

LiNbO₃ 和 LiTaO₃ 晶体 Er³⁺/Yb³⁺ 掺杂水热外延层室温吸收光谱分析

孙彧 杨春晖[†] 姜兆华 孟祥彬

(哈尔滨工业大学化学工程与技术学院, 哈尔滨 150001)

(2011年7月11日收到; 2011年11月16日收到修改稿)

本文引入与浓度和厚度有关的 k_{NL} 待定参数, 在 J-O 理论上, 对 Er³⁺/Yb³⁺ 掺杂的 LiNbO₃ 和 LiTaO₃ 单晶衬底上的多晶水热外延样品进行了基于吸收光谱的拟合计算. LiNbO₃: $\Omega_2 = 2.34 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 0.77 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 0.31 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $k_{NL} = 4.32 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}$. LiTaO₃: $\Omega_2 = 1.68 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 0.84 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 0.45 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $k_{NL} = 9.17 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}$. 该方法可尝试推广到粉体或胶体等难以直接获得浓度和厚度数据的体系. 经上转换发光测试及光谱参数分析认为 Er³⁺/Yb³⁺ 离子的掺杂浓度比为 1:1 的情况下, 样品呈现绿色上转换发光光谱; 可尝试以降低基质声子能量的方法提高 ⁴I_{13/2} 能级对 ²H_{11/2} 和 ⁴S_{3/2} 能级的量子剪裁效率.

关键词: J-O 理论, 上转换发光, 量子剪裁, 水热外延

PACS: 78.20.Bh, 61.80.Jh, 42.79.Nv, 81.05.-t

1 引言

LiNbO₃ 和 LiTaO₃ (简记为 LNO 和 LTO) 是两类重要的非线性光学晶体, 各种掺杂 LNO 和 LTO 晶体在压电与声光、光学与光电子等领域已获得广泛应用, 稀土掺杂晶体是其中重要的一类^[1,2]. 值得注意的是, 稀土逐渐成为战略资源, 应用过程应注意节约. 在稀土掺杂晶体的若干应用中, 往往存在表面的掺杂离子发挥作用, 而内部的掺杂离子并不参与实质性物理过程之情况. 因此, 本文关注晶体表面外延稀土掺杂层或扩渗稀土离子, 希望可以作为相关器件表面化与集成化研究之基础^[3].

离子注入法是较成熟的离子表面掺杂方法, 典型的应用是 Ti⁴⁺/Y³⁺ 离子扩渗表面光波导^[4]. 该方法的优点是对少量样品效率高、可实现高掺杂浓度, 缺点是能耗大、易形成表面结构缺陷. 本文将尝试过程相对缓和的软化学方法——水热法, 实现稀土离子外延或扩渗^[5].

Er³⁺/Yb³⁺ 为典型掺杂体系^[6-9], 本文将从吸收光谱入手, 研究材料及掺杂中心的发光规律. J-O 理论是稀土离子发光光谱研究的重要方法^[10-15], 传统的 J-O 理论光谱分析, 需要确定稀土离子的浓度和样品厚度, 由于样品外延层较薄, 掺杂总量较少, 通常需要采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 和精密的光学或电子光学手段^[16], 而在讨论纳米粒子的发光性能时, 往往借助于体材料的光谱参数, 对发光过程进行系统的讨论^[17]. 本文从数学计算角度考虑, 提出另一种讨论稀土掺杂薄膜和纳米离子光谱性能的思路, 引入与以上两因素有关的因子为待定参数, 尝试利用电偶极跃迁与磁偶极跃迁两项之差异, 实现与传统的 J-O 理论等效的拟合过程, 直接由吸收光谱计算相关的一系列光谱参数, 希望与文献^[16,17]等采用的方法相互借鉴.

上转换发光和量子剪裁是近年来稀土掺杂发光材料领域受到广泛关注的重要过程^[18-20], 本文也将尝试直接由吸收光谱参数计算分析材料的相关性质, 并结合研究者们获得的相关现象, 对该计

[†] E-mail: yangchh@hit.edu.cn

算方法进行初步评价.

