

文章编号: 1001-3806(2010)06-0855-06

影响稀土频率上转换荧光效率的因素

张翔宇¹, 高当丽², 李林¹, 毛多鹭¹, 李海琴¹, 马元良¹, 李仲¹

(1. 青海民族大学 物理与电子工程信息科学系, 西宁 810007; 2. 陕西师范大学 物理学与信息技术学院, 西安 710062)

摘要: 介绍了上转换荧光机理, 综述了提高稀土频率上转换荧光材料效率的途径, 主要包括改变基质声子态分布、添加敏化剂、改变基质组分的物料配比及应用新技术(表面荧光增强、抽运方式及新材料合成等)。并结合荧光增强机理, 对稀土频率上转换荧光材料的研究动向进行了展望。

关键词: 材料; 稀土离子; 发光材料; 上转换效率; 研究动向

中图分类号: O614.33 **文献标识码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1001-3806.2010.06.036

Factors affecting fluorescent efficiency of frequency up-conversion of rare-earth

ZHANG Xiang-yu¹, GAO Dang-li², LI Lin¹, MAO Duo-lu¹, LI Hai-qin¹, MA Yuan-liang¹, LI Zhong¹

(1. Department of Physics and Electronic Information Engineering, Qinghai Nationalities University, Xining 810007, China; 2. Department of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: Up-conversion fluorescent mechanisms were briefly introduced. The methods of improving frequency up-conversion efficiency of rare-earth doped luminescent materials, mainly including changing the substrate phonon distribution, adding the sensitizer, changing the ratio of substrate materials components, and application of new technology, such as surface enhanced fluorescence, pumping methods, new materials synthesis and so on, were reviewed in detail. Furthermore, the research trends of up-conversion luminescent materials in the future were prospected in combination with fluorescence enhancement mechanisms.

Key words: materials; rare-earth ions; luminescent materials; up-conversion efficiency; research trend

引言

稀土掺杂频率上转换荧光材料由于其独特的光学特性例如高量子产率、锐线谱荧光特征、无背景的多色发射、长的荧光寿命(微秒量级到毫秒量级)、良好的光学稳定性和无毒性等,使其在紧凑可见光激光器、光纤放大器、双频上转换立体3维显示、信息存储、太阳能光伏电池等领域具有巨大的应用潜力,尤其是稀土荧光标签在生物领域的应用把频率上转换发光材料的研究推向了高潮^[1-2]。但是,稀土离子的f-f跃迁是一种宇称禁戒的跃迁,发光效率不高,尤其是上转换。因此,如何有效地提高稀土离子的上转换发光效率成为上转换研究的核心。目前,实现频率上转换的主要技术手段有稀土离子的频率上转换效应、非线性光学晶体的倍频效应以及宽带隙半导体材料的直接激发

等。与其它方法相比,频率上转换发光具有以下优点^[3]:可以有效降低光致电离作用引起基质材料的衰退;不需要严格的相位匹配;对激发波长的稳定性要求不高;输出波长具有一定的可调谐性等。此外,频率上转换还更有利于生物红外上转换探测的发展。有关稀土离子掺杂的晶体、玻璃、光纤、透明玻璃陶瓷以及纳米粉体等材料中的上转换发光现象和机理的研究,国内外已有许多报道。作者简要介绍了上转换的发光机理,概括了影响稀土离子上转换发光效率的因素,并对上转换发光材料的研究动向进行了展望。

1 上转换发光机理

AUZAL^[4]等人系统地对掺杂稀土离子的上转换发光特性及机制进行了深入地研究,稀土离子的亚稳激发态是产生上转换功能的前提,提出3种传统的上转换机制,即激发态吸收(excited state absorption, ESA),能量转移(energy transfer, ET)和光子雪崩(photon avalanche, PA)。其中,基于3种上转换机制的荧光在衰减过程中曲线有明显的区别^[4],结合图1说明。图1a和图1b中分别描述的是源于激发态吸收过程和能量转移

基金项目:国家民委科研资助项目(09QH01)

作者简介:张翔宇(1982-),男,硕士,讲师,现主要从事纳米发光材料的制备及光学性质的研究。

E-mail: x-yzhang@tom.com

收稿日期:2009-11-02;收到修改稿日期:2010-03-30

或光子雪崩过程的上转换荧光的衰减曲线。

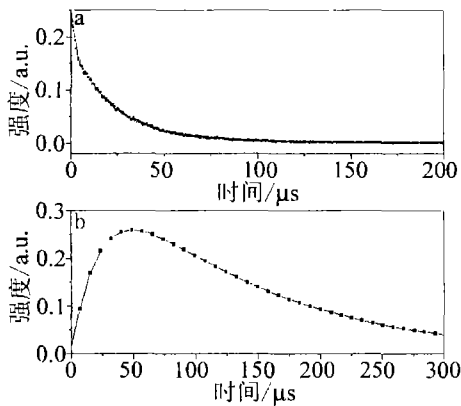


图1 a—源于激发态吸收过程的上转换荧光衰减曲线^[4] b—源于能量转移过程或光子雪崩过程的上转换荧光衰减曲线^[5]

