



论文

Tm³⁺和 Ln³⁺ (Ln³⁺ = Yb³⁺, Er³⁺, Pr³⁺, Ho³⁺, Eu³⁺) 共掺氟化物纳米晶体的光谱学性质

高当丽, 郑海荣*, 田宇, 雷瑜, 崔敏, 何恩节, 张喜生

陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062

* 联系人, E-mail: hrzheng@snnu.edu.cn

收稿日期: 2009-09-08; 接受日期: 2009-12-21

陕西师范大学研究生创新基金(编号: 2009CXB005)和陕西省科技计划(编号: SJ08-ZT13)资助项目

摘要 应用激光光谱学及发光学的方法和理论研究了 Tm³⁺/Ln³⁺(Ln³⁺=Yb³⁺, Er³⁺, Pr³⁺, Ho³⁺, Eu³⁺)离子在 LaF₃ 和 LaOF 纳米颗粒中的发光特性, 探讨了获得蓝绿光发射的方式, 分析了 Tm³⁺离子的荧光发射对基质构成和共掺杂离子的依赖性质. 研究表明, 在氟化物纳米晶体中进行 Tm³⁺和 Ln³⁺(Ln³⁺=Ho³⁺, Pr³⁺, Er³⁺, Eu³⁺)的共掺杂, 能有效地获得可见光发射, 显著提高荧光量子产率, 在太阳能光伏电池中具有很大的应用潜力.

关键词 稀土离子, 纳米晶体, 荧光上转换/下转换, 能量转移

PACS: 78.55.-m, 78.67.Bf, 42.70.-a, 61.46.+w

稀土离子掺杂的晶体和非晶体光学材料在照明、显示器件、光通讯、固体激光以及太阳能光伏电池等领域中有着巨大的应用价值^[1-3]. 在光致荧光发射的研究过程中, 已成功地观测到了许多上转换和下转换荧光现象, 并对其性质和机理进行了探讨^[4,5]. 常见的高效上转换发光材料主要采用 Er³⁺离子和 Tm³⁺离子. 而且经常与敏化剂 Yb³⁺离子共掺杂以提高荧光发射效率^[6].

Tm³⁺离子有着丰富的能级结构, 能够产生紫外、可见和红外荧光发射. 相关的能级结构、能量传递过程、上转换发光及激光发射性质等已被广泛研究^[7-12]. 由于 Tm³⁺能级结构的对称性较强, 浓度猝灭效应明显, 限制了其荧光发射效率的提高^[13,14]. 为此, 研究者们相继开展了不同基质材料和不同抽运方式下掺杂 Tm³⁺离子的荧光性质的研究, 并通过与其他离子共

掺杂以实现荧光效率的进一步提高^[15]. 但迄今为止, 仍缺乏在同一个系统中从基质、抽运方式以及共掺稀土离子等方面对提高 Tm³⁺离子的荧光量子效率进行较全面研究的报道. 本文在光致激发条件下, 研究了稀土掺杂氟化物纳米颗粒的光谱学性质. 对于 Tm³⁺/Ln³⁺(Yb³⁺, Er³⁺, Pr³⁺, Ho³⁺和 Eu³⁺)共掺杂的纳米颗粒, 详细分析了在不同抽运条件下获得可见光, 尤其是蓝绿光的发射方式, 并探讨了 Tm³⁺离子的荧光发射对基质成分和共掺杂离子的依赖性质. 较系统地研究了共掺杂离子、基质结构以及激发方式等对于 Tm³⁺离子的荧光发射光谱性质的影响. 结果发现, 四方相 LaOF 纳米晶体基质能够使掺杂在其中的稀土离子产生非常强的荧光发射. Tm³⁺/Ln³⁺(Ho³⁺, Pr³⁺, Er³⁺, Eu³⁺)共掺纳米体系不仅能有效地实现可见光谱区的荧光发射, 而且还能显著地提高荧光量子产率, 增强

荧光发射强度.

1 实验

1.1 样品的制备

以 NaF , $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, 无水乙醇为原料(分析纯, 西安化学试剂厂), 采用水热法制备了 Ln^{3+} 离子掺杂的 LaF_3 纳米颗粒^[16,17]. 产物经离心分离、洗涤、真空干燥后得到掺杂的 LaF_3 纳米粉末样品, 其中 Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$)的掺杂浓度 $x\%$ 表示摩尔百分比. 将所得纳米粉末样品分别在 800°C 和 900°C 温度下退火 2 h 制得粒径约为 30 nm 的四方相和六方相掺杂 LaOF 纳米颗粒. 纳米颗粒的物相用 X 射线衍射仪(Rigaku/Dmax-rB, Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射)检测. 颗粒形貌、大小及其分布用透射电子显微镜(TEM)(Philip, Tecnai-10)进行表征. 基质声子能量的大小通过测量拉曼散射获得(Bruker-FRA 106 FT-Raman. 抽运波长: 325 nm).

荧光下转换测量所用激发光源为脉冲激光器(Quanta Ray Lab-170- Nd^{3+} : YAG, 输出波长为 355 nm, 脉冲宽度为 2 ns, 脉冲重复频率为 10 Hz). 荧光光谱测量所用滤波片为 JB400. 荧光上转换测量所用激发光源为 Verdi 10 抽运的钛宝石激光器(MBR-110, 输出波长范围为 700~1000 nm). 荧光测量所用滤波片为 ZB2. 频域荧光信号的采集和记录由焦距为 0.75 m 的单色仪(SP 2750i)和 CCD 摄谱系统(PIXIS 100)完成. Tektronix TDS 5000 B 数字荧光示波器用于时间域荧光衰减过程的测量记录. 所有光谱学测量均在室温下进行.

