/2}$  跃迁。这些能级上的电子可以通过能量传递和无辐射弛豫的形式到达能级  ${}^4S_{3/2}$  和  ${}^4F_{9/2}$  上。 ${}^4S_{3/2}$  以上能级的电子弛豫到  ${}^4S_{3/2}$  能级上的几率要大一些, 这是不难理解的, 因为  ${}^4S_{3/2}$  能级位置比  ${}^4F_{9/2}$  的高, 若高能级上的部分电子通过无辐射的形式弛豫到  ${}^4F_{9/2}$  能级上, 必须经过  ${}^4S_{3/2}$  能级, 而后才能到达  ${}^4F_{9/2}$  能级上。对于  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度不同的样品, 在同样条件下并没有影响激发光谱的形状, 只是强度略有不同。

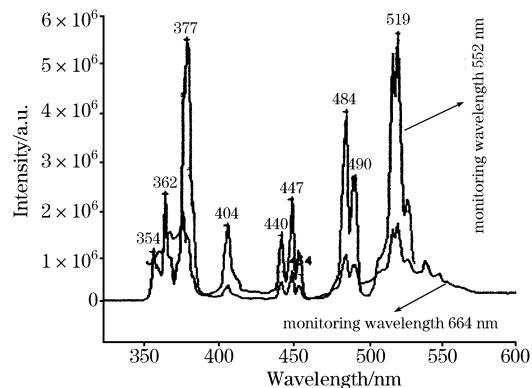


Fig. 4 Excitation spectra of sample Yb-2 corresponding to  ${}^4S_{3/2}$  and  ${}^4F_{9/2}$  emission peaks

在图 4 中, 通过比较我们可以发现, 对应  ${}^4S_{3/2}$  的发光在 377 和 519 nm 的处激发强度几乎是相同的。分别用这两个波长的光激发样品 Yb-2, 也就是直接激发能级  ${}^4G_{11/2}$  和  ${}^2H_{11/2}$ , 得到的  ${}^4S_{3/2}$  到基态  ${}^4I_{15/2}$  跃迁的发射强度及  ${}^2H_{11/2}$  能级本身到

基态 $^4I_{15/2}$ 跃迁的发射强度都是相同的,如图 5 中两条标志为 377 和 519 nm 的曲线。这个结果表明,激发 $^4G_{11/2}$ 或 $^2H_{11/2}$ ,得到的绿光发射的效果是相同的。无论 $^4G_{11/2}$ 上的电子是通过交叉弛豫到 $^2H_{11/2}$ ,还是到 $^4S_{3/2}$ 上,因为这两个能级是处于热平衡中,因此激发 $^4G_{11/2}$ 的效果和直接激发 $^2H_{11/2}$ 的效果是一样的。在不同波长激发下,我们得到的绿光发射谱线形状相同(见图 5),这说明得到的在同一波长处的绿色发射都是来源于同一个能级的跃迁,分别对应 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的跃迁。当用于这些能级相对应波长的光激发样品时,得到的红色发射的谱线形状也基本相同(见图 6),这也说明了红光发射是来源于同一个能级 $^4F_{9/2}$ 到基态 $^4I_{15/2}$ 的发射。但是在同一激发下,红光的发射同绿光发射相比,强度很弱,相差近 2 个量级,几乎被绿光的发射所淹没。但在上转换发光中,红光的发射强度和绿光的发射强度也就相差 1 个量级。因此这种直接激发上能级的发射不同于上转换发光,因为在上转换发光过程中是激发的下能级,因此 $^4F_{9/2}$ 有机会获得较高的电子布居数,因此在上转换发光中能看到相对较强的发光。

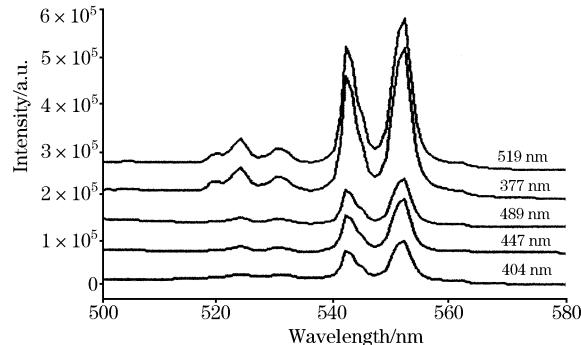


Fig. 5  $^4S_{3/2}$  emission of the sample Yb-2 excited at different wavelengths

