

显示用上转换绿色发光材料 $\text{NaYF}_4 : \text{Er, Yb}$ 及其特性*

王琼华¹, 彭宝剑¹, 李大海¹, 辛燕霞¹, 蒋泉²

(1 四川大学 电子信息学院, 成都 610065)

(2 电子科技大学 光电信息学院, 成都 610054)

摘要:采用喷射微波燃烧合成法制备了上转换发光显示器中发绿光的上转换发光材料 $\text{NaYF}_4 : \text{Er, Yb}$. 测试了该材料的 XRD 衍射图谱和发光效率. 给出了该材料在 1 064 nm 三种激光功率激发下的发光光谱. 分析了该材料的上转换发光机理, 得到 545 nm 和 662 nm 峰值发光分别是 Er^{3+} 的 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁产生的. $\text{NaYF}_4 : \text{Er, Yb}$ 具有较强的上转换绿光, 同时存在的较弱的红光易于用滤色膜滤除, 满足显示对三基色中绿色的要求; 并且喷射微波燃烧合成法制备的该材料达到了高分辨率显示应用超细粉体的要求.

关键词:上转换发光; 稀土发光材料; 喷射微波燃烧合成法; 发光机理; 显示

中图分类号: O43

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2008)12-2508-3

0 引言

近年来稀土离子掺杂上转换发光材料的研究取得了长足发展^[1-5], 一种新型的显示器—近红外上转换发光显示器应运而生^[6-10]. 该显示器利用近红外二极管激光泵浦光源, 通过扫描和聚焦系统后照射到稀土掺杂的氟化物转换发光屏上, 上转换材料吸收近红外光的能量后, 辐射出红、绿、蓝三基色光, 从而实现彩色显示. 该显示器具有体积小、色彩鲜艳、寿命长等特点, 可实现真三维立体显示^[11], 是一种很有前景的新型显示器. 然而该显示器的亮度有待提高, 因为上转换材料的能量效率通常都较低. 虽然目前已有一些材料实现了较高的上转换效率^[12], 但距实际应用还有一段距离. 因此寻找一些新的发光原理、制备方法和材料组合来提高上转换发光材料的效率, 并满足显示应用的光电特性的要求是当前的研究课题.

本文给出可应用于制备上转换发光显示器的发绿光的上转换发光材料 $\text{NaYF}_4 : \text{Er, Yb}$ 的制备方法、发光光谱及机理分析结果, 为上转换发光显示器的研制打下基础.

1 材料制备、XRD 衍射图谱和发光效率

采用喷射微波燃烧合成法制备 $\text{NaYF}_4 : \text{Er, Yb}$ 样品. 由于微波加热法与传统加热方式不同, 热

量不是经过传导或对流传递, 而是使物质从里到外自身发热, 因而具有加热速度快, 加热非常均匀, 从而更有利于形成粒度和质量均匀的材料. 以 NaYF_4 为基质材料, 稀土离子浓度为 $\text{Yb}^{3+} = 18\% \text{ mol}$, $\text{Er}^{3+} = 1\% \text{ mol}$ 进行掺杂, 形成前驱体, 然后经喷射微波燃烧合成法形成微细粉体. 反应用微波喷雾燃烧合成器采用厚壁石英玻璃制作燃烧室, 并经过适当加固, 通过微波引燃形成喷雾, 达到了超细粉体的要求, 有利于高分辨率显示应用.

采用荷兰飞利浦公司生产的 X'Pert Pro 型衍射仪测试 $\text{NaYF}_4 : \text{Er, Yb}$ 样品的 XRD 衍射图谱, 如图 1. 由此可以看出, 由喷射微波燃烧合成法可以合成完全纯相的 NaYF_4 , 衍射峰的位置与 JCPDS 卡片一致. 根据 XRD 衍射图谱计算得出 NaYF_4 的晶粒大小约为 30 nm.

