

掺 Er³⁺ 的 NaY(WO₄)₂ 晶体的光谱特性*

宋 峰¹⁾ 谭 浩¹⁾ 商美茹¹⁾ 张光寅¹⁾ 程振祥²⁾ 陈焕矗²⁾

¹⁾南开大学光子学中心,天津 300071)

²⁾山东大学晶体研究所,济南 250100)

(2002 年 3 月 8 日收到,2002 年 4 月 14 日收到修改稿)

测量了 Er:NaY(WO₄)₂ 晶体的吸收光谱、激发光谱、发射光谱以及上转换发光,并对测量的结果进行了详细分析,得出了 Er:NaY(WO₄)₂ 晶体的光学特性,解释了离子间的能级跃迁过程.

关键词:Er:NaY(WO₄)₂ 晶体,Er³⁺,吸收光谱,激发光谱,发射光谱,上转换

PACC:7855,4255R,7840

1. 引 言

十多年来,稀土掺杂上转换材料的研究取得迅猛发展. Er³⁺ 离子以其丰富的能级和在可见光(406nm,412nm,523nm,543nm,656nm)以及红外(1.54μm,2.9μm)波段的荧光发射谱线而受到人们的高度重视.迄今为止,利用 Er³⁺ 掺杂已在多种基质中实现了 Er³⁺ 离子上转换荧光发射^[1-5].但以 NaY(WO₄)₂(NYW)为基质的光谱特性研究还未见报道.

相对于其他掺 Er 晶体,NaY(WO₄)₂ 中的钨离子电荷大,半径小,在基质中能产生强烈极化作用,降低了稀土离子所处配位场的对称性,增强了稀土离子能级的 Stark 劈裂,从而影响掺杂物质的能级跃迁^[6,7].

本文所用 NYW 晶体是采用 CS 提升方法生长出来的^[7],通过测量到的吸收光谱,利用 J-O 理论^[8,9]计算了 Er³⁺:NaY(WO₄)₂(Er:NYW)的光学参量,测量了上转换发光,发射光谱和激发光谱,分析了离子能级间的跃迁以及基质能级对跃迁的影响.

2 吸收光谱与光学参量理论计算

实验所用 Er:NYW 晶体的 Er³⁺ 掺杂浓度为 5%,样品厚度为 2.08mm,样品外观成淡粉红色,双

面抛光,折射率为 1.9.采用 UV-365 型分光光度计测量了 Er:NYW 晶体的吸收光谱,见图 1.

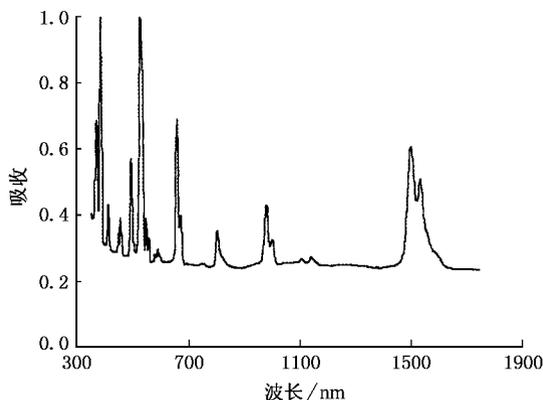


图 1 Er:NYW 的吸收谱

根据 J-O 理论^[8,9],可以求出强度参量 Ω_t , 振子强度 f_{ed} , J 能级自发辐射概率 $\sum A_{J',J''}$, 能级寿命 τ_0 , 积分发射截面 $\sum J_{J',J''}$ 等光谱参量.由于稀土离子发光主要是电偶极跃迁,所以计算时只考虑了电偶极情况.表 1 是晶体 Er:NYW 中 Er³⁺ 所得到的各种参量.