从图可知,图 1a 中的荧光强度随时间推移逐渐减小,荧光衰减曲线可以用 e 指数函数拟合;而图 1b 中的荧光强度随时间推移先上升后减小,荧光衰减曲线呈现非 e 指数函数。这说明:在荧光衰减曲线上,ESA 过程的荧光强度随时间成 e 指数衰减,没有上升时间,而 ET 和 PA 过程的荧光衰减曲线由两部分构成:上升部分和下降部分。当上转换过程中,ESA 过程和 ET 过程共存时,荧光衰减曲线和图 1b 中的类似,但 0 时刻的荧光强度具有一定的初始值。因此,从荧光衰减曲线可以帮助区分荧光的上转换机制。

上转换机制的研究主要集中在稀土离子能级跃迁的机制上,随着基质材料以及受激离子的不同,光子跃迁的机制也不完全相同。因此,上转换机制始终伴随着新材料的出现而发展。2000 年,CHEN 等人^[9]对比研究了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{FOG}$ 氟氧玻璃和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{FOV}$ 钒盐陶瓷的上转换特性,发现后者的上转换强度是前者的 10 倍,前者发光存在特征饱和现象,提出了上转换机制为扩散/转移的新观点。

2 稀土离子上转换发光的影响因素

由于 3 价稀土离子的 f-f 电偶极跃迁属于宇称禁戒跃迁,导致了弱的吸收和发射几率。而具有低对称性的基质材料能将宇称相反的 d 轨道波函数混合到 f 轨道波函数使宇称禁戒得以解除,但是,解禁的同时,又引入了电声子耦合,导致了大的无辐射弛豫几率。因此,为了提高稀土离子上转换材料的荧光效率,研究者们围绕解除宇称禁戒,增大吸收几率,增大辐射弛豫几率和减少无辐射弛豫几率 4 个方面展开了大量的研究。常见的 3 价稀土离子如 Er^{3+} , Tm^{3+} , Pr^{3+} 以及 Ho^{3+} 由于具有丰富的能级而且能和敏化剂 Yb^{3+} 匹配,容易产生上转换发光现象。纵观文献报道,目前,提高稀土离子上转换发光效率的主要方法有:改变基质声

子态分布、添加敏化剂、改变基质组分的物料配比以及应用新技术例如表面荧光增强、抽运方式及新材料的合成等。

2.1 源于基质声子态密度变化对上转换效率的影响

目前,一般认为上转换发光中需要声子的参与,并且发光中的各个激发态都存在无辐射跃迁,而基质材料的声子能量越低,则无辐射跃迁的声子阶数就越大,无辐射跃迁几率越小,有利于上转换发光效率的提高。因此,20 世纪 90 年代,上转换发光材料的研究大多集中在具有不同声子能量的晶体和玻璃中。根据多声子弛豫理论,多声子弛豫引起的无辐射弛豫几率为^[7]:

$$W_p = C \left[\frac{\exp(\eta\omega/KT)}{\exp(\eta\omega/KT) - 1} \right]^p e^{-\alpha\Delta E} \quad (1)$$

式中, W_p 表示多声子无辐射弛豫跃迁几率; $p = \Delta E/(\eta\omega)$ 是声子阶数, ΔE 是稀土离子激发态能级与最临近下能级间的能量差, $\eta\omega$ 表示了基质材料的声子能量, $\alpha = -\ln(\epsilon)/(\eta\omega)$, ϵ 是代表离子-声子耦合强度的物理量; C 是一个依赖于基质材料的常数,由(1)式可知,当声子能量相差不大时,常数 C 就成为决定荧光寿命的关键因素,又根据 POWELL^[7]的结果,常数 C 存在以下的关系:

$$C \propto \rho(\omega)^{5/3} \quad (2)$$

式中, $\rho(\omega)$ 表示了基质材料的声子态密度。

即当声子能量相差不大时,声子态密度对上转换发光强度起决定性作用,这一点在实验上已得到验证。KOSHIMOTO^[8]等人在研究掺 Tm^{3+} 的硝酸盐和钨酸盐玻璃的试验中证实了在基质声子能量相差不大的两种玻璃中,声子能量较高的钨酸盐玻璃上转换发光强度远强于声子能量低的硝酸盐玻璃上转换荧光。在单脉冲红色激光抽运 Tm^{3+} 掺杂的含有 LaF_3 纳米颗粒的透明氟氧化物玻璃陶瓷和 Tm^{3+} 掺杂的氟氧化物玻璃的实验^[9]中也发现:可以通过改变样品的物料配比来改变基质声子态密度,从而提高上转换荧光强度。这为优化上转换发光材料的合成提供了理论和实验依据。

