

Er³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺共掺杂氟化物中红色上转换发光研究

闫磊, 刘政威, 阳效良

湘潭大学材料与光电子物理学院, 湖南湘潭 411105

摘要 氧化钬的质量增加到原来的10倍左右时发现两种配方的发光性质有明显不同。根据情况作者研究了Er³⁺/Tm³⁺, Er³⁺/Er³⁺和Er³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺发光系统在980 nm抽运下的荧光光谱和上转换发光的性质, 以及在声子能量较低的氟化物中, 3个发光系统建立的优先性和Er³⁺离子浓度的关系。根据实验发现当Er³⁺离子浓度由小逐渐变大时, 绿光和红光的强弱比例也有明显的变化。其中作者认为起决定性作用的是Er³⁺离子浓度。因为在均匀体系中每个稀土离子的和另一个稀土离子的结合形成发光系统的机会是平等的, 组成发光系统的稀土离子间的距离变化, 即其中一种起决定作用的离子浓度变化时, 那么它所组成的发光系统也就相应发生变化(稀土离子的优先结合性也会在此得到体现), 从而发出的主色的光也就跟着变化。

主题词 Er³⁺; Yb³⁺; Tm³⁺; 上转换发光

中图分类号: O782 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2005)06-0824-04

引言

近年来稀土离子光谱学在国民经济和社会发展中非常活跃, 是光学物理学中的一个新增长点^[1-4]。稀土离子区别于其他激活离子的重要的性质是: 在非常狭窄的波长范围内吸收和辐射; 吸收和辐射的波长和基质材料有关; 亚稳态的寿命较长; 一般有较高的量子效率。这些特性源于吸收和辐射过程中包含的电子态的性质, 并使得稀土离子在许多光学应用中都有良好的表现^[5,6]。基于这些良好的表现, 1994年Stanford大学和IBM公司合作首次研究了上转换新应用——双频上转换立体三维显示^[7]。另外, 可以把稀土上转换发光的特性用于防伪材料中, 因此高效稀土发光材料的研究仍是一大热点。

在所有的稀土离子中人们对Er³⁺离子的上转换发光现象研究得很多, 这是由Er³⁺离子的下列特点所决定^[8-10]: (1)Er³⁺的能级十分丰富, 并且能级分布均匀, 这样的能级特点对于单光束泵浦上转换发光非常有利; (2)Er³⁺离子具有较高的猝灭浓度; (3)具有较多的上转换泵浦途径。本文通过研究在980 nm激光泵浦下Er³⁺/Tm³⁺, Er³⁺/Er³⁺和Er³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺共掺系统的上转换敏化发光光谱, 寻找高效实用的上转换发光和激光材料。并对上转换发光机制进行了研究。通过研究表明适当的稀土浓度无论在提高发光效率, 还是在获得合适的波长方面, 都是非常重要的。在此Er³⁺的浓度对3个系统的建立起了决定性的作用。Er³⁺的适

当浓度大小决定了绿光的强弱, 以及红光的主要来源。

1 实验及结果

本实验对7个相关的样品(1-1, 1*-1, 1-2, 1*-2, 1-3, 1-4, 1-5)进行了讨论。其中1-1, 1-2, 1-3是以PbF₂为基质, Tm³⁺, Er³⁺, Yb³⁺的摩尔百分含量分别为0.1%, 0.5%, 4.4%。1*-1, 1*-2只是分别在1-1, 1-2样品的基础上把Er³⁺的摩尔百分含量增加到5%, 其他两种稀土含量不变。1-4和1-5是以ZnF₂为基质材料。1-4的Tm³⁺, Er³⁺, Yb³⁺的摩尔浓度百分含量分别为0.5%, 0.6%, 4.4%。1-5样品没有掺Tm³⁺离子, Er³⁺, Yb³⁺的摩尔浓度百分含量和1-4相同。其中分析结果如下:

在进行荧光光谱测试之前, 我们直接用红外激光笔对样品进行了测试, 发现1*-1, 1*-2样品的上转换光以红光为主, 1-1和1-2样品以绿光为主。可见其发光特性明显不同。由原来的以绿光为主的材料变成上转换光主要是红光, 这说明其上转换荧光通道产生了变化。下面是1-1, 1*-1和1-5样品的荧光光谱图(图1, 图2和图3)和相应的各主要荧光峰的发光强度列表(见表1)。

由图1中可以看出1-1中两种绿光540 nm和523 nm的相对光强分别为32040和5760。可见绿光已经很强。红光相对强度为25200, 虽然也很强, 但还是不及绿光。在1*-1样品Er³⁺离子增加了10倍后, 由图2中可以看出两种绿光的强度明显的变弱了, 都减少了5倍多, 而红光的相对强度却

收稿日期: 2003-12-25, 修订日期: 2004-05-10

基金项目: 湖南省重点项目(975JWA03)、湘潭大学项目(90WW300)和国家“863”项目(2002AA324030)资助

作者简介: 闫磊, 女, 1978年生, 湘潭大学材料与光电子物理学院硕士研究生

增加到了 38 880. $1^* - 1$ 样品在红外光激发下的上转换荧光就变成了红光为主的材料。由图 3 可见, 1-5 样品中红光相对强度为 10 800, 绿光相对较弱。

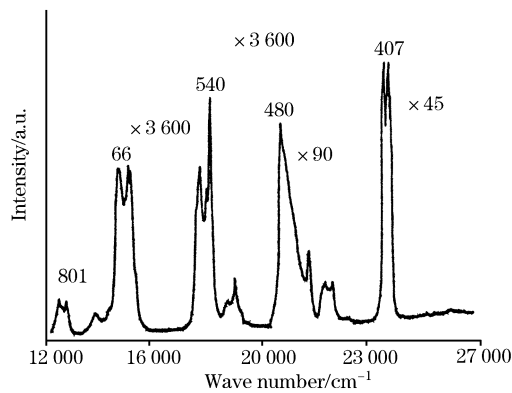


Fig. 1 Up-conversion luminescence of 1-1 excited by a 980 nm laser

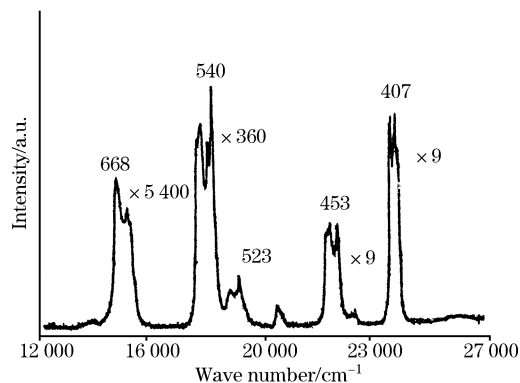


Fig. 2 Up-conversion luminescence of $1^* - 1$ excited by a 980 nm laser

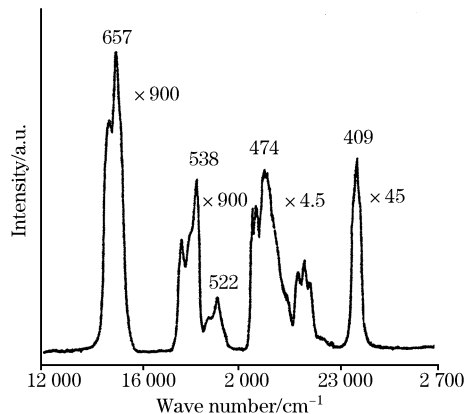


Fig. 3 Up-conversion luminescence of 1-5 excited by a 980 nm laser

Table 1 The peak position, relative intensities in 1-1, $1^* - 1$ and 1-5

1-1		$1^* - 1$		1-5	
峰位/nm	相对强度	峰位/nm	相对强度	峰位/nm	相对强度
801	6 300	801	0	801	0
668	25 200	668	38 880	668	10 800
540	32 040	540	4 320	540	6 120
523	5 760	523	864	523	1 890
480	732.6	480	44.3	480	31.5
407	470.2	407	90.9	407	33

