

掺杂 Er^{3+} 的 TiO_2 的发射光谱研究

王文华^{1,2}, 程建波^{2*}, 祝洪杰²

1. 天津大学化工学院, 天津 300072

2. 烟台大学化学与物理工程学院, 山东 烟台 264005

摘要 用无水乙醇、冰醋酸、钛酸丁酯凝胶法制备了掺杂 Er^{3+} 的 TiO_2 粉末, 测量了其在 488 nm 激发下的 Stokes 发射光谱和 980 nm 激发下的上转换发光光谱。在可见光范围内, 观察到了绿光和红光, 绿光从 500~570 nm, 对应 Er^{3+} 的 $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, 红光从 650~690 nm, 对应 Er^{3+} 的 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的跃迁。由 $\ln I_{\text{vis}} - \ln I_{\text{in}}$ 曲线可知, 绿光和红光均为双光子过程, 光强正比于泵浦功率的二次方, 即 $I_{\text{out}} \propto I_{\text{in}}$ 。初步研究了此材料的上转换过程。

主题词 TiO_2 ; Er^{3+} ; 上转换发光

中图分类号: O641.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2006)06-0991-03

引言

有关稀土离子掺杂发光已有许多研究^[1-7, 10-11], 在不同基质材料中都存在上转换发光^[1-7], 而且形成有机配合物后可显现出一些特殊的光谱性能^[8, 9]。稀土 Er^{3+} 离子在近红外到近紫外波段(200~1 500 nm)存在丰富的能级结构, 在紫外和可见光区有很好的荧光发射, 且在 800 和 980 nm 附近红外波段存在较强的吸收峰, 可以实现室温下红外光泵浦在可见波段上的上转换受激发射。 TiO_2 具有光学非线性以及基体声子能量低、可降低非辐射跃迁概率等性质, 本文利用溶胶凝胶法制备了 Er^{3+} 掺杂 TiO_2 粉末材料, 研究了其发光性质。

1 实验部分

1.1 掺杂 Er^{3+} 的 TiO_2 的制备

取无水乙醇 25 mL, 冰醋酸 6 mL, 然后加入一定量的钛酸丁酯, 搅拌一定时间后, 加入 16 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Er^{3+} , 继续强力搅拌至生成凝胶, 取出干燥后, 在 700 °C 焙烧 7 h。

1.2 测试与表征

采用 SBP500 三光栅光谱仪(北京卓立汉光仪器有限公司)测量样品在 488 nm 激发下 Stokes 发射光谱和 980 nm 激光泵浦下上转换发光光谱。在测量上转换发光光谱的过程

中, 改变输入激光电流, 测量上转换发光强度与激光器工作电流, 即激发光强度的关系, 由此确定转换机理。用 DSC100 数据采集系统采集数据。所有测量都是在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 488 nm 激发下的发射光谱

图 1 为室温下, 样品在 488 nm 激发下的发射光谱图。我们可以观察到绿光和红光两个不同的发光中心。绿光从 500~570 nm, 对应 Er^{3+} 的 $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, 红光从 650~690 nm, 对应 Er^{3+} 的 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的跃迁。

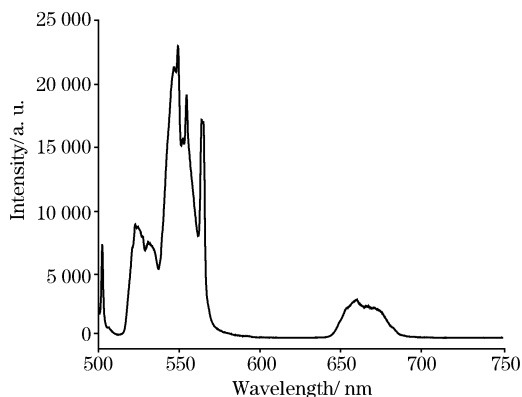


Fig. 1 The Stokes emission spectrum of the sample annealed at 700 °C

收稿日期: 2005-12-19, 修订日期: 2006-03-20

基金项目: 国家自然科学基金(20473029)和吉林大学超分子结构与材料教育部重点实验室开放课题资助

作者简介: 王文华, 1964 年生, 天津大学化工学院副教授 * 通讯联系人

2.2 980 nm 激发下的上转换发光光谱

图 2 是样品的上转换光谱。由图可见, 在 980 nm 激光激发下, 发现样品的发光效率较高。在激发功率很小的情况下, 就能发射很强的红光和绿光, 波峰分别为 660, 550 和 525 nm, 分别对应 Er^{3+} 的 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 和 ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, 红光的发射强度与绿的发射强度基本相等, 说明 980 nm 泵浦时获得红光和绿光上转换发射的概率基本相等。

