

Er³⁺ ,Tm³⁺ 共掺的 NaY(WO₄)₂ 晶体的光谱分析和上转换发光^{*}

谭 浩^{1)†} 宋 峰¹⁾ 苏 静¹⁾ 商美茹¹⁾ 付 博¹⁾
张光寅¹⁾ 程振祥²⁾ 陈焕鑫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)

(2003 年 5 月 3 日收到,2003 年 6 月 2 日收到修改稿)

在室温下,测量了 Er:Tm: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,并运用 J-O 理论对测量的结果进行了计算,得出了 Er:Tm:NaY(WO₄)₂ 晶体的强度参数.报道了 Tm,Er 离子间特殊的能量传递和相关上转换,解释了离子间的能级跃迁过程.同时,对于 Er 增强 Tm 离子近红外发光的特性也作了充分研究.

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

PACC:7855,4255R,7840,7630K

1. 引 言

对于稀土离子掺杂上转换的研究在近些年得到了长足的发展.其中,由于 Er³⁺,Tm³⁺ 离子都拥有丰富的能级和在可见光以及近红外波段的荧光发射谱线而受到了人们广泛的关注.Er³⁺,Tm³⁺ 单掺或者与别的杂质共掺的各种实验被广泛报道^[1-7].不过,将 Er³⁺,Tm³⁺ 共掺的实验却未见报道.

Er³⁺ 和 Tm³⁺ 的一些能级十分接近,例如 Er³⁺ 的 ⁴I_{9/2} 能级和 Tm³⁺ 的 ³H₄ 能级的中心波长都是 801nm.那么,两种离子共掺结果会如何呢?

本文通过测量到的吸收光谱,利用 J-O(Judd-Ofelt)^[8,9]理论计算了 Er:Tm:NaY(WO₄)₂(Er:Tm:NYW) 的强度参数;测量了上转换发光,发射光谱和激发光谱.报道并解释了 Er,Tm 离子间的能量传递过程.同时,对于 Er 增强 Tm 离子近红外发光现象也作了充分研究.

2. 光谱分析

2.1. 吸收谱理论计算

本实验采用的 Er:Tm:NYW 晶体是通过 CS 提

升方法^[10]生长出来,Er³⁺ 掺杂浓度为 1.5%,Tm³⁺ 的掺杂浓度为 0.5%,样品厚度为 1.76mm,样品外观为淡粉红色,双面抛光,折射率为 1.9.

在室温下,采用 UV-365 型分光光度计测量了晶体的吸收光谱(图 1).显然,在可见光范围有强吸收.

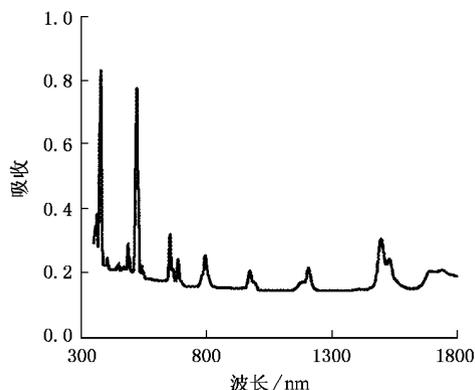


图 1 Er:Tm:NYW 的吸收光谱

根据 J-O 理论,求得强度参数 Ω_i .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.

Er:Tm:NYW 中 Er³⁺ 的强度参数 Ω_i ($i = 2, 4, 6$) 为

为

^{*} 教育部重点基金(批准号 01047)及国家自然科学基金(批准号 60377033,60025512)资助的课题.

[†] E-mail: tanhao@eyou.com

$$\Omega_2 = 1.51194 \times 10^{-19}; \Omega_4 = 2.14131 \times 10^{-20}; \Omega_6 = 1.54659 \times 10^{-20}.$$

Er:Tm:NYW 中 Tm^{3+} 的强度参数 $\Omega_i (i = 2, 4, 6)$ 为

$$\Omega_2 = 1.44294 \times 10^{-20}; \Omega_4 = 3.17406 \times 10^{-20}; \Omega_6 = 1.61192 \times 10^{-20}.$$

与文献[11]比较,发现 Ω_2 的变化最大. 由于 Ω_2 与共价态程度有关,可知本样品的共价程度比单掺时要高很多.

