

TmP₅O₁₄晶体的上转换发光的研究*

陈晓波 张光寅 冯 衍

(南开大学物理系, 天津 300071)

刘言滨 李加季

(北京人工晶体研究所, 北京 100018)

宋增福

(北京大学物理系, 北京 100871)

(1994年11月14日收到)

报道室温下 TmP₅O₁₄晶体在脉冲 DCM 染料激光激发下产生的紫外和深紫色上转换发光现象. 测量发现在 300—500 nm 波长范围内主要有两组上转换荧光, 一是较强的¹D₂ → ³H₆, ³F₄ 的 360 和 450 nm 的双光子荧光, 另一是¹I₆ → ³F₄ 的 347 nm 的三光子荧光. 发现了由单离子步进多光子吸收和多离子间能量共协上转换传递共同介入导致的一种新颖的复合上转换发光现象, 并进行了详细的分析.

PACC: 7855; 4255R; 7840

1 引 言

多年来凝聚态物质中稀土离子的发光研究一直受到重视^[1]. 近年来由于二极管激光器的迅速发展及商品化以及化学计量比等高浓度稀土离子激光新材料研制的迅速发展, 共振抽运的紧凑全固化稀土离子上转换激光器的研究, 在国际上已形成一股热潮. 它的兴起是当前固体激光器和激光技术的一个重大发展.

上转换激光器近年来被人们视为很有潜力的一种紧凑的蓝绿激光器方案而加以大力开发. 它无严格控温要求, 更可在宽广的波段内实现众多的激光谱线, 无疑是具有独特优点的. 开发紧凑的蓝绿激光器对于发展光盘技术、信息处理与彩色打印等技术都具有十分紧迫重要的作用. 这一重大的应用背景极大地刺激了上转换激光器的研究. 但实现上转换激光器较之实现下转换激光器, 从能量传递角度看, 要困难得多. 一般地, 它们都要在低温下运行, 效率较低. 但在最近的一二年中, 随着激光器与激光新材料的发展, 上转换发光的研究工作再度活跃起来, 上转换激光工作的报道大量涌现^[2-12], 它们的运行温度与效率均在不断提高. 特别是已实现了多种以二极管激光抽运的室温下连续运行的掺 Er³⁺^[8,9]、掺 Ho³⁺^[10]、掺 Tm³⁺^[6] 蓝绿光纤激光器、掺 Pr³⁺ 红、绿、蓝光纤激光器^[11] 和室

* 国家自然科学基金资助的课题.

温下脉冲运行的蓝光 $\text{BaYb}_{0.99}\text{Tm}_{0.01}\text{F}_8$ 晶体激光器^[5], 输出功率高达 180 mW^[11], 斜率效率高达 20%^[10]. 上述最新进展使上转换激光器的研究出现了令人鼓舞的前景.

在实现上转换激光中, 激发态的能量上转换过程是关键因素. 激发态的能量上转换过程包括三种类型: 一是单离子多光子步进吸收跃迁(ESA); 二是多个激发态离子的共协上转换(APTE); 三是光子雪崩吸收跃迁. 研究还表明, 离子的浓度^[13], 不同的共振抽运波长^[8,13]以及不同的基质对上转换效率都有较大的影响. 近年来化学计量比等高浓度稀土离子激光新材料研究的迅速发展极大地推动了上转换激光器研究的发展, 这些高浓度稀土离子激光新材料不仅荧光浓度淬灭小, 而且有着一些重要的新颖的激发态过程, 形成一些独特的、卓越的上转换或下转换激光抽运通道. 这些新颖的激发态过程的研究在某种程度上将决定高效紧凑蓝绿上转换激光器的命脉.

由以上所述可知, 详细地研究稀土离子的激发态的上转换过程及其影响因素, 取得对有关物理效应的透彻的认识, 用于指导提高共振抽运的稀土离子固体激光器的性能, 促进这种新型激光器的发展, 有着重要的理论意义与实际意义.

本文报道室温下 $\text{TmP}_5\text{O}_{14}$ 晶体在脉冲 DCM 染料激光激发下产生的紫外和深紫色上转换发光现象. 其中 450 nm 的深紫色光源是彩色激光打印和显示等所需的三基色光中的最佳紫色光源. 还报道了由单离子步进多光子吸收和多离子间能量共协上转换传递共同介入导致的一种新颖的复合上转换发光现象, 并进行了详细的分析.

