

# Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺氟化物颗粒的红外光谱特性及 Judd-Ofelt 理论分析

刘芳超<sup>1,2</sup> 刘铁根<sup>1,2</sup> 郭洪龙<sup>1,2</sup> 韩 群<sup>1,2\*</sup>

(<sup>1</sup> 天津大学精密仪器与光电子工程学院, 天津 300072)  
(<sup>2</sup> 天津大学光电信息教育部重点实验室, 天津 300072)

**摘要** 制备了 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺氟化物基质颗粒并对其吸收光谱进行测试。研究了不同基质、煅烧温度以及不同的 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺比例对颗粒在 980 nm 及 1550 nm 波段附近吸收特性的影响。应用 Judd-Ofelt(J-O)理论对样品光谱进行了分析,拟合得到强度参数为  $\Omega_2=9.9887, \Omega_4=2.7333, \Omega_6=0.4868$ 。结果表明,样品通过高温热处理提高了声子辅助跃迁几率,提高了能量转化效率。Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 以 1:6 比例混合共掺时吸收性能最好。J-O 理论分析表明,氟化物颗粒有较低的声子能量,Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺氟化物材料具有较好的红外吸波特性,是一种很好的红外上转换材料。

**关键词** 材料; 镱钕共掺颗粒; 吸收光谱; 光谱参数; 氟化物基质; 激光上转换

中图分类号 TB34 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201441.1006002

## Near-Infrared Spectroscopic Properties and Judd-Ofelt Theory Analysis of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> Co-Doped Fluoride Particles

Liu Fangchao<sup>1,2</sup> Liu Tiegeng<sup>1,2</sup> Guo Honglong<sup>1,2</sup> Han Qun<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> School of Precision Instruments and Optoelectronic Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China  
<sup>2</sup> Key Laboratory of Opto-Electronics Information Technology of the Ministry of Education, Tianjin University, Tianjin 300072, China

**Abstract** Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> ion co-doped fluoride particles are synthesized and analyzed by their absorption spectra. The influence of the substances, the calcination temperature, and the doping ratio of Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> on the absorption of the synthesized materials are studied. By analyzing the spectra of the samples with the Judd-Ofelt (J-O) theory, the intensity parameters are obtained as  $\Omega_2=9.9887, \Omega_4=2.7333, \Omega_6=0.4868$ , respectively. The results show that the phonon assisted transition probability and the energy transfer efficiency increases after heat treatment of the samples. The best doping ratio of Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> is 1:6. Analysis based on the Judd-Ofelt theory shows that the synthesized fluoride particles have low phonon energy and good absorption property in the near-infrared region after doping with Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> ions. It can be used as a kind of good materials for near-infrared upconversion.

**Key words** materials; Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> co-doped particles; absorption spectra; spectrum parameter; fluoride substances; laser upconversion

**OCIS codes** 160.5690; 160.4670; 250.5230

收稿日期: 2014-04-10; 收到修改稿日期: 2014-06-03

基金项目: 天津大学自主创新基金(1405)、国家自然科学基金(61107035)、天津市自然科学基金(13JCYBJC16100)、国家 973 计划(2010CB327802)

作者简介: 刘芳超(1989—),男,硕士研究生,主要从事光电材料方面的研究。E-mail: liuchuanfc@163.com

导师简介: 刘铁根(1955—),男,博士,教授,主要从事光纤传感技术、光电检测技术、嵌入式图像检测技术、光电材料等方面的研究。E-mail: tgliu@tju.edu.cn