2 结果分析

图 4 为 Yb^{3+} , Er^{3+} 和 Tm^{3+} 离子能级结构及其上转换过程示意图。

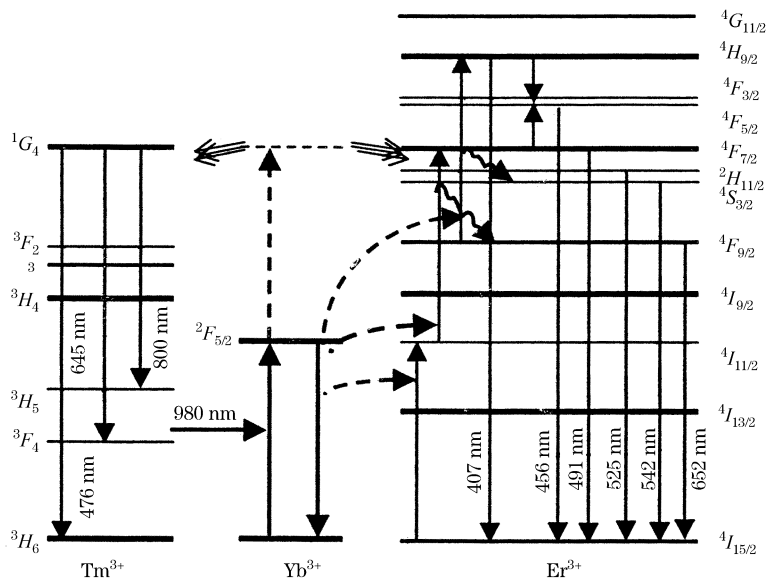


Fig. 4 The up-conversion mechanism and course of Yb^{3+} , Er^{3+} and Tm^{3+}

结合图 4 来看绿光主要是由于 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 离子之间的交叉弛豫作用产生的, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂在 980 nm 波长抽运下的上转换发光的机理是: 主要由 4 个过程共同作用导致 Er^{3+} 离子被激发到 $^4F_{7/2}$ 能级, 再由 $^4F_{7/2}$ 能级弛豫到 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 再由此两个能级跃迁到基态发出绿光: (1) Yb^{3+} 和 Er^{3+} 离子之间的能量共振转移, Er^{3+} 离子吸收一个激发光子从基态 $^4I_{15/2}$ 跃迁到 $^4I_{11/2}$ (基态吸收 <GSA>), 另外, Yb^{3+} 离子掺杂浓度较高 (为 Er^{3+} 离子的 9 倍左右), 且对 980 nm 抽运光有较大吸收, 大量的 Yb^{3+} 离子从基态被激发到 $^2F_{5/2}$ 态, 其 $^2F_{5/2}$ 能级与 Er^{3+} 离子的 $^4I_{11/2}$ 能级之间能量相当, 两者之间易发生共振能量转移; (2) Yb^{3+} 和 Er^{3+} 离子之间的交叉弛豫作用, 即处在激发态 $^2F_{5/2}$ 能级上的 Yb^{3+} 离子跃迁到基态时, 释放一个光子被处在 $^4I_{11/2}$ 上的 Er^{3+} 离子吸收后跃迁到 $^2F_{7/2}$ 能级。这主要是 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 发光系统存在所发挥的作

