

文章编号:1004-4213(2011)01-0064-4

Sol-gel 法制备 Er^{3+} 掺杂 $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 粉末 上转换发光特性

曹保胜, 孙翼, 关全寅

(大连民族学院 理学院, 辽宁 大连 116600)

摘 要:采用溶胶-凝胶法制备了 8 mol% Er^{3+} 掺杂单一 $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相粉末. 976 nm 半导体激光器激发 Er^{3+} 掺杂 $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 粉末获得中心波长 524, 548 nm 的绿色和 660 nm 的红色上转换发光, 绿色和红色上转换发光强度 (I_{green} 、 I_{red}) 随激光泵浦功率的增大而增强, 且绿色和红色上转换发光均为双光子吸收过程. 随着 Er^{3+} 掺杂 $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 粉末温度的升高, I_{green} 和 I_{red} 逐渐减弱但强度比 $I_{\text{green}}/I_{\text{red}}$ 逐渐增大, 中心波长 524 和 548 nm 的绿色上转换发光强度比 I_{524}/I_{548} 也逐渐增大. 绿色上转换发光与温度的依赖关系使得 Er^{3+} 掺杂 $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 粉末在光学高温传感器方面具有潜在应用.

关键词: Er^{3+} 掺杂 $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; 溶胶-凝胶法; 上转换发光

中图分类号: TQ134

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20114001.0064

0 引言

近年来稀土离子掺杂上转换发光材料研究受到广泛关注, 其中掺 Er 上转换发光材料在 980 nm 泵浦激光激发下能够产生绿色和红色上转换发光, 使其广泛应用于视频显示、数据存储、生物诊断、红外防伪和温度传感等领域^[1-4]. 然而, Er^{3+} 较小的吸收截面造成其发光效率较低, Yb^{3+} 由于在 980 nm 附近大的吸收截面和从 Yb^{3+} 到 Er^{3+} 非常有效的能量传递, 因而常作为敏化剂来提高 Er^{3+} 的上转换发光效率^[5]. 掺 Er 上转换发光基体材料的选择也显著影响上转换发光强度及其应用领域, 其中氧化物 $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 基体具有较高的化学稳定性、机械强度以及高温稳定性等优点^[6], 然而 Er^{3+} 在 $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 基体中的发光行为却鲜有文献报道. 本文采用溶胶-凝胶 (Sol-gel) 法制备 Er^{3+} 掺杂 $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 粉末, 研究泵浦激光功率和温度对 Er^{3+} 掺杂 $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 粉末上转换发光特性的影响规律, 结果表明该材料在温度传感器方面具有应用潜力.

1 实验

实验原料采用钛酸正丁酯 [$\text{Ti}(\text{OBU})_4$]、乙酰丙酮 (AcAc)、异丙醇 [$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$]、硝酸 (HNO_3)、硝酸铒 [$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$] 和硝酸铈 [Yb

(NO_3)₃ · 5H₂O]. 首先将 $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 和 AcAc 混合搅拌 1 h, 室温下加入一定量的异丙醇作为溶剂, 然后缓慢滴加去离子水与少量异丙醇的混合液, 再滴加适量 HNO_3 , 持续搅拌 4 h, 然后继续向溶液中加入 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 搅拌 4 h 得到透明溶胶. 其中 $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 与 AcAc、H₂O 和 HNO_3 的物质的量比分别为 1 : 1、1 : 2 和 3 : 1, Er^{3+} 、 Yb^{3+} 和 Ti^{4+} 的物质的量比为 0.08 : 0.92 : 1. 获得的溶胶在 373 K 干燥 8 h, 烘干成凝胶, 放入热处理炉中以 4 K/min 的升温速率在 1523 K 保温 1 h, 随炉冷却至室温后研磨即得 8 mol% Er^{3+} 掺杂的 $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 粉末.

采用 SHIMADZU XRD-6000 型 X 射线衍射仪 (X-ray Diffraction, XRD) 分析 Er^{3+} 掺杂 $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 粉末的晶体结构, 测试条件为 Cu K α 辐射, 扫描速度 4°/min. 将 Er^{3+} 掺杂 $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 粉末压制成直径 8 mm 的圆片置于加热炉顶端, 准确度为 ± 1.5 K 的镍铬-考铜热电偶紧贴于样品背面用于测量 Er^{3+} 掺杂 $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 粉末的温度. 上转换发光光谱测量采用波长为 976 nm 的半导体激光器作为泵浦光源. 发光谱采用 Jobin Yvon iHr550 型单色仪, Kofin-Sinar 斩波器, CR131 光电倍增管探测器记录, 探测荧光的交流信号经 391A Lock-in Amplifier 锁相放大器放大, 由计算机进行数据采集和处理.