2 实验装置

实验装置如图 1 所示. 所用的样品为由北京人工晶体研究所提供的晶态稀土五磷酸盐样品. 脉冲 DCM 染料激光(脉宽为 7 ns, 线宽为 0.9 cm^{-1} , 重复频率为 10 pps, 有效激光输出的可调谐波长范围为 612—672 nm)经长波通滤色片 A_1 和凸透镜 L_1 聚焦在样品 S 上, 同时由 A_1 的反射光监视激光能量的变化; A_1 的作用是保证照射在样品上激光的单色性, 特别是不会有短波激光或超辐射光照到样品上. 样品 S 所发出的荧光由一对石英凸透镜组 L_2, L_3 收集会聚(焦距为 $f_2 = 55 \text{ mm}$, $f_3 = 300 \text{ mm}$, 孔径为 $\varphi_2 = \varphi_3 = 50 \text{ mm}$), 由单色仪、光电倍增管、Boxcar 和打印机组成的系统进行接收和处理. 在单色仪的狭缝前还放置了短波通滤色片 A_2 以滤去激光杂散光. 在观察斯托克斯荧光时, A_1, A_2 均作相应的调整. 由于所用样品仅有 $1 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 大小, 并且仅有 c 面比较完整, 故激光的激发方式设为前表面与 c 轴成 60° 角激发, 这样所得的结果是可以与非晶态的实验结果直接比较的. 实验所用的滤色片 A_1 为 CB580, A_2 为 ZB2.

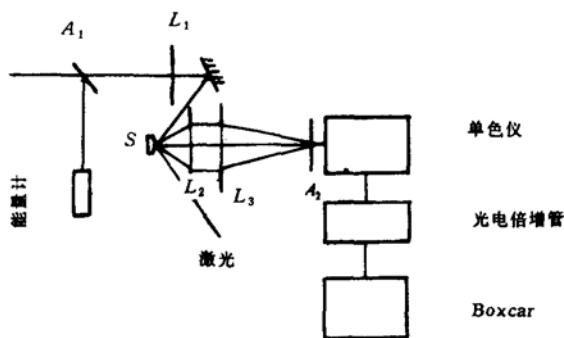


图 1 实验装置示意图

3 实验结果

首先由 UV-365 分光光度计测量了它的吸收谱, 结果如图 2 所示. 由于 $\text{TmP}_5\text{O}_{14}$ 晶体中 Tm^{3+} 离子的浓度很高, 它的发光动力学性质与低离子浓度材料有很大的差别. 本文由

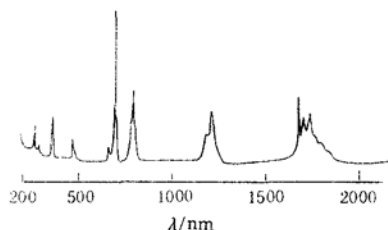


图 2 $\text{TmP}_5\text{O}_{14}$ 晶体的吸收谱

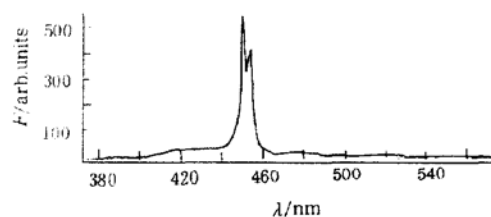


图 3 355 nm 激光导致的 $\text{TmP}_5\text{O}_{14}$ 晶体的斯托克斯荧光谱

调 Q 脉冲 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 激光器的三倍频 355 nm 激光激发 $\text{TmP}_5\text{O}_{14}$ 晶体, 测量了它的斯托克斯荧光谱, 如图 3 所示. 由图 3 可以看出, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 的 450 nm 荧光是很强的, 但通常强度与 450 nm 荧光相差不多的 480 nm 的 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 的荧光却基本淬灭.

本文选用波长为 659.7 nm 的脉冲 DCM 染料激光激发测量了 $\text{TmP}_5\text{O}_{14}$ 晶体在 300—500 nm 波长范围的上转换发光谱, 结果如图 4 所示. 发现有分别位于 347, 360 和 450 nm 的三条反斯托克斯荧光. 激光能量若增大一倍, 则 360 和 450 nm 的荧光信号强度增大到四倍, 而 347 nm 的荧光信号强度则增大到八倍. 仔细测量上转换荧光信号强度 F 随激光能量 P_0 的变化 (如图 5 所示), 证实了 360 和 450 nm 荧光是双光子荧光, 而 347 nm 荧光则是三光子荧光. 根据 Tm^{3+} 离子的能级结构^[22] (如图 6 所示), 容易指出 360 和 450 nm 荧光是 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^3\text{F}_4$ 的双光子上转换荧光, 而 347 nm 荧光则是 $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 的三光子上转换荧光.

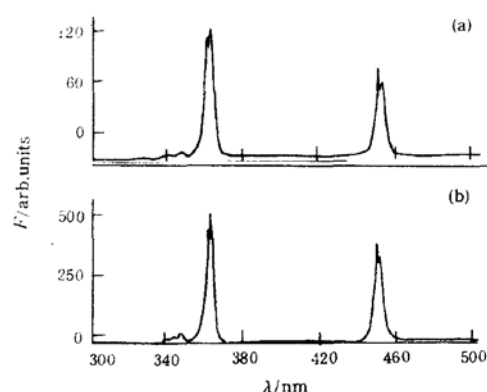


图 4 659.7 nm 脉冲激光导致的 $\text{TmP}_5\text{O}_{14}$ 晶体的上转换发光谱 (a) 为 1.5 mJ; (b) 为 3.0 mJ

为了分析它们的上转换机理, 本文还测量了荧光的时间分辨曲线 (荧光的时间分辨常数列于表 1), 和在脉冲 DCM 染料激光激发下的 $^1\text{D}_2$ 和 $^1\text{I}_6$ 能级的反斯托克斯激发谱, 以及反映 $^3\text{F}_2$ 能级吸收的 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 荧光的斯托克斯激发谱, 结果如图 7 所示, 其谱峰峰位值列于表 2.