2 样品制备

2.1 母液的配制

Li 源为硝酸溶解 Li_2CO_3 形成的溶液 (主要成分为硝酸盐), 调节 pH 值为 5; Nb 源, Ta 源分别为 Nb_2O_5 , Ta_2O_5 与氢氟酸在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下的水热溶解液所配制的溶液, 调节 pH 值为 3; Er 源、Yb 源分别为 Er_2O_3 , Yb_2O_3 的硝酸溶液 (主要成分为硝酸盐, 离子比为 1:1), 调节 pH 值为 4. 将离子源溶液按表 1 的比例混合与反应釜内, 以去离子水调节填充度为 75%, 获得 pH 值为约 3.5 的母液.

表 1 离子源溶液的浓度的用量

	Li 源	Nb 源或 Ta 源	Er 源并 Yb 源
浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.05	0.02	0.001
用量/mL	2	5	1

2.2 外延反应

分别以 [001] 方向片状纯 LNO 晶片和 [100] 方向纯 LTO 晶片为衬底, 以水热法进行了稀土掺杂层的生长. 具体做法是: 晶片依次以乙醇、酒石酸、纯净水处理; 将衬底置于反应釜内的支架上, 缓慢搅拌, 尽量出去气泡; 反应釜置于马弗炉内, 经 10 min 由 $20\text{ }^\circ\text{C}$ (室温) 升温至 $180\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温 12 h, 自然冷却至室温.

3 结果与讨论

3.1 形貌分析

以 SEM(JSM-6701F) 表征界面的形貌 (图 1), 膜层多晶, 且具有相应晶面之宏观几何特征, 在一定程度上体现相应晶面结晶习性.

由于颗粒尺寸与可见光光波波长可比拟, 不同界面 (不同指数的晶面 (hkl)) 提供的晶格场环境不同, 从散射现象考虑, 其形貌与尺寸均可能对吸收光谱产生影响.

3.2 光谱计算与分析

3.2.1 吸收光谱与能级

采用 PE-Lambda-900 光谱仪的透过模式测试了样品 (衬底与外延层) 的吸收光谱, 如图 2, 为直观体现能级差, 以波数 ζ (单位 cm^{-1}) 作为能量的标度.

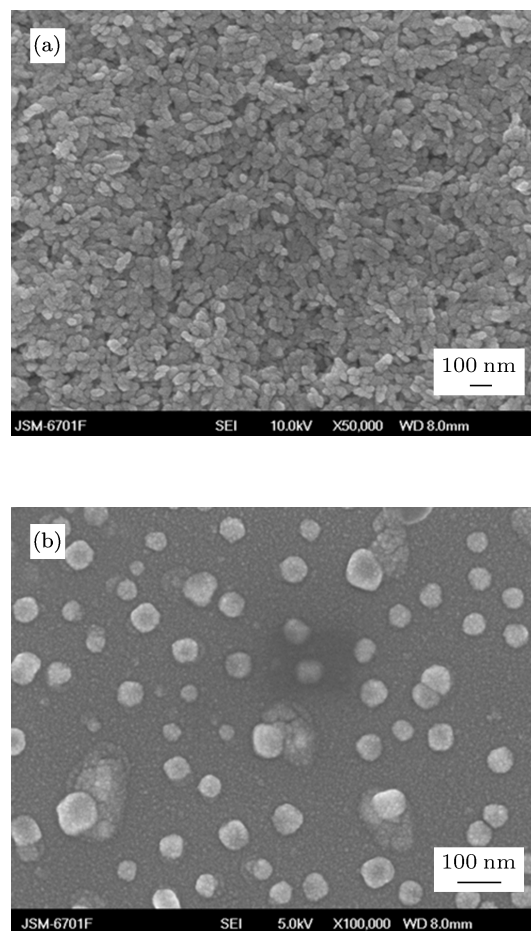


图 1 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂水热外延样品的 SEM 照片 (a) LiNbO_3 ; (b) LiTaO_3

3.2.2 吸收光谱的理论计算与分析

本节将研究在未测定浓度和厚度参数的情况下, 直接从吸收光谱出发, 由 J-O 理论系列光谱参数的计算过程. 振子强度可以由基于吸收光谱的积分截面计算获得 [12]

$$f = \frac{4\epsilon_0 c^2 m}{N_A e^2} \frac{1}{NL} \int \ln(I_0/I) d\zeta, \quad (1)$$

其中, ϵ_0 为绝对真空介电常数, c 为光速, m 为电子质量, N_A 为阿弗加德罗常数, N 为物质的量浓度,

I_0 为入射光强度, I 吸收光谱信号强度.