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金 (No. DC10040122) 资助

第一作者: 曹保胜 (1981-), 男, 讲师, 博士, 主要研究方向为光电材料与器件. Email: bscao@dlnu.edu.cn

收稿日期: 2010-07-06; 修回日期: 2010-08-09

2 结果与讨论

图 1 给出了 8 mol% Er³⁺ 掺杂 Yb₂Ti₂O₇ 粉末的 XRD 谱. Er³⁺ 掺杂 Yb₂Ti₂O₇ 粉末的衍射谱与面心立方结构 Yb₂Ti₂O₇ 的标准 XRD 衍射谱(JCPDS no. 17-0454)完全对应,未观察到其它相的衍射峰,表明 Er³⁺ 掺杂 Yb₂Ti₂O₇ 粉末为单一 Yb₂Ti₂O₇ 相.由于 Er³⁺ 和 Yb³⁺ 离子半径相近,Er₂Ti₂O₇ 和 Yb₂Ti₂O₇ 结构相同且晶格常量相近,Er³⁺ 以置换 Yb³⁺ 的形式存在于 Yb₂Ti₂O₇ 晶格中.根据 Scherrer 公式计算得到 Er³⁺ 掺杂 Yb₂Ti₂O₇ 粉末的晶粒平均尺寸约为 40 nm.

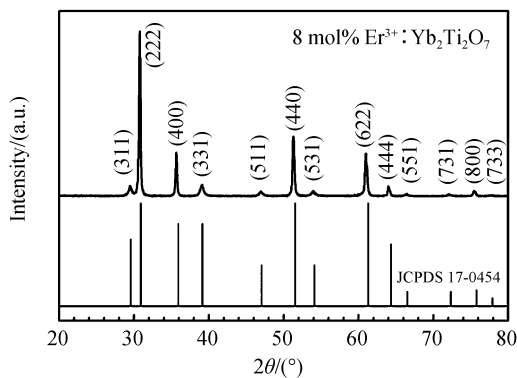


图 1 Er³⁺ 掺杂 Yb₂Ti₂O₇ 粉末 XRD 谱
Fig. 1 XRD pattern of Er³⁺ doped Yb₂Ti₂O₇ powder

图 2 给出了不同泵浦激光功率激发的 Er³⁺ 掺杂 Yb₂Ti₂O₇ 粉末的上转换发光光谱.不同泵浦功率的 Er³⁺ 掺杂 Yb₂Ti₂O₇ 粉末均获得了中心波长在 524、548 nm 的绿色和 660 nm 的红色上转换发光,分别对应于 Er³⁺ 的 ²H_{11/2} / ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} 和 ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} 跃迁. Er³⁺ 掺杂 Yb₂Ti₂O₇ 粉末的绿色和红色上转换发光强度随着泵浦功率的增大而增强.由插图可见,随着泵浦功率的增大,中心波长为 524 和 548 nm 的绿色上转换发光强度比 I₅₂₄ / I₅₄₈ 也逐渐

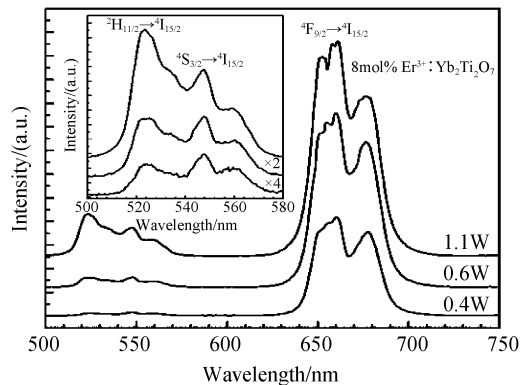


图 2 不同泵浦激光功率激发的 Er³⁺ 掺杂 Yb₂Ti₂O₇ 粉末的上转换发光光谱
Fig. 2 Upconversion emissions spectra of Er³⁺ doped Yb₂Ti₂O₇ with different excitation powers of pump laser

增大.