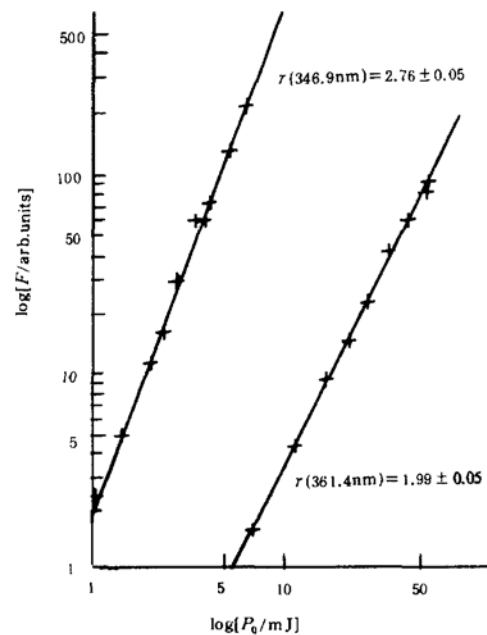


图5 上转换荧光信号强度 F 随激光能量 P_0 的变化

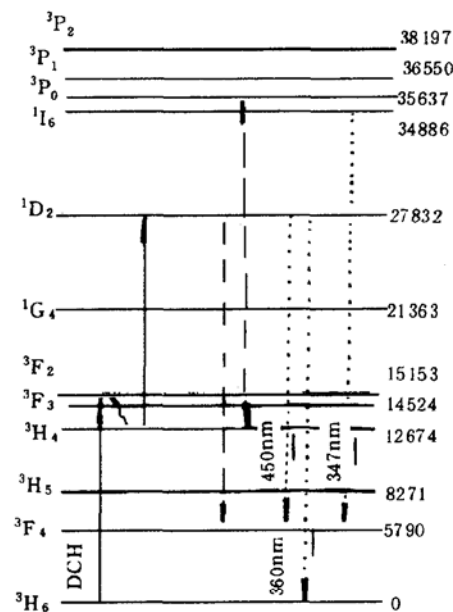


图6 Tm³⁺ 离子的能级结构示意图 ——为 DCM 激光导致的跃迁；---为离子间能量传递；...为荧光；曲线箭头号为非辐射弛豫
注：离子间能量传递，每一组虚线箭头表示一种过程

表 1 荧光的时间分辨常数

		807 nm(³ H ₄)	450 nm(¹ D ₂)	347 nm(¹ I ₆)	480 nm(¹ G ₄)
355 nm 激光激发/ns	上升沿		< 10		淬灭
	下降沿		120		
659 nm 激光激发/ns	上升沿		< 10	110	无荧光
	下降沿	2400	120	1500	
交叉弛豫速率的计算值/s ⁻¹		3.52 × 10 ⁵	1.07 × 10 ⁷		2.56 × 10 ⁷
交叉弛豫寿命/ns		2840	93.5		39.1
文献报道的荧光寿命/μs		1600	55		500
荧光效率/%		0.178	0.170		0.008

表 2 激发谱的谱峰峰位(单位: nm)

³ F ₂ 的吸收峰	660.9	659.4*	655.8	650.0	
¹ D ₂ 的吸收峰	357.4	359.4*	361.0		
¹ D ₂ 的上转换谱峰	659.4*	657.9	655.3*	651.4*	647.2*
³ H ₆ → ³ F ₂ ~ ³ H ₄ → ¹ D ₂ 的单离子双光子步进吸收平均波长的计算值	659.6	657.3	654.3	651.4	647.8