本样品的强度参量 Ω_t ($t = 2, 4, 6$) 为

$$\Omega_2 = 8.9341 \times 10^{-20}; \Omega_4 = 2.4822 \times 10^{-20};$$

$$\Omega_6 = 1.5332 \times 10^{-20}.$$

从表 1 可以看出,对于 Er:NYW 晶体,⁴I_{9/2} 能级的寿命大于其他各个能级的寿命.同时还可从上看,离子在⁴I_{13/2} 和⁴I_{11/2} 能级也有较长的寿命.由于这

* 国家自然科学基金(批准号 69908002)及教育部重点基金(批准号 01047)资助的课题.

些能级的寿命较其他能级长,就使得粒子数容易在这些能级上积累,这种情况对于本文后面对光谱特

性的分析将有很大的帮助和启示作用.

表 1 Er:NYW 的光学参量

跃迁	波长/nm	$f_{ed} \times 10^{-6}$	A_{JF}	τ_0/ms	$\Sigma_{JF}/10^{-18} \text{cm}$
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1540	156.75	218.08	4.59	1.91
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	980	27.38	268.59	3.72	0.97
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	800	9.93	221.47	4.52	0.56
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	656	48.74	2060.80	0.49	3.32
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	543	5.23	605.34	1.65	0.68
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	523	189.77	15415.20	0.07	15.80
$^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	488	19.59	3219.68	0.31	2.91
$^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	450	3.95	1065.33	0.94	0.83
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	441	0.52	638.33	1.57	0.47
$^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	408	5.87	1671.91	0.60	1.04
$^4G_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	379	109.75	49448.00	0.02	27.44
$^4G_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	363	19.49	8129.84	0.12	4.01

3. 上转换发光特性

我们采用美国 SPEC 公司的 F111AI 型荧光光度计测量了上转换发光. 激光源是波长为 974nm 的激光二极管(LD), 经透镜聚焦后, 照射在样品上. 样品经过研磨抛光, 表面光洁度良好. 在 LD 激光功率(驱动电流 1000mA, 对应于激发功率约为 220mW)线性变化、单色仪狭缝(1mm), 采集积分时间(0.5s)等条件下, 得到了如图 2 所示的上转换发光谱.

由图 2 可见, 在 406nm($^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), 517—551nm($^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$), 656nm($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) 有上转换发光. 其中绿光的强度比红光大得多. 这可能是由于 Er^{3+} 的浓度较大引起的. 当激光器的功率较大时, 有较弱紫光(406nm)发射. 与其他基质相比, 可以明显发现, 光谱尤其是绿光光谱发生了分裂. 一般的材料的上转换发光在绿光波段会有两个发光峰, 分别对应于 $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ 的跃迁, 但是 Er:NYW 的上转换光谱在绿光波段出现了五个峰, 其中心波长分别是 517, 528, 534, 543, 551nm. 前三个峰应该是 $^2H_{11/2}$ (523nm) 能级分裂引起的, 后两个主要是 $^2S_{3/2}$ 能级分裂导致的. 其原因在于: 钇离子是大电荷离子, 能有效降低稀土离子所处配位场的对称性, 从而增强了稀土离子能级的 Stark 劈裂, 所以出现能级分裂^[6].

