

Tm³⁺ 离子掺杂的钨酸钇钠晶体中 浓度猝灭效应的研究*

韩 琳 宋 峰† 邹 昌 光 苏 静 闫 立 华 田 建 国 张 光 寅

(南开大学物理科学学院光子学中心, 天津 300071)

(2006 年 11 月 20 日收到, 2006 年 12 月 10 日收到修改稿)

测量了 Tm³⁺ 离子不同浓度(0.5 at.%, 3 at.%, 5 at.%) 掺杂的 NaY(WO₄)₂ 晶体在 800 nm 激光二极管激发下的上转换发射光谱. 结合吸收谱、荧光谱和由 Judd-Ofelt 理论计算的光谱参数, 详细分析了 Tm³⁺:NaY(WO₄)₂ 晶体中上转换能量传递机理和离子浓度对上转换发射的影响. 讨论了四种影响上转换发光效率的离子间相互作用机理: ³H₅ + ¹G₄ → ³H₆ + ¹D₂, ³H₅ + ³H₅ → ³H₆ + ³F₃, ¹G₄ + ³H₆ → ³F₄ + ³F₃, ¹G₄ + ³H₆ → ³F₃ + ³F₄, 并根据 Miyakawa-Dexter 理论定量计算了各过程的发生概率. 论证了交叉弛豫和共协上转换等浓度猝灭效应是影响 Tm³⁺ 离子蓝色上转换荧光发射效率的主要因素.

关键词: Tm³⁺ 离子, NaY(WO₄)₂ 晶体, 上转换, 浓度猝灭

PACC: 7855, 4255R

1. 引 言

随着蓝-紫波段全固态激光器在军事、通信、信息(高密度光存储)、医疗等领域越来越广泛的应用, 人们对 Tm³⁺ 离子蓝色上转换荧光的研究也日益深入. 其 ¹G₄ 能级的蓝色上转换激光在多种固态基质中都已实现^[1-5]. 然而, Tm³⁺ 离子能级结构对称性较强, 浓度猝灭效应明显, 很难实现高效蓝光输出, 这成为 Tm³⁺ 离子上转换研究的一个障碍. 因此对影响 Tm³⁺ 离子蓝色上转换发光效率的浓度猝灭现象的研究成为人们关注的热点之一^[6,7].

本文所采用的掺杂基质为 NaY(WO₄)₂(NYW) 晶体. 它不仅具有良好的机械稳定性和化学稳定性、热导率高、拉曼活性好、吸收峰宽和容易生长等特性^[8,9], 而且由于钨酸根的作用, 能使晶体共价性提高, 从而增大对稀土离子的溶解度^[10], 这一点有利于制备 Tm³⁺ 离子掺杂浓度较高的样品.

Tm³⁺ 离子掺杂的钨酸盐晶体的发光及激光性

质近年来被广泛研究^[9-12], 为了提高吸收效率和激光发射效率, 人们希望提高激活离子的浓度, 但是高的掺杂浓度又会引起更加复杂的现象. 我们通过对不同掺杂浓度样品的吸收谱、荧光谱、以及 800 nm 激光二极管(LD)抽运上下转换光谱的实验测量, 结合 Judd-Ofelt(J-O)理论和 Miyakawa-Dexter(M-D)理论, 详细分析了 Tm³⁺:NaY(WO₄)₂ 晶体中的能量传递机理和离子浓度对上转换发光的影响. 重点讨论了四种影响上转换发光效率的离子间相互作用机理: ³H₅ + ¹G₄ → ³H₆ + ¹D₂, ³H₅ + ³H₅ → ³H₆ + ³F₃, ¹G₄ + ³H₆ → ³F₄ + ³F₃, ¹G₄ + ³H₆ → ³F₃ + ³F₄. 分析表明交叉弛豫和共协上转换等浓度猝灭效应是影响 Tm³⁺ 离子上转换发光效率的主要因素.

2. 实 验

实验所用样品分子式为 NaY_(1-x)Tm_x(WO₄)₂ (x = 0.05, 0.03, 0.005), 是采用 Czochralski 提升法生长而成. 表 1 列出了样品的一些具体的物理参数.