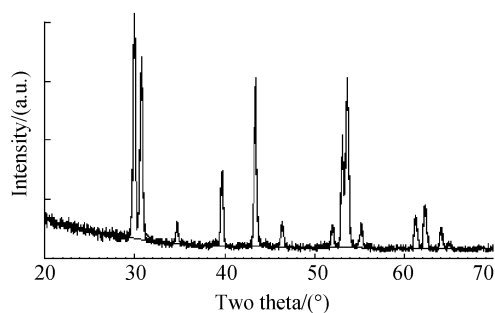


图 1 $\text{NaYF}_4 : \text{Er, Yb}$ 的 XRD 衍射图谱
Fig. 1 XRD pattern of $\text{NaYF}_4 : \text{Er, Yb}$

测试 $\text{NaYF}_4 : \text{Er, Yb}$ 样品在波长为 1 064 nm 的激励光源照射下的效率, 其能量效率为 3.5%, 发光效率为 23 Lm/W, 达到了阴极射线管显示荧光粉的效率.

* 总装备部预研基金和四川省应用基础研究基金资助
Tel: 028-85470027 Email: qhwang@cdnet.edu.cn
收稿日期: 2007-08-22

2 材料的发光光谱及上转换机理分析

对上述 NaYF₄:Er,Yb 样品进行光谱测试. 将波长为 1 064 nm 的二极管激光器作为激励光源照射在样品上, 样品发出人眼可见的绿光. 采用美国 Photo Research 公司生产的 PR650 型便携式光谱仪测量发射光谱, 得到 NaYF₄:Er,Yb 样品的光谱曲线, 如图 2. 由该图可见该材料存在很强的 545 nm 绿光, 同时存在微弱的 662 nm 红光, 该红光易于用滤色膜滤除; 由该图还可看出激发激光的功率越高, 样品的发光强度越大.

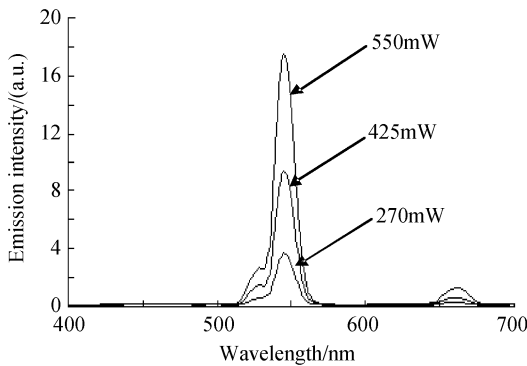


图 2 不同激发功率下 NaYF₄:Er,Yb 的发射光谱
Fig. 2 Excitation power dependent emission spectra of NaYF₄:Er,Yb

图 3 为 NaYF₄:Er,Yb 在 1 064 nm 激光激发下的上转换能级分布以及上转换发光机制中能量传递示意图. 可以看出, 545 nm 的绿光是处于⁴S_{3/2}的 Er³⁺ 跃迁到⁴I_{15/2} 能级时发出的, 而 662 nm 的红光则是处于⁴F_{9/2}的 Er³⁺ 跃迁到⁴I_{15/2} 能级时发出的.

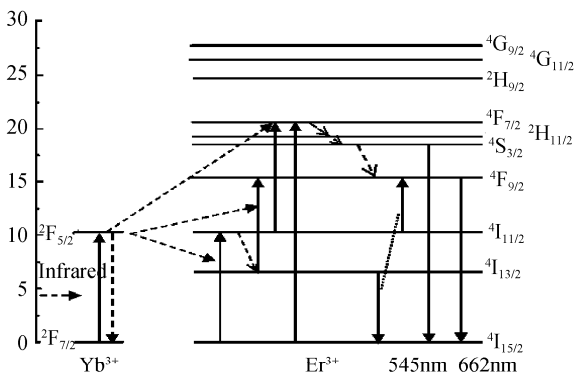
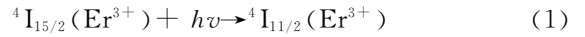


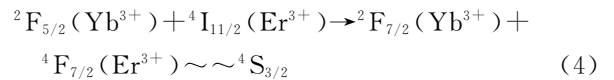
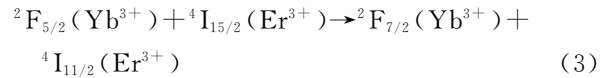
图 3 NaYF₄:Er,Yb 在 1 064 nm 激光激发下的上转换能级分布以及能量传递
Fig. 3 Energy level scheme describing the up-conversion emission from NaYF₄:Er,Yb upon excitation at 1 064 nm