图 3 是上转换发光强度对激发功率的双对数

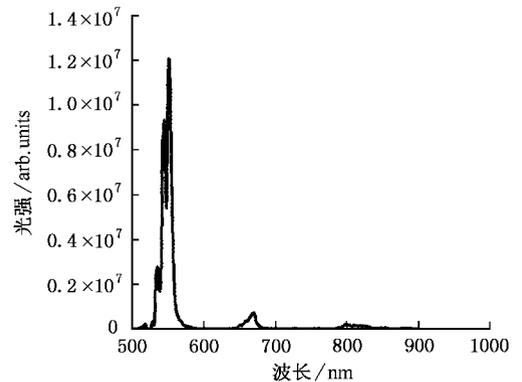


图 2 Er:NYW 的上转换发光谱

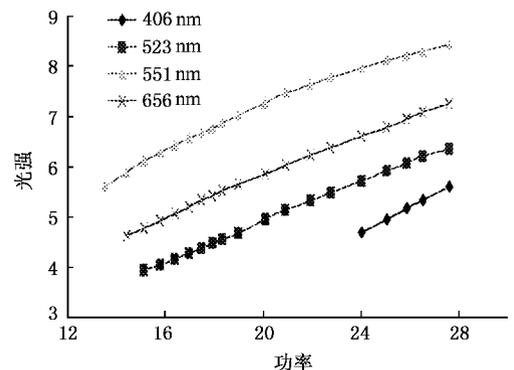


图 3 Er:NYW 晶体光强与激发功率之间的对数关系

图. 除紫光的斜率接近 3, 表明是三光子过程外, 红光和绿光的斜率都接近 2, 都是双光子过程. 在高功

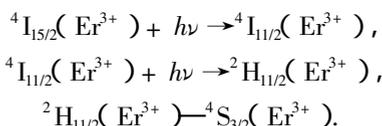
率时, 红光和绿光的趋势减缓, 部分曲线饱和出现, 没有出现磷酸盐玻璃中的高功率激发下的三光子现象^[10].

从激光-荧光强度的双对数图(图 3)以及本文第二部分的计算结果, 可以分析出上换发光的跃迁通道. 具体分析过程如下.

3.1. 绿光

对于绿光(523nm 和 551nm), 其斜率分别为 1.998 和 1.985. 且在高功率下出现饱和. 这说明发生了很好的双光子过程.

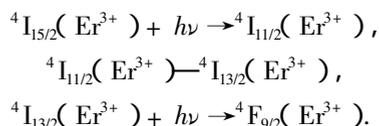
具体过程是在基态的 Er^{3+} 吸收了 974nm 的激发光能量 $h\nu$ 后, 跃迁到 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级. 除一部分无辐射弛豫到 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级以外, 其余离子吸收激发光的能量进一步跃迁到 $^2\text{H}_{11/2}$ 能级, 然后一部分再无辐射弛豫到 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级. 上述过程可表示为



从 $^2\text{H}_{11/2}$ 跃迁回基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 发出中心波长 523nm 的光, $^2\text{H}_{11/2}$ 无辐射弛豫至 $^4\text{S}_{3/2}$, 再跃迁到基态, 发出波长为 551nm 的绿光. 这是双光子过程.

3.2. 红光

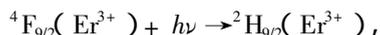
红光 656nm 的斜率为 1.987, 也是双光子过程: 在基态的 Er^{3+} 吸收能量跃迁到 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级后, 相当数量的离子将无辐射弛豫到 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级, 再吸收激发光能量而跃迁到 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级. 即



由 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级跃迁至 $^4\text{I}_{15/2}$, 发出中心波长为 656nm 的红光. 这是一个双光子过程.

3.3. 紫光

当激光器功率足够大时, 测到了 406nm 的发光, 它是 $^2\text{H}_{9/2}$ 能级的粒子跃迁到基态所发光的波长. 其斜率 2.786, 已具有了较多的三光子过程参与其中. 在发生上述红光的跃迁后, 一部分处于 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的 Er^{3+} 继续吸收激发光能量, 跃迁到 $^2\text{H}_{9/2}$ 能级. 即



从而发生三光子过程.

4. $\text{Er}^{3+}:\text{NYW}$ 的发射光谱和激发光谱

我们根据 $\text{Er}^{3+}:\text{NYW}$ 的吸收光谱, 测量了 363nm, 379nm, 406nm, 450nm, 488nm, 523nm, 551nm 等特征波长(对应于各个能级)的光激发时的发射光谱及这些波长的激发光谱.