1.2 样品表征

$\text{Tm}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ 氟化物样品的 X 射线衍射(XRD)谱如图 1 所示, 其中图 1(1)是在 200°C 条件下反应 12 h 所制备的 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ln}^{3+}:\text{LaF}_3$ 纳米晶体样品的 XRD 谱. 图 1(2)和(3)是将 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ln}^{3+}:\text{LaF}_3$ 纳米晶体样品分别在 800°C 和 900°C 条件下退火后获得的 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ln}^{3+}:\text{LaOF}$ 纳米颗粒的 XRD 谱. 分析结果发现, 图 1(1), (2)和(3)分别与六方相 LaF_3 (JCPDS card No. 32-0483)、四方相 LaOF (JCPDS card No. 05-0470)和六方相 LaOF (JCPDS card No. 06-0281)晶体结构的 XRD 标准谱图一致, 表明所得纳米颗粒分别具有六方相 LaF_3 、四方相 LaOF 和六方相 LaOF 晶体结构. 根据 Scherrer 公

式对图 1 所示的 XRD 衍射光谱进行分析可知, 掺杂 LaF_3 纳米颗粒的大小为 30 nm. 样品的透射电子显微镜(TEM)(Philip, Tecnai-10)照片支持了 Scherrer 公式的计算结果^[18]. 对相关样品进行拉曼散射测量的结果显示: LaF_3 纳米颗粒的最大声子能量约为 375 cm^{-1} , LaOF 纳米颗粒的最大声子能量约为 400 cm^{-1} .

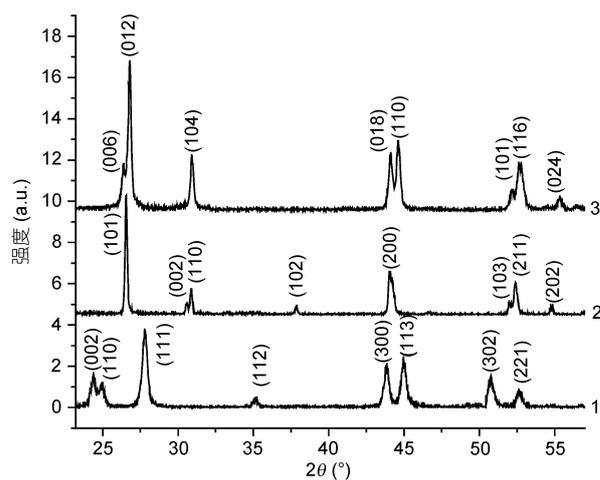


图 1 水热法制备的掺杂纳米颗粒的 XRD 衍射谱

1 为六方相 LaF_3 样品; 2 为四方相 LaOF 样品; 3 为六方相 LaOF 样品

2 实验结果和讨论

2.1 基质变化对 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ln}^{3+}:\text{LaF}_3(\text{LaOF})$ 纳米体系中上转换荧光光谱的影响

图 2 是在波长为 794 nm 的光子激发下, $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂的 LaF_3 和 LaOF 纳米晶体的发射光谱和 Tm^{3+} 的相关能级分布^[19,20]. 用 794 nm 光子选择激发 Tm^{3+} 的 $^3\text{H}_4$ 能级, 在 Tm^{3+} 单掺的 LaF_3 和 LaOF 纳米晶体样品中均没有观察到荧光发射, 而在 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的样品中则观察到了源自于 Tm^{3+} 的 $^1\text{G}_4$ 能级的荧光发射(图 2(b)中约 480 nm 处). 可能的上转换机理如图 2(a)所示. 由于只有在 Tm^{3+} 与 Yb^{3+} 共掺的条件下观察到了 Tm^{3+} 的上转换荧光发射, 表明 Tm^{3+} 离子只有在 Yb^{3+} 离子的辅助下才能实现上转换荧光发射所需的能量匹配. 在上转换荧光的产生过程中, 794 nm 光子将 Tm^{3+} 离子从 $^3\text{H}_6$ 态激发到 $^3\text{H}_4$ 态, 位于 $^3\text{H}_4$ 态的一部分离子通过交叉弛豫($\text{Tm}^{3+}(^3\text{H}_4) + \text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{7/2}) \rightarrow \text{Tm}^{3+}(^3\text{H}_6) + \text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2})$)将能量传递给 Yb^{3+} 离子, 另一

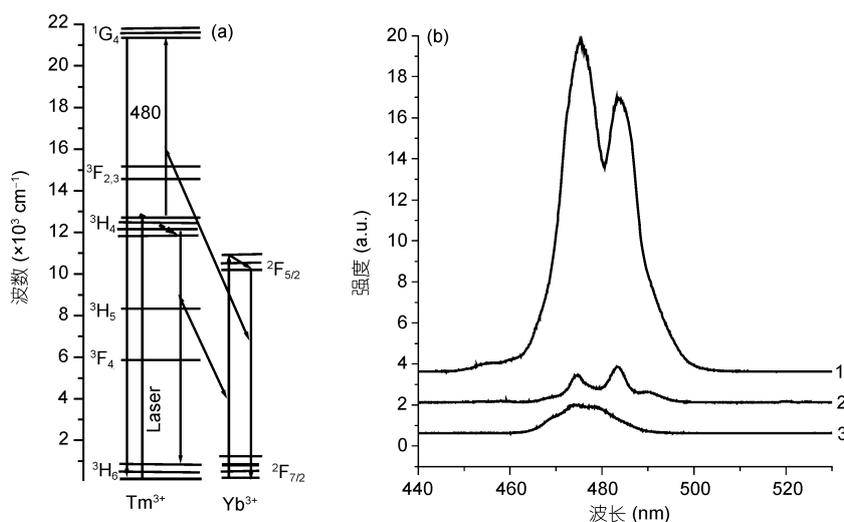


图 2 Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 的相关能级及跃迁示意图(a)及 794 nm 光子激发下, Tm^{3+}/Yb^{3+} 共掺氟化物纳米晶体的荧光发射光谱(b)
1 为四方相 $LaOF: 0.5\%Tm^{3+}/2.5\%Yb^{3+}$; 2 为六方相 $LaOF: 0.5\%Tm^{3+}/2.5\%Yb^{3+}$; 3 为六方相 $LaF_3: 0.5\%Tm^{3+}/2.5\%Yb^{3+}$

部分 Tm^{3+} 则通过 Yb^{3+} 离子的反向能量传递($Yb^{3+}(^2F_{5/2}) + Tm^{3+}(^3H_4) \rightarrow Yb^{3+}(^2F_{7/2}) + Tm^{3+}(^1G_4)$)被激发到 1G_4 能级. 从 1G_4 到 3H_6 辐射跃迁产生蓝色荧光发射(图 2(b)中 480 nm 附近). 其可能的上转换机理如图 2(a)所示, 与文献 [21] 中报道的在 800 nm 光子激发下, Tm^{3+}/Yb^{3+} 共掺杂玻璃陶瓷的荧光上转换机制类似.