Er³⁺ 跃迁到⁴S_{3/2} 可通过以下几种方式:

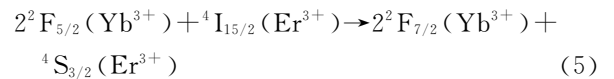
1) Er³⁺ 的激发态吸收. 处于基态⁴I_{15/2} 的 Er³⁺ 直接吸收一个光子能量而跃迁到激发态⁴I_{11/2}, 处于激发态⁴I_{11/2} 的 Er³⁺ 继续吸收光子能量跃迁至²H_{11/2} 能级. 该过程描述为



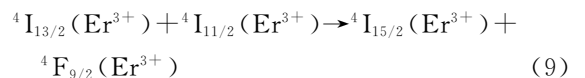
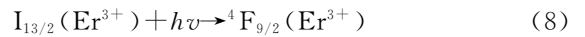
2) Er³⁺, Yb³⁺ 间的能量转移. 即处于激发态的 Yb³⁺ 将能量传递给邻近的 Er³⁺ 使其从基态跃迁至⁴I_{11/2}, 然后再通过吸收 Yb³⁺ 传递的能量跃迁到⁴F_{7/2} 能级. 该过程描述为



3) Er³⁺, Yb³⁺ 间的合作上转换, 两个 Yb³⁺ 将能量传递给一个 Er³⁺, 使 Er³⁺ 跃迁到⁴S_{3/2}. 处于⁴F_{7/2}, ²H_{11/2} 能级的 Er³⁺ 无辐射到⁴S_{3/2}. ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} 跃迁发出 545 nm 的绿光. 过程描述为



662 nm 红光的发射可通过两种方式: 一是处于⁴S_{3/2} 态的 Er³⁺ 通过多声子过程弛豫到⁴F_{9/2} 态, 然后⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} 跃迁发出 662 nm 的红光. 另外由多声子过程 Er³⁺ 从⁴I_{11/2} 态弛豫到⁴I_{13/2} 态, 再吸收一个红外光子跃迁到⁴F_{9/2} 态, Er³⁺ 间的交叉弛豫也对 662 nm 产生贡献. 该过程描述为



从分析可以看出红光和绿光均属于双光子发射过程.

3 结论

采用喷射微波燃烧合成法制备了上转换发光显示所用的超细粉体绿色发光材料 NaYF₄:Er,Yb. 测试了该材料的 XRD 衍射图谱, 计算得出晶粒大小约为 30 nm. 经测试得到该材料的发光效率为 23 Lm/W. 测试了该材料在 1 064 nm 激光不同功率激发下的发光光谱, 发现激发功率越高, 发光强度越大. 分析了该材料的发光机理, 得到 545 nm 和 662 nm 峰值发光分别是 Er³⁺ 的⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} 和⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} 跃迁产生的. NaYF₄:Er,Yb 的上转换绿光强度较强, 并且强度较弱的红光易于用滤色膜滤除, 因此该材料是上转换发光显示所需的一种较好的绿色发光材料, 具有很好的应用前景.

参考文献

- [1] YANG Jian-hu, DAI Shi-xun, JIANG Zhong-hong. Upconversion emission of rare earth ions and its recent

