

Yb³⁺/Li⁺ 共掺 Y₂O₃ 纳米颗粒的 1 μm 光致发光机制

樊 婷¹ 吕健滔^{2*} 李 娜²

(¹佛山科学技术学院电子与信息工程学院, 广东 佛山 528000)
(²佛山科学技术学院理学院, 广东 佛山 528000)

摘要 通过甘氨酸燃烧法制备了 Yb³⁺/Li⁺ 共掺的 Y₂O₃ 纳米颗粒, 研究了 940 nm 半导体激光器激发下的 Yb³⁺ 1 μm 附近的光致发光光谱, 结果表明 1 μm 附近的荧光峰在共掺 Li⁺ 的摩尔分数为 5% 时达到最强, 比不掺杂 Li⁺ 离子时增强了大约 12 倍。分析了 X 射线主衍射峰的移动, 结果表明 Li⁺ 离子的掺杂改变了 Yb³⁺ 离子的晶体场环境。求解了稳态速率方程, 结果表明荧光增强的主要原因是掺杂的 Li⁺ 离子扰乱了发光中心 Yb³⁺ 离子在 Y₂O₃ 晶格中的环境, 打破了发光跃迁选律, 致使 4f 组态内电偶极跃迁增强, 电偶极跃迁振子强度增大, 从而导致基态吸收截面的增大。

关键词 材料; 稀土离子; 光致发光; 跃迁选律; 速率方程

中图分类号 O482.31 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201333.s116003

Mechanism for 1 μm Photoluminescence in Yb³⁺/Li⁺ Codoped Y₂O₃ Nanoparticles

Fan Ting¹ Lü Jiantao² Li Na²

(¹School of Electronics and Information Engineering, Foshan University, Foshan, Guangdong 528000, China)
(²School of Science, Foshan University, Foshan, Guangdong 528000, China)

Abstract Y₂O₃ nanoparticles codoped with Yb³⁺/Li⁺ ions are synthesized by glycine combustion method. Codoping with 5% mole fraction of Li⁺ ions leads to about 12 times enhancement of the photoluminescence (PL) intensity around 1 μm under diode laser excitation of 940 nm. The movements of the X-ray main diffraction peak indicate that the codoping of Li⁺ ions changes the lattice environment of Yb³⁺ ions. Theoretical investigations based on the steady-state rate equations indicate that the PL enhancement arises mainly from the increased ground state absorption cross section of Yb³⁺ ions by codoping with Li⁺ ions. The codoping of Li⁺ ions can disturb the local crystal field around the Yb³⁺ ions in Y₂O₃ crystals, change the PL transition selection rules of Yb³⁺ ions, resulting in enhanced intra-4f electric-dipole transitions and oscillator strength, which leads to the increase of ground state absorption cross section.

Key words materials; rare earth ions; photoluminescence; transition selection rule; rate equations

OCIS codes 160.5690; 160.4760; 300.6280

1 引 言

近年来, Yb³⁺ 离子掺杂的近红外发光材料由于可用在高效率和高功率的激光器体系中而受到广泛关注^[1]。掺 Yb³⁺ 离子激光器因为可以直接利用 InGaAs 半导体激光器作为光源, 所以应用非常广泛^[2]。Yb³⁺ 离子具有简单的电子结构, 仅有基态能级 ²F_{7/2} 和上能级 ²F_{5/2} 两个能级, 二能级之间距离

10000 cm⁻¹, 非辐射跃迁很弱, 所以具有较高的量子效率。另外, Yb³⁺ 离子相比于其他激光材料常用的稀土离子, 例如 Nd³⁺ 离子, 具有较宽的光谱带, 所以 Yb³⁺ 离子掺杂的材料非常适合用作可调谐激光器和超快激光器的激光发光材料^[3]。