对微小颗粒、薄膜等体系而言, 浓度和厚度往往是难以由测量确定的 (即使是熔体中生长的掺杂

晶体, 测量结果的精确程度也是有限的), 本文将它们设为待定系数 k_{NL} , 单位 $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$, 界面散射、光子收集效率等光谱测量因素, 也可以并入该因子.

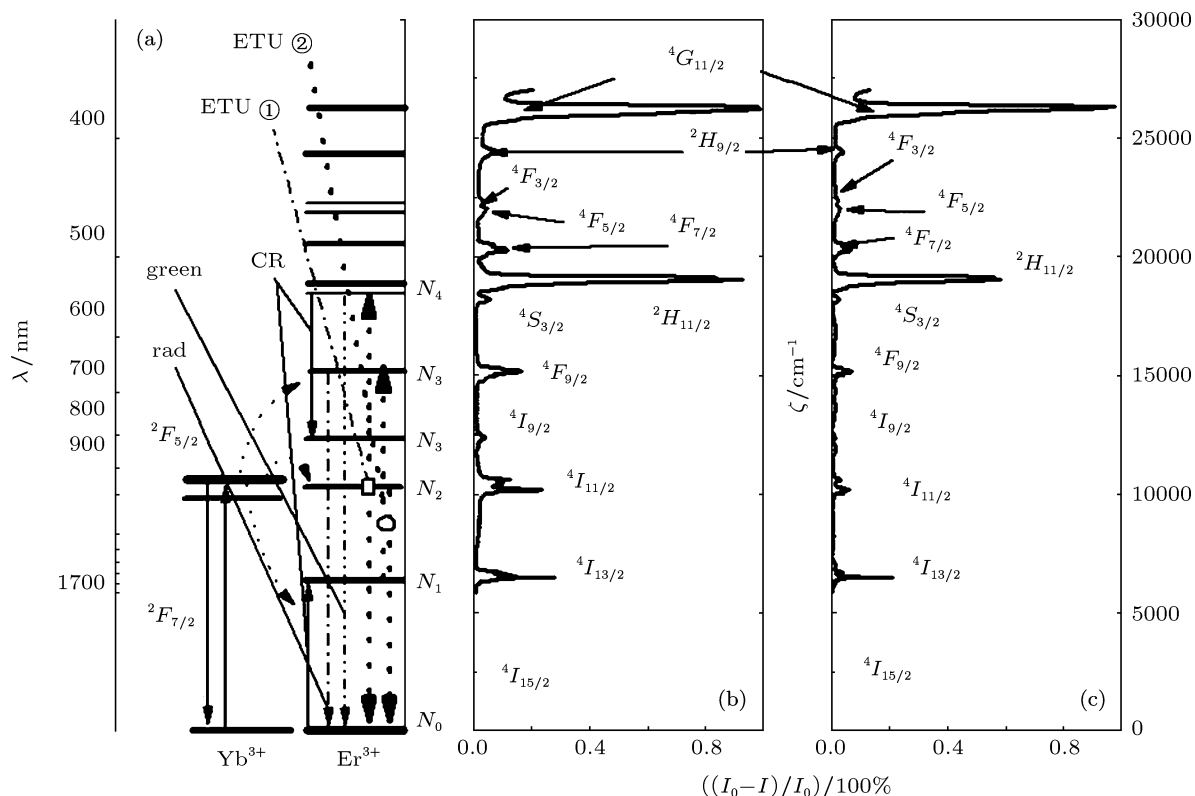


图2 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂体系能级结构与样品吸收光谱 (a) 能级结构图 ((a) 的绘制, 综合参考了文献 [6—9], [16—19] 和 [28—32]); (b) LiNbO_3 ; (c) LiTaO_3