2.2 源于敏化剂对上转换效率的影响

RAKOV^[10]首先发现了 Yb^{3+} 和其它稀土离子,比如 Er^{3+} , Tm^{3+} , Pr^{3+} 等共掺时,会激发 Yb^{3+} 实现上转换,其机制为逐步能量传递上转换机制,并提出了敏化的概念,使得上转换发光的效率大为提高。MAO 等^[11]研究了在 Al_2O_3 粉体材料中通过 980nm 激光抽运 Yb^{3+} 敏化 Er^{3+} , 主荧光强度增加了约 6.3 倍。1997 年, SANDROCK 等人^[12]在室温单频光抽运下,在 $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{ZBLAN}$ 光纤中,利用了 Pr^{3+} 和 Yb^{3+} 之间的交叉弛豫实现了 1W 的上转换红光输出。由于 Yb^{3+}

掺杂浓度相对较高,吸收截面大,拥有特有的2能级结构,这使得离子间的交叉弛豫效率很高,而对发光效率的影响较小。因此,用 Yb^{3+} 作为敏化剂是提高上转换发光效率的重要途径之一。

伴随着纳米科技的发展,敏化剂的种类也越来越繁多。2005年,BANG等人^[13]在含有ZnO纳米颗粒的 $\text{SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 系统中,发现能量转移从ZnO纳米颗粒到 Eu^{3+} 发光离子,来自于ZnO纳米颗粒的绿色发射被完全抑制,来自于 Eu^{3+} 的荧光发射强度被提高5倍到10倍,其中,ZnO纳米颗粒起到了敏化剂的效果。REISFELD等人^[14]也发现,当CdS纳米颗粒和 Eu^{3+} 或 Tb^{3+} 共掺于ZrO胶体时,能量转移从纳米颗粒到激活发光离子,纳米颗粒为敏化剂。要提高荧光上转换效率,要求新的敏化剂不断出现,染料作为敏化剂已应用于无机半导体太阳能电池。将有机染料作为敏化剂应用于稀土发光将是一个尚待研究的方向。

2.3 源于基质物料配比的变化对上转换效率的影响

作者在单脉冲红色激光抽运 Tm^{3+} 掺杂的含有 LaF_3 纳米颗粒的透明氟氧化物玻璃陶瓷和 Tm^{3+} 掺杂的氟氧化物玻璃(合成样品所用材料包括 SiO_2 , Al_2O_3 , AlF_3 , Na_2O , La_2O_3 , Tm_2O_3 和 TmF_3)的实验中发现^[9]:当改变样品的物料配比时,通过改变基质的声子态密度而改变上转换荧光强度。LIN等人^[15]在研究 Tm^{3+} (摩尔分数为0.08)掺杂 $(0.77-x)\text{GeO}_2-x\text{Ga}_2\text{O}_3-0.08\text{Li}_2\text{O}-0.10\text{BaO}-0.05\text{La}_2\text{O}_3$ (x 为0.04,0.08,0.12和0.16)系列玻璃的光谱性质时也发现了类似的现象,他们系统地研究了 Ga_2O_3 从摩尔分数为0.04变化到摩尔分数为0.06时, Ga_2O_3 对 Tm^{3+} 荧光光谱特性的影响,并初步讨论了 Ga_2O_3 对玻璃结构与光谱参量的影响规律。KUMER通过调整 PbO 和 B_2O_3 的比例来调节 $x\text{PbO}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 玻璃体系的折射率,进而调节源自于 Eu^{3+} 的荧光强度^[16]。因此,基质的物料配比的变化能影响声子态密度、晶场强度参量和折射率等进而影响荧光强度。

2.4 源于新技术的发展对上转换效率的影响

2.4.1 表面荧光增强技术 表面荧光增强技术是近年来伴随纳米材料的发展而新兴起来的一种新技术,具有特殊形貌及构型的表面(一般为金属膜)能够使位于该表面的荧光分子的荧光信号得到增强。用于表面荧光增强金属主要是贵金属或特殊周期性纳米阵列。

有关表面增强荧光效应的研究探讨已有许多报道,并先后提出了多种增强机理以试图理解和解释观测到的表面荧光增强效应。美国Maryland大学的LAKOWICZ教授领导的实验小组自1999年开始致力于