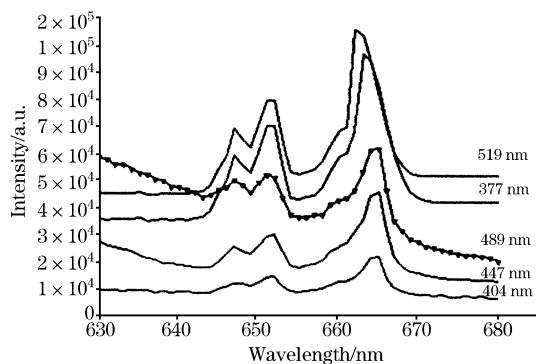
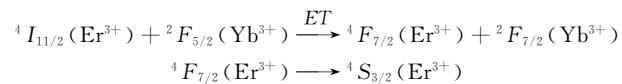


Fig. 6  $^4F_{9/2}$  emission of the sample Yb-2 excited at different wavelengths

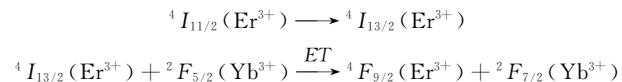
## 2.4 上转换发光过程

在单掺杂 $\text{Er}^{3+}$ 的 $\text{YLiF}_4$ 中,得出的结论是当 $\text{Er}^{3+}$ 离子浓度超过 1.5 mol% 后,对于 $^4S_{3/2}$ 和 $^4F_{9/2}$ 的发射是来自于激发态吸收和能量传递的混合过程的过程。对图 3 的分析可知,在 $\text{Yb}^{3+}$ 的浓度低于 6 mol% 时, $\text{Er}^{3+}$ 和 $\text{Yb}^{3+}$ 之间的能量传递效率很小。在我们主要研究的样品中, $\text{Er}^{3+}$ 和 $\text{Yb}^{3+}$ 的

浓度都是 2 mol%,因此我们认为 $^4S_{3/2}$ 和 $^4F_{9/2}$ 上的电子一部分是来源于 $\text{Er}^{3+}$ 本身的激发态吸收和不同 $\text{Er}^{3+}$ 之间的能量传递,这里不再讨论。另一部分是来源于 $\text{Er}^{3+}$ 同 $\text{Yb}^{3+}$ 离子之间的能量传递,由这种能量传递所获得的绿光的双光子过程为:吸收 1 个 980 nm 的光子后, $\text{Er}^{3+}$ 离子基态电子跃迁到 $^4I_{11/2}$ 能级上,这个能级上的电子通过和 $\text{Yb}^{3+}$ 激发态 $^2F_{5/2}$ 上的电子发生能量传递,到达 $^4F_{7/2}$ 能级上,而后又通过多声子弛豫到 $^4S_{3/2}$ 能级上



对于 $\text{Er}^{3+}$ 离子红光的发射,是由 $\text{Er}^{3+}$ 离子 $^4I_{11/2}$ 能级上弛豫到 $^4I_{13/2}$ 能级上的电子进一步和处于激发态的 $\text{Yb}^{3+}$ 离子发生能量传递,从而到达 $^4F_{9/2}$ 能级上



具体过程如图 7。

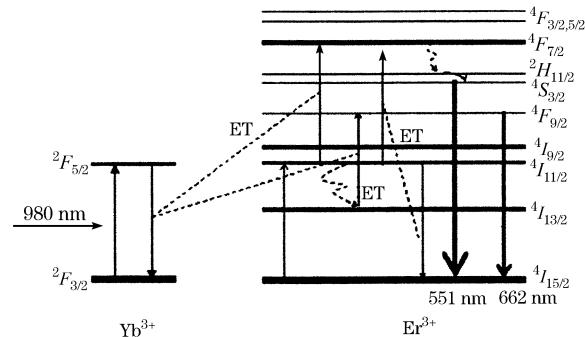


Fig. 7 Schematic diagram of  $\text{YLiF}_4 : \text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  upconversion process