注：带 * 者代表主峰。

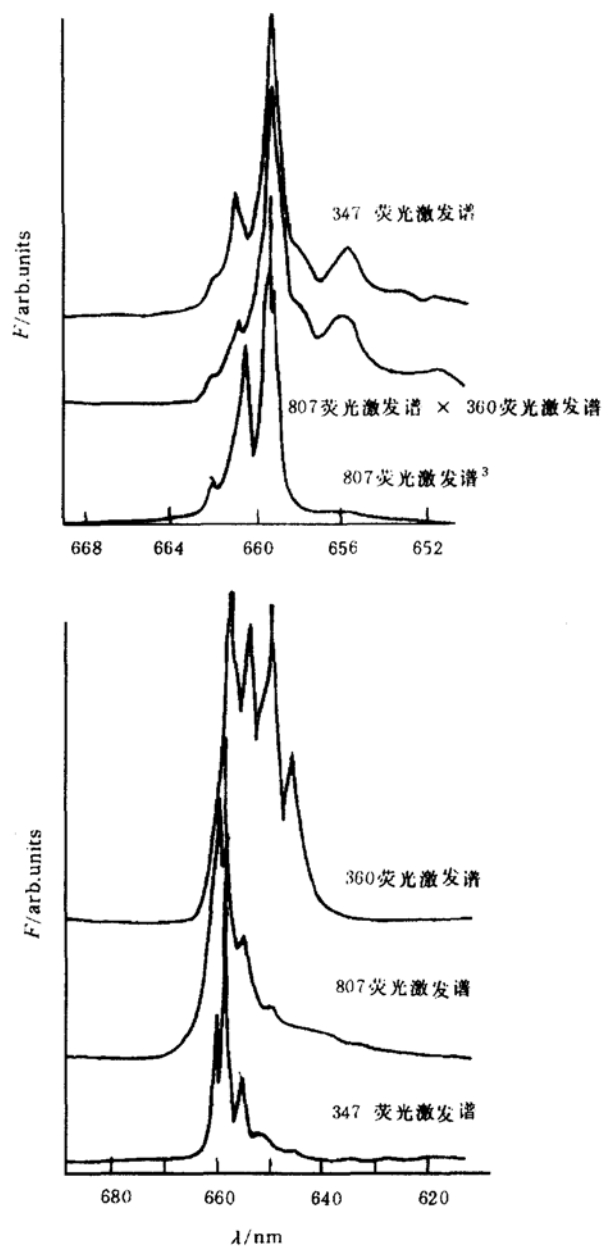


图 7 由 DCM 染料激光导致的 360 和 347 nm 荧光的上转换激光谱和 807 nm 荧光的斯托克斯激发谱

4 对上转换机理的理论分析

4.1 由激发谱的线型可以推断上转换的机理

如果上转换效应是由吸收了单个抽运光子的两个稀土离子间的能量传递共协上转换

所致,则上转换激发谱峰必位于受激能级的吸收峰位上,其线型近似为吸收平方的线型.

如果上转换效应是由单个稀土离子的步进多光子吸收所致,则上转换激发谱峰是由单个稀土离子的多步单光子吸收的线型的乘积决定,并且可能有多个激发谱峰,它们与受激能级的吸收峰一般不重叠的.对于无声子参与的共振步进吸收,则所有这些上转换激发谱峰均应落在受激能级的半宽之内.对于有声子参与的非共振步进吸收,则该条谱峰相对于受激能级吸收峰的偏离应对应于材料的声子能量,并且这类激发谱峰的半宽明显宽于共振步进吸收上转换激发谱和受激能级吸收的半宽.

4.2 荧光的时间分辨常数对分析上转换的机理是很有用的

荧光的时间分辨特征反映了布居在该能级上富集和衰减的速率,它提供了有关发光动力学的重要信息.

假如布居集聚到该能级的时间分辨波形的上升时间为 T_r ,下降时间为 T_d ,该能级本身的寿命为 τ ,则该能级发光的时间分辨波形的下降时间大约为 T_d , T_r 和 τ 三者中最慢者,上升时间为次慢者^[14].

在本文所用脉宽为 6–8 ns 的情况下:

由步进双光子吸收导致的上转换发光的上升时间一般是小于 10 ns,下降时间则反映了该能级的寿命.

而由离子间共协上转换导致的上转换发光的时间分辨特征,则反映了该能级本身的寿命和离子间共协上转换的能量衰减速率 P_{up} , P_{up} 等于发生能量转移的两个低能级的布居衰减速率之和

$$P_{up} = 1/\tau_{l1} + 1/\tau_{l2}. \quad (1)$$

4.3 单离子步进多光子吸收激发谱峰峰位值的计算和其步进吸收强度的分析

单离子步进多光子吸收激发谱线型是取决于其所有可能的两步单光子吸收的线型的乘积之和的.其谱峰峰位可近似认为就是两步单光子吸收的平均波长,其中,第一步跃迁的波长就取为基态吸收峰值,第二步跃迁的频率则可近似认为就是跃迁终止能级的吸收峰位值与跃迁起始能级中较低的斯塔克能级的吸收能量之差.

而步进双光子吸收概率则可表为

$$Q^{ss} \propto S_0 S_2 N_{2i}, \quad (2)$$

式中 S_0 是重迭积分^[15], S_2 是第二步光跃迁的谱线强度^[16], N_{2i} 是第二步光跃迁起始能级的布居,

$$S_0 = \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (\Delta\tilde{\nu})^2}, \quad (3)$$

Γ 是吸收的半宽.能量的失配 $\Delta\tilde{\nu}$ 等于提供的能量与需要的能量之差.

4.4 离子间能量传递概率的计算

由于稀土五磷酸盐材料中,稀土离子的最短连接是 $(-\text{Re}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{Re}-)$ ^[17], 不存在交换作用,离子间的能量传递概率是取决于它们的电多极相互作用的,可表为^[18–20]

$$P = P_{dd} + P_{dq} + P_{qq} + \cdots \quad (4)$$

式中 P_{dd} , P_{dq} 和 P_{qq} 是电偶极-电偶极、电偶极-电四极和电四极-电四极相互作用,一般情

况下, (4)式只要考虑等号右边前三项, 高级项可以略去.