- developments[J]. *Progress in Physics*, 2003, **23**(3):284-297.
 杨建虎,戴世勋,姜中宏. 稀土离子的上转换研究进展[J]. 物理学进展, 2003, **23**(3):284-297.
- [2] LI Jian-yu. Rare earth luminescence materials and application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
 李建宇. 稀土发光材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [3] XU Xu-rong, SU Mian-zeng. Luminescent science and luminescent material [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004:185-195.
 徐叙容, 苏勉曾. 发光学与发光材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004:185-195.
- [4] ZHANG Kang, SU Jing, HAN Lin, *et al.* Investigation into the saturation phenomena in green upconversion luminescence of Er³⁺ doped NaY(WO₄)₂ crystal [J]. *Journal of Optoelectronics · Laser*, 2007, **18**(1):71-73.
 张康, 苏静, 韩琳, 等. Er: NYW 晶体绿光上转换饱和现象研究[J]. 光电子·激光, 2007, **18**(1):71-73.
- [5] CHEN Bao-jiu, KONG Xiang-gui, QING Wei-ping, *et al.* The upconversion luminescence of Tm³⁺ doped germanate glass [J]. *Acta Photonica Sinica*, 1999, **28**(4):310-313.
 陈宝玖, 孔祥贵, 秦伟平等. Tm³⁺ 掺杂锗酸盐玻璃材料上转换发光的研究[J]. 光子学报, 1999, **28**(4):310-312.
- [6] RAPAPORT A, SZIPOCS F, MILLIEZ J, *et al.* Optically written displays based on up-conversion of near infrared light [C]. *20th International Display Research Conference*, Palm Beach, Florida, USA, 2000.
- [7] RAPAPORT A, MILLIEZ J, *et al.* Review of the properties of up-conversion phosphors for new emissive displays[J]. *Journal of Display Technology*, 2006, **2**(1):68-77.
- [8] WANG Q H, BASS M. Photo-luminescent screens for optically written displays based on up-conversion of near infrared light [J]. *Electronics Letters*, 2004, **40**(16):987-989.
- [9] CHEN Rui-gai, WANG Qiong-hua, XIN Yan-xia. Interference filters in the optically written display based on up-conversion of near infrared light [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(6):863-866.
 陈瑞改, 王琼华, 辛燕霞. 近红外光上转换发光显示器中干涉过滤膜的设计[J]. 光子学报, 2006, **35**(6):863-866.
- [10] FAN Wen-hui, ZHAO Wei, LIU Ying. Infrared upconversion efficiency of electron trapping materials [J]. *Acta Photonica Sinica*, 1999, **28**(2):188-192.
 范文慧, 赵卫, 刘英, 等. 电子俘获材料的红外上转换效率[J]. 光子学报, 1999, **28**(2):188-192.
- [11] DOWNING E, HESSELINK L, RALSTON J, *et al.* Three-color, solid-state, three-dimensional display [J]. *Science*, 1996, **273**:1185-1189.
- [12] PENG Bao-jian, WANG Qiong-hua. Properties of up-conversion red luminescent material for optically written display [J]. *Journal of Laser*, 2007, **28**(4):30-31.
 彭宝剑, 王琼华. 显示器用上转换红色发光材料的特性研究[J]. 激光杂志, 2007, **28**(4):30-31.

Up-conversion Green Luminescent Material NaYF₄: Er, Yb for Optically Written Display

WANG Qiong-hua¹, PENG Bao-jian¹, LI Da-hai¹, XIN Yan-xia¹, JIANG Quan²

(1 School of Electronics and Information Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(2 School of Opto-electronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Received date: 2007-08-22

Abstract: The up-conversion green luminescent material for optically written display, NaYF₄: Er, Yb was prepared by the method of spraying microwave combustion. The structure of the sample was characterized by XRD. And the emission power efficiency was tested as 23 Lm/W. Its up-conversion luminescent spectra in different intensity excited by a 1064nm laser diode were studied. The prepared NaYF₄: Er, Yb shows intense green (545 nm) and red (662 nm) emissions, respectively originated from the ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}, and ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} transitions of Er³⁺. The up-conversion luminescence of Er³⁺ have been presented. Since the green peak is much stronger than the red peak and the red light is easily filtrated by color filters. The red light will have no effect on the display, therefore the prepared NaYF₄: Er, Yb is good candidate of green luminescent material for optically written display based on up-conversion of near infrared light.

Key words: U-conversion luminescence; Rare-earth luminescent material; Spraying microwave combustion method; Luminescent mechanism; Display



WANG Qiong-hua was born in 1969. She received her M. S. and Ph. D. degrees from the University of Electronic Science and Technology of China (UESTC) in 1995 and 2001, respectively. Now she is a professor in optics at School of Electronics and Information Engineering, Sichuan University, and her recent research interests include optics and optoelectronics, especial display technology.