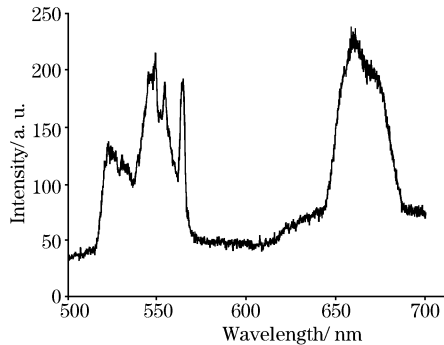


Fig. 2 The upconversion emission spectrum of Er^{3+} in TiO_2 nanocrystals under 980 nm laser diode excitation

2.3 发光机理

上转换发光过程包括: 单离子的步进多光子吸收、直接双光子吸收。能量传递上转换, 激发态离子通过无辐射跃迁耦合, 发生能量传递, 被激发到更高激发态的离子产生辐射跃迁, 其中, 激发态吸收 (ESA) 与能量传递上转换 (EUT) 是重要的上转换发光过程。

从图 1 和图 2 中的光谱看到, Er^{3+} 在该种材料中主要发红光和绿光。从图 1 我们看到绿光的发射强度要比红光的发射强度高得多, 而图 2 中绿光的发射强度与红光的发射强度基本上相等。在 488 nm 激发下到达 ${}^4F_{7/2}$ 能级, 再从 ${}^2F_{7/2}$ 能级通过无辐射弛豫到 ${}^2H_{11/2}$ 和 ${}^4S_{3/2}$ 能级上, 只有很少的一部分能同时到达 ${}^4F_{9/2}$ 能级上, 所以能看到很强的 ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁的绿光, 而 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁的红光较弱。 Er^{3+} 的上转换发射途径见能级图 (见图 3)。处于基态 ${}^4I_{15/2}$ 的 Er^{3+} 离子吸收一个 980 nm 的光子向上跃迁到 ${}^4I_{11/2}$ 能级, 在 ${}^4I_{11/2}$ 能级上再吸收一个 980 nm 的光子跃迁到 ${}^4F_{7/2}$ 能级, 再从 ${}^4F_{7/2}$ 能级通过无辐射弛豫到 ${}^2H_{11/2}$ 和 ${}^4S_{3/2}$ 能级。红光的发射可能主要来自于 ${}^4I_{13/2}$ 能级的激发态吸收, 即在 ${}^4I_{13/2}$ 能级上吸收一个光子后, 向上激发到 ${}^4F_{9/2}$ 能级, 再由 ${}^4F_{9/2}$ 能级跃迁至基态发出 660 nm 发射。

为了进一步研究此材料的上转换发光过程, 我们测量了上转换发光强度随泵浦强度的变化情况。上转换发光强度与泵浦激光功率之间的关系可近似表示为 $I_{\text{vis}} \propto (I_{\text{in}})^n$ (I_{vis} 表示上转换发光强度, I_{in} 表示泵浦功率, 即输入红外激光的强度, n 表示发射一个可见光子所吸收的红外光子数)。图 4 为

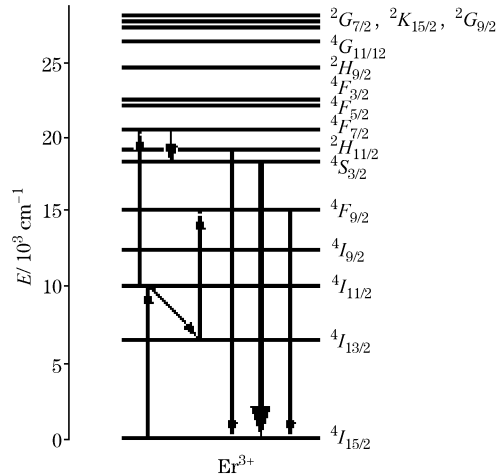


Fig. 3 Upconversion energy level of Er^{3+}

二者的 $\ln I_{\text{vis}} - \ln I_{\text{in}}$ 关系图, 曲线的斜率 ρ 为 1.33, 1.71 和 1.99 分别对应样品 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 和 ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 的跃迁。根据各个谱线的斜率值可知: 样品的绿光和红光均为双光子过程, 光强正比于泵浦功率的二次方, 即 $I_{\text{out}} \propto (I_{\text{in}})^2$ 。