如图 2(a)所示, 同一条件下不同基质中所观测到的掺杂离子的上转换荧光发射强度并不相同. 在四方相的 $LaOF$ 中, Tm^{3+} 所产生的蓝色荧光强度是 LaF_3 和六方相 $LaOF$ 纳米体系中所发射荧光强度的 7 倍多. 由于 LaF_3 晶体具有低的声子能量, 一般认为 LaF_3 晶体中掺杂离子的荧光猝灭效应被减至最弱^[22]. 然而图 2 所示结果表明, 在 Tm^{3+}/Yb^{3+} 共掺的六方相 LaF_3 、四方相 $LaOF$ 和六方相 $LaOF$ 纳米晶体中, 四方相 $LaOF$ 纳米晶体中源自于 Tm^{3+} 离子的 1G_4 能级的荧光发射强度远大于 LaF_3 和六方相 $LaOF$ 纳米晶体中源于相同稀土离子的荧光发射强度.

为理解图 2 所示荧光强度对基质的依赖关系, 我们首先引出辐射和无辐射弛豫的相关理论. 根据辐射跃迁的 Judd-Ofelt(J-O)理论^[23,24], 电偶极辐射跃迁几率由下式决定:

$$W^R(\psi J, \psi' J') = [64\pi^4 \delta^3 / 3h(2J+1)] \chi \bar{F}^2, \quad (1)$$

其中 $W^R(\psi J, \psi' J')$ 为电偶极辐射跃迁几率, δ 为 (ψJ) 态和 $(\psi' J')$ 态之间的能级间距. 修正系数

$\chi = 1/9 \cdot n(n^2 + 2)^2$, 其中 n 代表介质的折射率. 跃迁强度 \bar{F}^2 由下式决定:

$$\bar{F}^2 = e^2 \sum_{2,4,6} \Omega_t \left| \langle \psi J \| U^{(t)} \| \psi' J' \rangle \right|^2. \quad (2)$$

$\Omega_t (t=2,4,6)$ 被称作 $J-O$ 强度参数, 其大小取决于离子和局域环境的对称性质. $\langle \psi J \| U^{(t)} \| \psi' J' \rangle$ 为跃迁矩阵元. 对于三价稀土离子, 通常可忽略基质变化对跃迁矩阵元的影响. 因此, 对于给定的离子和能级, 辐射跃迁几率主要取决于离子的局域环境和对称结构.

在低浓度掺杂的 LaF_3 和 $LaOF$ 纳米晶体中, 若忽略掺杂离子之间的相互作用, 认为无辐射弛豫对荧光强度的影响主要来自于多声子弛豫. 则根据多声子弛豫理论, 无辐射弛豫几率可表示为^[25]

$$A_{NR} = C e^{\alpha \Delta E} (1 - e^{-\hbar\omega / kT})^p, \quad (3)$$

式中 A_{NR} 表示多声子无辐射弛豫几率. $P = \Delta E / \hbar\omega$ 为声子阶数, ΔE 是稀土离子激发态能级与最邻近下能级之间的能量差, $\hbar\omega$ 表示基质的最大声子能量. $\alpha = -\ln(\epsilon) / \hbar\omega$, 其中 ϵ 是表示电-声子耦合强弱的物理量; C 是一依赖于基质材料性质的常数. 拉曼散射光谱的观测结果表明, 实验所用 LaF_3 和 $LaOF$ 纳米晶体具有 400 cm^{-1} 左右的最大声子能量. 由于 Tm^{3+} 离子的 1G_4 能级到最邻近下能级的间距约为 6500 cm^{-1} , 故在 LaF_3 和 $LaOF$ 纳米晶体中的声子阶数约为 16. 根据(3)式, 相应的无辐射跃迁几率可忽略不计. 因此,

影响 Tm^{3+} 离子 $^1\text{G}_4$ 能级荧光辐射的主要原因不应当是多声子弛豫过程. 掺杂离子局域对称性的高低才是决定荧光发射强弱的主要因素.

为了进一步证实 LaF_3 和 LaOF 纳米晶体中稀土离子的局域对称性质对掺杂离子荧光发射强度的影响, 我们选择对环境对称性异常敏感的 Eu^{3+} 离子作为探针, 研究基质对称性变化对掺杂离子荧光发射的影响. 图3是在波长为 532 nm 的激光激发下, $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{LaOF}:\text{Eu}^{3+}$ 样品的荧光发射光谱. 可以看出, 在 $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶体中, 与 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁相应的荧光发射最强; 在 $\text{LaOF}:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶体中, 与 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁相应的荧光发射最强^[18,26]. 由于三价稀土离子的 f-f 跃迁属于电偶极禁戒、磁偶极允许跃迁, 因此 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ 的荧光强度与 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ 的荧光的强度的比值 η 用于反映稀土离子局域环境对称程度的高低. 比值越小, 表明局域对称性越低^[22], 相应的电偶极跃迁几率就越大. 根据图 3 所示结果, 在六方相 $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、六方相 $\text{LaOF}:\text{Eu}^{3+}$ 及四方相 $\text{LaOF}:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶体中, η 的取值分别约为 1.098, 0.541 和 0.322. 表明四方相 LaOF 纳米晶体中掺杂离子的局域对称性最低, 电偶极跃迁解禁程度最好, 因此, 相应的电偶极辐射跃迁几率也最大.

另外, 对 Tm^{3+} , Ho^{3+} , Pr^{3+} , Er^{3+} , Eu^{3+} 等其他稀土离子单掺或双掺的 LaF_3 、四方相 LaOF 和六方相 LaOF

纳米晶体的荧光发射光谱进行实验观测, 结果均发现四方相 LaOF 纳米体系中掺杂稀土离子的荧光发射强度最大, 并且与掺杂稀土离子的种类无明显依赖关系. LaF_3 纳米晶体和六方相 LaOF 纳米晶体中掺杂稀土离子的荧光发射强度相当, 其绝对大小与抽运方式和掺杂离子的种类有关. 因此, 在四方相 $\text{LaOF}:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 纳米晶体中, Tm^{3+} 离子局域环境所拥有的低对称性是导致 $^1\text{G}_4$ 能级具有强的荧光辐射的主要原因.