图 3 为 Er³⁺ 掺杂 Yb₂Ti₂O₇ 粉末绿色和红色上转换发光强度与泵浦激光功率之间的关系.对于未饱和的上转换过程,泵浦到高能级所需的光子数满足 $I_{up} \propto I_{pump}^n$,其中 I_{up} 为上转换发光强度, I_{pump} 为激光泵浦功率, n 为所需的光子数^[7].由图可以看出绿色和红色上转换发光的斜率分别为 2.50 和 1.41,表明 Er³⁺ 掺杂 Yb₂Ti₂O₇ 中的绿色和红色上转换发光为双光子吸收过程.

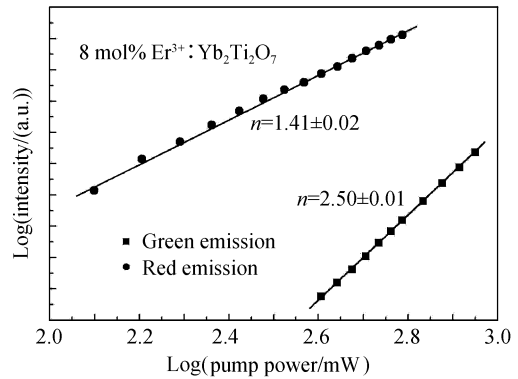


图 3 Er³⁺ 掺杂 Yb₂Ti₂O₇ 粉末绿色和红色上转换发光强度与泵浦激光功率之间的关系
Fig. 3 Green and red upconversion emissions for Er³⁺ doped Yb₂Ti₂O₇ powder versus excitation power of pump laser

图 4 给出了 Er³⁺ 掺杂 Yb₂Ti₂O₇ 粉末的绿色和红色上转换发光能级图.由于 Yb³⁺ 在 976 nm 波长附近具有较大的吸收截面,处于基态能级 ²F_{7/2} 上的 Yb³⁺ 吸收一个 976 nm 的光子跃迁到激发态能级 ²F_{5/2} 上(²F_{7/2} + a photon → ²F_{5/2}),然后以能量转移(Energy Transfer, ET)的方式将能量传递给 Er³⁺.其中 ET(I) (²F_{5/2} + ⁴I_{15/2} → ²F_{7/2} + ⁴I_{11/2})和 ET(III) (²F_{5/2} + ⁴I_{11/2} → ²F_{7/2} + ⁴F_{7/2})形成 Er³⁺ 在能级 ⁴F_{7/2} 上的布居.布居在能级 ⁴F_{7/2} 上的 Er³⁺ 通过无辐射弛豫至能级 ²H_{11/2} 和 ⁴S_{3/2} 后向 ⁴I_{15/2} 辐射跃迁,发出中心波长 524、548 nm 的绿色上转换发光. ET(II) (²F_{5/2} + ⁴I_{13/2} → ²F_{7/2} + ⁴F_{9/2})和交叉弛豫(Cross

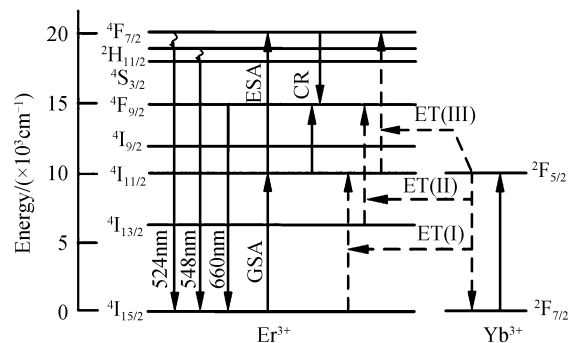


图 4 Er³⁺ 掺杂 Yb₂Ti₂O₇ 粉末的上转换发光能级图
Fig. 4 Schematic energy levels diagram of Er³⁺ doped Yb₂Ti₂O₇ powder

Relaxation, CR) (${}^4F_{7/2} + {}^4I_{11/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$) 形成 Er^{3+} 在能级 ${}^4F_{9/2}$ 上的布居, 布居在能级 ${}^4F_{9/2}$ 上的 Er^{3+} 向能级 ${}^4I_{15/2}$ 辐射跃迁, 发出中心波长 660 nm 的红色上转换发光.

