Hans汉斯

Anti-Stokes Emission under High Power Density Excitation in Vacuum^{*}

Jiwei Wang^{1#}, Xuemei Lu¹, Xinghui Liu¹, Xiaoxing Fan¹, Zhongwen Wang¹, Yaqiu Liang¹, Tianya Tan¹, Yong Mei¹, Zhongkun Liu¹, Janhua Hao², Peter A. Tanner³

> ¹Faculty of Physics, Liaoning University, Shenyang
> ²Department of Applied Physics, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong
> ³Department of Biology and Chemistry, City University of Hong Kong, Hong Kong Email: #jiweiwang6688@yahoo.com

Received: Mar. 4th, 2013; revised: Apr. 2nd, 2013; accepted: Apr. 10th, 2013

Copyright © 2013 Jiwei Wang et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: Usually, the mechanisms of upconversion are mainly based on excitated state absorption, energy transfer upconversion and photon avalanche, where $4f^{N}$ transitions are included in bandgap of host. Here, we present a special upconversion of lanthanide oxide under high power density excitation in vacuum that differs from three known mechanisms. Upconversion intensity-power fitting and photon conductance measuring demanstrate it is a bandgap excitation process from rare earth ion ground state to conduction band through a multi-photon process. The following deexcitation process from conduction band leads to various luminescence processes that arise from charge transfer band, radiative energy level transitions, exciton recombination and so on, together with thermal blackbody emission, forming a strong continue anti-stokes emission. Therefore this process is a collective interaction of the whole system for doping ion and substrate, and has luminescence mechanisms for both discrete luminescence centre and recombination of electrons and holes. Excitation power density, concentration of activated ion, pressure and bandgap of substrate are key experiment conditions to fulfill this anti-Stokes emission. Under 1 W excitation power with 50 W/cm² power density of 980 nm NIR, it can achieve more than 10% energy transfer efficiency, 100,000 cd/m² illumination, and 15 lm/W luminous efficiency and its chrominance can be continually tuned by pressure, power density and doping concentration. This kind of special anti-Stokes is not only worth investigating its mechanism and trying various systems in both theory and experiment, but also has potential applications in high luminosity point white light source, non-contact pressure meter and so on.

Keywords: Upconversion; Excitation Power Density; Vacuum; Multi-Photon Process; Photon Conductance

高激发功率密度与真空条件下的反斯托克斯发光过程*

王绩伟^{1#}, 卢雪梅¹, 刘兴辉¹, 范晓星¹, 王中文¹, 梁雅秋¹, 谭天亚¹, 梅 勇¹, 刘忠坤¹, 郝建华², Peter A. Tanner³

> ¹辽宁大学物理学院,沈阳 ²香港理工大学应用物理系,香港 ³香港城市大学生物及化学系,香港 Email: [#]jiweiwang6688@yahoo.com

收稿日期: 2013年3月4日; 修回日期: 2013年4月2日; 录用日期: 2013年4月10日

摘 要:通常上转换机制大体可归纳为三类:1)基态与激发态的步进吸收过程;2)掺杂离子间的能量传递型上转换;3)光子雪崩型上转换,这些跃迁过程都发生在带间掺杂稀土离子的4f^N~4f^N组态之间。在高激发功率密