2.2 抽运方式对 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ln}^{3+}:\text{LaF}_3(\text{LaOF})$ 纳米体系中上转换荧光光谱的影响

为了进一步观察 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 之间的能量转移, 我们用钛宝石连续激光器(MBR10, 波长范围 700~1000 nm 连续可调)选择激发 Yb^{3+} 的 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级, 实验观测到的荧光光谱如图 4(b)所示. 当激发光的波长为 980 nm 时, Tm^{3+} 的 $^1\text{G}_4$ 能级产生了强的上转换荧光发射. 强度远大于在 794 nm 激光激发下单掺 Tm^{3+} 样品的 $^3\text{H}_4$ 能级的荧光发射.

图 4(a)所示为相应的上转换过程. 共掺体系中的荧光强度被大幅度增强这一现象表明, 激发光对上转换荧光的影响与敏化剂的吸收密切相关. Yb^{3+} 离子的宽带强吸收增强了上转换荧光发射^[27-29]. 实验观测还发现, 当 Yb^{3+} 离子的浓度在 0.1%~3.0%之间变化

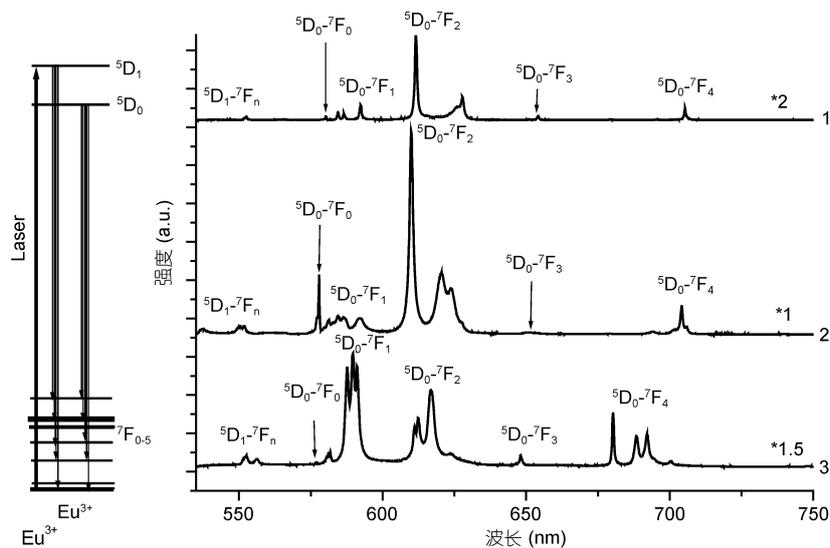


图 3 532 nm 激发下, Eu^{3+} 离子的荧光发射光谱以及相关能级和跃迁

1 为六方相 $\text{LaOF}:\text{Eu}^{3+}$; 2 为四方相 $\text{LaOF}:\text{Eu}^{3+}$; 3 为六方相 $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$. 光谱右侧的数字表示对原探测光谱的放大倍数

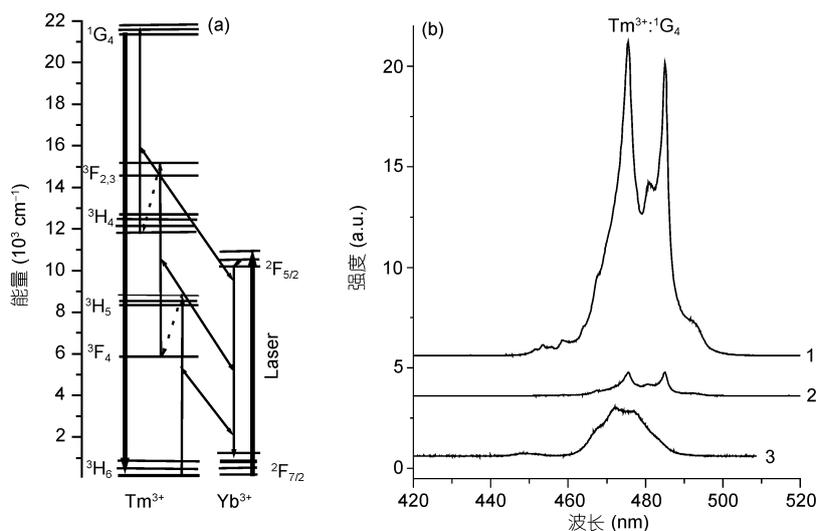


图 4 Tm³⁺和 Yb³⁺的相关能级及跃迁示意图(a)和在波长为 980 nm 的光子激发下, Tm³⁺/Yb³⁺共掺氟化物纳米晶体的荧光光谱(b)

1 为四方相 LaOF: 0.5%Tm³⁺/2.5%Yb³⁺; 2 为六方相 LaOF: 0.5%Tm³⁺/2.5%Yb³⁺; 3 为六方相 LaF₃: 0.5%Tm³⁺/2.5%Yb³⁺

时, Tm³⁺所发蓝色荧光强度随 Yb³⁺离子浓度的增加而增加. 在四方相 LaOF 纳米样品中, 掺杂 Tm³⁺离子的上转换荧光强度依然远大于六方相 LaOF 和 LaF₃ 纳米晶体中掺杂离子的上转换荧光强度.

2.3 共掺离子(Yb³⁺, Ho³⁺, Pr³⁺, Er³⁺和 Eu³⁺)对四方相 LaOF: Tm³⁺纳米晶体荧光光谱的影响

2.3.1 LaOF: Tm³⁺/Ln³⁺(Yb³⁺, Ho³⁺, Pr³⁺, Er³⁺和 Eu³⁺)纳米晶体上的转换荧光光谱

实验研究中发现, 将不同稀土离子单掺或共掺到 LaF₃、四方相 LaOF 和六方相 LaOF 纳米晶体中时, 基质变化对荧光强度的影响规律基本相同. 在四方相 LaOF 纳米晶体中掺杂离子的荧光强度最大. 以下以 Tm³⁺/Ln³⁺共掺的四方相 LaOF 纳米体系荧光发射为例进行讨论.