Yb³⁺ 掺杂的纳米 Y₂O₃ 材料是一种非常有前景的固态透明陶瓷激光器材料。因为 Yb³⁺ 离子和

收稿日期: 2013-01-18; 收到修改稿日期: 2013-02-23

基金项目: 广东省高校优秀青年创新人才培养计划(育苗工程)(2012LYM_0131)资助课题。

作者简介: 樊 婷(1982-), 女, 博士, 主要从事稀土纳米发光材料的制备与光致发光特性等方面的研究。

E-mail: everting82@yahoo.com.cn

* 通信联系人。E-mail: .keentle@gmail.com

Y^{3+} 离子具有相近的离子半径, Yb^{3+} 离子可以较好地取代 Y^{3+} 离子所在的格位。此外, 基质 Y_2O_3 是性质优良的主体材料, 因为其具有较高的熔点, 较低的声子能量, 良好的导热性, 在近红外区域有较高的透过率等物理性质^[4,5]。然而由于 Yb^{3+} 离子受电子跃迁选律的限制而发光效率较低, 因此 Yb^{3+} 掺杂的 Y_2O_3 材料在应用中受到了较大的限制^[6]。

最近研究者们通过共掺另外一种金属离子在基质中以改变发光中心在基质中的对称性等方法来提高稀土发光效率, 最常见的是采用半径最小的 Li^+ 离子^[7~12]。然而 Li^+ 离子增强稀土离子在基质中的发光强度的理论机制并不是特别清晰。一般可以通过样品的吸收光谱利用 Judd-Ofelt 理论进行分析, 计算稀土离子在基质中的跃迁振子强度、吸收和发射截面等光谱参量^[13]。然而对于纳米颗粒来说, 由于散射作用较强, 较难测量其吸收光谱。通过求解稳态速率方程来分析 Li^+ 离子对稀土材料发光的影响是个简单有效的方法, 2008 年陈冠英等^[14] 通过稳态速率方程研究了 Li^+ 离子增强稀土 Er^{3+} 离子材料的上转换发光。

本文利用甘氨酸燃烧法制备了不同浓度 Li^+ 离子共掺的 $Y_2O_3:Yb^{3+}$ 纳米颗粒, X 射线衍射 (XRD) 图谱主衍射峰的移动, 说明 Li^+ 离子是以替代或者填隙的方式进入 Y_2O_3 晶格, 并改变了 Y_2O_3 晶格的晶胞参数, 即 Li^+ 离子的掺杂改变了 Yb^{3+} 离子周围的晶体场环境。通过荧光光谱的测量, 发现共掺 Li^+ 离子极大地增强了 $1 \mu m$ 附近的荧光, 最大增强为 12 倍。通过求解稳态速率方程, 表明荧光增强的主要原因是 Li^+ 扰乱了发光中心 Yb^{3+} 离子在 Y_2O_3 晶格中的环境, 打破了发光跃迁选律, 致使 $4f$ 组态内电偶极跃迁增强, 电偶极跃迁振子强度增大, 从而导致基态吸收截面的增大。

2 实 验

实验中所用的材料是通过燃烧法制备的 5% (摩尔分数, 下同) Yb^{3+} 离子和 0%, 1%, 3%, 5%, 7% Li^+ 离子共掺的 Y_2O_3 纳米颗粒。制备过程是将合适比例的甘氨酸, $Y(NO_3)_3$, $Yb(NO_3)_3$ 和 $LiNO_3$ 水溶液混合, 加热搅拌至水分挥发完, 样品自燃后得到产物, 最后 $900^\circ C$ 煅烧 3 h^[15]。XRD 光谱使用 Philips PW1830 衍射仪测得, 所用电压为 40 kV, 电流为 40 mA。室温下近红外荧光光谱使用 940 nm 的半导体激光器作为光源, 功率为 300 mW, 通过 Jobin-Yvon Triax320 光谱仪进行光致发光测试。

3 结果与分析

3.1 样品分析

图 1 是共掺不同浓度 Li^+ 的 $Y_2O_3:Yb^{3+}$ 5% 纳米颗粒的 XRD 图谱, 与标准 Y_2O_3 粉末的 XRD (JCPDS 050574) 完全一致。为了更清楚地表达衍射峰随 Li^+ 离子掺杂的变化规律, 这里只给出主衍射峰 (222)。从图 1 可以看出, 所得样品均为纯 Y_2O_3 立方相结构, 这说明 Yb^{3+} 和 Li^+ 离子是以替代或间隙的方式进入了立方相 Y_2O_3 的格位中, 没有单独成相。根据谢乐公式, 5% Yb^{3+} 离子和 0%, 1%, 3%, 5%, 7% Li^+ 离子共掺的 Y_2O_3 纳米颗粒的晶粒大小分别为 25, 38, 61, 62, 64 nm。