\* 通信联系人。E-mail: hanqun@tju.edu.cn

## 1 引言

众所周知,Er<sup>3+</sup>在可见光波段有着重要的蓝光、绿光、红光发射特性,分别对应着Er<sup>3+</sup>的<sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>、(<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>,<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>)→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>、<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>能级跃迁,在红外波段同样有重要的能级跃迁<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>和<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>对应着1550 nm和980 nm激光的产生。目前,掺Er<sup>3+</sup>上转换材料已成为一个研究热点,影响上转换效率的一个重要参数是材料对激发光的吸收效率。研究人员对氟磷酸盐、硼酸盐、锆酸盐、氟氧化物材料进行了大量研究。硝酸盐玻璃由于带宽宽、受激发射截面大等优点而成为较合适的光纤放大器的基质材料<sup>[1-2]</sup>,但硝酸盐也存在一些致命缺点,如热稳定性差、价格昂贵并且有毒,限制了它的实际应用。掺Er<sup>3+</sup>铋酸盐材料,具有较好的带宽特性,但是由于Er<sup>3+</sup>在980 nm附近吸收较弱,抽运效率不高,使得Er<sup>3+</sup>在1.5 μm的发光强度较弱,同时Er<sup>3+</sup>在1550 nm处吸收较弱,影响了Er<sup>3+</sup>对激发光的吸收和上转换发光效率,导致一般基于Er<sup>3+</sup>的激光器存在抽运效率低、激光阈值高等不足。如果增大Er<sup>3+</sup>的浓度又容易造成浓度淬灭,限制了Er<sup>3+</sup>作为激活离子的使用<sup>[3]</sup>。由于Yb<sup>3+</sup>的<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>能带和Er<sup>3+</sup>的<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>能带有部分重叠,Yb<sup>3+</sup>在980 nm处存在着很强的吸收,并且由于Yb<sup>3+</sup>是一个简单的二能级结构,不存在上转换发光现象和浓度淬灭效应,在980 nm波段的吸收截面约是Er<sup>3+</sup>离子的10倍,这使得Yb<sup>3+</sup>吸收抽运能量,通过共振将能量传递给Er<sup>3+</sup>成为可能<sup>[4]</sup>。因此,引入Yb<sup>3+</sup>敏化Er<sup>3+</sup>将大大提高Er<sup>3+</sup>对980 nm抽运光的吸收,从而可以达到提高抽运光吸收效率和降低激光振荡阈值的目的<sup>[5]</sup>。在稀土离子的上转换过程中,声子参与的无辐射跃迁是影响上转换效率的一个重要因素,声子能量越低,声子辅助跃迁概率越高,因此选择声子能量低的基质材料对提高上转换激光效率是十分重要的。氟化物有较低的声子能量,掺杂在其中的稀土离子具有更低的多声子弛豫速率和更高的荧光量子效率,因而氟化物颗粒是一类优良的激光材料以及上转换激光基质材料<sup>[6-7]</sup>。

本文以氟化物为基质通过高温煅烧制备了Er<sup>3+</sup>和Yb<sup>3+</sup>共掺材料,分析了制备温度、Er<sup>3+</sup>和Yb<sup>3+</sup>掺杂比例对材料在976 nm、1532 nm附近吸波特性的影响。发现一种新的有助于提高吸收效率的氟化物基质,并通过实验得到Er<sup>3+</sup>和Yb<sup>3+</sup>的最佳掺杂比为1:6。应用Judd-Ofelt(J-O)理论进行了分析,计算得到材料的基本光谱项参数,并进一步对材

料的性能进行了分析。

## 2 实验

选取不同配比的AlF<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>-PbF<sub>2</sub>为基质材料,制备Er<sup>3+</sup>、Yb<sup>3+</sup>共掺氟化物样品,所有原料等级均为分析纯。在氟化物基质样品制备中,Er<sup>3+</sup>的掺杂摩尔分数为0.6%,Yb<sup>3+</sup>掺杂摩尔分数分别为2.4%、3.6%、6%,Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以高纯形式引入,微克秤精确称量样品,混合均匀后放入容量为30 ml的刚玉坩埚中。不同掺杂浓度的多组样品分别在600℃、800℃、1000℃、1200℃环境中煅烧1 h,自然冷却至室温,将样品取出在玛瑙研钵中充分研磨(个别样品用球磨机进行研磨、提纯、烘干),用于测试。将得到的粉末样品通过压片法进行红外光谱测试,用蒸馏水浸没介质,压片器规格为直径3 cm,厚5 mm。光谱仪采用日本岛津UV-3600红外光谱仪,以BaSO<sub>4</sub>作为标定基准,扫描基线正常后换样品进行吸收光谱测试,光谱范围为300~1800 nm,所有测试均在室温下进行。