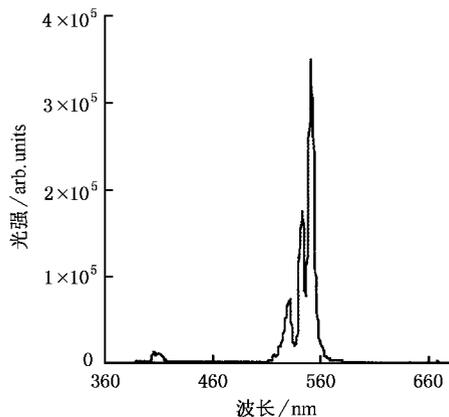


图 4 363nm 的发射光

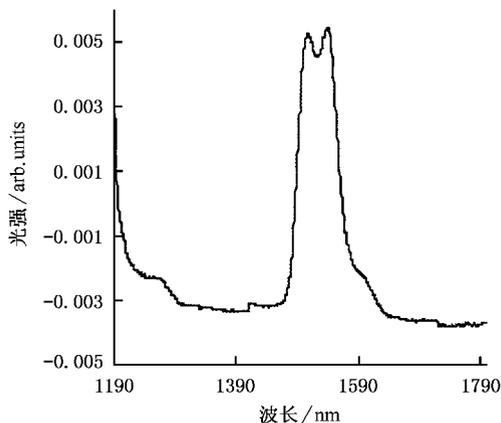


图 5 379nm 的红外发射光谱

4.1. 发射光谱

图 4 给出了 363nm 为激发波长时的发射光谱, 当波长为 379nm, 406nm, 450nm, 488nm 时, 谱线形状相似, 均含有 523nm, 534nm, 543nm 及 551nm(由于能级分裂, 所以绿光出现了多个峰)的荧光发射, 另外 363nm 还有 406nm 和 412nm 光谱线. 当激发波长为绿光(534 或 551nm)时的发射光谱中有较弱的 656nm 谱线, 说明红光发射的主要贡献不是来自于 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的粒子弛豫.

值得提出的是: 惟独用 379nm 激发时, 荧光谱线的强度增加了数 10 倍, 而且探测到了较强的 1540nm 附近的红外信号(图 5).

4.2. 激发光谱

我们测量了不同波长的激发光谱, 图 6 给出了发射波长为 551, 656, 800, 1540nm 的激发光谱. 发射波长为 551nm 时, 379nm 和 523nm 处信号特别强, 406nm 处则不是很强. 523nm 的光信号强, 是因为 $^4S_{3/2}$ 的粒子有很多是从 $^2H_{11/2}$ 无辐射弛豫来的. 406nm 的信号弱, 说明由 $^2H_{9/2}$ 跃迁到 $^4I_{13/2}$ 发出 551nm 光的概率不大. 发射波长为 1540nm 时, 379, 551 处信号特别强(由于 551 处于 1540nm 的大约三倍频波段内, 所以测量时只好避开这一波段, 但是从光谱的上升趋势来看, 绿光的强度是很大的). 发射波长为 656, 800nm 时, 各个波长处的信号都比较弱(对比上面三个可见波段的发射光谱的纵坐标即强度坐标). 由此可见, 对于绿光和 1540nm 光, $^4G_{11/2}$ ($^4G_{11/2}$ 379nm) 能级起了特别重要的作用, 这与上面的发射光谱是一致的, 所以有理由相信, $^4G_{11/2}$ 到 $^2H_{11/2}$ (或 $^4S_{3/2}$) 之间存在着直接的跃迁通道. 当粒子被激发到 $^4G_{11/2}$ 时, 有理由相信存在如下两个交叉弛豫过程: $^4G_{11/2} + ^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{11/2} + ^2H_{11/2}$ (或 $^4S_{3/2}$); $^4G_{11/2} + ^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ (或 $^4S_{3/2}$) + $^4I_{13/2}$. 这样, 由于前一个过程, 即使在 $^4I_{9/2}$ 上有粒子, 也会进一步跃迁到 $^2H_{11/2}$ (或 $^4S_{3/2}$) 上去, 从而不可能有太多的 800nm 光发射. 由于后一个过程, 在 $^4I_{13/2}$ 能级上会积累起一定的粒子数, 从而会有 1540nm 的光发射.