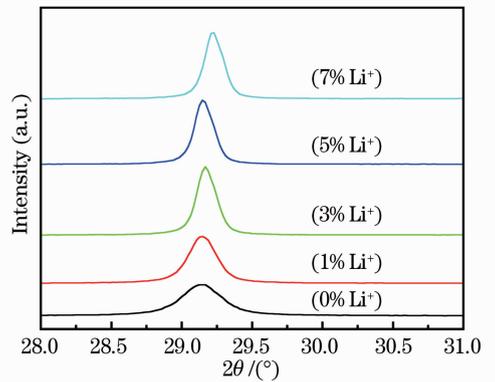


图 1 共掺不同摩尔分数的 Li^+ 离子的 $Y_2O_3:Yb^{3+}$ 5% 纳米颗粒的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of Y_2O_3 nanoparticle doped with 5% Yb^{3+} ions and codoped with Li^+ ions at different mole fractions

此外, 从图 1 还可以看出, 当 Li^+ 离子的浓度从 0% 增加到 3% 时, 衍射峰的位置逐渐向大角度方向移动, 在浓度到 5% 时, 又向小角度方向移动, 而当浓度达到 7% 时, 衍射峰的位置又再一次向大角度方向移动。这是 Li^+ 离子进入 Y_2O_3 晶格并改变了晶胞参数的有力证据。因为 Li^+ 离子的半径 (76 pm) 小于 Y^{3+} (90 pm) 离子的半径, 所以当 Li^+ 离子以替代 Y^{3+} 离子的方式进入 Y_2O_3 晶格时会导致晶格的收缩, 在 XRD 图谱上表现出衍射峰位置向大角度方向移动; 当 Li^+ 离子以填隙的方式进入 Y_2O_3 晶格时, 会导致晶格的扩张, 在 XRD 图上会表现出衍射峰向小角度方向移动。结合实验结果, 可以推测当 Li^+ 离子的掺杂浓度在 0~3% 范围时, Li^+ 离子主要以替代 Y^{3+} 离子的方式进入 Y_2O_3 晶格; 当浓度增加到 5%, 多余的 Li^+ 离子以填隙的方式进入 Y_2O_3 晶格; 当浓度继续增加, 过多的 Li^+ 离子挤在晶格周围, 使晶格受到挤压, 从而又一次收

缩,所以衍射峰再再一次向大角度方向移动。结果表明 Li^{+} 离子改变了晶胞参数和 Yb^{3+} 离子的晶体场环境。

无论以替代的方式还是以填隙的方式, Li^{+} 离子引起的基质晶格的变化都会改变 Yb^{3+} 离子周围的晶体场环境,从而影响 Yb^{3+} 离子在基质中的辐射特性,进而影响其发光特性。

3.2 近红外光致发光光谱

图 2 是样品在 940 nm 光抽运下的近红外光致发光光谱。图中有位于 972, 1009, 1026, 1070 nm 的 4 个发光峰,分别对应于 Yb^{3+} 离子 $^2\text{F}_{5/2}$ 到 $^2\text{F}_{7/2}$ 能级经过斯塔克分裂后的跃迁光谱,如图 3 所示。从图 2 可以看出, Yb^{3+} 的 4 个发光峰强度随着 Li^{+} 离子浓度的提高有明显的增强,在 Li^{+} 离子浓度为 5% 时 4 个荧光峰都达到最强,大约都增强为不掺杂 Li^{+} 离子时的 12 倍。当 Li^{+} 离子掺杂浓度超过 5% 后,荧光强度开始下降。

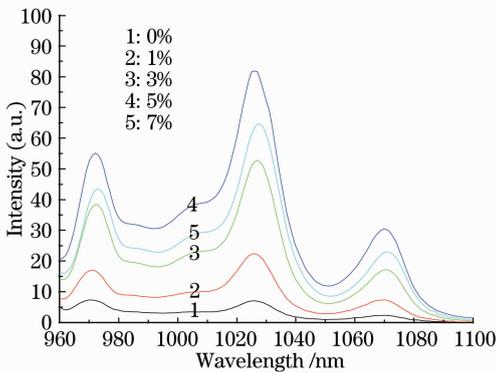


图 2 940 nm 光激发下不同 Li^{+} 离子摩尔分数的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$ 5% 的荧光光谱图