## 3 结果及讨论

### 3.1 吸收光谱

Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺不同氟化物基质的吸收光谱如图1所示,图中横坐标为波长λ,纵坐标为吸收率。样品在1000℃下制备得到,Er<sup>3+</sup>有13个吸收峰,分别是基态<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>到激发态<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>,<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>,<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>,<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>,<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>,<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>,<sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>,<sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>,<sup>2</sup>H<sub>9/2</sub>,<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub>,<sup>4</sup>G<sub>9/2</sub>的吸收,对应波长分别为1532,976,799,645,543,522,482,453,443,407,378,365 nm,图1截取976 nm和1532 nm附近的谱图进行分析。当AlF<sub>3</sub>、PbF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>混合掺杂时吸收率比其他几种掺杂样品高。众所周知,任何一个稀土离子的<sup>2S+1</sup>L<sub>J</sub>能级在不同晶体中的位置是不同的,产生这种现象的原因很复杂,一般归结为晶体间结构和组成造成的差别。本文中掺杂不同的氟化物基质,导致Er<sup>3+</sup>能级位置发生变化,引起了吸收率的差异<sup>[8]</sup>,其中影响能级位置一个很重要的参数为环境因子h,能级差与环境因子的关系拟合公式为

$$\Delta E = A - Bh, \quad (1)$$

式中A和B为常数,它们依赖于Er<sup>3+</sup>离子的<sup>2S+1</sup>L<sub>J</sub>能级位置,在各个不同的能级对应不同的A、B值,可以利用A、B值和(1)式计算各能级与基态的能级差。h由Er<sup>3+</sup>离子所在的不同氟化物晶体环境决

定,如果不考虑复杂的相互作用, $\text{Er}^{3+}$  离子 $2S+1L_J$  能级能量可表示为

$$E(J) = \sum a(k, J)F_m + b(J)\zeta, \quad (2)$$

式中  $F_m$  和  $\zeta$  分别为 Slater 积分和自旋-轨道耦合系数,  $a(m, J)$  和  $b(J)$  为状态角动量确定的系数,可以由量子力学的方法计算,求和  $\sum$  是对  $m = 0, 2, 4, 6$  求和。由于电子云扩大效应,在氟化物晶体中的 Slater 积分比自由离子小,  $F_m = \beta F_m^0$ ,  $F_m^0$  为自由离子的 Slater 积分,则(2)式可以进一步写为

$$E(J) = \sum a(m, J)\beta F_m^0 + b(J)\zeta^0 = \beta \left[ \sum a(m, J)F_m^0 + b(J)\zeta^0 \right] = \beta E^0(J). \quad (3)$$

这个结果表明  $\text{Er}^{3+}$  离子的同一能级在晶体中比自由离子状态改变  $\beta$  倍。所以对于任意两个能级的能级差有

$$\Delta E(J_1 - J_2) = \beta \Delta E^0(J_1 - J_2). \quad (4)$$

根据(1)、(3)、(4)式可以发现

$$A = \Delta E^0(J_1 - J_2), \quad \beta = 1 - (B/A)h, \quad (5)$$

式中  $A$  为自由离子时两个能级的能量差。以  $\text{Ce}^{3+}$  光谱作为参照, Dorenbos<sup>[9]</sup> 对三价稀土离子光谱的研究进行了总结,其中包括近 400 种基质中  $\text{Ce}^{3+}$  的光谱,得到了三价稀土离子在基质中能级能量变化的公式为

$$E(\text{Er}, \text{M}) = E(\text{Ce}, \text{Free}) - D(\text{M}) + \Delta E(\text{Er}, \text{Ce}), \quad (6)$$