^{*}资助信息: 国家自然科学基金 10974075, 11274150。 *通讯作者。

度与真空条件下,稀土氧化物发生了一类特殊的上转换过程,在激发发射机制上不同于上述已知的上转换形式。 光子数拟合和光电导测量结果表明这是一种带隙激发过程,激发过程始于稀土离子基态,经多光子过程到达导 带;电子由导带的退激发过程导致了起源于电荷迁移态、带间能级辐射跃迁、激子复合等多种发光过程,加上 光致黑体辐射形成了具有多种发光起源的混合反斯托克斯发射,在光谱上表现为宽带连续强发射。因此发光机 制是掺杂离子(激发态过程)与基质(带隙激发)体系的整体协同激发发射过程,分立发光与复合发光两类不同的发 光机制中的各种形式,都参与了这种特殊的上转换激发发射过程。激发功率密度、激活离子掺杂浓度、样品所 处环境的真空度以及基质带隙宽度,是实现这种近红外激发下的反斯托克斯发射的关键实验条件。在功率密度 为 50 W/cm² 的 1 W 980 nm 近红外激发下,能量转化率可达 10%以上,亮度可达 100,000 cd/m²,流明效率达到 15 lm/W,色度可通过对真空度、激发功率密度及掺杂浓度等实验参数来连续调配。这类特殊的反斯托克斯过程 不仅在机制分析和新掺杂体系尝试两方面有大量的理论和实验工作值得深入挖掘拓展,在应用方面还有开发特 种需求的高亮度白光点光源,非接触型气压传感器的潜在价值。

关键词: 上转换; 激发功率密度; 真空; 多光子过程; 光电导

1. 引言

上转换材料是一种在红外光激发下发出可见与 紫外波段光的发光材料,这种发光材料有望应用于小 型固体可见与全紫外激光器、光波导放大器、立体三 维显示、生物医学、信息储存、防伪、成像、传感技 术等广泛领域。传统的上转化机制大体可归纳为三类 ^[1-3]: 1) 基态与激发态的步进吸收过程(GSA/ESA),如 单掺 Er3+离子的上转换发光材料; 2) 掺杂离子间的能 量传递型上转换(ETU),如 Yb³⁺与 Er³⁺离子双掺杂上 转换材料; 3) 光子雪崩型上转换(PA), 如 LaF3:Tm 中 交叉驰豫过程导致的吸收雪崩。这三类上转换机制都 发生在分立发光中心的能级间跃迁,为提高上转换效 率,通常选择低声子基质,尤其是 NaFY 这类目前公 认的转换效率最高的氟化物基质。最近十年,上转换 研究进展及热点可归纳为以下几个方面:通过掺杂及 控制纳米颗粒尺寸获得多种色彩的上转换发光,并将 其应用在生物荧光标示等应用技术中^[4,5]; d 组态^[6]及 处于高激发态 f 组态的上转换发射^[7]; 多激活离子共 掺杂 f-f 组态的白光上转换^[8]。在提高发光效率方面, S. Sivakumar 报道了溶胶 - 凝胶硅薄膜中由异链反馈 过程导致能量传递增强(Hetero-Looping-Enhanced-Energy Transfer)及产生的光子雪崩效应^[9],尤为引人 注目的是贵金属表面荧光增强效应在提高上转换效 率方面的迅猛发展^[10,11]。

与以往的上转换机制及提高转换效率的方法不同,本文作者提出了利用高激发功率密度与真空条

件,实现了红外多光子带隙激发过程。不仅能超过以 往的上转换效率,而且还引出了电荷迁移带上转换发 射、带隙激发与光电导测量、中间激发态的作用、真 空绝热效应及稀土离子离化等一系列蕴含着深刻机 制与机理方面的研究课题。据此形成了有别于已知的 三种上转换机制的又一类特殊的上转换[12-14],并引起 了国内外同行的关注。如国内哈工大相关课题组报道 了在真空与红外高激发功率密度条件下,Yb₂O₃对气 压敏感的近似黑体辐射发光,并指出这一发现在非接 触气压传感器方面的应用前景[15]; 国外已有研究组肯 定了在高激发功率密度与真空条件下的电荷迁移带 的上转换发射^[16],尤其是波兰科学院 W. Strek 教授研 究组通过测量 LiYbP₄O₁₂纳米晶的时间分辨光谱,观 测到了电荷迁移态上转换发光;通过测量了动态光电 导[17-19],肯定了本人提出的多激活离子激发态多步合 作敏化导致的多光子带隙激发过程的新型上转换机 制。他们的实验结果也表明光致真空热效应在发光中 也占有很大比重,即真空对样品的绝热效应使得样品 在高功率密度红外光激发下温度能上升得很高,产生 了近似白光的黑体辐射效应^[20-23]。W. Strek 教授将这 类真空条件下高激发功率密度红外光激发下的发光 过程统称为反斯托克斯发射,因为发射谱中包含了电 子由导带退激发后的许多不同的发光机制,其中有: f-f组态发射,电荷迁移态发射,激子复合发射,基质 缺陷发射(最有可能的是氧空位发光)等,这些不同起 源的发光与样品的黑体辐射叠加在一起,形成了高强 度宽带连续发射。