当用波长为 800 nm 的光子选择激发 Tm³⁺的 ³H₄ 能级时, LaOF: Tm³⁺/Ln³⁺(Yb³⁺, Ho³⁺和 Er³⁺)和 LaOF: Er³⁺样品的上转换荧光发射光谱如图 5 所示. 在 LaOF: Tm³⁺样品中没有观察到明显的上转换荧光. LaOF: Pr³⁺, LaOF:Eu³⁺和 LaOF:Ho³⁺等单掺样品因没有合适的共振能级未能被激发. 但在 LaOF: Er³⁺样品中观测到了上转换绿色荧光发射(图 5(4)). 当 Tm³⁺分别与 Yb³⁺, Ho³⁺及 Er³⁺共掺时, 由于离子对(Tm³⁺/Yb³⁺, Tm³⁺/Ho³⁺和 Tm³⁺/Er³⁺)之间的能量传递, 均产生了较

强的上转换荧光, 其中 Tm³⁺/Yb³⁺共掺 LaOF 纳米颗粒中的蓝色上转换荧光发射最强, 肉眼可明显观察到(图 5(1)). 对光谱测量的结果进行比较发现, Tm³⁺/Er³⁺共掺 LaOF 纳米晶体中的绿色上转换荧光强度是 LaOF:Er³⁺样品中的 8 倍多(图 6(3)和(4)). 另外, 在 LaOF: Tm³⁺/Ho³⁺样品, 也观测到了较强的上转换蓝光和绿光发射(图 5(2)). 然而对于 LaOF: Tm³⁺/Pr³⁺和

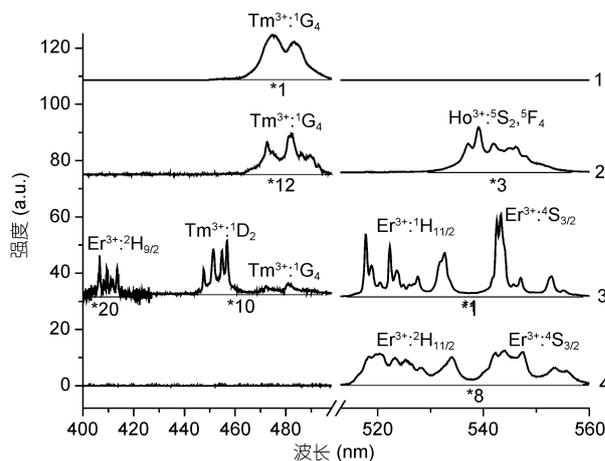


图 5 Tm³⁺/Ln³⁺(Yb³⁺, Ho³⁺, Er³⁺)共掺四方相 LaOF 纳米晶体的上转换荧光光谱

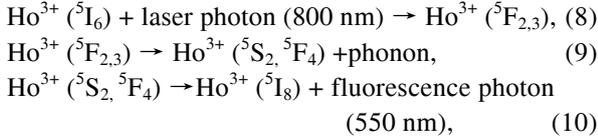
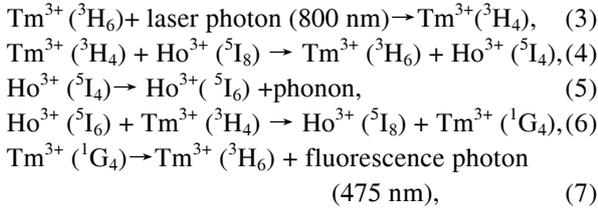
稀土离子的掺杂浓度分别为: 1 为 0.5%Tm³⁺/1.0%Yb³⁺; 2 为 1.5% Tm³⁺/1.0%Ho³⁺; 3 为 1.5%Tm³⁺/1.0%Er³⁺; 4 为 1.0% Er³⁺. 每一光谱下面的数字表示对原光谱的放大倍数

LaOF: $\text{Tm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 样品,却没有探测到上转换荧光发射.这主要归因于相应的稀土离子对 $\text{Tm}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 和 $\text{Tm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 缺乏适合交叉弛豫的匹配能级^[20,29,30].

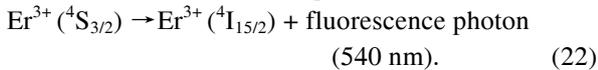
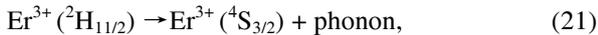
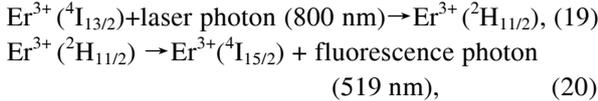
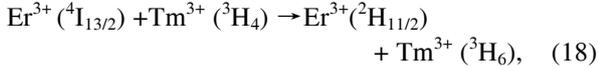
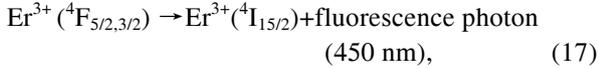
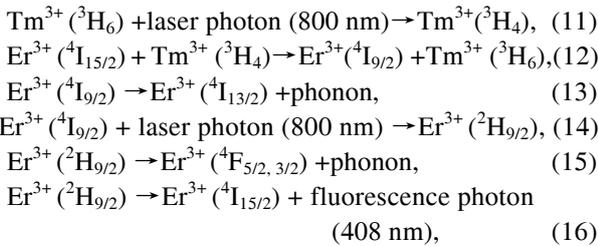
由于在单掺的 LaOF: Tm^{3+} 和 LaOF: Ho^{3+} 纳米晶体样品中没有观察到上转换荧光,而在 LaOF: Er^{3+} 单掺样品中只观察到了较弱的绿色上转换荧光发射,而且图 5 所示的结果显示,当 Tm^{3+} 离子被 Ho^{3+} 或 Er^{3+} 离子共掺时,上转换荧光强度被显著增强.由此推测,产生和增强上转换荧光发射的机理与离子对之间的能量传递密切相关.

综合考虑掺杂离子的能级结构、激发光子的能量及基质的声子能量等因素,共掺体系中上转换荧光发射的形成过程可分析如下:

$\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺杂样品的上转换荧光的可能形成过程表示如下:



而 $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺样品上转换荧光的可能机理可以用以下各式表示:



上述上转换荧光的产生过程如图 6 所示.