2.2. 发射光谱

根据 Er:Tm:NYW 的吸收光谱和 Er,Tm 的能级,我们采用美国 SPEC 公司的 F111AI 型荧光光度计测量了在 365nm(对应 Tm^{3+} 的 1D_2 能级和 Er^{3+} 的 $^2K_{15/2}$ 能级),379nm(Er^{3+} 的 $^4G_{11/2}$),406nm(Er^{3+} 的 $^2H_{9/2}$),449nm(Er^{3+} 的 $^4F_{3/2}$),476nm(Tm^{3+} 的 1G_4),486nm(Er^{3+} 的 $^4F_{7/2}$),530nm(Er^{3+} 的 $^2H_{11/2}$),543nm(Er^{3+} 的 $^4S_{3/2}$),656nm(Er^{3+} 的 $^4F_{9/2}$),671nm(Tm^{3+} 的 3F_2)以及 692nm(Tm^{3+} 的 3F_3)的光激发时的发射光谱和相关激发光谱.

通过对光谱进行比较,我们发现 365nm,379nm,406nm,449nm,486nm 谱线相似,在其他论文[11]中对于这些跃迁的机理已经有了很好的阐述.在这些光谱中,476nm 的光谱引起了我们的重视(图 2).

从图 2(a)中可以看出,存在着三个强发射带.对应的峰分别是 530nm,543nm,551nm,646nm,654nm,801nm.特别是红光部分和近红外部分的强发射带是首次观察到.同时在图 2(b)中,红外光谱中,观察到了 1190nm,1300nm,1745nm 的发射峰.

而对比 656nm,671nm 和 692nm 发射谱后,发现它们发射峰的位置相同,且都只存在 801nm 的强发射峰.

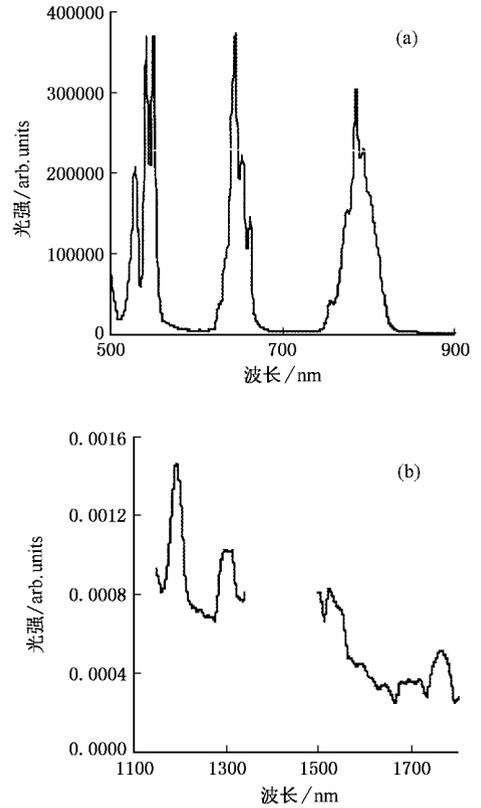


图 2 476nm 在可见和红外的发射谱

2.3. 激发光谱

我们测量了相关波长的激发谱,并给出了重要的激发谱的图(如图 3).

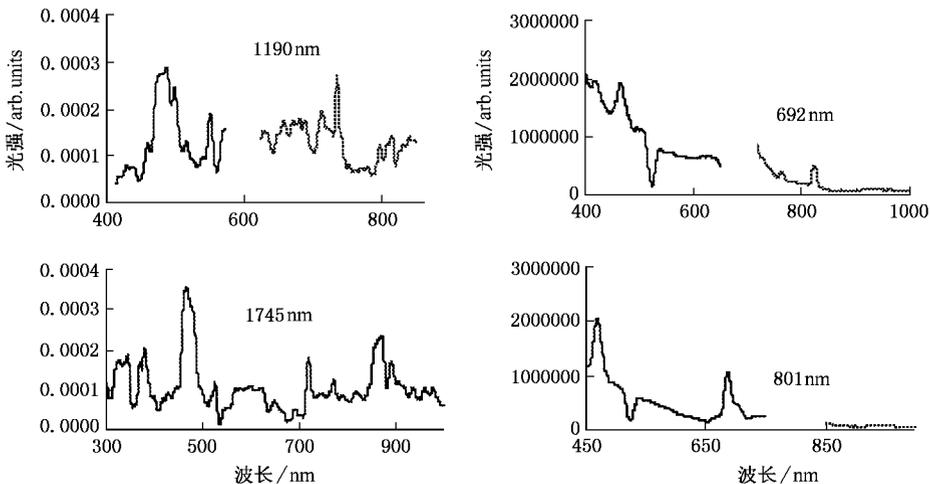


图 3 相关波长激发谱

从图 3 可以看出,对于 692nm 激发谱 476nm 具有很高的激发效能.对于 801nm 的激发谱 476nm 和 692nm 都具有不错的激发效能,而 656,671nm 却不能激发.通过对上面发射谱和激发谱的分析,得到如下推断:

第一、由于 476nm 发射谱中存在 646nm(Tm³⁺ 的 ¹G₄→³F₄)、656nm(Er³⁺ 的 ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2}),且在其近红外发射谱中存在 1745nm(Tm³⁺ 的 ³F₄→³H₆)发射峰,显然 Tm³⁺ 存在从 ¹G₄ 到 ³F₄ 的直接跃迁,并同时激发基态的 Er³⁺ 到 ⁴F_{9/2} 激发态.具体过程是: ¹G₄(Tm³⁺) + ⁴I_{15/2}(Er³⁺) → ³F₄(Tm³⁺) + ⁴F_{9/2}(Er³⁺) (图 4 中 A 过程).而 656nm 和 1745nm 的激发谱也反过来证明了这一点.

第二、从 801nm(Tm³⁺ 的 ¹G₄→³H₅ 或 ³H₄→³H₆) 的激发谱中,我们知道,对于 801nm 其主要的激发波长为 476nm 和 692nm,而从 476nm 的近红外谱中,可以看出存在较强的 1190nm(Tm³⁺ 的 ³H₅→³H₆)发射峰,由此可以断定 476nm 发射谱中 801nm 光的很大成分是 Tm³⁺ 的 ¹G₄→³H₅,而这些光则可把 Er³⁺ 从基态激发到 ⁴I_{9/2},具体过程是: ¹G₄(Tm³⁺) + ⁴I_{15/2}(Er³⁺) → ³H₅(Tm³⁺) + ⁴I_{9/2}(Er³⁺) (图 4 中 B 过程).1190nm 激发谱的 476nm 峰也证明了这点.

第三、同时,由于 476nm 激发出了 530nm, 543nm, 551nm 的光,而在红外存在 1745nm 发射峰,我们推断出存在如下跃迁过程: ³F₄(Tm³⁺) + ⁴I_{9/2}(Er³⁺) → ³H₆(Tm³⁺) + ⁴S_{3/2}或 ²H_{11/2}(Er³⁺) (图 4 中 C 过程).大量的 ¹G₄→³F₄ 的跃迁未能在红外出现强的 1745nm(³F₄→³H₆)发射峰也说明确实存在能量传递.

3. 上转换发光特性

同样采用 F111AI 型荧光光度计测量了上转换发光.激发光源是波长为 974nm 的激光二极管(LD)经透镜聚焦后,照射在样品上.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 5 所示的上转换发光谱和图 6 上转换发光强度对激发功率的双对数图.

从图 5 中,我们知道 530nm(Er³⁺ 的 ²H_{11/2}→⁴I_{15/2}),543nm 和 551nm(Er³⁺ 的 ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}),656nm 和 667nm(Er³⁺ 的 ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2}),以及 801nm(Tm³⁺ 的 ³H₄