2. 实验条件

2.1. 实验样品

可将购买的稀土氧化物原料直接用于高激发功 率密度与真空条件下的上转换实验,也可先将它们通 过共沉淀法、水热法或溶胶 - 凝胶法制成纳米粉末及 各种比例的镧系共掺杂氧化物体系。

2.2. 激发条件

针对不同稀土离子的能级结构可选用 980 或 808 nm 等不同的红外半导体激光器作为激发光源。红外 激发光的功率密度起着关键作用,获得这类特殊反斯 托克斯发射所需的激发功率密度要大于 10 W/cm²(与 具体的真空度有关,这里以普通机械真空泵所能达到 的极限真空度 10⁻² Torr 计,以下关于真空的提法与此 相同)。

2.3. 真空条件

发光强度及色度与真空度密切相关,在较低的气 压下,此类反斯托克斯发射较容易发生,并且强度与 气压近似成指数变化关系。

2.4. 测量方法

样品需要放置在真空容器内,通常用于测量低温 光谱的真空装置都能较好地满足这类实验要求。当测 量低温光谱时,为尽可能排除光热效应,以便更好地 观察电荷迁移等发射过程,可选取较少的粉末粘在制 冷铜块上,并且用较低的功率来激发。对于光电导的 测量,可将粉末进行压片,厚度要尽可能薄(压片厚度 要小于激发光斑直径),薄片夹于两个金属片之间,由 侧面照射粉末薄片使其处于激发光斑之内。由于样品 的电阻较高,必需用 Keithey 6517A 这样专用设备才 能测量到光电导。

3. 光谱特性

3.1. 高强度宽带连续反斯托克斯发射

不同于通常的三价稀土离子的线状尖锐发射谱, 此类上转换表现为极大的发射增强与光谱展宽,使得 对应的*f-f*组态线状发射变为宽带发射。如图1、2所 示,Er³⁺在真空中发光强度比空气增强了近三数量级, Yb₂O₃与 Tm₂O₃分别在 980 与 808 nm 的近红外激发



Figure 1. Comparison of (Y_{0.5}Yb_{0.45}Er_{0.05})₂O₃ upconversion spectra in vacuum and in air under 980 nm excitation with 700 mW 图 1. 700 mW 近红外光激发下(Y_{0.5}Yb_{0.45}Er_{0.05})₂O₃ 在常压与真空中 上转换的发光对比.



Figure 2. Calculated colour coordinate ranges for upconversion of lanthanide oxide powders: the triangle region is for Tm₂O₃; the diamond for Sm₂O₃; the circle for Nd₂O₃; the rectangles A, B for Yb₂O₃ and (Yb_{0.5}Er_{0.5})₂O₃, respectively; and the ellipses 1, 2, 3 for (Y_{0.95}Er_{0.05})₂O₃, (Y_{0.5}Yb_{0.45} Er_{0.05})₂O₃, Er₂O₃ respectively. The inset is a photograph of the upconversion of Yb₂O₃ powder sample in the groove of a copper holder behind the quartz window of the close chamber