表面增强荧光的研究,取得了一系列重要成果^[17]。目前,关于表面荧光增强的研究主要集中于有机大分子,且荧光增强比较明显。WANG等人研究了 Eu^{3+} 附着在银胶上的荧光增强,并用表面等离子体共振解释了其增强机理^[18]。由于稀土掺杂玻璃材料的荧光的窄带谱性质,表面荧光增强在这方面的研究较少。2009年,JUMPEI等人实现了表面等离子体激发的 Er^{3+} 掺杂的透明玻璃陶瓷红外到可见上转换荧光增强^[19]。AISAKA课题组通过将掺杂Er离子的 Al_2O_3 薄膜置于银岛膜上,在978nm激发下获得了增强的荧光发射^[20]。LOUIS等人^[21]报道了二甘醇包埋金纳米粒子的 Tb_2O_3 纳米晶中的 Tb^{3+} 的荧光增强现象。他们认为, Tb^{3+} 的荧光增强起源于纳米金和 Tb_2O_3 纳米晶之间的能量传递。目前,认为金属纳米粒子对稀土离子发光的影响主要有两种可能,一种是金属纳米粒子引起的局域场增强,另一种是低维金/银纳米粒子与稀土离子之间的能量传递。但在不同状态下稀土离子与金属纳米粒子之间的关系仍然没有定论,它们的起源还不清楚,还有待于进一步深入研究。

2.4.2 可调脉宽激光抽运技术 ZHENG, HUANG等人^[22-23]分别研究了在647nm抽运下的 $\text{LaF}_3:\text{Tm}^{3+}$ 的上转换荧光发射谱。对比两者的研究结果发现,在647nm的连续激光激发下, $\text{LaF}_3:\text{Tm}^{3+}$ 体系得到了3条上转换发射谱带,分别位于365nm,453nm和478nm处(见参考文献[23]),而用短脉冲激光激发 Tm^{3+} 掺杂体系时,仅能观察到两条位于365nm和453nm处的发射谱带,而源自 $^1\text{G}_4$ 能级的辐射(478nm)消失(见参考文献[22]),说明上转换荧光辐射和激光脉冲持续时间密切相关。进一步研究其上转换机制,作者试图解释在这两个文献中,激光持续时间对上转换荧光的影响。

结合图2来说明 Tm^{3+} 掺杂体系材料时源自于

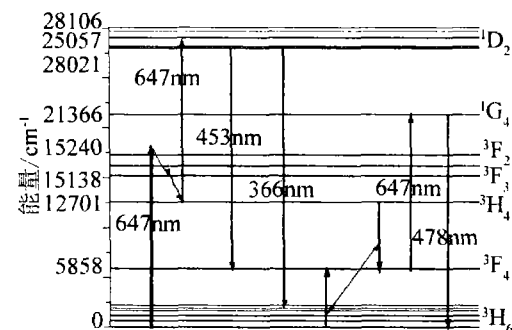


图2 647nm抽运条件下, Tm^{3+} 的相关跃迁能级图

Tm^{3+} 的上转换荧光的机理。在647nm光子抽运下, $^3\text{H}_6$ 上的离子通过基态吸收(ground state absorption, GSA)跃迁至 $^3\text{F}_2$ 态, $^3\text{F}_2$ 态上的离子途经 $^3\text{F}_3$ 态迅速无辐射弛豫至 $^3\text{H}_4$ 态, $^3\text{H}_4$ 态离子消布局可以通过

两种途径:(1) $^3\text{H}_4$ 态离子通过再吸收647nm光子跃迁至 $^1\text{D}_2$ 态, $^1\text{D}_2$ 态离子向下能级跃迁,产生了366nm光子和453nm光子;(2) $^3\text{H}_4$ 态离子和 $^3\text{H}_6$ 态离子通过交叉弛豫(cross relaxation, CR),使 $^3\text{F}_4$ 能态离子累积, $^3\text{F}_4$ 能态离子再吸收647nm光子跃迁至 $^1\text{G}_4$ 态, $^1\text{G}_4$ 态离子向下能级跃迁,产生了478nm光子。从上转换荧光产生的过程中不难发现,366nm光子和453nm光子产生机理是激发态吸收过程, $^3\text{H}_4$ 态能否吸收光子依赖于 $^3\text{F}_2$ 到 $^3\text{H}_4$ 态的无辐射弛豫时间,而能否产生478nm光子取决于 $^3\text{F}_4$ 态在同一个激光脉冲内能否再吸收647nm光子跃迁至 $^1\text{G}_4$ 态。 $^3\text{F}_4$ 态的离子数累积(通过 $^3\text{H}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4 + ^3\text{F}_4$ 的交叉弛豫)时间约为 $^3\text{H}_4$ 能级的寿命,显然,该时间远大于激发光脉宽(脉冲持续时间)而又远小于激发光频率(脉冲间隔时间),导致当用单色短脉冲激光激发 Tm^{3+} 掺杂体系材料时,不会出现 $^1\text{G}_4$ 能级荧光辐射,以上过程可简单表示为: $^3\text{H}_6 + \text{photon}(647\text{nm}) \rightarrow ^3\text{F}_2$ (GSA); $^3\text{H}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4 + ^3\text{F}_4$ (CR) (与激光脉冲持续时间有关); $^3\text{F}_4 + \text{photon}(647\text{nm}) \rightarrow ^1\text{G}_4$ (ESA) (与激光脉冲持续时间有关); $^3\text{H}_4 + \text{photon}(647\text{nm}) \rightarrow ^1\text{D}_2$ (ESA); $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6 + \text{photon}(366\text{nm})$; $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4 + \text{photon}(453\text{nm})$; $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6 + \text{photon}(478\text{nm})$ 。