图 5 为不同温度下 Er^{3+} 掺杂 $Yb_2Ti_2O_7$ 粉末的绿色和红色上转换发光光谱. 由图可以看出, 温度的变化不影响 Er^{3+} 掺杂 $Yb_2Ti_2O_7$ 粉末绿色和红色上转换发光光谱的形状, 但绿色和红色上转换发光强度随着温度的升高而降低. 其中绿色和红色上转换发光强度之比 (I_{green}/I_{red}) 随温度的变化在图 6 中给出. 随着温度的升高, I_{green}/I_{red} 逐渐增大, 表明绿色上转换发光强度降低的幅度要小于红色上转换发光.

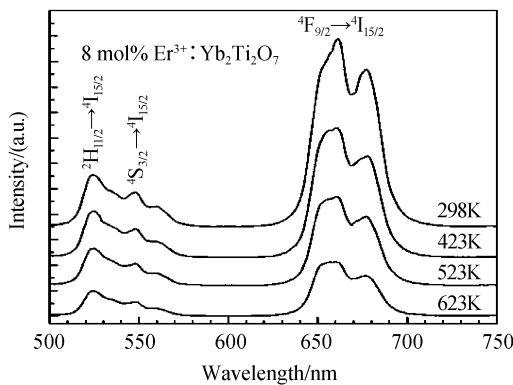


图 5 不同温度下 Er^{3+} 掺杂 $Yb_2Ti_2O_7$ 粉末的上转换发光光谱

Fig. 5 Upconversion emissions spectra of Er^{3+} doped $Yb_2Ti_2O_7$ powder at different temperatures

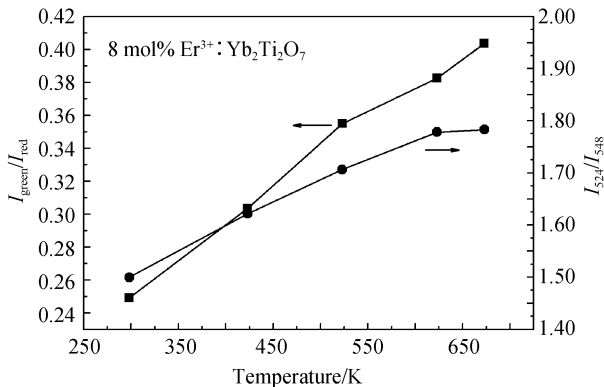


图 6 Er^{3+} 掺杂 $Yb_2Ti_2O_7$ 粉末绿色和红色上转换发光强度与温度的关系

Fig. 6 Green and red upconversion emissions intensities for Er^{3+} doped $Yb_2Ti_2O_7$ powder versus different temperatures

对于 Er^{3+} 掺杂 $Yb_2Ti_2O_7$ 粉末的中心波长 524 和 548 nm 的绿色上转换发光, 由于发光强度 I_{524} 和 I_{548} 与相应能级上的激活 Er^{3+} 数目有关^[8-10]

$$\frac{I_{524}}{I_{548}} = \frac{N({}^2H_{11/2})}{N({}^4S_{3/2})} = \frac{g_H \sigma_H \omega_H}{g_S \sigma_S \omega_S} \exp\left[\frac{-\Delta E}{kT}\right] \quad (1)$$

式中 N 、 I 、 g 、 σ 和 ω 分别为 ${}^2H_{11/2}$ 和 ${}^4S_{3/2}$ 能级到基态 ${}^4I_{15/2}$ 能级的粒子数、荧光强度、衰减速率、发射横截面积和荧光跃迁的角频率, ΔE 为两能级间的能隙, k

为 Boltzmann 常量, T 为绝对温度. 由式(1)可知, I_{524}/I_{548} 与 Er^{3+} 掺杂 $Yb_2Ti_2O_7$ 粉末所处的温度紧密相关. 图 6 还给出了中心波长 524 和 548 nm 的绿色上转换发光强度比 I_{524}/I_{548} 随温度的变化关系. 由图可见, I_{524}/I_{548} 随温度的升高逐渐增大. Er^{3+} 掺杂 $Yb_2Ti_2O_7$ 粉末 I_{524}/I_{548} 随温度变化的这种特性在光学高温传感器方面具有潜在的应用^[8-10].