* 教育部“新世纪优秀人才支持计划”(批准号: 560-903102, 560-903103), 教育部留学回国人员科研启动基金(批准号: 362a2023160), 教育部优秀青年教师资助计划(批准号: C01177), 天津市自然科学基金(批准号: 05YFPGX05100)以及长江学者和创新团队发展计划资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: fsong@nankai.edu.cn

表 1 Tm^{3+} :NYW 晶体物理参数表

样品	厚度/mm	强度参数	热导率/ $W \cdot mK^{-1}$	折射率	密度(g/cm^3)	声子能量/ cm^{-1}
$NaY_{0.85}Tm_{0.05}(WO_4)_2$	3.52					
$NaY_{0.87}Tm_{0.03}(WO_4)_2$	2.72	4.5	4	1.9	6.62	840
$NaY_{0.995}Tm_{0.005}(WO_4)_2$	2.74					

样品的吸收谱是采用日立 UV-365 型分光光度计测量的,测量范围为 300—2000 nm.采用 F111AI 型荧光光谱仪对样品进行了荧光谱和 800 nmLD 抽运下的上转换光谱测量.图 1 给出了测量上转换光谱的装置.通过耦合光路将 LD 发出的 800 nm 光束聚焦至样品抛光面上,光斑直径大约 1 mm,为了避免自吸收效应,光斑位置选在距接收侧边缘 1 mm 处.然后由 F111AI 型荧光光度计从 90° 探测接收荧光信号.以上测量均在室温下进行.

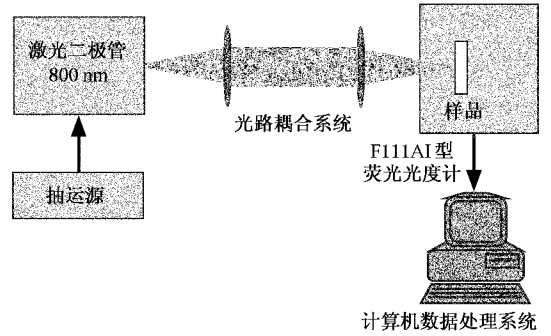


图 1 上转换光谱测量设备图

表 2 J-O 理论计算的 $Tm^{3+}(5\%):NYW$ 晶体光谱参数表

跃迁	峰值波长/nm	荧光分支比 $\beta_i/\%$	自发辐射概率 $A_{J'J}$	积分发射界面 $\sum_{J'J}/10^{-18} cm^2$	能级寿命 $\tau/\mu s$
$^1D_2 \rightarrow ^3H_6$	360	31.5	7064.97		
$\rightarrow ^3F_4$	452	25.3	5762.22		
$\rightarrow ^3H_5$	512	0.5	123.2		
$\rightarrow ^3H_4$	650	30.5	6936.02	3.30115	44
$\rightarrow ^3F_3$	753	6.4	1333.68		
$\rightarrow ^3F_2$	777	4.6	993.43		
$\rightarrow ^1G_4$	1517	1.2	293.83		
$^1G_4 \rightarrow ^3H_6$	476	35.5	2264.05		
$\rightarrow ^3F_4$	648	40.4	2584.72		
$\rightarrow ^3H_5$	772	21.3	1221.92	1.82311	155.7
$\rightarrow ^3H_4$	1155	1.3	47.26		
$\rightarrow ^3F_3$	1464/1504	1.2	75.15		
$\rightarrow ^3F_2$	1592	0.3	19.9		
$^3F_2 \rightarrow ^3H_6$	666	100	777.383		1286.3
$^3F_3 \rightarrow ^3H_6$	688/702	100	2918.25	4.94650	342.6
$^3H_4 \rightarrow ^3H_6$	798	91	2503.92		
$\rightarrow ^3F_4$	1506	7.8	217.26	5.75256	362.8
$\rightarrow ^3H_5$	2325	1.2	35.13		
$^3H_5 \rightarrow ^3H_6$	1195	100	535.052	2.84447	1868.9
$^3F_4 \rightarrow ^3H_6$	1750/1795	100	458.19	5.29241	2182.5
$\Omega_2/10^{-20} cm^2$			9.070		
$\Omega_4/10^{-20} cm^2$			2.278		
$\Omega_6/10^{-20} cm^2$			1.595		
$Q = \Omega_4/\Omega_6$			1.4282		
RMS			3.9×10^{-7}		