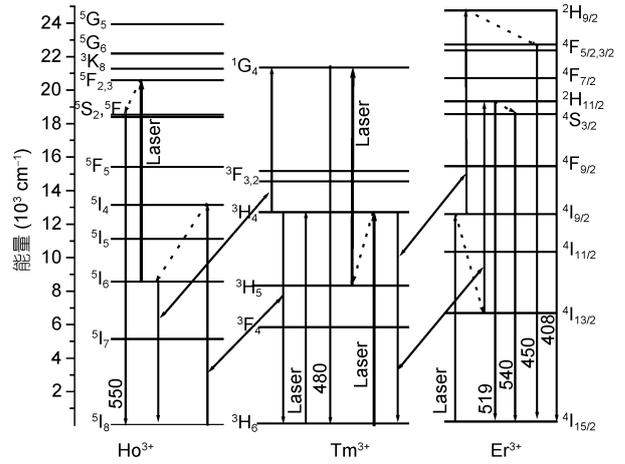


图 6 上转换荧光发射过程中, Tm^{3+} , Ho^{3+} ^[31]和 Tm^{3+} , Er^{3+} ^[32]离子的相关能级和跃迁过程

实验过程中还发现,若在 793~810 nm 范围内连续调节激发光的波长, LaOF: $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 样品由 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 产生的荧光发射的相对强度比例将发生变化,表明源于 Tm^{3+} 的上转换荧光和源于 Ho^{3+} 的上转换荧光相互制约;同样,在 LaOF: $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 样品中,由 Tm^{3+} 和 Er^{3+} 所发荧光的相对强度也随激发波长的变化而变化.这些现象从实验上支持了图 6 所示 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子对和 $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 离子对的能量传递过程和上转换荧光产生机理.

2.3.2 LaOF: $\text{Tm}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 和 Eu^{3+})纳米晶体的下转换荧光光谱

在波长为 355 nm 光子激发下, $\text{Tm}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ho}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$)共掺纳米体系中的下转换荧光发射光谱如图 7 所示.在单掺 Ln^{3+} 离子的 LaOF 纳米晶体中未观测到荧光发射.而在 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ 共掺的杂 LaOF 纳米晶体中,出现了与各掺杂离子相关的荧光发射.对于 Tm^{3+} 与 Yb^{3+} 共掺杂的样品,在 355 nm 光子激发下没有观测到源于 Yb^{3+} 离子的荧光发射.这些现象说明,当用 355 nm 光子激发 Tm^{3+} 的 $^1\text{D}_2$ 能级时,通过交叉弛豫 Tm^{3+} 能有效地将能量传给 $\text{Ho}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 等稀土离子,但不能传给 Yb^{3+} 离子.

图 7 所示的光谱观测结果表明,在 355 nm 光子激发下, $\text{Tm}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ho}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$)共掺纳米体系能有效地产生蓝色、绿色或红色荧光发射,实现从紫光到可见光的转换,其中 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺杂的系统为蓝光($\text{Tm}^{3+} (^1\text{D}_2) \rightarrow \text{Tm}^{3+} (^3\text{F}_4) + (453 \text{ nm})$)和绿光

($\text{Ho}^{3+}({}^5\text{S}_2, {}^5\text{F}_4) \rightarrow \text{Ho}^{3+}({}^5\text{I}_8) + (550 \text{ nm})$)发射; $\text{Tm}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 共掺系统为蓝光($\text{Tm}^{3+}({}^1\text{D}_2) \rightarrow \text{Tm}^{3+}({}^3\text{F}_4) + (453 \text{ nm})$), $\text{Pr}^{3+}({}^3\text{P}_0) \rightarrow \text{Pr}^{3+}({}^3\text{H}_4) + (485 \text{ nm})$ 和红光($\text{Pr}^{3+}({}^1\text{D}_2) \rightarrow \text{Pr}^{3+}({}^3\text{H}_4) + (650 \text{ nm})$, $\text{Pr}^{3+}({}^3\text{P}_0) \rightarrow \text{Pr}^{3+}({}^3\text{H}_5) + (650 \text{ nm})$); $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺系统为蓝光($\text{Tm}^{3+}({}^1\text{D}_2) \rightarrow \text{Tm}^{3+}({}^3\text{F}_4) + (453 \text{ nm})$)和绿光($\text{Er}^{3+}({}^4\text{S}_{3/2}) \rightarrow \text{Er}^{3+}({}^4\text{I}_{15/2}) + (540 \text{ nm})$); $\text{Tm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺系统为蓝光 $\text{Tm}^{3+}({}^1\text{D}_2) \rightarrow \text{Tm}^{3+}({}^3\text{F}_4) + (453 \text{ nm})$ 和红光($\text{Eu}^{3+}({}^5\text{D}_x) \rightarrow \text{Eu}^{3+}({}^7\text{F}_y) + (\text{约 } 620 \text{ nm})$), 其中 $x=1, 0; y=0, 1, 2, 3, 4$); 而在 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺系统中, Yb^{3+} 的掺入对源自于 Tm^{3+} 的蓝光发射几乎没有影响. 与上述各荧光发射谱带相应的激发态能级亦已在图上标出.

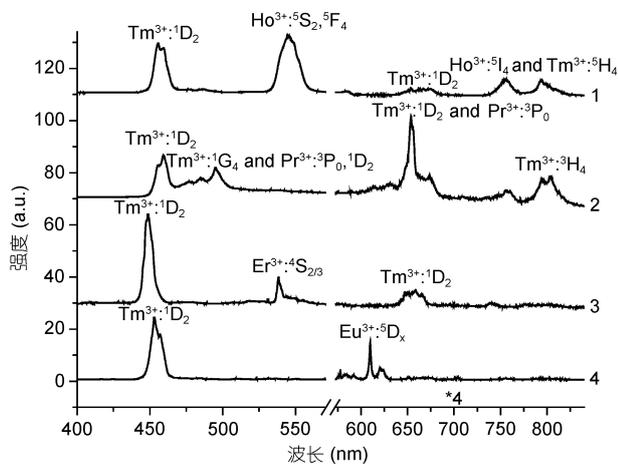


图7 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ln}^{3+}(\text{Ho}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Eu}^{3+})$ 共掺杂四方相LaOF纳米晶体的下转换荧光发射光谱

稀土离子的掺杂浓度分别: 1 为 $1.5\% \text{Tm}^{3+}/1.0\% \text{Ho}^{3+}$; 2 为 $1.5\% \text{Tm}^{3+}/1.0\% \text{Pr}^{3+}$; 3 为 $1.0\% \text{Tm}^{3+}/1.0\% \text{Er}^{3+}$; 4 为 $1.0\% \text{Tm}^{3+}/1.0\% \text{Eu}^{3+}$. 长波部分横坐标上面的数字表示对原探测光谱的放大倍数

图8为 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺系统和 $\text{Tm}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 共掺系统的能量转移机理. $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺系统和 $\text{Tm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺系统的能量转移机理与此类似, 均是由于 Tm^{3+} 的 ${}^1\text{D}_2$ 能级的强荧光发射(约 453 nm 处)和共掺杂 Er^{3+} 及 Eu^{3+} 离子的吸收谱带重合而发生离子之间的能量转移而引起的.