P_{dd} , P_{dq} 和 P_{qq} 可以表为

$$P_{dd} = 2.67 \frac{1}{(2J_i + 1)(2J_k + 1)} \frac{\pi^2 e^4 x}{h^2 c} \frac{1}{R^6} \times \langle \psi_i | r | \psi_j \rangle^2 < \psi_k | r | \psi_e \rangle^2 S_0, \quad (5)$$

$$P_{dq} = 11.4 \frac{1}{(2J_i + 1)(2J_k + 1)} \frac{\pi^2 e^4 x}{h^2 c} \frac{1}{R^8} \times \sum_i \langle \psi_i | \sum_t r_t r_t | \psi_j \rangle^2 < \psi_k | r | \psi_e \rangle^2 S_0, \quad (6)$$

$$P_{qq} = 48.7 \frac{1}{(2J_i + 1)(2J_k + 1)} \frac{\pi^2 e^4 x}{h^2 c} \frac{1}{R^{10}} \times \langle \psi_i | \sum_t r_t r_t | \psi_j \rangle^2 < \psi_k | \sum_t r_t r_t | \psi_e \rangle^2 S_0, \quad (7)$$

$$\langle \psi_i | r | \psi_j \rangle^2 = \sum_\lambda \Omega_\lambda \langle \psi_i | U^{(\lambda)} | \psi_j \rangle^2, \quad (8)$$

$$\langle \psi_i | \sum_t r_t r_t | \psi_j \rangle^2 = \frac{4}{9} \{ \langle f | c^2 | f \rangle \langle r^2 \rangle \langle \psi_i | U^{(2)} | \psi_j \rangle \}^2, \quad (9)$$

$$x = \left[\frac{(n^2 + 2)}{3n} \right]^4, \quad (10)$$

$$\langle f | c^2 | f \rangle = -\sqrt{28/15}, \quad (11)$$

$$R = 0.52 \text{ nm}. \quad (12)$$

对于高浓度材料, 能级寿命不仅取决于多声子无辐射弛豫 W 和自发辐射弛豫 A , 还取决于离子间能量传递所造成的交叉弛豫, 其速率方程可写为

$$\frac{dN_i}{dt} = -[(W + A)N_i + P_{0i}N_0N_i], \quad (13)$$

N_0 是基态布居数, 一般可认为近似等于 1. 所以它的能级寿命就为

$$\tau_i = [W + A + P_{0i}]^{-1}. \quad (14)$$

5 结果分析

5.1 发光动力学性质的分析

在高离子浓度材料中, 离子间能量传递而形成的交叉弛豫有可能造成发光的淬灭. 由 (4)~(14)式, 本文对其交叉弛豫速率进行了计算, 结果列于表 3. 图 8 给出了决定各能级寿命的几条主要的交叉弛豫通道. 由表 3 的结果, 很易算出 $^3\text{H}_4$, $^1\text{G}_4$ 和 $^1\text{D}_2$ 这三个能级的交叉弛豫速率和它所决定的交叉弛豫寿命, 结果列于表 1. 表 1 还同时列出了实验测量的 $^3\text{H}_4$ 和 $^1\text{D}_2$ 能级的寿命、文献[21]报道的低浓度材料 $^3\text{H}_4$, $^1\text{G}_4$ 和 $^1\text{D}_2$ 能级的荧光寿命和计算所得的交叉弛豫寿命与文献报道值之比的荧光效率.

由表 1 和表 3 还可以看出, 在 355 nm 激光把粒子由基态 $^3\text{H}_6$ 激发至 $^1\text{D}_2$ 能级的情况下, 虽然 $|^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4, ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4|$ 的交叉弛豫通道作用较强, 约有四分之一的布居经此通道落到 $^1\text{G}_4$ 能级, 但由于 $^1\text{G}_4$ 能级本身的交叉弛豫速率太大, 其发光效率仅有 0.008 %, 而

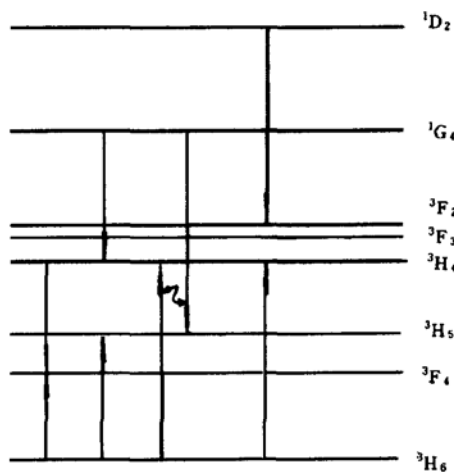
比 $^1\text{D}_2$ 能级小了 20 倍. 因此, $480\text{ nm } ^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 的荧光就几乎完全被交叉弛豫淬灭掉而观察不到.