通过对上转换机理的分析可知,单色脉冲激光抽运 Tm^{3+} 掺杂材料时,中间激发态能级离子数布局时间和激发光脉宽的关系影响上转换效率。SERGEYEV等人^[24]从理论上计算了第1激发态的粒子数反转要求的激光脉冲持续时间,支持了上面对上转换机理的分析。FU等人^[25]从实验上也做了进一步的证实。由此可见,激光脉宽对上转换效率也是一个不可忽略的因素。

2.4.3 双色激光抽运技术 在一个包括基态吸收/激发态吸收的单色激光抽运的上转换实验中,吸收同样光子能量完成两步吸收(基态吸收/激发态吸收)。随着激光技术的发展,双色抽运上转换实验允许两束激发光源波长不同,使基态、激发态都获得最大吸收,有效地提高上转换荧光效率。1998年,KRAMER课题组^[26]在 $\text{Er}:\text{LaCl}_3$ 晶体中实现了双色上转换实验,第1束激光抽运能量 10200cm^{-1} 完成 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 的基态吸收,第2束激光抽运能量 20400cm^{-1} 完成 $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ 的激发态吸收,来自于 $^4\text{F}_{7/2}$ 态的上转换荧光辐射是单色激光抽运实验上转换荧光强度的十几倍。2010年,FU课题组^[25]研究了双色脉冲激光抽运 $\text{Tm}^{3+}:\text{LaF}_3$ 纳米晶体,发现上转换荧光强度和第2束激光延迟时间密切相关。如图3所示,双色抽运波长分别调节至与

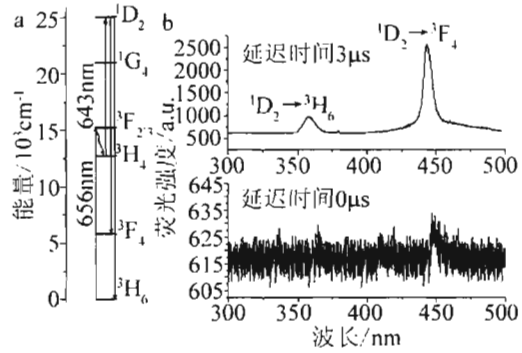


图3 a—在 $\text{Tm}^{3+}:\text{LaF}_3$ 中上转换发射荧光的机理图 b—在双色激光抽运条件下, $\text{Tm}^{3+}:\text{LaF}_3$ 纳米颗粒的发射谱

基态($^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_2$) / 激发态($^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$)吸收共振时,由上转换荧光强度和第2束抽运激光延迟时间的关系发现,当第2束抽运光延迟时间为 $3\mu\text{s}$ 时,上转换荧光强度获得最大值,从实验上首次实现了测量能级无辐射弛豫的时间,证实了用双色激光抽运技术来激发上转换发光材料时,双色激光调制除了要和每一步吸收共振外,第2束激光还应有适当的时间延迟,延迟时间依赖于中间激发态的离子布局时间。

2.4.4 新材料的合成 寻求新的、高效的上转换发光材料一般围绕两个方面,一是寻求具有低声子能量或低声子态密度分布的基质材料;二是寻求新的单掺、双掺、多掺发光离子组。

对稀土离子上转换发光基质材料的选择不仅要求其具有较低的声子能量,而且要求其具有良好的热稳定性、化学稳定性和机械性能。HEUMANN等人^[27]使用输出功率为3W的970nm半导体激光器抽运1.6mm厚的 $\text{LiLuF}_4:\text{Er}^{3+}$ 块状晶体,获得了552nm的激光输出,功率竟达到800mW,在曾经报道过的室温下半导体抽运的上转换激光研究中,这是最高的输出功率。这项研究向实现紧凑型、高效率及半导体抽运的全固态短波长激光器迈出了重要的一步。但由于稀土掺杂的晶体材料的吸收谱线较窄,限制了光致发光的能量转换效率的进一步提高,而且研究主要集中在具有较差化学稳定性和机械强度氟化物晶体上,给实际应用带来了很大困难,透明氟氧化物玻璃陶瓷应运而生。将掺杂的氟化物纳米晶体镶嵌到具有良好机械性能的透明氧化物玻璃体中,既保存了氟化物纳米晶体颗粒所拥有的优良的上转换光学性质,同时又拥有良好的机械性能,引起了材料界的广泛关注。