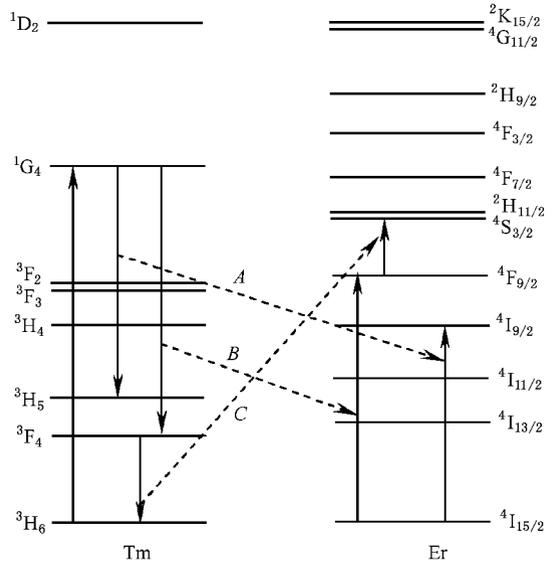


图 4 476nm 激发下的跃迁过程

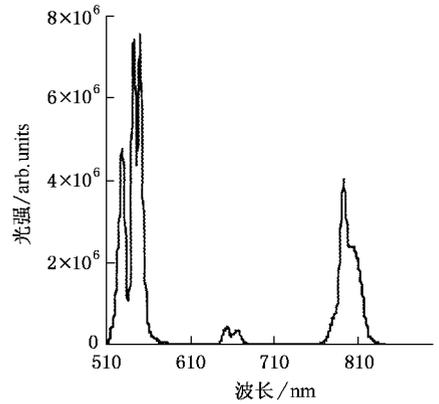


图 5 Er:Tm:NYW 的上转换光谱

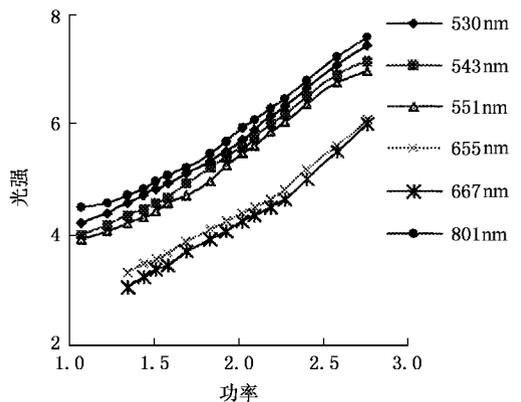


图 6 Er:Tm:NYW 的光强和激发功率对数图

→³H₆ 或 Er³⁺ 的 ⁴I_{9/2}→⁴I_{15/2})存在上转换发光.其中,

出现如此强的 801nm 上转换光谱在我们所知的范围内还没有见到,而 Er 单掺样品中也没有出现过^[11],显然这是由于 Er/Tm 共掺引起的.与其他基质相比,光谱中绿光和红光发生了分裂,分别对应于 ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

由图 6 得到,在所有的光强和激发功率的对数关系中,其斜率都接近于 2,说明上转换发光主要都是通过双光子过程得到的.通过对图 6 和光谱参数计算结果的分析,并结合前面对 Tm³⁺, Er³⁺ 的跃迁通道的讨论,可以得出上转换发光的跃迁情况.具体过程如下:

1. 绿光(530nm, 543nm 和 551nm)

对于绿光,其斜率分别为 1.969, 1.992 和 1.980.

具体过程是:在基态的 Er³⁺ 吸收了 974nm 的激发光能量 $h\nu$ 后,跃迁到 ${}^4I_{11/2}$ 能级.除一部分无辐射弛豫到 ${}^4I_{13/2}$ 能级以外,其余离子吸收激发光的能量进一步跃迁到 ${}^2H_{11/2}$ 能级,然后一部分再无辐射弛豫到 ${}^4S_{3/2}$ 能级.上述过程可用下面的式子来表达:

$${}^4I_{15/2}(\text{Er}^{3+}) + h\nu \rightarrow {}^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+}),$$

$${}^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+}) + h\nu \rightarrow {}^2H_{11/2}(\text{Er}^{3+}),$$

$${}^2H_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \sim {}^4S_{3/2}(\text{Er}^{3+}).$$

从 ${}^2H_{11/2}$ 跃迁回基态 ${}^4I_{15/2}$ 发出中心波长 530nm 的光, ${}^2H_{11/2}$ 无辐射弛豫至 ${}^4S_{3/2}$,再跃迁到基态,发出波长为 543nm 和 551nm 的绿光.这是双光子过程.

2. 红光(656nm 和 667nm)和红外光(801nm)

红光的斜率分别为 1.873 和 1.972,红外光斜率为 1.939.

具体过程:在基态的 Er³⁺ 吸收能量跃迁到 ${}^4I_{11/2}$ 能级后,相当数量的离子将无辐射弛豫到 ${}^4I_{13/2}$ 能级,再吸收激发光能量而跃迁到 ${}^4F_{9/2}$ 能级.从前面分析我们知道,对于 656nm 是不能直接激发出 801nm 的.在本样品中,处于 ${}^4F_{9/2}$ 的 Er³⁺ 将和基态 Tm³⁺ 发生能量传递,得到 3F_3 能级的 Tm³⁺,然后弛豫到 3H_4 能级.即

$${}^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \sim {}^4I_{13/2}(\text{Er}^{3+}),$$

$${}^4I_{13/2}(\text{Er}^{3+}) + h\nu \rightarrow {}^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+}),$$

$${}^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+}) + {}^3H_6(\text{Tm}^{3+}) \rightarrow {}^4I_{15/2}(\text{Er}^{3+}) + {}^3F_3(\text{Tm}^{3+}),$$

$${}^3F_3(\text{Tm}^{3+}) \sim {}^3H_4(\text{Tm}^{3+}).$$

由 ${}^4F_{9/2}$ 能级跃迁至 ${}^4I_{15/2}$,发出中心波长为 656nm 和 667nm 的红光.由 3H_4 跃迁回 3H_6 就发射出中心波长为 801nm 的红外光.这是两个双光子过程.