表 3 $\text{TmP}_5\text{O}_{14}$ 晶体交叉弛豫速率的计算

序号	离子交叉弛豫通道	P_{dd}/s^{-1}	P_{dq}/s^{-1}	P_{qq}/s^{-1}	P/s^{-1}	S_0/cm
1	$ ^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4, ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4 $	2.61×10^2	5.19×10^4	2.56×10^5	3.11×10^5	5.78×10^{-5}
2	$ ^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4, ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_3 $	3.95×10^2	5.26×10^2	1.50×10^4	2.07×10^4	2.07×10^{-5}
3	$ ^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5, ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4 $	9.82×10^2	1.12×10^4	7.73×10^2	1.99×10^4	2.07×10^{-5}
4	$ ^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_2, ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4 $	9.74×10^4	1.26×10^6	2.41×10^6	3.77×10^6	7.29×10^{-2}
5	$ ^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4, ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_2 $	5.85×10^2	5.23×10^2	0	1.11×10^4	7.29×10^{-2}
6	$ ^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_3, ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4 $	5.30×10^2	6.28×10^4	6.39×10^4	1.32×10^5	1.57×10^{-4}
7	$ ^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4, ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_3 $	6.72×10^2	6.01×10^2	0	1.27×10^2	1.57×10^{-4}
8	$ ^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4, ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5 $	1.77×10^5	2.67×10^6	7.99×10^6	1.08×10^7	7.02×10^{-2}
9	$ ^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5, ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4 $	1.75×10^5	2.51×10^6	8.24×10^6	1.09×10^7	7.02×10^{-2}
10	$ ^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4, ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4 $	7.75×10^2	3.18×10^5	1.94×10^6	2.26×10^6	1.65×10^{-4}
11	$ ^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4, ^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4 $	2.11×10^2	1.68×10^5	5.04×10^5	6.75×10^5	1.65×10^{-4}
12	$ ^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_2, ^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{H}_4 $	1.06×10^5	1.50×10^6	4.28×10^6	6.39×10^6	2.72×10^{-2}
13	$ ^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4, ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_2 $	1.72×10^4	2.19×10^5	0	2.36×10^5	2.72×10^{-2}
14	$ ^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_2, ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4 $	4.75×10^2	1.38×10^5	8.75×10^5	1.02×10^6	1.96×10^{-4}
15	$ ^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4, ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_2 $	6.59×10^2	8.43×10^4	0	9.09×10^4	1.96×10^{-4}

5.2 上转换机理的分析

根据图 7 的测量结果, $^3\text{F}_2$ 能级的主吸收峰位于 659.4 nm , 其余三个较明显的次峰位于 $660.9, 655.8$ 和 650.0 nm ; 而 $^1\text{D}_2$ 能级的上转换激发谱则有位于 $659.4, 655.3, 651.4$ 和 647.2 nm 四个强度相当的谱峰和一个位于 657.9 nm 的较明显的次峰. 它们的线型是完全不一样的, 说明 $^1\text{D}_2$ 能级上转换发光的机理不是离子间的能量传递. 事实上, 由图 6 Tm^{3+} 离子的能级结构简图可以看出, $^1\text{D}_2$ 与 $^3\text{H}_4$ 能级重心之差为 15158 cm^{-1} , $^3\text{F}_2$ 与 $^3\text{H}_6$ 能级重心之差为 15153 cm^{-1} , 它们是几乎完全相等的. 本文还计算了 $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_2$ 和 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ 这两个单光子跃迁的振子强度, 它们依次分别为 $f_1 = 1.35 \times 10^{-6}$ 和 $f_2 = 0.77 \times 10^{-6}$, 这样的振子强度在稀土离子的 $f-f$ 跃迁中是很强的. 因此, 在脉冲 DCM 染料激光的激发下, $\text{TmP}_5\text{O}_{14}$ 晶体显然易于发生 $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_2 \sim ^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ 的步进双光子吸收上转换发光. 从测量的 $\text{TmP}_5\text{O}_{14}$ 晶体的常规吸收

图 8 $\text{TmP}_5\text{O}_{14}$ 晶体的交叉弛豫示意图

谱可知, 1D_2 能级的各斯塔克子能级的峰位位于 357.4, 359.4 和 361.0 nm. 很容易计算出 $^3H_6 \rightarrow ^3F_2 \sim ^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ 相继激发的步进双光子吸收平均波长的计算值为 659.6, 657.3, 654.3, 651.4 和 647.8 nm, 它们与实验测量值是非常相近的. 另外, 根据前述, 由表 1 所列的实验测量的荧光的时间分辨常数来看也是属于步进双光子吸收机理的. 由此证明了在脉冲 DCM 染料激光激发下, 1D_2 能级的上转换机理是 $^3H_6 \rightarrow ^3F_2 \sim ^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ 的单离子步进双光子吸收机理. 由图 4 还能发现, 作为 1D_2 紧邻的下能级 1G_4 (约位于 480 nm) 几乎完全没有上转换发光. 导致该现象的原因有两条, 第一条是表 1 和表 3 结果说明的 1G_4 能级的交叉弛豫太强, 荧光被淬灭掉. 第二条, 虽然 1G_4 与 3F_4 和 3F_2 与 3H_6 的能级重心 (15573 和 15153cm^{-1}) 比较接近, 但因 3H_4 的寿命较长 (约为 $2.4\ \mu\text{s}$), 在激光脉宽宽度内 (约为 $7\ \text{ns}$), 激发至 3F_2 能级的布居尚集聚在 3H_4 能级而未落到 3F_4 能级, 故 $^3H_6 \rightarrow ^3F_2 \sim ^3F_4 \rightarrow ^1G_4$ 的步进双光子吸收概率是很小的. 这两条原因造成了 1G_4 能级几乎完全没有发光.