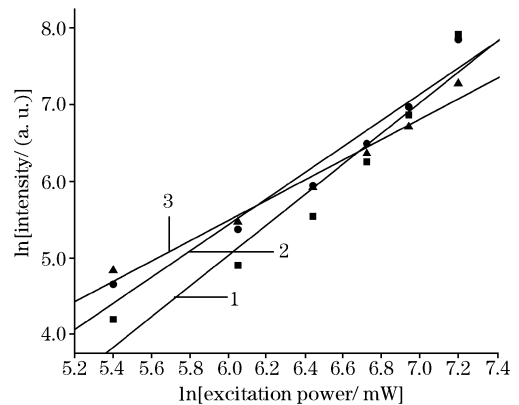


Fig. 4 Relation between upconversion luminescence strength and excitation power

1: Slope=1.99(525 nm); 2: Slope=1.71(550 nm);
3: Slope=1.33(660 nm)

3 结论

用溶胶凝胶法合成了 Er^{3+} 掺杂的 TiO_2 粉末材料, 并对该种材料进行了表征。无论是在 488 nm 激发还是 980 nm 激发, 该种材料都发射红光和绿光, 由发光强度同泵浦强度的对数曲线可知, 此材料的红光发射和绿光发射都是双光子过程。

参 考 文 献

- [1] Heine F, Heumann E, Danger T. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 65(4): 383.
- [2] Patel D N, Reddy R B, et al. *Appl. Opt.*, 1998, 37(33): 7805.
- [3] Soga K, Tsuda M, Sakuragi S. *Non-Crystalline Solids*, 1997, 203: 222.
- [4] Wang Y, Ohwaki J. *J. Appl. Phys.*, 1993, 74: 1272.
- [5] Mejia E B, Starodumer A N, Barmenlov Y O. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74(11): 1540.
- [6] Takashi T, Kazuo K, Sreedhar B. *Non-Crystalline Solids*, 1996, 202: 297.
- [7] Goh S C, Pattie R, Byrne C. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67(6): 768.
- [8] Li Xialing, Xu Weiqing, Jia Huiying, et al. *Chem. J. Chinese Universities*, 2004, 20(3): 345.
- [9] JIA Hui-ying, XU Wei-qing, QI Ming-hui, et al(贾慧颖, 徐蔚青, 齐明辉, 等). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2004, 25(2): 338.
- [10] WANG Ji-you, HAO Wei, ZHAO Li-juan, et al(王吉有, 郝伟, 赵丽娟, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2005, 25(4): 499.
- [11] LIU Xue-feng, ZHANG Li, TU Ming-jing(刘雪峰, 张利, 涂铭旌). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2005, 25(2): 274.

Study of Spectral Property of Er^{3+} -Doped TiO_2

WANG Wen-hua^{1, 2}, CHENG Jian-bo^{2*}, ZHU Hong-jie²

1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China

2. Science and Engineering College of Chemistry and Biology, Yantai University, Yantai 264005, China

Abstract Spectral property of Er^{3+} -doped TiO_2 prepared with gel method using absolute alcohol, glacial acetic acid and tetrabutyl titanate was studied. The Stokes emission spectra at 488 nm and upconversion emission spectra at 980 nm of the material were measured. In the visible range, green and red light was observed with green light corresponding to $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ transition of Er^{3+} , and red light corresponding to $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ transition of Er^{3+} . The green and red light are both two-phonon process from the curve of $\ln I_{\text{vis}} - \ln I_{\text{in}}$ as the light intensity is directly proportional to the square of pump power. Elementary studies of the upconversion process were conducted.

Keywords TiO_2 ; Er^{3+} ; Upconversion emission

(Received Dec. 19, 2005; accepted Mar. 20, 2006)

* Corresponding author