由于 Tm^{3+} 的 ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ 辐射跃迁所产生的荧光发射(约 453 nm)具有约80%的荧光分支比^[34], 而且此荧光发射和共掺杂 $\text{Ho}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 及 Er^{3+} 离子的吸收谱有较大的重合, 因此, Tm^{3+} 离子能够通过交叉弛豫将能量传给 $\text{Ho}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 和 Er^{3+} 离子. 由此可以推断, Tm^{3+} 离子也应该可以与 Nd^{3+} 及 Ce^{3+} 等离子发生能量

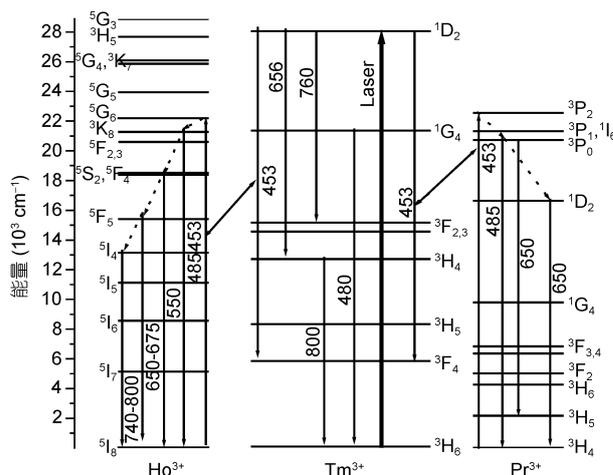


图8 下转换荧光发射过程中, $\text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ 和 Pr^{3+} 离子的相关能级和跃迁过程

转移(考虑到 Nd^{3+} 及 Ce^{3+} 离子离子在 453 nm 处有强的吸收).

对 $\text{LaOF}:\text{Tm}^{3+}$ 样品中的荧光强度随 Tm^{3+} 离子掺杂浓度的变化规律进行研究发现, 当 Tm^{3+} 离子掺杂浓度由 0.1% 增大到 3.0% 时, 荧光强度随浓度的增加而增大. 进一步增大掺杂浓度, 荧光强度开始随之减小. 当 Tm^{3+} 离子的掺杂浓度增加到 8.0% 时, 荧光已基本被猝灭. 而当 $\text{Ln}^{3+}(\text{Ln}^{3+} = \text{Ho}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Eu}^{3+})$ 被共掺到 Tm^{3+} 离子掺杂的纳米样品中时, 适量地加入共掺杂 Ln^{3+} 离子, 不仅能显著地提高样品的荧光量子产率, 而且还可以调控荧光分支比. 这些效应在太阳能电池中具有极大的应用潜力^[4].

3 结论

本文较系统地探讨了 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ln}^{3+}(\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ 和 $\text{Eu}^{3+})$ 共掺杂纳米晶体中产生可见光尤其是蓝绿光的发光方式. 研究发现, 掺杂 Tm^{3+} 离子的荧光发射强度对基质的依赖性质主要取决于局域环境的对称性质. 四方相LaOF纳米晶体中离子局域环境的低对称性是导致强荧光发射增强的主要原因. 对于 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ln}^{3+}(\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 和 $\text{Eu}^{3+})$ 共掺杂的氟氧化物纳米体系, 当 Tm^{3+} 离子被 $\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ 或 Er^{3+} 离子共掺时, 由于稀土离子对之间的交叉弛豫, 可产生较强的上转换荧光发射. $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 和 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂的LaOF纳米晶体系统能有效地实现上转换蓝色荧光发射; $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺杂LaOF纳米晶体系统能有

效地实现上转换绿色荧光发射. 而当 Tm^{3+} 离子被 Pr^{3+} 或 Eu^{3+} 离子共掺时, 由于没有合适的能级匹配, 难以形成上转换荧光发射. $\text{Tm}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 和 Eu^{3+})共掺杂氟氧化物纳米体系的下转换荧光光谱的研究表明, Tm^{3+} 离子在 453 nm 处强的荧光发

射, 很容易与在 453 nm 附近有强吸收的稀土离子(如 $\text{Ho}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 和 Eu^{3+} 等)发生能量转移. 因此, 应用 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ho}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$)共掺 LaOF 纳米晶体体系不仅能有效的获得可见光, 还能显著提高量子产率, 增强荧光发射强度.