3. 结果与分析

3.1. 吸收光谱与参数计算

图 2 为 Tm^{3+} 离子掺杂 5% 时晶体的吸收谱. 随着掺杂浓度的增加, 吸收强度也会有所加强, 但是吸收峰位置基本不变. 样品在可见和红外波段都有清晰的吸收谱带. 我们根据 J-O 理论^[13,14] 对吸收谱进行拟合, 计算了晶体强度参数、自发辐射概率、积分发射截面、辐射能级寿命等光谱参数. 表 2 列出了 $\text{Tm}^{3+}(5\%):\text{NYW}$ 的部分参数. 图 3 给出了离子的能级结构, 以便于后面的分析.

3.2. 上转换光谱分析

我们测量了 800 nmLD 激发下样品的发射谱. 图 4(a) 为激发功率 590 mW 时不同掺杂样品的上转换发射情况, 图中列出了三种掺杂浓度下各发射峰积分强度的相对值, 以方便直观比较. 图 4(b) 为 $\text{Tm}^{3+}(5\%):\text{NYW}$ 晶体在激发功率 590 mW 时的红外发射谱. 图 5 为发射光强与激发光功率对数关系图.

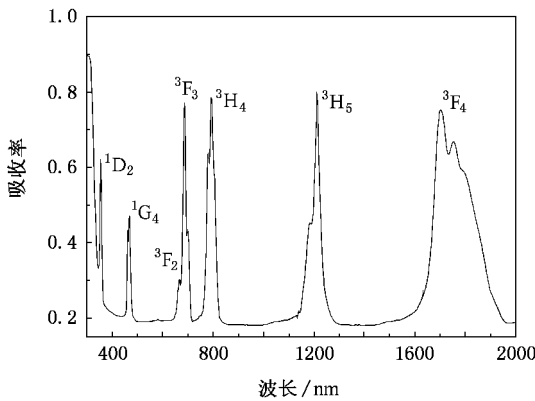


图 2 $\text{Tm}^{3+}(5\%):\text{NYW}$ 晶体的吸收谱图

由图 4(a) 可见, 上转换荧光发射主要集中于蓝光和红光两个波段, 峰值位置分别为 452 nm (对应于 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 跃迁), 476 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) 和 688—702 nm ($^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_6$, 两主峰是由 $^3\text{F}_3$ 能级劈裂形成的). 蓝光波段发射强度始终小于红光波段, 而且随着掺杂浓度的改变, 各发射峰的强度发生了明显的变化: 首先 452 nm 发射随着掺杂浓度的增加有非常明显的加强; 另外, 随着掺杂浓度的增加, 蓝光波段的发射强度相对于红光波段也越来越弱, 其比值从 0.818 降到 0.197.

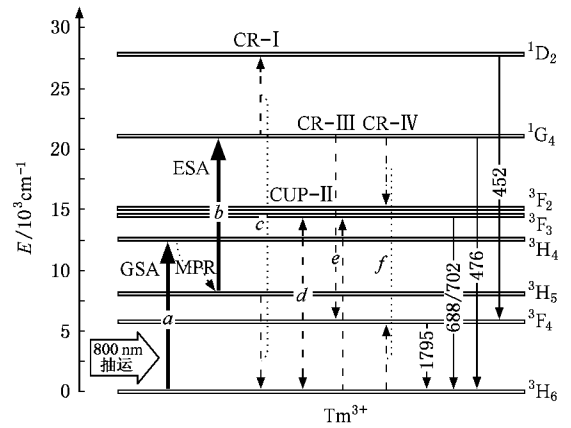


图 3 $\text{Tm}^{3+}:\text{NYW}$ 晶体的能级结构图和上转换跃迁过程 (GSA 为基态吸收; ESA 为激发态吸收; MPR 为多声子弛豫; CR 为交叉弛豫; CUP 为共协上转换)