WANG和OHAWAKI^[28]制备了第1块以 $(\text{Pb},\text{Cd})\text{F}_2$ 为主晶相的透明氟氧化物玻璃陶瓷,发现 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 富集在 $(\text{Pb},\text{Cd})\text{F}_2$ 晶相中,导致玻璃陶瓷材料比前驱体玻璃具有更强的上转换发光效率。在 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的氟氧化物微晶玻璃系统内,由于在纳米晶粒内形成的稀土离子耦合团,促进了 $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 之间的能量

转移,进一步提高了上转换效率。CHEN 等人^[29]通过在含正交结构氟化钇纳米晶的透明玻璃陶瓷中共掺 Er/Tm/Yb 或 Ho/Tm/Yb 稀土离子,在 976nm 激光激发下,获得了明亮的室温上转换白光发射,其色度坐标与标准的等能白光十分接近,能量转换效率约为 0.1%。在材料实用化方面,可以认为,兼具有玻璃体和晶体的特点的氟氧化物玻璃陶瓷作为上转换的基质材料,将是最有潜力代替氟化物玻璃的一种基质材料。

随着纳米科学技术的发展,稀土掺杂纳米上转换荧光材料也相继诞生,并且在发光及生物领域发挥了巨大的应用。JIA^[30]课题组报道了在表面活性剂辅助下水热法合成了亚稳态的四方相纳米颗粒 $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$,其中,源自于 Eu^{3+} 荧光强度由于局域环境对称性的降低,比斜六方相晶体 $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 中源自于 Eu^{3+} 红色荧光强度增强了 9 倍。2009 年,GAO 课题组^[31]用水热法合成的六方相 $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶体,经过退火处理又获得了四方相和斜六方相 $\text{LaOF}:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶体,在四方相 $\text{LaOF}:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶体中,荧光强度约是其它两种晶相中稀土离子荧光强度的 7 倍。并且,作者所在课题组在研究四方相 $\text{LaOF}:\text{Eu}^{3+}$ (Eu^{3+} 的摩尔分数为 0.01) 纳米晶体红色荧光的过程中,发现当与 Tm^{3+} (摩尔分数为 0.005) 共掺时,荧光量子效率达到 72%,这一结果非常令人振奋。

由于稀土掺杂纳米荧光上转换材料拥有纳米材料所特有的性质如量子效应,小尺寸效应等因而导致了在光学性质上出现了许多新奇的效应,如稀土离子淬灭浓度极大地提高等。YU 课题组^[32]发现在 Nd^{3+} 掺杂的 LaF_3 纳米晶体中,当 Nd^{3+} 掺杂浓度逐渐增加时,荧光强度增大。 NdF_3 纳米晶的荧光发射是 Nd^{3+} (摩尔分数为 0.05): LaF_3 纳米晶荧光发射的 5 倍。由于纳米晶体的边界阻止了能量转移的发生,导致了纳米晶中淬灭浓度远大于体材料中的浓度,这为提高荧光效率开辟了新途径。

20 世纪 90 年代,几乎所有关于上转换发光的研究均集中在掺杂稀土元素上,有关过渡金属上转换的报道极少。然而,进入本世纪后,越来越多的研究表明:稀土与过渡金属离子共掺,特别是 Yb^{3+} 与 Mn^{2+} 或 Cr^{3+} 的共掺,导致了许多的新的、高效率的上转换发光材料的出现,甚至有些在中红外波段激发下也能产生有效的可见光上转换发射。如在 $\text{Cr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 晶体中,通过上转换过程第 1 次实现了 Cr^{3+} 的 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 发光^[33]。在 $\text{Yb}^{3+}:\text{RbMnCl}_3$ 晶体中,由于相邻 Yb^{3+} 和 Mn^{2+} 之间磁性作用的结果,可将 1500cm^{-1} 的红外光上转换到可见区域^[34]。目前,已发

现具有上转换功能的过渡金属离子有 Ti^{2+} , Ni^{2+} , Mo^{3+} , Re^{4+} , Os^{4+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} 等,若能将这些过渡金属和稀土元素共掺用于玻璃态材料的上转换发光中,一定能得到很多意想不到的效果。