图 2. 上转换发光的 CIE 颜色范围: 三角区代表 Tm₂O₃;菱形 Sm₂O₃;圆形 Nd₂O₃;矩形(A)Yb₂O₃;矩形(B)(Y_{0.5}Yb_{0.5})₂O₃,椭圆 1、2、3 分别代表(Yb_{0.95}Er_{0.05})₂O₃、(Y_{0.5}Yb_{0.45}Er_{0.05})₂O₃和 Er₂O₃样 品。图中照片是透过石英窗口拍摄的嵌在铜槽中的 Yb₂O₃粉末在 封闭真空腔中的上转换发射

下,表现为白光上转换发射,并且色度可由掺杂种类浓度、功率密度、气压等参数调节。此类反斯托克斯发射不仅表现了不寻常的谱线展宽和连续白光发射, 而且上转换效率也极高。能量转换效率可超过10%, 在1W的近红外激发下,上转换发光亮度可达100,000 cd/m²,色度通过调节可接近纯白光,并且高强度的白 光上转换是在高掺杂浓度、高温下获得的,突破了以 往的浓度猝灭与温度猝灭的限制。

3.2. 发光强度与激发功率及气压的变化关系

上转换积分强度与激发功率的对数关系通常代 表了上转换过程的光子数。对Yb₂O₃, Er₂O₃, Sm₂O₃, Tm₂O₃及其共掺杂体系在真空中发光强度与激发功率 的对数拟合结果表明,光子过程数在4.5~6.5之间, 而这一能量值对应于稀土氧化物价带与导带间的带 隙间距。因此,上转换光强与激发功率的变化关系表 明,稀土离子在高激发功率密度与真空条件下发生了 多光子带隙激发过程。

如图 3 所示,此类上转换发光对真空条件有很大的依赖性,实验上可观察到随着气压的降低发光强度 近似以指数关系增加,并且在以高纯度氮气与氦气等 实验时,得到了与空气中相似的实验结果。

3.3. 特定波长的上转换光强随激发时间的变化 关系

如图4的时间分辨光谱所示,此类反斯托克斯发



Figure 3. Effect of N₂ pressure on the upconversion intensity of Yb₂O₃ powder under 980 nm excitation with various power 图 3. 不同近红外激发功率下, Yb₂O₃ 的上转换发射光强随通入 N₂ 气压的变化关系



Figure 4. Time dependence of 660 nm upconversion intensity for ${\rm Er_2O_3}$ powder sample under various 980 nm excitation power in vacuum

图 4. 真空中近红外激发功率下, Er2O3的 660 nm 上转换发射光强 随时间的变化关系 射光强在激发开始的最初数十秒内呈现为一种类似 于光子雪崩型上转换的指数上升过程,而后达到饱和 平稳状态,并且可以一直保持下去。遮住激发光源后, 反斯托克斯发射也有持续数秒的消退过程。

3.4. 光电导的测量

图 5 为作者对 Er₂O₃ 在功率密度激发下的光电导 测量的结果。光电导的测量结果是发生带隙激发的最 有力证据,波兰 W. Strek 研究组以更复杂的装置获得 了 LiYbP₄O₁₂体系的动态光电导测量结果,有力地证 实了作者提出的电子由稀土离子基态激发到达某一 激发态后,可再经过多离子激发态合作敏化(能量传递) 过程激发到导带的多光子带隙激发机制。

4. 机制分析

上转换积分强度与激发功率的对数拟合关系、光 电导测量等实验结果,都证实了在真空条件下的高功 率密度激发导致了稀土激活离子发生了带隙激发过 程。此外,对于高掺杂浓度的样品,这类特殊的上转 换过程更容易实现。因此掺杂浓度的实验结果也支持 多激发态离子合作敏化(能量传递)的带隙激发模型。 如图 6 所示,在 980 近红外激发下,大量 Er³⁺离子的 基态电子经双光子步进吸收过程激发到 ⁴F_{7/2},这些处 于高激发态的 Er³⁺离子通过相互作用,每三个 Er³⁺离 子可以通过合作敏化过程达到导带,同时另有三个处 于激发态的 Er³⁺离子通过能量交换回到了基态,完成 了带隙激发过程。电子由导带的退激发过程使得发射 光谱中,包含了所有带间能态的辐射跃迁类型:包括 4*f-4f* 组态间辐射跃迁,电荷迁移态发射,带间缺陷态 发光(最有可能的是氧空位的发光),电子与空穴的复