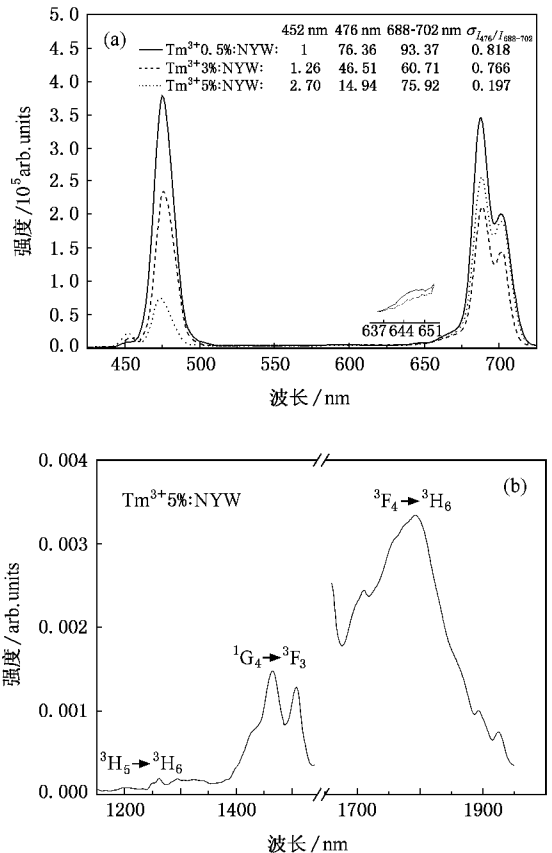


图 4 800 nmLD 抽运下 (a) $\text{Tm}^{3+}(0.5\%, 3\%, 5\%):\text{NYW}$ 晶体的上转换发射谱 (b) $\text{Tm}^{3+}(5\%):\text{NYW}$ 晶体的红外发射谱. 激发功率为 590 mW

下面, 我们将具体分析各发射的上转换能量传递机理和离子浓度对上转换发光的影响.

3.2.1. 452 nm 上转换荧光发射的产生和 CR-I 过程分析

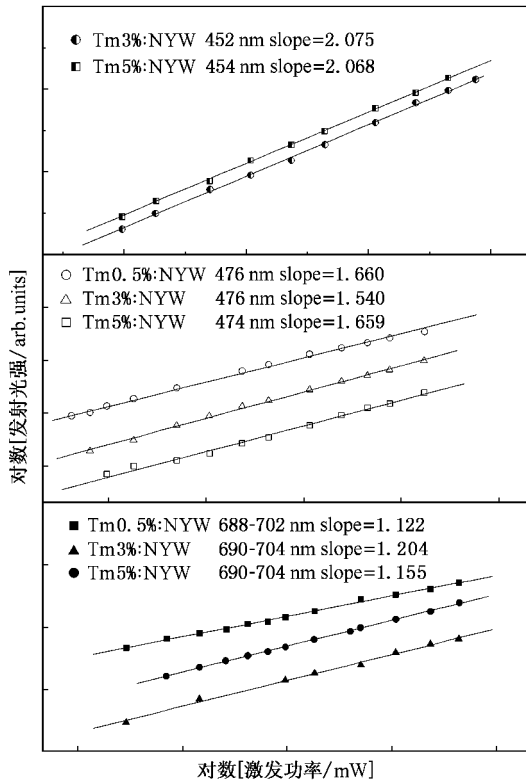
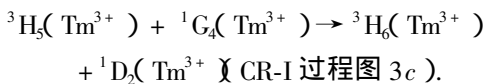


图 5 上转换发射强度与激发光强双对数关系图

根据光谱参数表可知, $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ 的自发辐射概率比 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 高很多, 即理论上 452 nm ($^1D_2 \rightarrow ^3F_4$) 的发射应该比 476 nm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$) 强, 然而, 实验测得的结果却相反. 452 nm 发射最强时, 其积分强度才近似达到 476 nm 的 1/5. 由此可知 1D_2 能级的粒子布局相比 1G_4 能级要困难.

由图 4(a) 我们发现 452 nm 的发射强度虽然不大, 但随着离子掺杂浓度的改变有非常明显的变化: 当 Tm^{3+} 离子掺杂浓度为 0.5% 时, 几乎观察不到 452 nm 发射峰; 随着 Tm^{3+} 离子浓度的增加, 452 nm 发射峰逐渐增强, 当浓度达到 5% 时, 其积分强度为三者中最大. 因而可以推断 452 nm 荧光发射的上转换能量传递机理与离子间相互作用密切相关.

根据 Tm^{3+} 离子能级结构特点, 我们得到下面这个交叉弛豫过程:



3H_5 能级上的激发态离子将自身的能量通过离子间相互作用传递给邻近的处于 1G_4 能级上的离子, 使之进一步跃迁到 1D_2 能级, 再由 1D_2 能级辐射回基态从而发射 452 nm 蓝光.