式中  $E(\text{Er}, \text{M})$  为  $\text{Er}^{3+}$  离子在基质  $\text{M}$  中 5d 能级的最低能量,  $E(\text{Ce}, \text{Free})$  为  $\text{Ce}^{3+}$  自由离子 5d 能级的最低能量,  $D(\text{M})$  为  $\text{Ce}^{3+}$  离子最低 5d 能级在基质  $\text{M}$  中降低的能量,  $\Delta E(\text{Er}, \text{Ce})$  为  $\text{Er}^{3+}$  离子与  $\text{Ce}^{3+}$  离子在自由状态时最低 5d 能级的能量差。这些结果表明掺杂不同氟化物基质会改变颗粒的能级位置,导致  $\text{Er}^{3+}$  离子不同能级间的能量差,使能级间发生跃迁所需的能量不同,从而导致了不同的吸收率。 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{PbF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$  混合掺杂时,对  $\text{Er}^{3+}$  离子 5d 能级的能级位置改变最为明显,掺杂基质之后的  $\text{Er}^{3+}$  离子 5d 能级能量比掺杂前减少最多,  $E(\text{Ce}, \text{Free}) - D(\text{M})$  最大,即  $A$  值最小, 4f 与 5d 能级之间能量差最小,导致了在 1532 nm 和 976 nm 处吸收对应的 $^4\text{I}_{15/2}$  跃迁到激发态 $^4\text{I}_{13/2}$  和 $^4\text{I}_{11/2}$  所需能量最少,增加了交叉弛豫跃迁以及声子辅助跃迁的概率,表现在吸收谱线上为 1532 nm 和 976 nm 处的吸收率最高。因此掺杂不同基质对  $\text{Er}^{3+}$  离子 5d 能级能

量降低程度的大小为: 在 976 nm 处,  $(\text{AlF}_3 + \text{PbF}_2 + \text{CaF}_2) > \text{CaF}_2 > \text{PbF}_2 > \text{AlF}_3 > (\text{AlF}_3 + \text{CaF}_2) > (\text{PbF}_2 + \text{CaF}_2)$ ; 在 1532 nm 处,  $(\text{AlF}_3 + \text{PbF}_2 + \text{CaF}_2) > \text{CaF}_2 > \text{PbF}_2 > \text{AlF}_3 > (\text{AlF}_3 + \text{CaF}_2) > (\text{PbF}_2 + \text{CaF}_2)$ (如图 1 所示)。

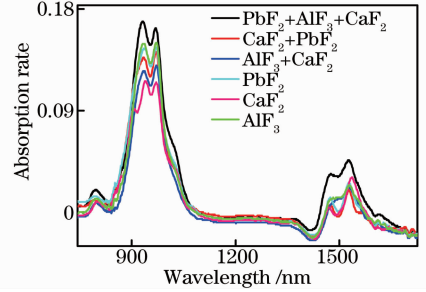


图 1  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺稀土离子在不同氟化物基质材料中的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of different  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  doped fluoride matrix materials