对于 1I_6 能级的三光子荧光, 根据 $\text{TmP}_5\text{O}_{14}$ 晶体的结构, Tm^{3+} 离子间以线性链连结, 其最短连接是 $-\text{Tm}^{3+}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{Tm}^{3+}-$ [17]. 在这种情况下, 三离子间的能量传递概率是很小的. 由于不存在与 DCM 染料激光共振的 1D_2 能级的激发态单光子吸收能级, 因而步进三光子吸收概率也是极小的. 从图 7 的测量结果可以看出, 1I_6 能级上转换激发谱的线型虽与 3F_2 能级吸收立方的线型以及 1D_2 能级上转换激发谱的线型都是不一样的, 但却与 1D_2 能级上转换激发谱和 3F_2 能级吸收的乘积的线型非常相似. 这说明了 1I_6 能级的上转换机理不能由简单的单一种步进多光子吸收或离子间能量传递机理加以描述, 而应是由单离子步进双光子吸收和离子间能量传递机理共同贡献而导致的一种新颖的复合上转换发光机理.

表 4 共协上转换概率的计算

序号	共协上转换通道	P_{dd}/s^{-1}	P_{dq}/s^{-1}	P_{qq}/s^{-1}	P/s^{-1}	S_0/cm
1	$\{^3H_4 \rightarrow ^3F_4, ^1D_2 \rightarrow ^1I_6\}$				~ 0	
2	$\{^1D_2 \rightarrow ^3F_4, ^3H_4 \rightarrow ^1I_6\}$	1.57×10^4	4.37×10^5	1.58×10^6	2.03×10^6	2.28×10^{-4}
3	$\{^3F_4 \rightarrow ^3H_6, ^1D_2 \rightarrow ^1I_6\}$				~ 0	
4	$\{^1D_2 \rightarrow ^3H_6, ^3F_4 \rightarrow ^1I_6\}$	1.08×10^2	2.33×10^2	0	3.41×10^2	1.62×10^{-5}
5	$\{^3H_4 \rightarrow ^3H_6, ^1D_2 \rightarrow ^3P_2\}$				~ 0	
6	$\{^1D_2 \rightarrow ^3H_6, ^3H_4 \rightarrow ^3P_2\}$				~ 0	
7	$\{^3H_4 \rightarrow ^3F_4, ^1D_2 \rightarrow ^3P_0\}$	8.64×10^1	3.20×10^2	2.21×10^4	2.53×10^4	3.72×10^{-5}
8	$\{^1D_2 \rightarrow ^3F_4, ^3H_4 \rightarrow ^3P_0\}$	1.05×10^2	2.48×10^2	0	2.59×10^2	3.72×10^{-5}
9	$\{^3F_4 \rightarrow ^3H_6, ^1D_2 \rightarrow ^3P_0\}$	7.08×10^1	2.72×10^2	2.10×10^5	2.12×10^5	8.35×10^{-6}
10	$\{^1D_2 \rightarrow ^3H_6, ^3F_4 \rightarrow ^3P_0\}$	1.30×10^1	0	0	1.30×10^1	8.35×10^{-6}

本文由(4)一(14)式所述的离子间能量传递理论计算了 1I_6 能级所有可能的离子间共协上转换通道的上转换概率, 如表 4 所示. 由表 4 可知, $\{^1D_2 \rightarrow ^3F_4, ^3H_4 \rightarrow ^1I_6\}$ 共协上转换通道的上转换概率 $P = 2.03 \times 10^6\ \text{s}^{-1}$ 是很大的, 因此它能较有效地把粒子激发到 1I_6 能

级. 另外, 从表 1 的荧光时间分辨常数来看, 按(1)式决定的 $\{^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4, ^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{I}_6\}$ 共协上转换能量衰减速率的计算值为 114 ns, 与它的测量值 110 ns 是较好符合的.

因此, $^1\text{I}_6$ 能级的上转换机理是由一个经 $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_2 \sim ^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ 步进双光子吸收上转换激发至 $^1\text{D}_2$ 能级的 Tm^{3+} 离子与另一个经基态单光子吸收而处在 $^3\text{H}_4$ 能级的 Tm^{3+} 离子间发生 $\{^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4, ^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{I}_6\}$ 共协能量上转换而导致 $^1\text{I}_6$ 能级三光子发光的新颖的复合上转换发光机理.

6 结 论

1. 由于 $\text{TmP}_5\text{O}_{14}$ 晶体中 Tm^{3+} 离子的浓度很高, 它的发光动力学性质与低离子浓度材料有很大的差别. 通常强度与 450 nm 的 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 荧光相差不多的 480 nm 的 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 的荧光就几乎完全被交叉弛豫淬灭掉而观察不到.