在应用 J-O 理论光谱计算过程中, 通常会讨论电偶极跃迁 (ED)、磁偶极跃迁 (MD)、电四极跃迁 (EQ) 等过程. 综合分析文献 [10—14] 中振子强度参数 f_{ED} , f_{MD} , f_{EQ} 表达式的差别文献 [6—14] 采用的符号不完全相同, 本文此处约定采用以下表达式:

$$f_{\text{ED}} = \frac{8\pi^2 mc\zeta}{3(2J+1)h} \chi_{\text{ED}} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \times |(f^N \alpha' S' L' J' \| U^{(\lambda)} \| \times f^N \alpha S L J)|^2,$$

$$f_{\text{MD}} = \frac{h\zeta}{6mc(2J+1)} \chi_{\text{MD}} |(f^N \alpha' S' L' J' \| L + 2S | \times |f^N \alpha S L J)|^2,$$

$$f_{\text{EQ}} = \frac{16\pi^4 mc\zeta}{45h(2J+1)} \chi_{\text{EQ}} \langle r^2 \rangle \langle 4f | C^2 | 4f \rangle \times (f^N \alpha' S' L' J' \| U^{(2)} \| f^N \alpha S L J)|^2.$$

f_{ED} 的拟和过程中, $\Omega_{\lambda} (\lambda = 2, 4, 6)$ 为传统 J-O 理论中的待定系数, 而 f_{MD} 和 f_{EQ} 的表达式中无该待定系数; 计算过程还需要用到体现基质性能的折射率因子 χ , $\chi_{\text{ED}} = \chi_{\text{EQ}} = (n^2 + 2)2/9n$, $\chi_{\text{MD}} = n$, 本文近似取 $n(\text{LiNbO}_3) = 2.3$, $n(\text{LiTaO}_3) = 2.2$ [26]. 比较 f_{EQ} 和 f_{ED} 的表达式, 可以发现两者均具有 $|(f^N \alpha' S' L' J' \| U^{(2)} \| f^N \alpha S L J)|^2$ 因子, 因此在 J-O 理论的拟合过程中, 可以将 f_{EQ} 项单独列出讨论, 则 f_{EQ} 将并入电偶极跃迁参数 Ω_2 中, 本文的计算采用该方案. 而磁偶极跃迁的 $|(f^N \alpha' S' L' J' \| L + 2S \| f^N \alpha S L J)|^2$ 项, 不能被合并. 磁偶极跃迁在 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 体系的吸收光谱中, 仅 ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ 过程满足选择定则 ($\Delta S = 0$, $\Delta L = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta M = 0, \pm 1$), $L(I) = 6$, $S = 3/2$, $J = 15/2$, $J' = 13/2$, 对 $J' = J - 1$ 而言 [12]

$$\begin{aligned}
 & |({}^4I_{15/2} \| L + 2S \| {}^4I_{13/2})| \\
 & = [(S + L + J + 1)(S + L + 1 - J)(J + S - L) \\
 & \quad \times (J + L - S)/J]^{1/2}, \\
 & = [(3/2 + 6 + 15/2 + 1)(3/2 + 6 + 1 - 15/2) \\
 & \quad \times (15/2 + 3/2 - 6)(15/2 + 6 - 3/2) \\
 & \quad / (4 \times 15/2)]^{1/2} \\
 & = (96/5)^{1/2}. \tag{2}
 \end{aligned}$$

定义光谱积分强度参数 $F = k_{\text{NL}}f$, 则根据文献 [10—15] 由 (1) 式可得

$$\begin{aligned}
 F & = \frac{c^2 m}{\pi e^2 N_A} \int \ln(I_0/I) d\zeta = F_{\text{ED}} + F_{\text{MD}} \\
 & = \frac{8\pi^2 m c \zeta_p}{3(2J + 1)h} \chi_{\text{ED}} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega'_\lambda \\
 & \quad \times |(f^N \alpha' S' L' J' \| U^{(\lambda)} \| f^N \alpha S L J)|^2 \\
 & \quad + k_{\text{NL}} \frac{h \zeta_p}{6mc(2J + 1)} \chi_{\text{MD}} \\
 & \quad \times |(f^N \alpha' S' L' J' \| L + 2S \| f^N \alpha S L J)|^2, \tag{3}
 \end{aligned}$$