不同的烧结温度可以改变材料的跃迁机理,在上述实验的基础上将  $\text{AlF}_3$ 、 $\text{PbF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$  混合掺杂材料进行了温度影响研究,在 600 °C、800 °C、1000 °C、1200 °C 环境温度中煅烧 1 h 后自然冷却得到不同样品的吸收谱线如图 2 所示。随着煅烧温度的升高,更多的稀土离子溶解在氟化物基质中,稀土离子间的距离减小,  $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  离子间的合作敏化效应增强,  $\text{Er}^{3+}$  离子 $^4\text{I}_{15/2}$  能级吸收激发态  $\text{Yb}^{3+}$  离子的能量传递到其他能级,导致在 976 nm、1532 nm 附近的吸收峰逐渐升高<sup>[10]</sup>。1200 °C 时,在 976 nm、1532 nm 处吸收范围更宽,976 nm 附近吸收范围为 833~1124 nm,吸收率由 1000 °C 的 16.3% 提高到 1200 °C 的 27.9%;1532 nm 附近吸收范围为 1302~1677 nm,峰值吸收率由 1000 °C 的 4.6% 提高到 1200 °C 的 14.7%。对于三价稀土离子,由于外层 5p<sup>6</sup> 电子的屏蔽,电子和晶格的相互作用很弱,属于弱耦合。黄昆理论<sup>[11]</sup> 得到无辐射跃迁几率  $W$  随温度变化的关系为

$$W \propto [\bar{n}(T) + 1]^p = \left[ \frac{\exp(\epsilon_0/kT)}{\exp(\epsilon_0/kT) - 1} \right]^p, \quad (7)$$

式中  $\bar{n} = \frac{1}{\exp(\epsilon/kT) - 1}$  为统计平均声子数,  $\epsilon_0$  为声子能量,  $p$  为声子个数,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为热力学温度。温度升高导致了统计平均声子数的增加,增强了声子辅助跃迁几率,从而增加了无辐射跃迁几率,这一点从理论以及公式推导上可以相互印证。

从图 2 中可以看出,粉末样品结晶完整的为规则的立方晶相,粉末颗粒大小较为均匀,颗粒尺寸约

为 2~3 μm, 由于粉末表面的活性较高, 因此出现了颗粒团聚现象。采用 NANO FESEM 场发射扫描电子显微镜得到 1200 °C 粉末样品的扫描电镜高分辨图片如图 3 和图 4 所示。

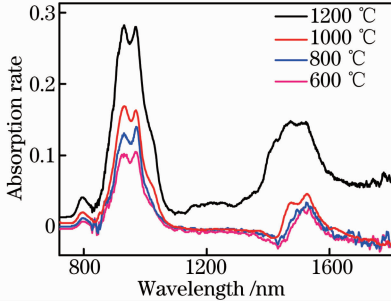


图 2 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺 PbF<sub>2</sub>、AlF<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub> 在不同温度下的吸收谱线

Fig. 2 Absorption spectra of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> doped AlF<sub>3</sub>、PbF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub> materials at different calcine temperatures

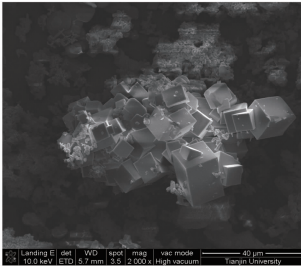


图 3 样品放大 2000 倍电镜照片

Fig. 3 2000× electron microscopic photo of sample

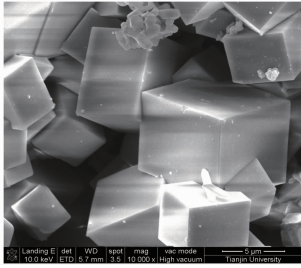


图 4 样品放大 10000 倍电镜照片

Fig. 4 10000× electron microscopic photo of sample

以 PbF<sub>2</sub>、AlF<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub> 混合掺杂在 1200 °C 温度下煅烧, 对 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 掺杂比例对样品吸收谱线的影响进行了研究。如图 5 所示, Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 掺杂比例对 976 nm 附近的吸收影响较小, 对 1532 nm 附近的吸收影响较明显, 都随 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 掺杂比例增加先增后减, 掺杂比例为 1:6 时的吸收最好。这是因为 Yb<sup>3+</sup> 掺杂浓度相对较高时, Yb<sup>3+</sup> 离子与 Er<sup>3+</sup> 离子之间的间距缩小, 导致了 Yb<sup>3+</sup> → Er<sup>3+</sup> 能量共振转移速率提高, 大量的敏化剂 Yb<sup>3+</sup> 离子促进 Er<sup>3+</sup> 离子从基态 <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 跃迁到激发态 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>、<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>, 引起吸收增加, 并且在一定范围内随着 Yb<sup>3+</sup> 离子浓度的增加而吸收增强。当 Yb<sup>3+</sup> 离子浓度过大又会引起能量的反向传递, 而且 Yb<sup>3+</sup> 离子之间可以发生交换作用, 不利于吸收<sup>[12]</sup>。经过实验分析, Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 掺杂比为 1:6 时吸收效果最佳。