3 结论

8 mol% Er^{3+} 掺杂 $Yb_2Ti_2O_7$ 粉末在 976 nm 泵浦激光激发下获得了中心波长 524、548 nm 的绿色和 660 nm 的红色上转换发光, 分别对应于 Er^{3+} 的 ${}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 和 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁. Er^{3+} 掺杂 $Yb_2Ti_2O_7$ 粉末的绿色和红色上转换发光随泵浦激光功率的增大而增强, 且 Er^{3+} 掺杂 $Yb_2Ti_2O_7$ 粉末的绿色和红色上转换发光均为双光子吸收过程. Er^{3+} 掺杂 $Yb_2Ti_2O_7$ 粉末的绿色和红色上转换发光强度比以及中心波长 524、548 nm 的绿色上转换发光强度比与粉末的温度紧密相关. 绿色上转换发光与温度的依赖关系使得 Er^{3+} 掺杂 $Yb_2Ti_2O_7$ 粉末在光学高温传感器方面具有潜在应用.

参考文献

- [1] DONG B, LIU D P, WANG X J, *et al.* Optical thermometry through infrared excited green upconversion emissions in Er^{3+} - Yb^{3+} codoped Al_2O_3 [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **90**(8): 181117-181119.
- [2] WANG Qiong-hua, PENG Bao-jian, LI Da-hai, *et al.* Upconversion green luminescent material $NaYF_4 : Er, Yb$ for optically written display[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(12): 2508-2510.
王琼华, 彭宝剑, 李大海, 等. 显示用上转换绿色发光材料 $NaYF_4 : Er, Yb$ 及其特性[J]. *光子学报*, 2008, **37**(12): 2508-2510.
- [3] ZHOU Song-qing, LI Cheng-ren, LIU Zhong-fan, *et al.* Thermal effect on up-conversion fluorescence in Er^{3+} doped silicate glass[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(1): 160-163.
周松强, 李成仁, 刘中凡, 等. 掺钪硅酸盐玻璃上转换发光的温度特性[J]. *光子学报*, 2008, **37**(1): 160-163.
- [4] IVANOVA S, PELLE F, TKACHUK A, *et al.* Upconversion luminescence dynamics of Er-doped fluoride crystals for optical converters[J]. *Journal of Luminescence*, 2008, **128**(5-6): 914-917.
- [5] SILVER J, MARTINEZ-RUBIO M I, IRELAND T G, *et al.* The effect of particle morphology and crystallite size on the upconversion luminescence properties of erbium and ytterbium codoped yttrium oxide phosphors[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, **105**(5): 948-953.
- [6] SHLYAKHTINA A V, ABRANTES J C C, LARINA L L, *et al.* Synthesis and conductivity of $Yb_2Ti_2O_7$ nanoceramics [J]. *Solid State Ionics*, 2005, **176**(17-18): 1653-1656.
- [7] POLLNAU M, GAMELIN D R, LUTHI S R, *et al.* Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems[J]. *Physical Review B*, 2000, **61**(5): 3337-3346.
- [8] WADE S A, COLLINS S F, BAXTER G W. Fluorescence

- intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, **94**(1): 4743-4756.
- [9] DONG B, YANG T, LEI M K. Optical high temperature sensor based on green up-conversion emissions in Er^{3+} doped Al_2O_3 [J]. *Sens Actuators B*, 2007, **123**(2): 667-670.
- [10] WANG X, KONG X, YU Y, *et al.* Effect of annealing on upconversion luminescence of $\text{ZnO}:\text{Er}^{3+}$ nanocrystals and high thermal sensitivity[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(41): 15119-15124.

Upconversion Emissions of Er^{3+} -doped $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Powders by Sol-gel Method

CAO Bao-sheng, SUN Yi, GUAN Quan-yin

(School of Science, Dalian Nationalities University, Dalian, Liaoning 116600, China)

Abstract: The 8 mol% Er^{3+} -doped $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ powder, which was composed of single phase of $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, was prepared by sol-gel method. The green and red upconversion emissions of Er^{3+} -doped $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ centered at about 524, 548 and 660 nm were detected by a 980 nm semiconductor laser diode excitation. The intensities of green and red upconversion emissions (I_{green} , I_{red}) increased with increasing the pump power of laser diode. The two-photon absorption upconversion process was involved in the green and red upconversion emissions. With increasing the temperature of Er^{3+} -doped $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ powder, I_{green} and I_{red} decreased with the ratio of $I_{\text{green}}/I_{\text{red}}$ increasing, while the intensity ratio of green upconversion emissions centered at about 524 and 548 nm (I_{524}/I_{548}) increased. The result implies that the Er^{3+} -doped $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ powder with the change of green upconversion emissions depending on the temperature of powder has a potential application for optical high temperature sensor.

Key words: Er^{3+} -doped $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; Sol-gel method; Upconversion emission