2. 在红色脉冲 DCM 染料激光激发下, $\text{TmP}_5\text{O}_{14}$ 晶体的上转换过程可以解释为: 当 Tm^{3+} 离子吸收第一个抽运光子从基态到达 $^3\text{F}_2$ 能级后, 由于很强的多声子无辐射弛豫, $^3\text{F}_2$ 能级的布居将很快落到 $^3\text{H}_4$ 能级. 随后将发生 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ 的激发态吸收而导致 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6, ^3\text{F}_4$ 的 360 和 450 nm 的双光子上转换荧光. 同时, 在 $^1\text{D}_2$ 能级与 $^3\text{H}_4$ 能级间还有较小的离子间共协上转换能量传递概率, 因而导致了由单离子步进双光子吸收和离子间能量传递机理共同介入而导致 $^1\text{I}_6$ 能级三光子发光的这样一种新颖的复合上转换发光现象.

- [1] A. A. Kaplyanskii and R. M. Macfarlane, *Spectroscopy of Solid Containing Rare Earth Ions* (North Holland, 1987).
- [2] D. L. Sipes, *Appl. Phys. Lett.*, **47**(1985), 74.
- [3] Y. Miyajima *et al.*, *Electron. Lett.*, **27**(1991), 1706.
- [4] P. Laporta *et al.*, *Opt. Lett.*, **16**(1991), 1952.
- [5] P. J. M. Suni *et al.*, *Opt. Lett.*, **16**(1991), 817.
- [6] R. C. Stoneman *et al.*, *Opt. Lett.*, **17**(1992), 736.
- [7] G. J. Kintz *et al.*, In *Digest of Meeting on Tunable Solid State Lasers*(1987), p. MC2.
- [8] R. C. Stoneman *et al.*, *Opt. Lett.*, **17**(1992), 816.
- [9] R. M. Macfarlane *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **52**(1988), 1300.
- [10] T. Hebert *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 2592.
- [11] T. Hebert *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(1990), 1727.
- [12] R. J. Trash *et al.*, In *Digest of Meeting on Compact Blue - Green Laser*(1992), p. ThB3.
- [13] S. G. Grubb *et al.*, *Opt. Photon. News*, **3**(8)(1992), 42.
- [14] J. Rubin *et al.*, *J. Lum.*, **36**(1986), 39.
- [15] B. Di. Bartolo, *Energy Transfer Process in Condensed Matter*(Plenum, New York, 1984).
- [16] B. R. Judd, *Phys. Rev.*, **127**(1962), 750.
- [17] H. P. Weber, *Opt. Quant. Electr.*, **7**(15)(1975), 431.
- [18] Takashi. Kushida, *J. Phys. Soc. Jap.*, **34**(1973), 1318.
- [19] A. J. Freeman *et al.*, *Spectroscopic Property of Rare Earth*(John Wiley & Sons, Inc., 1965).
- [20] A. J. Freeman *et al.*, *Phys. Rev.*, **127**(1973), 431.
- [21] E. W. J. L. Oomen *et al.*, *Philips J. Res.*, **46**(1992), 157.
- [22] W. T. Carnall *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **49**(1968), 4424.

STUDY ON UP-CONVERSION LUMINESCENCE RESEARCH OF $\text{TmP}_5\text{O}_{14}$ CRYSTAL

CHEN XIAO-BO ZHANG GUANG-YIN FENG YAN

(*Department of Physics, Nankai University, Tianjin 300071*)

LIU YAN-BIN LI JIA-JI

(*Research Institute of Synthetic Crystalline, Beijing 100018*)

SONG ZENG-FU

(*Department of Physics, Peking University, Beijing 100871*)

(Received 14 November 1994)

ABSTRACT

The up-conversion luminescence phenomenon of $\text{TmP}_5\text{O}_{14}$ crystal at room temperature pumped by pulsed DCM dye laser is studied. It is found that there appear strong 450 and 360 nm and weak 347 nm fluorescences. Through careful experimental investigation and theoretical analysis, we find that the 450 and 360 nm radiations are $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^3\text{H}_6$ two-photon upconversion fluorescence and 347 nm radiation is $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$ three-photon fluorescence. The up-conversion process can be elucidated as follows: when a Tm^{3+} ion absorbs a first pumping photon and reaches the $^3\text{F}_2$ state from the $^3\text{H}_6$ bound state, the population of $^3\text{F}_2$ state falls down rapidly to the $^3\text{H}_4$ state due to the rather strong nonradiative relaxation. Then the excited state absorption from $^3\text{H}_4$ to $^1\text{D}_2$ takes place and the 360 nm two-photon up-conversion fluorescence from $^1\text{D}_2$ state is appears. Meanwhile, there is a small possibility for energy transfer between $^1\text{D}_2$ state and $^3\text{H}_4$ state. It results in a converted population with respect to the $^1\text{I}_6$ state and the 347 nm three-photon up-conversion fluorescence is appear, the up-conversion mechanism of which is a complicated process involving both the excited state absorption and the temperature of photons.

PACC: 7855; 4255R; 7840