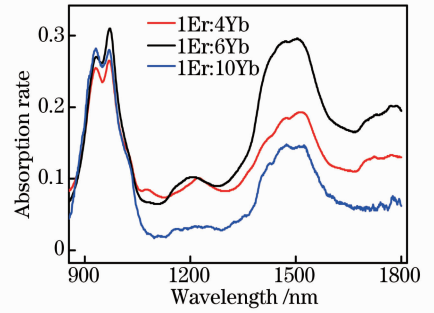


图 5 不同 Er/Yb 掺杂比例样品的吸收谱线图

Fig. 5 Absorption spectra of samples with different Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> doping ratios

### 3.2 光谱参数计算

材料中稀土离子的 J-O 参数可以表征稀土掺杂材料的吸收、共价键、结构和配位场等重要特性, 因此用 J-O 理论来计算 J-O 参数就变得至关重要。对谱线强度参数 Ω<sub>2</sub>、Ω<sub>4</sub>、Ω<sub>6</sub> 的计算采用 J-O 理论<sup>[13-14]</sup>, 稀土离子 4f<sup>N</sup> 组态的电偶极子跃迁谱线强度计算公式为

$$S_{J'J} = \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} U_{J'J}^{(\lambda)} = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} | \langle 4f^N(\alpha SL)J \times || U^{(\lambda)} || 4f^N(\alpha' S' L')J' \rangle |^2, \quad (8)$$

式中 Ω<sub>λ</sub> 为谱线强度参数, < 4f<sup>N</sup>(αSL)J × || U<sup>(λ)</sup> || 4f<sup>N</sup>(α'S'L')J' > 为约化矩阵元, 常见三价离子的吸收跃迁约化矩阵元可以通过文献<sup>[15-16]</sup>查到。计算步骤如下: 通过吸收谱线求得有关吸收系数的积分 ∫α(λ)dλ, 计算出吸收谱线强度 S<sub>J'J</sub>, 通

过计算拟合得到谱线强度参数。实验中对 1200 °C 条件下煅烧, Er<sup>3+</sup>、Yb<sup>3+</sup> 掺杂比为 1:6, AlF<sub>3</sub>、PbF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub> 混合掺杂作为基质的样品吸收谱线进行了分析, 结果如表 1 所示。

表 1 基态跃迁至激发态的谱线强度参数

Table 1 Spectral line intensity in transition from the ground state to the excitation states

Transition	Wavelength / $\int a(\lambda)d\lambda /$		$n / \lambda$	$S_{J'}$ /	$U^{(2)}$	$U^{(4)}$	$U^{(6)}$
${}^4I_{15/2} \rightarrow (S', L')J'$	nm	nm		( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )			
${}^4I_{13/2}$	1532	3.72	1.525	1.210	0.0915	0.1173	1.4316
${}^4I_{11/2}$	976	18.31	1.536	9.816	0.0282	0.0003	0.3953
${}^4I_{9/2}$	800	0.95	1.545	0.456	0	0.1733	0.0099
${}^4F_{9/2}$	653	2.32	1.560	1.296	0	0.5354	0.4619
${}^2H_{11/2}$	520	9.00	1.588	8.289	0.7125	0.4123	0.0925