参考文献

- 1 Blasse G, Grabmaier B C. Luminescent Materials. Berlin: Springer, 1994. 108—133
- 2 Reisfeld R, Jorgensen C. Lasers and Excited States of Rare Earths. Berlin: Springer, 1977. 45—48
- 3 Zhang Q Y, Yang G F. Cooperative downconversion in $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$: $\text{RE}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{and Tm}^{3+}$). Appl Phys Lett, 2007, 91: 051903[DOI]
- 4 Strumpel C, McCann M, Beaucarne G, et al. Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency—An overview of available materials. Solar Energy Mater Solar Cells, 2007, 91: 238—249[DOI]
- 5 高当丽, 李贵安, 张翔宇, 等. 局域环境对 Tm^{3+} 掺杂透明氟氧化物玻璃陶瓷荧光光谱温度特性的影响. 科学通报, 2009, 54(15): 2183—2187
- 6 Hehlen M P, Phillips M L F, Cockroft N J, et al. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Amsterdam: Oxford: Elsevier, 2001. 6749—6758
- 7 Gruber J B, Chirico R D, Westrum J E F. Absorption spectrum, energy levels, and crystal-field parameters of $\text{Tm}^{3+}:\text{LaCl}_3$. J Chem Phys, 1981, 74(5): 2705—2709[DOI]
- 8 Wang J, Xu Y H, Hojamberdiev M, et al. Optical properties of porous $\text{YVO}_4:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}^{3+}$ and Tm^{3+}) nanoplates obtained by the chemical co-precipitation method. J Alloys Compounds, 2009, 479: 772—776[DOI]
- 9 Lakshminarayan G, Qiu J R. Near-infrared quantum cutting in $\text{RE}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Tb}, \text{and Tm}$): $\text{GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-LaF}_3$ glasses via downconversion. J Alloys Compd, 2009, 481: 582—589[DOI]
- 10 Zhang Y Y, Yang L W, Han H L, et al. Excitation power controlled luminescence switching in $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ co-doped hexagonal NaYF_4 nanorods. Optics Commun, 2009, 282: 2857—2860[DOI]
- 11 Zheng H R, Gao D L, Zhang X Y, et al. Fluorescence characteristics of Tm^{3+} in different local environments. J Appl Phys, 2008, 104: 013506—013509[DOI]
- 12 高当丽, 张翔宇, 张正龙, 等. 调控声子提高 Tm^{3+} 掺杂体系的频率上转换荧光. 物理学报, 2009, 58(9): 6108—6112
- 13 韩琳, 宋峰, 邹昌光, 等. Tm^{3+} 离子掺杂的钨酸钪钠晶体中浓度猝灭效应的研究. 物理学报, 2007, 56(7): 4187—4195
- 14 陈宝玖, 王海宁, 黄世华. Tm^{3+} 掺杂 MFT 玻璃材料上转换荧光浓度猝灭的研究. 光谱学与光谱分析, 2001, 21(3): 287—289
- 15 陈鹤, 刘粤惠, 姚小旭, 等. 不同 Tm^{3+} 浓度掺杂磷酸盐玻璃光谱性质研究. 物理学报, 2005, 54(9): 4187—4195
- 16 Meng J X, Zhang M F, Lin Y L, et al. Hydrothermal preparation and luminescence of $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles. Spectro Acta Part A, 2007, 66: 81—85[DOI]
- 17 Wang L Y, Li Y D. Controlled synthesis and luminescence of lanthanide doped NaYF_4 nanocrystals. Chem Mater, 2007, 19: 727[DOI]
- 18 He E J, Zheng H R, Zhang Z L, et al. Influence of crystal structure on the fluorescence emission of $\text{Eu}^{3+}:\text{LaOF}$ nanocrystals. J Nanosci Nanotechnol, 2010, 10(3): 1908—1912
- 19 Carnall W T, Fields P R, Morrison J, et al. Absorption spectrum of $\text{Tm}^{3+}:\text{LaF}_3$. J Chem Phys, 1970, 52: 4054—4059[DOI]
- 20 Giri N K, Singh A K, Rai S B. Efficient blue upconversion emission in Tm^{3+} via energy transfer from Yb^{3+} doped in lithium modified tellurite glass. J Appl Phys, 2007, 101: 033102 [DOI]
- 21 Lahoz F, Martin I R, Mendez-Ramos J. Dopant distribution in a $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ codoped silica based glass ceramic: An infrared-laser induced upconversion study. J Chem Phys, 2004, 120(13): 6180—6191[DOI]
- 22 Stouwdam J W, van Veggel F C J M. Near-infrared Emission of Redispersible $\text{Er}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{and Ho}^{3+}$ Doped LaF_3 Nanoparticles. Nano Lett, 2002, 2(7): 733—737[DOI]
- 23 Judd B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. Phys Rev, 1962, 127: 750—761[DOI]
- 24 Ofelt G S. Intensities of spectra of rare-earth ions. J Chem Phys, 1962, 37: 511—520[DOI]
- 25 Tsang W S, Yu W M, Mak C L, et al. Evidence of the influence of phonon density on Tm^{3+} upconversion luminescence in tellurite and

- germanate glasses. *J Appl Phys*, 2002, 91(4): 1871—1874[DOI]
- 26 Kirby A F, Richardson F S. Detailed analysis of the optical absorption and emission spectra of Eu^{3+} in the trigonal (C_3) $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ system. *J Phys Chem*, 1983, 87(14): 2544—2556[DOI]
- 27 Qin G S, Qin W P, Wu C F, et al. Enhancement of ultraviolet upconversion in Yb^{3+} and Tm^{3+} codoped amorphous fluoride film prepared by pulsed laser deposition. *J Appl Phys*, 2003, 93(7): 4328—4330[DOI]
- 28 Hehlen M P, Cockroft N J, Gosnell T R. Spectroscopic properties of Er^{3+} - and Yb^{3+} -doped soda-lime silicate and aluminosilicate glasses. *Phys Rev B*, 1997, 56(15): 9302—9318[DOI]
- 29 Caspers H H, Rast H E, Buchanan R A. Energy levels of Pr^{3+} in LaF_3 . *J Chem Phys*, 1965, 43: 2124—2128[DOI]
- 30 Caspers H H, Rast H E, Fry J L. Optical and fluorescence spectra of EuF_3 . *J Chem Phys*, 1967, 47(11): 4505—4514[DOI]
- 31 Caspers H H, Rast H E. Absorption, fluorescence and energy levels of Ho^{3+} in LaF_3 . *J Chem Phys*, 1970, 53(8): 3208—3216[DOI]
- 32 William F K. Absorption and fluorescence spectra of $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ in LaF_3 . *J Chem Phys*, 1963, 39(4): 1024—1030[DOI]
- 33 张喜生, 郑海荣, 何恩节, 等. $\text{Pr}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺 LaF_3 纳米体系中能量转移效应的光谱学研究. *科学通报*, 2009, 54(9): 1222—1227
- 34 Babu P, Seo H J, Jang K H, et al. Optical spectroscopy and energy transfer in Tm^{3+} -doped metaphosphate laser glasses. *J Phys Condensed Matter*. 2005, 17: 4859—4876 [DOI]

Spectroscopic properties of Tm^{3+} and Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$) co-doped fluoride nanocrystals

GAO DangLi, ZHENG HaiRong*, TIAN Yu, LEI Yu, CUI Min, HE EnJie
& ZHANG XiSheng

College of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China

The optical spectroscopic characteristics of $\text{Tm}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$) co-doped LaF_3 and LaOF nanoparticles are studied systematically with theories and methods of laser spectroscopy and luminescence. The possible ways for obtaining visible light, especially the blue and green light under different pumping conditions are investigated. The influences of matrix and co-doped ions on the photoluminescence properties of doped Tm^{3+} ions are discussed too. The results show that by codoping Ln^{3+} ions ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ho}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$) to Tm^{3+} doped nanoparticles, one can not only obtain the fluorescence emission in the visible light region effectively, but also significantly enhance the fluorescence quantum yield, which is very important for the potential applications in solar photovoltaic cells.

rare earth ions, nanocrystals, fluorescence up / down conversion, energy transfer

PACS: 28.55.-m, 78.67.Bf, 42.70.-a, 61.46.+w