Fig. 2 Photoluminescence spectra in Y_2O_3 nanoparticles doped with 5% Yb^{3+} ions and various Li^{+} ions under light excitation of 940 nm

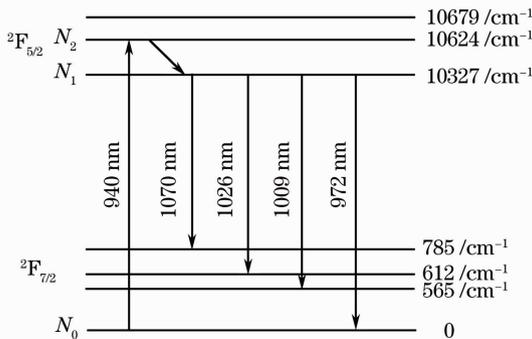


图 3 Yb^{3+} 离子能级示意图

Fig. 3 Energy level diagram of Yb^{3+} ions

共掺 Li^{+} 离子可以增强 Yb^{3+} 离子在 Y_2O_3 晶格中的发光强度,是由于 Li^{+} 离子的掺入破坏了 Yb^{3+}

离子在 Y_2O_3 晶格中的对称性,改变了发光中心 Yb^{3+} 离子的晶体场,从而改变了电子跃迁选律,增加了 $4f$ 组态内的电子耦合跃迁,从而使得荧光增强。当 Li^{+} 离子浓度继续增大后, Yb^{3+} 离子在 Y_2O_3 晶格中会恢复对称性,而且过多的 Li^{+} 离子会破坏 Yb^{3+} 离子的晶体场,导致荧光减弱甚至猝灭^[16]。

3.3 稳态速率方程分析

为了进一步了解 Li^{+} 离子增强 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$ 的发光机制,可以通过分析和计算发光离子 Yb^{3+} 的速率方程,来定性地讨论 Li^{+} 离子对 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$ 发光特性的影响。根据图 3 的能级跃迁图, Yb^{3+} 离子是一个准三能级系统,稳态速率方程为

$$\frac{dN_2}{dt} = N_0 R_1 - \frac{N_2}{\tau_2} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{N_2}{\tau_2} - \frac{N_1}{\tau_1} = 0. \quad (2)$$

这里 N_0 、 N_1 和 N_2 分别代表图 3 中各能级的粒子数, R_1 代表基态吸收速率, τ_1 和 τ_2 分别代表各能级的衰减寿命。考虑最强的 1026 nm 处的荧光峰,忽略其他三个较弱的发光峰,根据(1)式和(2)式, $N_0 \approx N$ (N 为 Yb^{3+} 离子掺杂浓度),则有

$$I = h\nu N_1 / \tau_1 = h\nu N_0 R_1 = h\nu N R_1, \quad (3)$$

式中 I 为 1026 nm 荧光峰的强度, ν 为光频率。根据(3)式, 1026 nm 荧光的强度正比于基态吸收速率 R_1 。当 Li^{+} 离子进入 Y_2O_3 晶格,并取代 Yb^{3+} 离子,晶格对称性降低,电偶极跃迁增强,导致电偶极振子强度 f 增大。电偶极振子强度增大,导致基态吸收截面和基态吸收速率的增大,进而增强了 $1\ \mu\text{m}$ 附近的发光。

必须说明的是,不能根据稳态速率方程的推导结果定量的推出荧光增强了 12 倍,因为 Li^{+} 离子的共掺使得颗粒粒径增大也是荧光增强的一个原因,但最主要的原因还是 Li^{+} 离子破坏了晶格的对称性,导致了 Yb^{3+} 离子基态吸收截面的增大,从而引起近红外荧光的增强。

4 结 论

通过甘氨酸燃烧法制备了 Li^{+} 离子共掺的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$ 纳米颗粒,从 XRD 图谱主衍射峰的移动,发现 Li^{+} 离子改变了 Y_2O_3 晶格的晶胞参数,证明 Li^{+} 离子改变了 Yb^{3+} 离子周围的晶体场环境。荧光光谱研究发现 Li^{+} 离子可以提高 Yb^{3+} 离子在 $1\ \mu\text{m}$ 附近 4 个发光峰的强度约 12 倍。通过求解稳态速率方程,结果表明,荧光的增强主要是因为 Li^{+}