将实验测得的吸收谱线强度  $S_{J'}$  与对应的各个能级约化矩阵元进行最小二乘法拟合可以得到最佳的  $\Omega_\lambda$  参量。通过解(8)式所示矩阵方程可得

$$\left\{ \begin{array}{l} S_{J_{1t}} = \Omega_2 U_{J_1}^{(2)} + \Omega_4 U_{J_1}^{(4)} + \Omega_6 U_{J_1}^{(6)} \\ S_{J_{2t}} = \Omega_2 U_{J_2}^{(2)} + \Omega_4 U_{J_2}^{(4)} + \Omega_6 U_{J_2}^{(6)} \\ \dots \\ \dots \\ S_{J_{nt}} = \Omega_2 U_{J_n}^{(2)} + \Omega_4 U_{J_n}^{(4)} + \Omega_6 U_{J_n}^{(6)} \end{array} \right\}, \quad (9)$$

用 Matlab 进行最小二乘法拟合即可得到最佳的  $\Omega_\lambda$  参量, 分别为  $\Omega_2 = 9.9887$ ,  $\Omega_4 = 2.7333$ ,  $\Omega_6 = 0.4868$ 。强度参数是表征材料中稀土离子种类、基质以及稀土离子与基质相互作用的重要参数, 一定程度上反映了材料的结构性质。可以看到实验中 J-O 参量  $\Omega_2$  较大,  $\Omega_2$  表征材料共价性, 与材料的结构和配位场的对称性、有序性密切相关。 $\Omega_2$  越大表明材料共价性越强, 反之离子性越强<sup>[7]</sup>。本文中材料  $\Omega_2$  较大, 说明 Er<sup>3+</sup> 受周围离子极化作用较强, 周围环境非对称性较高, 材料中 Er 元素相关的共价键共价性较强, 稀土离子结构和配位对称程度较低, 更容易被激发, 有更良好的吸收特性。

## 4 结 论

制备了新型 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺氟化物材料, 研究了不同基质、不同 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 掺杂比例、不同制备温度对材料吸收特性的影响, 发现 AlF<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>-PbF<sub>2</sub> 混合掺杂作为基质材料时吸波性能最好, Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 最佳掺杂比例为 1:6。Er<sup>3+</sup> 掺杂浓度过高引起浓度淬灭效应, 使得相当多有用的激发态粒子在这个过程中被消耗, 导致基态与激发态之间的交叉弛豫几率减小, 吸收效率降低。样品通过高温热处理, 更多的稀土离子溶解在氟化物基质中, 离子间的距离减小, 同时引起统计平均声子数的增加, 增加了无辐射跃迁的几率, 提高了吸收效率。进一步分析表明, 掺杂不同氟化物基质改变了颗粒的能级位置, 能级间发生跃迁所需的能量发生改变, 从而导致了不同的

吸收率。J-O 理论分析得知 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 氟化物颗粒材料相比普通的磷酸盐、硅酸盐、氟磷酸盐、铋酸盐和碱硼酸盐, 共价性更强, 稀土离子结构和配位对称程度更低, 更容易被激发, 是一种性能优良的红外上转换材料。制备的颗粒状材料易与其他材料均匀混合, 制备方法简单, 具有广泛的应用前景, 从吸收光谱入手对影响红外转换因素的分析, 对今后材料的荧光特性研究具有参考价值。