3 展望

在稀土掺杂频率上转换荧光材料的研究中,如何提高稀土离子的上转换荧光效率是研究的重点和难点。从原因上来分析,影响上转换效率的因素包括 3 个方面:吸收几率、辐射跃迁几率、无辐射跃迁几率。但对 3 价稀土离子来说,电偶极跃迁属于禁戒跃迁,稀土离子只有处于没有反演对称中心的环境中,禁戒跃迁才能解除。因此,具有低的局域环境对称性对吸收几率和辐射几率有决定性作用,也就是说对提高上转换效率至关重要。具有低对称性的晶体材料往往不稳定,这对材料的合成又提出了新的问题。通过各种途径改变稀土离子局域环境的对称性依然是今后研究的重要而基础的课题。

稀土离子一些能级的无辐射跃迁过程是影响上转换激光效率的一个重要原因,由于无辐射跃迁过程是声子参与的,减小基质材料的声子能量有利于提高上转换激光的运转效率。因此,设计制备合适的稀土掺杂基质材料,调整基质的物料配比,发现新的敏化剂,选择合适的抽运途径,从而提高量子效率,是解决这一问题的关键。

随着科学技术的发展,新的技术(如表面荧光增强技术和双色抽运技术)和新的稀土掺杂频率上转换荧光材料(如稀土掺杂玻璃陶瓷,稀土掺杂纳米材料,稀土和过渡金属离子共掺材料)不断出现,荧光量子效率的提高已取得了一定的成果。但稀土掺杂纳米材料的光学性质的研究才刚刚起步,目前的研究主要集中在纳米材料的合成和分散性上,光学性质研究的较少。由于稀土掺杂纳米材料许多独特的性质如淬灭浓度高等,加大力度研究其光学性质,有可能在提高稀土掺杂材料量子效率的研究上取得突破性进展。

总之,在上转换材料的研究过程中,深入探讨各种稀土离子在不同的激光激发下的上转换特性,寻找合适的掺杂基质材料和新的发光离子组合,仍是今后研究的重要而基础的内容。相信随着基质组分的进一步优化、过渡金属的加入以及新的理论模型的指导,上转换效率将大为提高,以实现诸多领域的实际应用。

参考文献

- [1] WANG F, LIU X G. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals [J]. Chemical Society Reviews,