5. 结果分析与讨论

根据上面的实验结果, 可以具体分析各个跃迁过程. 此处以能够使粒子达到较高能级 $^4G_{9/2}$ 的 363nm 的光激发下的情况为例进行分析. 在 363nm 的光激发下, 粒子到达 $^4G_{9/2}$, 其中大量粒子首先通过无辐射弛豫过程跃迁到 $^4G_{11/2}$, 一部分粒子则和 $^4I_{11/2}$ 发生交叉弛豫过程 $^4G_{9/2} + ^4I_{11/2} \rightarrow ^2H_{11/2} + ^4S_{3/2}$, 发出绿光. 跃迁到 $^4G_{11/2}$ 能级的粒子一部分继续无辐射跃迁到 $^2H_{9/2}$ 等能级, 从而发出 406nm, 412nm 和 450nm 等波长的光; 一部分则和 $^4I_{9/2}$ 发生交叉弛豫过程 $^4G_{11/2} + ^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{11/2} + ^2H_{11/2}$, 以及 $^4G_{11/2} + ^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ (或 $^4S_{3/2}$) + $^4I_{13/2}$, 发出绿光及 1540nm 的红外光.

在 363nm 光激发下的能级跃迁具体如图 7 所

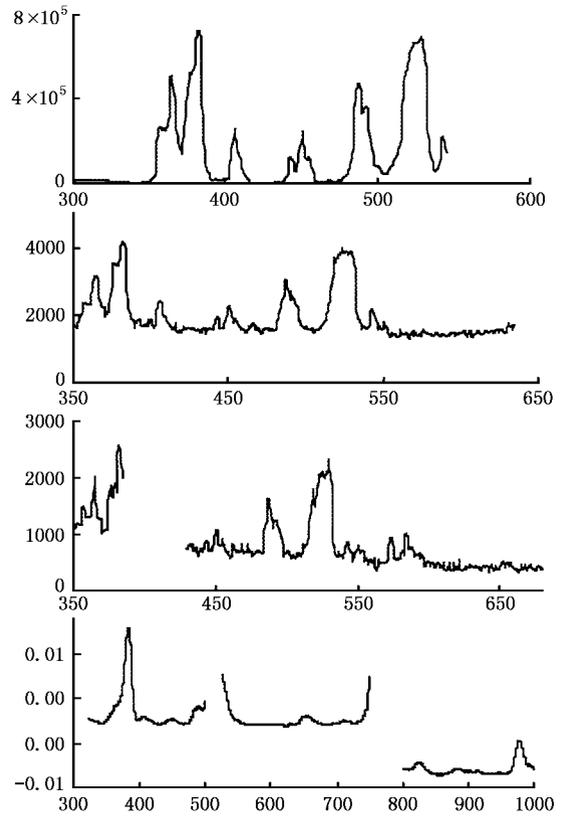


图 6 551, 656, 800, 1540nm 的激发光谱

示. 粗实线箭头 1 为吸收 363nm 光子跃迁过程, 细实线 6, 7 为放出光子的跃迁过程, 双实线 4, 5 为发生了分裂的跃迁过程. 波浪线 2, 3 为无辐射跃迁过程. 其中, A, B, C 为交叉弛豫过程.