## 参 考 文 献

- 1 H Lin, K Liu, E Y B Pun, *et al.*. Infrared and visible fluorescence in Er<sup>3+</sup> doped gallium tellurite glasses[J]. Chemical Physics Letters, 2004, 398(1): 146-150.
- 2 Wen Lei, Zhang Liyan, Yang Jianhu, *et al.*. Upconversion luminescence characters of Er doped fluoride (halogen) phosphorus tellurite glass[J]. Acta Phys Sin, 2006, 55(3): 1486-1490.  
温磊, 张丽艳, 杨建虎, 等. 掺铒氟(卤)磷酸盐玻璃的上转换发光性能研究[J]. 物理学报, 2006, 55(3): 1486-1490.
- 3 Zhang Kewei, Zhao Wei, Xie Xiaoping, *et al.*. Experimental research of high gain and low noise figure optical amplifier based on erbium-doped fiber[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(5): 0506003.  
张珂卫, 赵卫, 谢小平, 等. 基于掺铒光纤的高增益低噪声光放大器实验研究[J]. 光学学报, 2013, 33(5): 0506003.
- 4 Chen Xiaobo, Nie Yuxin. Directly upconversion luminescence of Er<sup>3+</sup> doped fluoride oxide glass ceramic[J]. Acta Phys Sin, 2000, 49(12): 2482-2487.  
陈晓波, 聂玉昕. 掺 Er<sup>3+</sup> 氟氧化物玻璃陶瓷的直接上转换敏化发光[J]. 物理学报, 2000, 49(12): 2482-2487.
- 5 Yun Long, Zhuanxian Xiong, Xi Zhang, *et al.*. Frequency locking of a 399 nm laser referenced to fluorescence spectrum of an ytterbium atomic beam[J]. Chin Opt Lett, 2014, 12(2): 021401.
- 6 Han Wanlei, Jia Yutao, Song Yinglin, *et al.*. Characters of luminescence from Tm<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> tri-doped oxyfluoride glass ceramics[J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(2): 0216001.  
韩万磊, 贾玉涛, 宋瑛林, 等. Tm<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> 共掺的氟氧化物玻璃陶瓷的发光特性[J]. 光学学报, 2011, 31(2): 0216001.
- 7 Xiao Shengchun, Lü Jingwen, Zheng Tao, *et al.*. Spectroscopic properties and Judd Ofelt theory analysis of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped oxyfluoride glass ceramics[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(2): 0206002.  
肖生春, 吕景文, 郑涛, 等. Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺氟氧微晶玻璃的光谱性质及 Judd-Ofelt 理论分析[J]. 中国激光, 2012, 39(2): 0206002.
- 8 Zhang Siyuan. Spectroscopy of Rare Earth Ions[M]. Beijing: Science Press, 2008. 230-233.

- 张思远. 稀土离子的光谱学[M]. 北京: 科学出版社, 2008. 230—233.
- 9 P Dorenbos. The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds[J]. *Journal of Luminescence*, 2000, 91(3): 155—176.
- 10 Zhang Xianghua, Long Yongtao, Zhou Xifeng, *et al.*. Influence to up-conversion luminescence of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped oxyfluoride particles with different sintering temperature [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2010, 29(1): 171—175. 张向华, 龙泳涛, 周细凤, 等. 烧结温度对  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺氟氧化物粉末上转换发光的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2010, 29(1): 171—175.
- 11 Huang Kun. Lattice relaxation and phonon transition theory[J]. *Progress in Physics*, 1981, 1(1): 31—85. 黄 昆. 晶格弛豫和多声子跃迁理论[J]. *物理学进展*, 1981, 1(1): 31—85.
- 12 Zhang Xudong, Xu Tiefeng, Nie Qiuhua, *et al.*. Optical properties and thermal stability study of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped tellurium boron silicate glass[J]. *Acta Phys Sin*, 2007, 56(3): 1758—1764. 张旭东, 徐铁峰, 聂秋华, 等.  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺碲硼硅酸盐玻璃的光谱性质和热稳定性研究[J]. *物理学报*, 2007, 56(3): 1758—1764.
- 13 B R Judd. Optical absorption intensities of rare-earth ions[J]. *Physical Review*, 1962, 127(3): 750.
- 14 G S Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2004, 37(3): 511—520.
- 15 W T Carnall, P R Fields, K Rajnak. Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1968, 49(10): 4412—4423.
- 16 W T Carnall, P R Fields, K Rajnak. Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1965, 42(11): 3797—3806.

栏目编辑:张浩佳