其中, $\Omega'_\lambda (\lambda = 2, 4, 6)$ 和 k'_{NL} 为待定系数, 其中 $\Omega'_\lambda = \Omega_\lambda \cdot k_{\text{NL}}$. 拟合时, 取 $k'_{\text{NL}} = 10^{-24} k_{\text{NL}}$,

使待定系数前的数值在数量级上相对接近, 则

$$\begin{aligned}
 F_{\text{MD}} & = 10^{24} k'_{\text{NL}} \frac{h \zeta_p}{6mc(2J + 1)} \chi_{\text{MD}} \\
 & \quad \times |(f^N \alpha' S' L' J' \| L + 2S \| f^N \alpha S L J)|^2. \tag{4}
 \end{aligned}$$

利用拟合过程获得的 k_{NL} , 可以获得 J-O 理论计算的系列参数. 综合考虑文献 [6—9], $\ln(I_0/I)$ 为自然对数光密度, Γ 为光密度积分, 是可以体现材料性能参数的物理量. 计算过程将获得单值吸收截面 σ_{abs} (单位 m^2)、积分吸收截面 σ'_{abs} (单位 m) 和平均吸收截面 $\bar{\sigma}_{\text{abs}}$ (单位 m^2), 依据文献 [6—15], 本文中的计算式可表示为

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\text{abs}} & = \frac{1}{N_A k_{\text{NL}}} \ln(I_0/I) d\zeta, \\
 \sigma'_{\text{abs}} & = \frac{1}{N_A k_{\text{NL}}} \int \ln(I_0/I) d\zeta = \frac{1}{N_A k_{\text{NL}}} \Gamma', \\
 \bar{\sigma}_{\text{abs}} & = \frac{\sigma'_{\text{abs}}}{\zeta_2 - \zeta_1}.
 \end{aligned}$$

ζ_1, ζ_2 分别为吸收峰的下、上积分限, 单值吸收截面曲线可以由吸收光谱曲线获得 (对图 2 中的吸收光谱做数学变换), 样品光谱参数计算结果如表 2 和表 3 (λ_p 为中心波长).

表 2 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂 LiNbO_3 水热外延样品光谱参数计算结果

光谱项	λ_p/nm	ζ_p/cm^{-1}	Γ/m^{-1}	$F/10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}$	$f_{\text{exp}}/10^{-6}$	$f_{\text{the}}/10^{-6}$	$\sigma'_{\text{abs}}/10^{-20} \text{ m}$	$\bar{\sigma}_{\text{abs}}/10^{-24} \text{ m}^2$
${}^4I_{13/2}$	1532	6527.4	5004.7	15.65	3.62	3.63	19.24	2.82
${}^4I_{11/2}^*$	981	10193.7	4098.3	12.81	2.97	1.66	—	—
${}^4I_{9/2}$	804	12437.8	1243.4	3.89	0.9	0.89	4.78	0.92
${}^4F_{9/2}$	658	15197.6	5721.9	17.89	4.14	4.21	22.00	2.68
${}^4S_{3/2}$	549	18214.9	1440.4	4.503	1.04	0.99	5.54	1.40
${}^2H_{11/2}$	525	19047.6	50615.1	158.25	36.63	36.66	194.63	27.12
${}^4F_{7/2}$	491	20366.6	3925.8	12.27	2.84	2.83	15.10	3.30
${}^4F_{5/2}$	453	22075.1	658.0	2.06	0.48	0.41	2.53	0.65
${}^4F_{3/2}$	448	22371.4	238.8	0.71	0.17	0.21	0.92	0.31
${}^2H_{9/2}$	410	24390.2	1437.5	4.49	1.04	1.11	5.53	1.03
${}^4G_{11/2}$	380	26315.8	107831.1	337.13	78.04	77.99	414.63	46.48
k_{NL}	$4.32 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}$			δ	5.67×10^{-8}			
Ω'_2	$10.11 \times 10^{-26} \text{ mol}$			Ω_2	$2.34 \times 10^{-24} \text{ m}^2 = 2.34 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$			
Ω'_4	$3.33 \times 10^{-26} \text{ mol}$			Ω_4	$0.77 \times 10^{-24} \text{ m}^2 = 0.77 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$			
Ω'_6	$1.34 \times 10^{-26} \text{ mol}$			Ω_6	$0.31 \times 10^{-24} \text{ m}^2 = 0.31 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$			