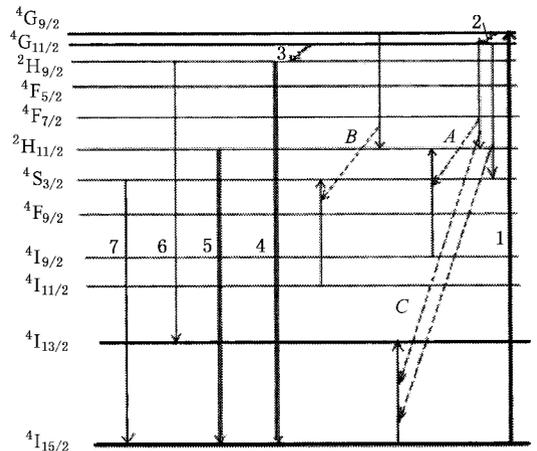


图 7 363nm 光激发下的能级跃迁图

总之, 通过吸收光谱, 发射光谱, 激发光谱, 上转换发光, 详细研究了 Er:NYW 晶体的光谱特性, 对跃

迁进行了仔细分析研究,提出了跃迁通道. 论证了 ($^4\text{S}_{3/2}$) 两个交叉弛豫过程的存在.
 $^4\text{G}_{9/2} + ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^4\text{G}_{11/2} + ^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2} + ^2\text{H}_{11/2}$

- | | |
|---|---|
| [1] Kapoor R, Friend C S <i>et al</i> 2000 <i>Optics Letters</i> 25 338 | [6] Xiao S G, Yang X L <i>et al</i> 2000 <i>Chinese Journal of Luminescence</i> 21 359 (in Chinese) 肖思国、阳效良等 2000 发光学报 21 359] |
| [2] Chen X B, Li M X <i>et al</i> 2000 <i>Acta Phys. Sin.</i> 49 2482 (in Chinese) 陈晓波、李美仙等 2000 物理学报 49 2482] | [7] Cheng Z X, Lu Q <i>et al</i> 2001 <i>J. Crystal Growth</i> 222 797 |
| [3] Cantelar E, Nevado R <i>et al</i> 2000 <i>Optical and Quantum Electronics</i> 32 819 | [8] Judd B R 1962 <i>Phys. Rev.</i> 127 750 |
| [4] Chen B J, Wang H Y <i>et al</i> 2000 <i>Chinese Journal of Luminescence</i> 4 38 (in Chinese) 陈宝玖、王海宇等 2000 发光学报 4 38] | [9] Ofelt G S 1962 <i>J. Chem. Phys.</i> 37 511 |
| [5] Wan J <i>et al</i> 1998 <i>Acta Phys. Sin.</i> 47 1741 (in Chinese) 万 均等 1998 物理学报 47 1741] | [10] Song F, Zhang G Y <i>et al</i> 2001 <i>Appl. Phys. Lett.</i> 79 1748 |

Spectra characteristics of Er^{3+} doped $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ crystal *

Song Feng¹⁾ Tan Hao¹⁾ Shang Mei-Ru¹⁾ Zhang Guang-Yin¹⁾ Cheng Zhen-Xiang²⁾ Chen Huan-Chu²⁾

¹⁾ Photonics Center, Nankai University, Tianjin 300071, China)

²⁾ Institute of Crystal, Shandong University, Jinan 250100, China)

(Received 8 March 2002 ; revised manuscript received 14 April 2002)

Abstract

Absorption spectra, emission spectra and excitation spectra of Er^{3+} doped $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ crystal have been measured at room temperature. Such parameters as the intensity parameters, oscillation strength, rate of spontaneous emission, lifetime and integrated emission cross-section have been calculated according to J-O theory and absorption spectra. Upconversion luminescence of the crystal was measured and strong green light was observed, two-photon process for green and red upconversion lights and three-photon process for violet light were studied. From the measured spectra, the mechanism of transitions has been analyzed in detail and the cross relaxation $^4\text{G}_{9/2} + ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{S}_{3/2}$ and $^4\text{G}_{11/2} + ^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2} + ^2\text{H}_{11/2}$ (or $^4\text{S}_{3/2}$) were put forward.

Keywords : Er^{3+} doped $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, Er^{3+} , absorption spectra, emission spectra, excitation spectra, upconversion luminescence

PACC : 7855, 4255R, 7840

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69908002) and the key Items Foundation of the Ministry of Education (Grant No. 01047).