离子进入 Y_2O_3 晶格,使得 Yb^{3+} 离子在基质中的晶格对称性降低,发光跃迁选律发生改变,电偶极跃迁增强,引起了基态吸收截面的增大,从而使得荧光增强。

参 考 文 献

- 1 T. Y. Fan. Heat-generation in Nd:YAG and Yb:YAG[J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1993, **29**(6): 1457~1459
- 2 P. Lacovara, H. K. Choi, C. A. Wang *et al.*. Room temperature diode pumped Yb:YAG laser[J]. *Opt. Lett.*, 1991, **16**(14): 1089~1091
- 3 U. Griebner, S. Rivier, V. Petrov *et al.*. Passively mode-locked Yb:KLu(WO₄)₂ oscillators[J]. *Opt. Express*, 2005, **13**(9): 3465~3470
- 4 W. Zhang, M. Xu, W. Zhang *et al.*. Site-selective spectra and time-resolved spectra of nanocrystalline $Y_2O_3:Eu$ [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **376**(3-4): 318~323
- 5 A. O. G. Dikovska, P. A. Atanasov, M. Jiménez de Castro *et al.*. Optically active Er^{3+} - Yb^{3+} codoped Y_2O_3 films produced by pulsed laser deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2006, **500**(1-2): 336~340
- 6 Jean-Claude G. Bünzli, C. Piguet. Taking advantage of luminescent lanthanide ions[J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**: 1048~1077
- 7 F. Gu, S. F. Wang, M. K. Lü *et al.*. Structure evaluation and highly enhanced luminescence of Dy^{3+} -doped ZnO nanocrystals by Li^+ doping via combustion method [J]. *Langmuir*, 2004, **20**(9): 3528~3531
- 8 S. Ye, N. Jiang, F. He *et al.*. Intense near-infrared emission from ZnO-LiYbO₂ hybrid phosphors through efficient energy transfer from ZnO to Yb^{3+} [J]. *Opt. Express*, 2010, **18**(2): 639~644
- 9 S. Yi, J. S. Bae, B. K. Moon *et al.*. Enhanced luminescence of pulsed-laser-deposited $Y_2O_3:Eu^{3+}$ thin-film phosphors by Li doping[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(18): 3344~3346
- 10 Y. Bai, Y. Wang, K. Yang *et al.*. The effect of Li on the spectrum of Er^{3+} in Li- and Er-codoped ZnO nanocrystals[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(32): 12259~12263
- 11 Y. Bai, K. Yang, Y. Wang *et al.*. Enhancement of the upconversion photoluminescence intensity in Li^+ and Er^{3+} codoped Y_2O_3 nanocrystals[J]. *Opt. Commun.*, 2008, **281**(10): 2930~2932
- 12 Y. Bai, Y. Wang, G. Peng *et al.*. High efficiency white light emission in Er, Tm, Yb, Li codoped Y_2O_3 nanocrystals [J]. *Opt. Commun.*, 2009, **282**(9): 1922~1924
- 13 D. L. Zhang, D. C. Wang, E. Y. B. Pun. Influence of vapor transport equilibration on spectroscopic properties of $Er:LiNbO_3$ crystal heavily codoped with MgO[J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**(10): 103524
- 14 G. Y. Chen, H. C. Liu, G. Somesfalean *et al.*. Enhancement of the upconversion radiation in $Y_2O_3:Er^{3+}$ nanocrystals by codoping with Li^+ ions[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(11): 113114
- 15 T. Fan, Q. Y. Zhang, Z. H. Jiang. Enhanced near-infrared luminescence in $Y_2O_3:Yb$ nanocrystals by codoping with Li^+ ion [J]. *Opt. Commun.*, 2011, **284**: 249~251
- 16 L. D. Sun, C. Qian, C. S. Liao *et al.*. Luminescent properties of Li^+ doped nanosized $Y_2O_3:Eu$ [J] *Solid State Commun.*, 2011, **119**(6): 393~396
- 17 G. S. Maciel, C. B. de Araújo, Y. Messaddeq *et al.*. Frequency upconversion in Er^{3+} -doped fluoroindate glasses pumped at 1.48 μm [J]. *Phys. Rev. B*, 1997, **55**(10): 6335~6342

栏目编辑: 韩 峰