- 2009, 38: 976-989.
- [2] XU S Y, GE W P, WANG L, *et al.* Experimental research of the sensitization effect of Eu^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} and TTFB polymers[J]. *Laser Technology*, 2008, 32(6): 579-581 (in Chinese).
- [3] BLASSE G, GRABMAIER B C. *Luminescent materials*[M]. Berlin: Springer, 1994:195-203.
- [4] AUZAL F. Materials and devices using double-pumped phosphorus with energy transfer[J]. *Proc IEEE*, 1973, 61(6): 758-786.
- [5] BJURSHAGEN S, EVEKULL D, KOCH R. Generation of blue light at 469nm by efficient frequency doubling of diode pumped Nd:YAG laser[J]. *Electron Lett*, 2002, 38(7): 324-325.
- [6] CHEN X B, NIE Y X, DU W M, *et al.* The comparison investigation of direct upconversion sensitization luminescence between Er/Yb:oxy-fluoride glass and vitroceraamics[J]. *Opt Commun*, 2000, 184(1/4): 289-304.
- [7] KAMINSKII A A. *Crystalline laser: physical processes and operating schemes*[M]. Boca Raton: CRC, 1996:307-311.
- [8] KISHIMOTO S, HIRAO K. Intense ultraviolet and blue upconversion fluorescence in Tm^{3+} -doped fluorindate glasses[J]. *J A P*, 1996, 80(4): 1965-1969.
- [9] GAO D L, ZHANG X Y, ZHANG Z L, *et al.* Improvement on the up-conversion fluorescence emission in Tm^{3+} doped optical materials by adjusting photon distribution[J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, 58(9): 6108-6112 (in Chinese).
- [10] RAKOV N, MACIEL G S, SUNDHEIMER M L, *et al.* Blue upconversion enhancement by a factor of 200 in Tm^{3+} -doped tellurite glass by codoping with Nd^{3+} ions[J]. *J A P*, 2002, 92(10): 6337-6339.
- [11] MAO Y L, LIN B C, FENG S Y, *et al.* The spectroscopic property of erbium ytterbium co-doped alumina material prepared by sol-gel process[J]. *Laser Technology*, 2007, 31(6): 600-602 (in Chinese).
- [12] SANDROCK T, SCHEIFE H, HEUMANN E, *et al.* High-power continuous-wave upconversion fiber laser at room temperature[J]. *Opt Lett*, 1997, 22(11): 808-810.
- [13] BANG J, YANG H, HOLLOWAY P H. Enhanced luminescence of $\text{SiO}_2: \text{Eu}^{3+}$ by energy transfer from ZnO nanoparticles[J]. *J Chem Phys*, 2005, 123(8): 084709/1-084709/5.
- [14] REISFELD R, GAFT M, SARIDAROV T, *et al.* Nanoparticles of cadmium sulfide with europium and terbium in zirconia films having intensified luminescence[J]. *Materials Letters*, 2000, 45(3/4): 154-156.
- [15] LIN Q F, XIA H P, WANG J H, *et al.* Effect of Ga_2O_3 on the spectroscopic properties of Tm^{3+} -doped $\text{CeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-BaO-L}_2\text{O}_3$ glasses[J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, 57(4): 2554-2561 (in Chinese).
- [16] KUMAR G M, RAO D N, AGARWAL G S. Measurement of local field effects of the host on the lifetimes of embedded emitters[J]. *Phys Rev Lett*, 2003, 91(20): 203903/1-203903/4.
- [17] LAKOWICZ J R. Radiative decay engineering: biophysical and biomedical applications[J]. *Analytical Biochemistry*, 2001, 298(1): 1-24.
- [18] WANG Y H, ZHOU J, WANG T. Enhanced luminescence from europium complex owing to surface plasmon resonance of silver nanoparticles[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(12/13): 1937-1940.
- [19] JUMPEI U, SETSUHISA T, AKITO I. Surface plasmon excited infrared-to-visible upconversion in Er^{3+} -doped transparent glass ceramics[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009, 355(37/42): 1912-1915.
- [20] AISAKA T, FUJII M, HAYASHI S. Enhancement of upconversion luminescence of Er doped Al_2O_3 films by Ag island films[J]. *A P L*, 2008, 92(13): 132105/1-132105/3.
- [21] LOUIS C, ROUX S, LEDOUX G, *et al.* Gold nano-antennas for increasing luminescence[J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(22/23): 2163-2166.
- [22] ZHENG H R, GAO D L, ZHANG X Y, *et al.* Fluorescence characteristics of Tm^{3+} in different local environments[J]. *J A P*, 2008, 104(1): 013506/1-013506/4.
- [23] HUANG S H, LAI S T, LOU L R, *et al.* Upconversion in $\text{LaF}_3: \text{Tm}^{3+}$ [J]. *Phys Rev*, 1981, B24(1): 59-63.
- [24] SERGEYEV S, KHOPTYAR D, JASKORZYNSKA B. Upconversion and migration in erbium-doped silica waveguides in the continuous-wave excitation switch-off regime[J]. *Phys Rev*, 2002, B65(23): 233104/1-233104/4.
- [25] FU Z X, ZHENG H R, LEI Y, *et al.* Investigation of radiative and nonradiative relaxation by two-photon resonant excitation in Tm^{3+} doped LaF_3 particles[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, 10(3): 2238-2242.
- [26] KRAMER K W, GUDEL H U. Infrared-to-visible upconversion in $\text{LaCl}_3: 1\% \text{Er}^{3+}$ energy-level and line-strength calculations[J]. *Phys Rev*, 1997, B56(21): 13830-13840.
- [27] HEUMANN E, BAR S, RADEMAKER K, *et al.* Semiconductor-laser-pumped high-power upconversion laser[J]. *A P L*, 2006, 88(6): 061108/1-061108/3.
- [28] WANG Y, OHWAKI J. New transparent vitroceraamics codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} for efficient frequency upconversion[J]. *A P L*, 1993, 63(24): 3268-3270.
- [29] CHEN D Q, WANG Y S. Near-infrared quantum cutting of nanostructure transparent glass-ceramic[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2009(2): 35 (in Chinese).
- [30] JIA C J, SUN L D, LUO F, *et al.* Structural transformation induced improved luminescent properties for $\text{LaVO}_4: \text{Eu}$ nanocrystals[J]. *A P L*, 2004, 84(26): 5305-5307.
- [31] GAO D L, ZHENG H R, TIAN Y, *et al.* Spectroscopic properties of Tm^{3+} and Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$) codoped fluoride nanocrystals[J]. *Science in China Series*, 2010, C40(3): 287-295 (in Chinese).
- [32] YU X F, CHEN L D, LI M, *et al.* Highly efficient fluorescence of $\text{NdF}_3/\text{SiO}_2$ core/shell nanoparticles and the applications for in vivo NIR detection[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20: 4118-4123.
- [33] HEER S, WERMUTH M, KRAMER K, *et al.* Upconversion excitation of $\text{Cr}^{3+} {}^2\text{E}$ emission in $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ codoped with Cr^{3+} and Yb^{3+} [J]. *Chemical Physics Letters*, 2001, 334(4/6): 293-297.
- [34] VALIENTE R, WENGER O S, GUDEL H U. Near-infrared-to-visible photon upconversion process induced by exchange interactions in Yb^{3+} -doped RbMnCl_3 [J]. *Phys Rev*, 2001, B63(16): 165102-165112.