此过程能级失配为 $\Delta E(^3H_5 \rightarrow ^3H_6) - (^1G_4 \rightarrow ^1D_2) = 1450 \text{ cm}^{-1}$ (此式表示 3H_5 到 3H_6 的能级间距与 1G_4 到 1D_2 的能级间距之差), 只需借助最多 2 个声子即可弥补. 加之, 3H_4 能级的能级寿命比 3H_5 能级小很多, 两能级间距小于 5 个声子能量, 被抽运到 3H_4 能级的离子绝大部分会无辐射弛豫回 3H_5 能级, 很容易实现 3H_5 能级上粒子的高密度布居. 而且, 在 Tm^{3+} 离子掺杂浓度较大时, 476 nm 和 3H_5 能级的红外发射 (1195 nm) 强度都不是很强 (见图 4(b)), 这就说明 3H_5 能级上高密度布居的粒子除了红外辐射和激发态吸收 (ESA) 进一步跃迁到 1G_4 能级发射蓝光这两条消耗通道以外, 还必然存在着其他无辐射形式的消耗通道.

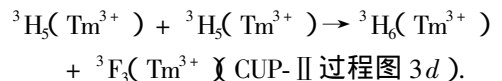
CR-I 过程既是 3H_5 能级上粒子的一个无辐射消耗通道, 也很好解释了 452 nm 发射的产生原因. 所以, 尽管 $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ 的自发辐射概率很大, 但是 1D_2 能级上的粒子布居很大程度上依赖于 CR-I 过程, 因此限制了 452 nm 的发射强度. 但随着离子浓度的增加, 离子间相互作用 CR-I 过程就会加强, 从而 452 nm 的发射也会有所加强.

3.2.2. 3F_3 能级粒子布居机理和 CUP-II, CR-III, CR-IV 过程分析

上转换发射谱中另外一个显著的特点是蓝光波段发射强度始终小于红光波段, 而且随着 Tm^{3+} 离子浓度的增加, 此趋势不断加剧. 由光谱参数表可知, 1G_4 和 3F_3 到基态的自发辐射概率是差不多的, 这说明 3F_3 能级上的粒子数布居一定比 1G_4 能级密集, 下面将重点讨论形成 3F_3 能级粒子数较密布局的原因.

1) 由于 1G_4 到 3F_2 的能级间隔比较大 (~8 个声子能量), 所以 1G_4 能级的无辐射弛豫对 3F_3 能级粒子数的贡献是可以忽略的.

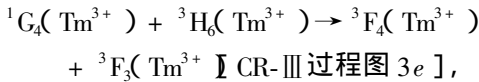
2) 按照 3.2.1 部分的分析, 3H_5 能级上的粒子数布居非常密集, 并且其离子能量多是由无辐射途径消耗的, 但是由 452 nm 光信号的强度来看, CR-I 过程并不强烈, 所以推测还存在其他无辐射过程来共同消耗这部分能量. 由能级结构可知能量失配 $\Delta E(^3H_5 \rightarrow ^3H_6) - (^3H_5 \rightarrow ^3F_3) = 1946 \text{ cm}^{-1}$ 远远小于 3 个声子能量, 所以有理由相信还存在下面这个“共协上转换”能量传递过程^[5]:



由图 5 可知 688—702 nm 发射的斜率均在 1—2

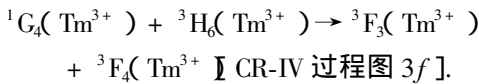
之间,说明此发射的确存在一定程度的单光子吸收过程,由此也可确定 CUP-II 过程发生的合理性.