综上,通过对 Er:Tm:NYW 光谱特性的研究,分析出其中存在的 Er, Tm 离子之间的几个跃迁过程: ${}^1G_4(\text{Tm}^{3+}) + {}^4I_{15/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow {}^3F_4(\text{Tm}^{3+}) + {}^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+})$, ${}^1G_4(\text{Tm}^{3+}) + {}^4I_{15/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow {}^3H_5(\text{Tm}^{3+}) + {}^4I_{9/2}(\text{Er}^{3+})$, ${}^3F_4(\text{Tm}^{3+}) + {}^4I_{9/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow {}^3H_6(\text{Tm}^{3+}) + {}^4S_{3/2}$ 或 ${}^2H_{11/2}(\text{Er}^{3+})$, ${}^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+}) + {}^3H_6(\text{Tm}^{3+}) \rightarrow {}^4I_{15/2}(\text{Er}^{3+}) + {}^3F_3(\text{Tm}^{3+})$.同时我们发现,由于 Tm³⁺ 和 Er³⁺ 共掺,使得 Tm³⁺ 在 801nm 位置的发射得到了很大的加强.

- [1] Heine F, Heumann E et al 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 383
 [2] Chen X B, Li M X et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2482 (in Chinese) 陈晓波,李美仙等 2000 物理学报 **49** 2482
 [3] Song F, Guo H C et al 2001 *Acta Opt. Sin.* **21** 1392 (in Chinese) [宋峰,郭红沧等 2001 光学学报 **21** 1392]
 [4] Philipps J F, Töpfer T et al 2002 *Appl. Phys. B* **74** 233
 [5] Yang J H, Dai S X et al 2003 *Acta Phys. Sin.* **2** 508 (in Chinese) [杨建虎,戴世勋等 2003 物理学报 **2** 508]

- [6] Sokólska I 2000 *Appl. Phys. B* **71** 157
 [7] Danger T, Koetke J et al 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 1413
 [8] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
 [9] Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511
 [10] Cheng Z X, Lu Q et al 2001 *J. Crystal Growth* **222** 797
 [11] Song F, Tan H et al 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2375 (in Chinese) [宋峰,谭浩等 2002 物理学报 **51** 2375]

Upconversion luminescence and Spectra characteristics of Er³⁺ , Tm³⁺ co-doped NaY(WO₄)₂ crystal^{*}

Tan Hao¹⁾ Song Feng¹⁾ Su Jing¹⁾ Shang Mei-Ru¹⁾ Fu Bo¹⁾ 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 3 May 2003 ; revised manuscript received 2 June 2003)

Abstract

Absorption spectra , emission spectra , excitation spectra , and upconversion luminescence of Er³⁺ , Tm³⁺ co-doped NaY(WO₄)₂ crystal were measured at room temperature. Intensity parameters are calculated from absorption spectra in terms of Judd-Offelt theory. Transition processes of the energy levels of Er³⁺ and Tm³⁺ were analyzed in details and the cross relaxations : ¹G₄(Tm³⁺) + ⁴I_{15/2}(Er³⁺) → ³F₄(Tm³⁺) + ⁴F_{9/2}(Er³⁺) , ¹G₄(Tm³⁺) + ⁴I_{15/2}(Er³⁺) → ³H₅(Tm³⁺) + ⁴I_{9/2}(Er³⁺) , ³F₄(Tm³⁺) + ⁴I_{9/2}(Er³⁺) → ³H₆(Tm³⁺) + ⁴S_{3/2} or ²H_{11/2}(Er³⁺) and ⁴F_{9/2}(Er³⁺) + ³H₆(Tm³⁺) → ⁴I_{15/2}(Er³⁺) + ³F₃(Tm³⁺) were put forward. Sufficient proofs have been found to illustrate the use of Er³⁺ as a sensitizer which is effective for the Tm³⁺ -doped crystal.

Keywords : Er :Tm :NaY(WO₄)₂ crystal , absorption spectra , emission spectra , excitation spectra , upconversion

PACC : 7855 , 4255R , 7840 , 7630K

^{*} Project supported by the key Project of the Ministry of Education of China(Grant No.01047) and the National Natural Science Foundation of China(Grant Nos. 60377033 and 60025512).