Figure 5. Photocurrent of Er₂O₃ versus pressure under various 980 nm excitation power

图 5. 不同近红外激发功率下, Er₂O₃光电导电流随气压的变化关 系



Figure 6. Scheme of a band to band collective multiphoton excitation and deexcitation processes for Er³⁺ ion 图 6. Er³⁺离子激发态多光子合作敏化带隙激发过程与退激发过程 示意图

合发光等等。高功率密度的强激发使得大量基态电子 到达寿命较长的激发态,并形成较大的激发态布局。 这些处于激发态的激活离子间的剧烈相互作用(合作 敏化、交叉弛豫等能量传递过程)使得大量电子被激发 到导带。由于被激发到导带的电子数量庞大,因此接 下来的退激发过程也同样强烈,使得上转换发光强度 成数量级地增强。

5. 结论

高激发功率密度与真空条件下,稀土氧化物发生 了一类特殊的上转换过程,大量电子由基态激发到激 发态后,处于激发态的激活离子通过相互作用,以多 离子共同参与的合作敏化方式,将大量电子激发到了 导带,而后由导带的退激发过程导致了带间多种能态 的辐射跃迁过程。发射光谱包含了4*f*-4*f*组态间辐射跃 迁,电荷迁移态发射,带间缺陷态发光(对于稀土氧化 物最有可能的是氧空位的发光),电子与空穴复合发光 等。此外,光致热效应导致的黑体辐射也占有相当大 的比例。真空条件一方面保护电子激发到导带后不被 气体分子的碰撞所损失,另一方面产生绝热效应使样 品温度升高,产生较强的黑体辐射效应。

6. 致谢

感谢国家自然科学基金的资助(10974075, 11274150)。

参考文献 (References)

[1] F. Auzel. Upconversion and anti-stokes processes with f and d

ions in solids. Chemical Reviews, 2004, 104(1): 139-174.