3)与此同时,我们发现 688—702 nm 发射的双光子吸收成分中也有较强的交叉弛豫过程发生.由表 2 可知 $^1\text{G}_4$ 能级的荧光分支比为 $\beta_{476\text{nm}} = 35.5\%$, $\beta_{648\text{nm}} = 40.4$. 这表明当离子被激发到 $^1\text{G}_4$ 能级后,应有很大一部分离子具有向下跃迁到 $^3\text{F}_4$ 能级发射 648 nm 红光的可能性,而在光谱中几乎未观察到此波段的发射,只有 Tm^{3+} 离子掺杂浓度为 0.5% 时,648 nm 附近略显突起(见图 4(a)插图).以上说明, $^1\text{G}_4$ 能级上本应该向下跃迁到 $^3\text{F}_4$ 能级发射红光的那部分离子并没有以辐射的形式释放其能量,而是通过离子间相互作用,将自己的能量以无辐射的形式传递给了基态离子,使他们直接吸收离子内部传递的能量跃迁至相应的更高能级,从而增加了这些能级上的粒子布居.结合能级特点我们得到下面这个交叉弛豫过程:



此过程能级失配 $\Delta E_c(^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4) - (^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_3) = 933 \text{ cm}^{-1}$ 远远小于 2 个声子能量,由实验和理论相差的程度来看,CR-III 过程是比较强的,它对 $^3\text{F}_3$ 能级粒子布居的贡献很强.

4)根据能级结构特点 $\Delta E_c(^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_3) - (^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4) = 801 \text{ cm}^{-1}$,还可以推测出一个有助于解释实验结果的交叉弛豫过程:



这个过程既消耗了 $^1\text{G}_4$ 能级上的粒子数,减弱了蓝光发射,同时也对增强 688—702 nm 发射起到一定的辅助作用.我们通过 476 nm 红外波段的发射谱和 1795 nm 的激发谱(图 6)对此过程加以了验证.由图 6(a)可知 476 nm 激发时会出现很强的 1795 nm 发射带,而且在 1795 nm 的激发谱(图 6(b))中,476 nm 处的强度也很强,超过了 363 nm,可见 $^1\text{G}_4$ 能级对 1795 nm 发射(对应 $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁)的确有着

直接且主要的贡献,因此可以证明 CR-IV 过程存在的合理性.

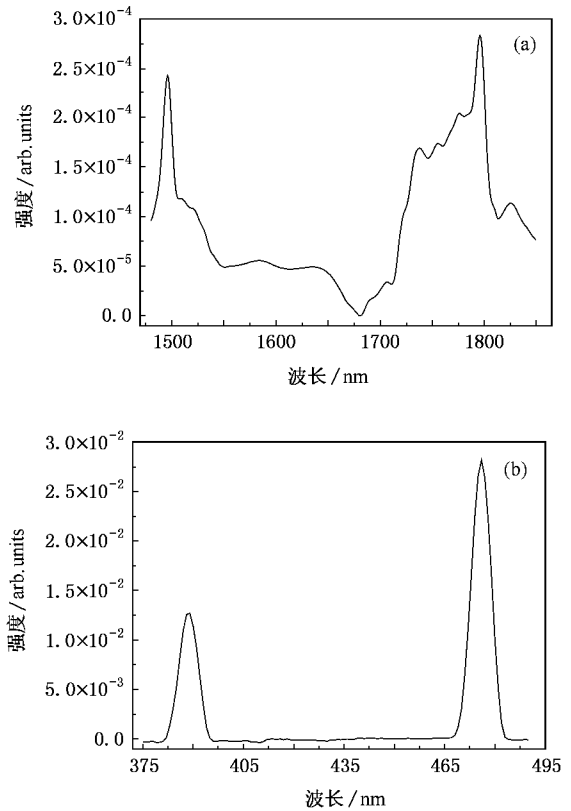
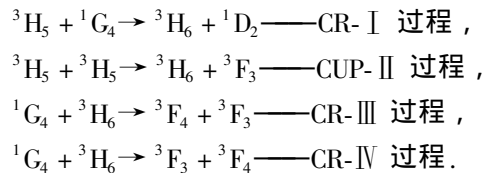


图 6 Tm^{3+} (5%) : NYW 晶体的 (a) 476 nm 激发下的红外波段发射谱和 (b) 1795 nm 激发谱

综上所述,我们根据 Tm^{3+} 离子不同掺杂浓度下上转换光谱的变化,结合理论与实验,分析提出了四种 800 nm LD 激发 Tm^{3+} : NYW 晶体中影响上转换发光的离子间相互作用机理:



我们根据 M-D 理论^[16],分别计算了这四种离子间相互作用过程的发生概率,并将结果列于表 3.由表 3 可以看出 CR-III 过程最强,分析是由于能级失配较小的原因.