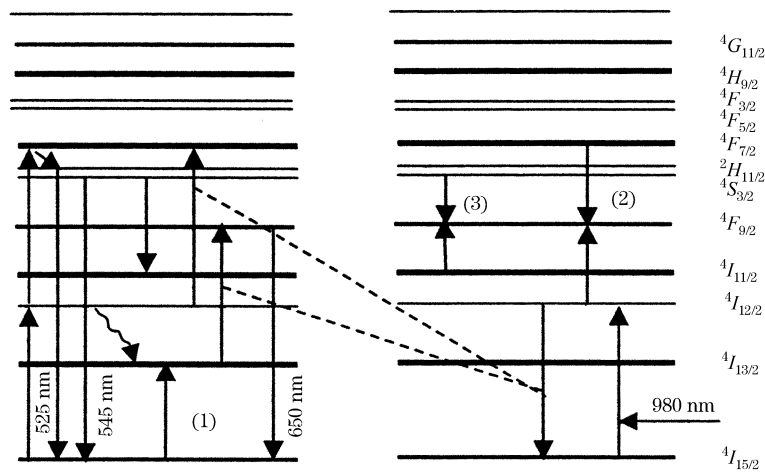


Fig. 5 The up-conversion course of $\text{Er}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ at 980 nm

由上图可得出 650 nm 红光的上转换通道有

- (1) $^4I_{15/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4S_{3/2}/^2H_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^4I_{9/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4I_{13/2}(\text{Er}^{3+})$,
- $^4I_{15/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4I_{13/2}(\text{Er}^{3+})$,
- $^4I_{13/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^4I_{15/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+})$;
- (2) $^4F_{7/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+})$;
- (3) $^4I_{13/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4S_{3/2}/^2H_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+})$.

观察这些上转换通道可以看出(1), (2), (3)这三个过程都对增加 $^4F_{9/2}$ 能级上的粒子数步居有利, 而且减少了 $^4S_{3/2}/^2H_{11/2}$ 能级上的粒子数步居。从而有 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁发出的红光比 $^4S_{3/2}/^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁发出的绿光强的多。

3 结论

- (1) 当 Yb^{3+} 离子浓度相对其他两种稀土离子浓度较高时, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 发光系统产生作用, 上转换光以绿光为主。
- (2) 当 Tm^{3+} 浓度不变, Yb^{3+} , Er^{3+} 两者浓度相当的情

况下, 红、绿、蓝光都较弱, 这可能是 Er^{3+} , Tm^{3+} 离子的交叉弛豫过程中两者发生了能量转移(图 6 说明了能量转换过程)。(此处不作详细说明)

对于红光的产生我们认为有两种途径, 一是: $^4F_{9/2}$ 能级上的电子向下无辐射跃迁到 $^4I_{15/2}$ 发出红光; 还有 1G_4 跃迁到 3F_4 时发出红光。因为 1-1 和 1*-1 样品中都掺了 Tm^{3+} 离子, 所以上转换红光的相对强度都比 1-5 样品强。对 1*-1 样品荧光机制进行分析: 当 Er^{3+} 增加到一定的浓度时红光主要是由 $\text{Er}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 发光系统产生的(如图 5), 这是因为在某些上转换材料中, 因团簇效应, Er^{3+} 离子与基质材料组成微晶发光中心, 形成稀土离子耦合团, 存在强烈的能量传递过程, 且当激发功率增加时, Er^{3+} 离子由 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁发出的红光比 $^4S_{3/2}/^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁发出的绿光增强得快^[11, 12]; 另一方面, 当 Er^{3+} 离子浓度较高时, 在 Er^{3+} 离子间存在如下的交叉弛豫过程, 使 $^4S_{3/2}/^2H_{11/2}$ 能级的寿命大大的减少^[13, 14]:

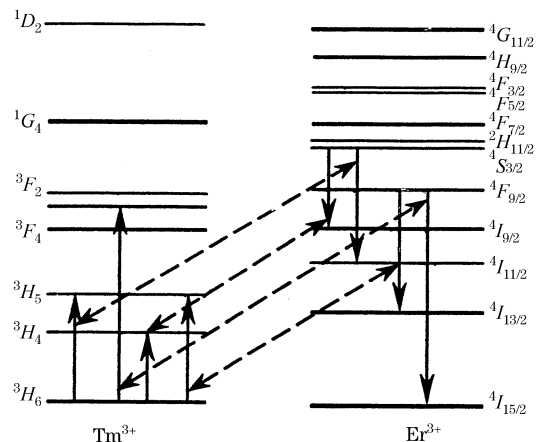


Fig. 6 The cross relaxation up-conversion of Er^{3+} and Tm^{3+}

- (3) 当 Er^{3+} 离子浓度进一步增加, Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 离子浓度基本不变时, 主要是 $\text{Er}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 发光系统发生作用。上转换光以红光为主。

参 考 文 献

- [1] CHEN Xiao-bo, NIE Yu-xin, et al (陈晓波, 聂玉昕, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 1999, 48(5): 948.
- [2] Kaminskii A A. Laser Crystals, Their Physics and Property. New York: Springer-Verlag, 1981.
- [3] CHEN Xiao-bo, Sawanobori N, NIE Yu-xin(陈晓波, N Sawanobori, 聂玉昕). Acta Physica Sinica(物理学报), 2000, 49(12): 2488.
- [4] CHEN Xiao-bo, SONG Zeng-fu, Sawanobori N. Chinese Physicist, 2001, 10(6): 565.
- [5] HE Chen-juan, CHEN Luan, MENG Chao, et al(何琛娟, 陈 鸾, 孟 超, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(4): 529.
- [6] CHEN Xiao-bo, LI Mei-xian, HAO Zhao, et al(陈晓波, 李美仙, 郝 昭, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(3): 271.
- [7] Downing E A, Hesselink L, Maxfarlane R M. Conference Proceedings-Lasers and Elettro-Optics Society Annual Meeting. 1994, 8: NJ, p6. (Published by IEEE, IEEE service Center, Piscataway).
- [8] Zhao Y, Fleming S, Poole S. Opt. Commun., 1995, 114: 285.
- [9] Auain J Y, Monerie M, Poignant H. Electron Lett., 1992, 28: 111.
- [10] Domen E W J L, Le Gall P M T, Van A M A. J. Lumin., 1990, 46(5): 353.
- [11] Wang Y H, Junichi Ohwaki. Appl. Phys. Lett., 1993, 63: 3268.
- [12] CHEN Xiao-bo, LI Mei-xian, Sawanobori N, NIE Yu-xin(陈晓波, 李美仙, Sananobori N, 聂玉昕). Acta Physica Sinica(物理学报), 2000, 49(12), 2482.
- [13] Chen X B, Nie Y X, Du W M, et al. Opt. Commun., 2000, 184(1-4): 289.
- [14] Huang Lihui, Liu Xingren, et al. Appl. Phys. Lett., 2000, 77: 2849.

Study on Red Up-Conversion Luminescence of Fluoride Glasses Doped with Er^{3+} , Yb^{3+} and Tm^{3+}

YAN Lei, LIU Zheng-wei, YANG Xiao-liang

Department of Modern Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China

Abstract When the quality of Er_2O_3 is 10 times the former, the authors found that its character of up-conversion luminescence is distinct. Then the authors studied the luminescence system of $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, $\text{Er}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ and their character of up-conversion and fluorescence spectrum at 980 nm. In addition, the authors studied the relation between the three systems and the consistency of Er_2O_3 . The authors found that the intensity of green and red light changed with the consistence of Er^{3+} in the experiment. It's the consistence of Er^{3+} that is the most causative. The chance is equal for each lanthanonion that makes up the luminescence system in the uniformity matter. With the distance between each pair of lanthanonions in the luminescence system is changed, the luminescence system and the color of the up-conversion luminescence also changed.

Keywords Er^{3+} ; Yb^{3+} ; Tm^{3+} ; Up-conversion luminescence

(Received Dec. 25, 2003; accepted May 10, 2004)