## 3 结 论

用水热法合成了共掺杂不同浓度敏化剂 $\text{Yb}^{3+}$ 的 $\text{YLiF}_4$ : $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$ 的浓度是 2 mol%, $\text{Yb}^{3+}$ 浓度范围是 0~7 mol%。在这个浓度范围内,980 nm 附近的吸收随着 $\text{Yb}^{3+}$ 浓度的增大而增强。用 980 nm 激发得到的上转换发光强度随 $\text{Yb}^{3+}$ 浓度的增大而增强,在 $\text{Yb}^{3+}$ 浓度低于 6 mol% 时,上转换发光强度随 $\text{Yb}^{3+}$ 浓度的增大变化的比较缓慢, $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ 之间的能量传递效率是很小的,这时 $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ 之间距离很大,主要是电偶极-电偶极作用引起两者之间的能量传递; $\text{Yb}^{3+}$ 浓度超过 6 mol% 时,上转换发光突然增强,这时, $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ 之间距离很小,电四极引起的能量传递比较明显。上转换发光强度同 $\text{Yb}^{3+}$ 浓度的双 Log-Log 曲线有 2 个斜率,这种现象在 YLF 晶体的上转换发光中还没有报道。测试了各个样品的上转换发光强度随泵浦功率的变化。以 $\text{Yb}^{3+}$ 浓度是 2 mol% 的样品为代表,测试了对应红光、绿光发射的激发光谱,并测试了不同波长激发下的红光发射和绿光发射,证明红光发射是来源于 $^4F_{9/2} \rightarrow ^2I_{15/2}$ ,绿光是来自 $^4S_{3/2} \rightarrow$

$^2I_{15/2}$  和  $^2H_{11/2} \rightarrow ^2I_{15/2}$ 。它们的上转换过程都是双光子过程。

### 参 考 文 献

- [1] Collings B C, Silversmith A J. Journal of Luminescence, 1994, 62(6): 271.
- [2] Zhang Long, Zhang Jun-Jie, Qi Chang-Hong, et al. Acta Physica Sinica, 2000, 49(8): 1620.
- [3] Hehlen M P, Frei G, Gudel H U. Physical Review B-Condensed Matter, 1994, 50(22): 16264.
- [4] Peters P M, Funk D S, Peskin A P, et al. Applied Optics, 1999, 38(33): 6879.
- [5] Wang Jin-Guo, Zhang Zhi-Guo, Xu Jing-Zhou, et al. Chinese Physics, 2000, 9(3): 210.
- [6] Binun P W, Boyd T L, Pessot M A, et al. Optics Letters, 1996, 21(23): 1915.
- [7] Peterson P, Sharma M P. Optical and Quantum Electronics, 1998, 30(3): 161.
- [8] XIAO Si-guo, LIU Zheng-wei(肖思国, 刘政威). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(4): 465.
- [9] Gong X, Chen W J, Wu P F, et al. Applied Physics Letters, 1998, 73(20): 2875.
- [10] Ostermayer F W, van der Ziel J P, Marcos H M, et al. Physical Review B, 1971, 3(8): 2698.
- [11] Pollnau M, Th. Graf, Balmer J E, et al. Phys. Rev. A, 1994, 49: 3990.
- [12] ZHAO Su-ling, HOU Yan-bing, PEI Xiao-jiang, et al(赵谡玲, 侯延冰, 裴晓将, 等). J. of Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报), 待发表.
- [13] Hewes R A. J. Luminescence, 1970, 1: 778.
- [14] Sommerdijk J L. J. Luminescence, 1973, 6: 61.

## Donor Concentration Dependence of Upconversion Luminescence in $\text{YLiF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$

ZHAO Su-ling<sup>1</sup>, XU Zheng<sup>1,2</sup>, PEI Xiao-jiang<sup>1</sup>

1. Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, the Lab of Materials for Information Storage and Displays, Beijing 100044, China
2. Tianjin University Postdoctoral Working Station, Economy and Technological Development Area Postdoctoral Working Station, Tianjin Zhong-Huan San-Jin Ltd., Tianjin 300457, China

**Abstract**  $\text{YLiF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  was synthesized by hydrothermal method. The concentration of  $\text{Er}^{3+}$  was 2 mol%, and  $\text{Yb}^{3+}$  changed from 0 to 7 mol%. At room temperature the absorbance of  $\text{YLiF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  in all samples was measured from 200 to 1 200 nm. The absorbance around 980 nm increased with increasing  $\text{Yb}^{3+}$  concentration. The result shows that the upconversion intensity excited at 980 nm was enhanced. The enhanced intensity is dependent on the  $\text{Yb}^{3+}$  concentration. The excitation spectra and photoluminescence spectra were measured in the sample with  $\text{Yb}^{3+}$  concentration of 2 mol%. The red and green luminescence came from the transition  $^4F_{9/2} \rightarrow ^2I_{15/2}$ , and  $^4S_{3/2} \rightarrow ^2I_{15/2}$  and  $^2H_{11/2} \rightarrow ^2I_{15/2}$ , respectively.

**Keywords** Upconversion luminescence;  $\text{YLiF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ; Hydrothermal

(Received Mar. 10, 2005; accepted Jul. 20, 2005)