表 3 M-D 理论计算的各离子间相互作用过程发生概率表

过程	表达式	削减能级	布居能级	光谱结果/nm	M-D 理论计算的发生概率 $\omega_{\text{ion-ion}}/\text{s}^{-1}$
CR-I	$^3\text{H}_5 + ^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6 + ^1\text{D}_2$	$^3\text{H}_5, ^1\text{G}_4$	$^1\text{D}_2$	452	5.38
CUP-II	$^3\text{H}_5 + ^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{H}_6 + ^3\text{F}_3$	$^3\text{H}_5$	$^3\text{F}_3$	688—702	6.67
CR-III	$^1\text{G}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4 + ^3\text{F}_3$	$^1\text{G}_4$	$^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3$	1795, 688—702	17.35
CR-IV	$^1\text{G}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_3 + ^3\text{F}_4$	$^1\text{G}_4$	$^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3$	1795, 688—702	11.37

3.2.3. 离子间相互作用过程对上转换荧光的影响

利用以上我们提出的四种离子间相互作用机理,能够比较合理地解释我们实验中遇到的现象:

1) 452 nm 发射的产生主要依赖于 CR-I 过程,随着离子掺杂浓度的增加,CR-I 过程将会加强,从而使 452 nm 发射随着浓度增加有明显加强.

2) 由图 5 可知 476 nm 荧光发射(斜率 ≈ 2)为双光子吸收过程,其具体过程可由下面的表达式来描述:

${}^3\text{H}_6(\text{Tm}^{3+}) + h\nu(800 \text{ nm}) \rightarrow {}^3\text{H}_4(\text{Tm}^{3+})$ [GSA 过程],

${}^3\text{H}_4(\text{Tm}^{3+}) \sim {}^3\text{H}_5(\text{Tm}^{3+})$ [无辐射弛豫过程],

${}^3\text{H}_5(\text{Tm}^{3+}) + h\nu(800 \text{ nm}) \rightarrow {}^1\text{G}_4(\text{Tm}^{3+})$ [ESA 过程],

${}^1\text{G}_4(\text{Tm}^{3+}) \rightarrow {}^3\text{H}_6(\text{Tm}^{3+}) + 476\text{nm}$ 荧光.

很明显, ${}^3\text{H}_5$ 和 ${}^1\text{G}_4$ 能级是影响蓝光发射强度的重要能级.然而,由表 3 可见,CR-I 和 CUP-II 过程都消耗着 ${}^3\text{H}_5$ 能级上的粒子数,减弱着第二步光子能量吸收,CR-I,CR-III 和 CR-IV 过程都直接削弱着 ${}^1\text{G}_4$ 能级上粒子数布居;与此同时 CUP-II,CR-III 和 CR-IV 过程都加强着 ${}^3\text{F}_3$ 能级上的粒子数布居.因此,可以说:蓝光波段发射强度始终小于红光波段,

而且随着 Tm^{3+} 离子浓度的增加,此趋势不断加剧.主要是由于离子间多种相互作用机理共同作用造成的.

3) 另外,由于 CR-III 过程严重削弱着 648 nm 发射,而且此交叉弛豫过程比较强,所以使得 648 nm 发射始终很微弱.随着 Tm^{3+} 离子掺杂浓度减小,648 nm 附近才逐渐出现轻微的突起.

4. 结 论

实验测量了 Tm^{3+} 离子不同浓度(0.5at.%, 3 at.%, 5 at.%)掺杂的 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 晶体的吸收谱、荧光谱、以及 800 nm LD 激发下的上转换发射光谱,结合 J-O 理论和 M-D 理论,详细分析了 $\text{Tm}^{3+}:\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 晶体中上转换能量传递机理和离子浓度对上转换发射的影响.讨论了四种影响 Tm^{3+} 离子蓝色上转换发射效率的离子间相互作用模型: ${}^3\text{H}_5 + {}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6 + {}^1\text{D}_2$, ${}^3\text{H}_5 + {}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_6 + {}^3\text{F}_3$, ${}^1\text{G}_4 + {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4 + {}^3\text{F}_3$, ${}^1\text{G}_4 + {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_3 + {}^3\text{F}_4$. 分析表明交叉弛豫和共协上转换等浓度猝灭效应是影响 Tm^{3+} 离子蓝色上转换发光效率的一个主要因素.