- [2] D. R. Gamelin, H. U. Gudel. Upconversion processes in transition metal and rare earth metal systems. Topics in Current Chemistry, 2001, 214: 1-56.
- [3] J. S. Chivian, W. E. Case and D. D. Eden. The photon avalanche: A new phenomenon in Pr³⁺-based infrared counters. Applied Physics Letters, 1979, 35: 124-125.
- [4] F. Wang, Y. Han, C. S. Lim, Y. Lu, J. Wang, J. Xu, H. Chen, C. Zhang, M. Hong and X. Liu. Simulaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping. Nature, 2010, 463(7284): 1061-1065.
- [5] D. Li, C. Ding, G. Song, S. Lu, Z. Zhang, Y. Shi, H. Shen, Y. Zhang, H. Ouyang and H. Wang. Controlling the morphology of Erbium-doped fluoride using acids as surface modifiers: Employing absorbed chlorine to inhibit the quenching of unconversion fluorescence. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(49): 21378-21384.
- [6] E. Beurer, J. Grimm, P. Germer and H. U. Gudel. New type of near infrared to visible photon upconversion of Tm²⁺ doped-CsCaI₃. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128: 3110.
- C. Cao, W. Qin, et al. Ultravoilet upconversion emission of Gd³⁺. Optics Letters, 2008, 33(8): 857-859.
- [8] S. Sivakumar, C. J. M. van Veggel Frank and M. Raudsepp. Bright white-light through up-conversion of a single NIR source from sol-gel-derived thin film made with Ln³⁺-doped LnF₃ nanoparticles. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(36): 12464-12465.
- [9] S. Sivakumar, C. J. M. van Veggel Frank and P. S. Stanley May. Near inferared (NIR) to red and green up-conversion emission from silica sol-gel thin film made with La_{0.45}Yb_{0.5}Er_{0.05}F₃ nanoparticles, Hetero-looping-enhanced energy transfer (Hetero-LEET): A new up-conversion process. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129: 620-625.
- [10] S. Schietinger, T. Aichele, H.-Q. Wang, T. Nann and O. Benson. Plasmon-enhanced upconversion in single NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺ codoped nanocrystals. Nano Letters, 2010, 10: 134-138.
- [11] C. D. Geddes, J. R. Lakowicz. Metal-enhanced fluorescence. Journal of Fluorine Chemistry, 2002, 12: 121-129.
- [12] J. Wang and P. A. Tanner. Upconversion for white light generation by a single compound. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(3): 947-949.
- [13] J. Wang, J. H. Hao and P. A. Tanner. Luminous and tunable white-light upconversion for YAG (Yb₃Al₅Ol₂) and (Yb₅Y)₂O₃ nanopowders. Optics Letters, 2010, 35: 3922-3924.
- [14] J. Wang, J. H. Hao and P. A. Tanner. Upconversion luminescence of an insulator involving a band to band multiphoton excitation process. Optics Express, 2011, 19: 11753-11758.
- [15] F. Qin, H. Zhao, Y. Zheng, Z. Cheng, P. Wang, C. Zheng, Y. Yu, Z. Zhang and W. Cao. Pressure-sensitive blackbody point radiation induced by infrared diode laser irradiation. Optics Letters, 2011, 36: 1806-1808.
- [16] R. K. Verma, S. B. Rai. Continuum emission in Nd^{3+}/Yb^{3+} co-doped $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ phosphor: Charge transfer state luminescence versus induced optical heating. Chemical Physics Letters, 2013, 559: 71-75.
- [17] W. Strek, L. Marciniak, A. Bednarkiewiez, A. Lukowiak, R. Wiglusz and D. Hreniak. White emission of lithium ytterbium tetraphosphate nanocrystals. Optics Express. 2011, 19: 14083-14092.
- [18] W. Strek, L. Marciniak, A. Bednarkiewiez, A. Lukowiak, D. Hreniak and R. Wiglusz. The effect of pumping power on fluorescence behavior of LiNdP4O12 nanocrystals. Optical Materials, 2011, 33: 1097-1101.
- [19] W. Strek, L. Marciniak, D. Hreniak and A. Lukowiak. Anti-Stokes bright yellowish emission of NdAlO₃. Journal of Applied Physics, 2012, 111: 243051-243056.
- [20] J. Coast, R. Roura, J. R. Morante and E. Bertran. Blackbody emission under laser excitation of silicon nanopowder produced by plasma-enhanced chemical-vapor deposition. Journal of

Applied Physics, 1998, 83: 7879-7885.

- [21] J.-F. Bissonet, D. Kouznetsov, K. I. Ueda, S. T. Fredrich-Thornton, K. Petermann and G. Huber. Switching of emissivity and photoconductivity in highly doped Yb³⁺:Y₂O₃ and Lu₂O₃ ceramics. Applied Physics Letters, 2007, 90: 201901-201903
- [22] S. Redmond, S. C. Rand, X. L. Ruan and M. Kaviany. Multiple scattering and nonlinear thermal emission of Yb³⁺, Er³⁺:Y₂O₃

nanopowders. Journal of Applied Physics, 2004, 9: 54069-4077.

[23] P. Roura, J. Coast, G. Sardin, J. R. Morante and E. Bertran. Photonluminescence in silicon powder grown by plasmaenhanced chemical-vapor deposition: Evidence of a multistepmultiphoton excitation process. Physical Review B, 1994, 50: 18124-18133.