- [1] Qin G, Huang S H, Feng Y, Shirakawa A, Ueda K 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 126108
- [2] Zhang Q Y, Li T, Jiang Z H, Ji X H, Buddhudu S 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 171911
- [3] Zhao S L, Hou Y B, Xu Z, Pei X J 2006 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **26** 597 (in Chinese) [赵谔玲、侯延冰、徐征、裴晓将 2006 光谱学与光谱分析 **26** 597]
- [4] Jerez V A, Araújo C B, Messaddeq Y 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 2530
- [5] Feng Y, Chen X B, Hao Z, Zhang G Y, Song F, Li M X 1997 *Acta Phys. Sin.* **12** 2454 (in Chinese) [冯衍、陈晓波、郝昭、张光寅、宋峰、李美仙 1997 物理学报 **12** 2454]
- [6] Hehlen M, Kuditcher A, Lenef A L, Ni H, Shu Q, Rand S C, Rai J, Rai S 2000 *Phys. Rev. B* **61** 1116
- [7] Jackson S D, Mossman S 2003 *Applied Optics* **42** 2702
- [8] Edited by Kaminskii A A *Laser Crystal* (Springer, Berlin,

Heidelberg, 1981)

- [9] Song F, Su J, Tan H, Shang M R, Wu Z H, Tian J G, Zhang G Y, Cheng Z X, Chen H C 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3591 (in Chinese) [宋峰、苏静、谭浩、商美茹、吴朝晖、田建国、张光寅、程振祥、陈焕鑫 2004 物理学报 **53** 3591]
- [10] Tu C Y, Li J F, Zhu Z J, Chen Z Q, Wang Y, Wu B C, Yuan D Q 2003 *Optics Communications* **227** 383
- [11] Vatnik S, Balashov E, Pavljuk A, Golikova E, Lyutetskiy 2003 *Optics Communications* **220** 397
- [12] Güell F, Mateos X, Gavaldà Jna, Solé R, Aguiló M, Díaz F, Massons J 2004 *Journal of Luminescence* **106** 109
- [13] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [14] S Ofelt G 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511
- [15] Hwang B C, Jiang S B, Luo T, Watson J, Sorbello G, Peyghambarian N 2000 *J. Opt. Soc. Am. B* **17** 833
- [16] Miyakawa T, Dexter D L 1970 *Phys. Rev. B* **1** 2961

Investigation of concentration quenching effect in Tm^{3+} -doped $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ crystal^{*}

Han Lin Song Feng[†] Zou Chang-Guang Su Jing Yan Li-Hua Tian Jian-Guo Zhang Guang-Yin

(*Photonics Center, College of Physics, Nankai University, Tianjin 300071, China*)

(Received 20 November 2006; revised manuscript received 10 December 2006)

Abstract

Upconversion blue emissions of Tm^{3+} ions with different doping (0.5 at.%, 3 at.%, 5 at.%) in $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ crystals are investigated under 800nm diode laser excitation. The upconversion mechanism and the dependence of upconversion efficiency on ion concentration are analyzed with respect to the absorption spectra, fluorescence spectra, and parameters calculated by Judd-Ofelt theory. Four ion-ion interaction processes: $^3\text{H}_5 + ^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6 + ^1\text{D}_2$, $^3\text{H}_5 + ^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{H}_6 + ^3\text{F}_3$, $^1\text{G}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4 + ^3\text{F}_3$, $^1\text{G}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_3 + ^3\text{F}_4$, which influence the upconversion dominantly in Tm^{3+} heavy-doped system, are demonstrated theoretically and experimentally. The results indicate that cross-relaxation and cooperative upconversion are the dominant processes affecting the blue emission efficiency.

Keywords: Tm^{3+} ions, $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ crystal, up-conversion, concentration quenching

PACC: 7855, 4255R

^{*} Project supported by the Program for New Century Excellent Talents in University (Grant No. 560-903102, 560-903103), the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars (Grant No. b2a2023160), State Education Ministry and the Excellent Young Teachers Program of MOE, P. R. C. (Grant No. C01177), Natural Science Foundation of Tianjin City (Grant No. 05YFGPGX05100), and Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University.

[†] Corresponding author. E-mail: fsong@nankai.edu.cn