* 该吸收截面为 $\text{Er}^{3+}({}^4I_{15/2} - {}^4I_{11/2})$ 和 $\text{Yb}^{3+}({}^4F_{7/2} - {}^4F_{5/2})$ 两吸收过程信号的混合, 因此拟合过程中未采用相应的 f_{exp} 数据, f_{the} 由基于拟合结果的回归计算获得, 表 3 做同样处理.

拟合获得的 $\Omega_\lambda (\lambda = 2, 4, 6)$, 数量级与文献中单晶材料的普遍计算值相当 [2,27], 这意味着该过程具有一定的合理性; 此处的 Ω_2 在数值上相对体材料的值略小 [2,27], 说明稀土离子与氧原子的共价键作用相对较弱 [28], 可能是由于制备体系中引入 F^- 离子所致, 也可能是稀土离子在制备过程中更倾向于占据 Li^+ 离子的位置; Ω_λ 随 λ 的增大而减小, 则说明奇数次晶场对发光中心的作用随次数增大而减弱, 体系对能量跃迁过程相对敏感 [27,28]. 中对原料 1% 掺杂的 $LiNbO_3$ 和 $LiTaO_3$ 晶体而言, 离子浓度约为在 $50 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ (六方晶系, $Z = 2$, 晶格常数, $LNO:a = 5.148 \text{ nm}$, $c = 13.863 \text{ nm}$; $LTO:a = 5.148 \text{ nm}$, $c = 13.863 \text{ nm}$) [26], 假定吸收层的厚度在 μm 数量级, 则 k_{NL} 的理论数量级在 $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}$ 水平上, 约比拟合数值小 1 个数量级, 可能是界面散射、光子收集效率等光谱测量因素影响的结果 (可与 3.1 节中微观形貌分析结果

相印证).

值得注意的是, 通常认为 J-O 理论计算得到的数据误差是 20% 左右, 本文引入的系数 k_{NL} , 在数学上只是相当于增加了一个矩阵元, 因此, 对理论计算的精度无实质性影响, 应为 20% 左右.

对 Er^{3+} 离子而言, 参照文献 [6—15] 的计算过程由表 2 和表 3 中的光谱参数可以进一步获得, 跃迁概率 A_{ij} (i 为初态, j 为终态)、能级寿命 τ_i 、荧光分支比 β_{ij} (本文采用的计算式可表示为, $A_{ij} = \frac{2\pi e^2 n^2 \zeta^2}{\epsilon_0 m c} f_{ij}$, $\tau_i = \frac{1}{\sum_k A_{ik}}$, $\beta_{ij} = \frac{A_{ij}}{\sum_k A_{ik}}$, 见文献 [10,11]). 与基态有关的矩阵元数值由文献 [12] 获得, 激发态之间的矩阵元数值根据文献 [29,30] 计算获得. 本文将对部分能级的计算结果列于表 4 (文献 [14] 介绍了可以提供权威数据的文献, 因原始文献查阅困难, 本文只重复部分相关的复杂计算过程, 获得数据).

表 3 Er^{3+}/Yb^{3+} 掺杂 $LiNbO_3$ 水热外延样品光谱参数计算结果

光谱项	λ_p/nm	ζ_p/cm^{-1}	Γ/m^{-1}	$F/10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}$	$f_{\text{exp}}/10^{-6}$	$f_{\text{the}}/10^{-6}$	$\sigma'_{\text{abs}}/10^{-20} \text{ m}$	$\bar{\sigma}_{\text{abs}}/10^{-24} \text{ m}^2$
$^4I_{13/2}$	1532	6527.4	1667.8	3.14	3.35	3.37	3.02	6.35
$^4I_{11/2^*}$	981	10193.7	1631.6	3.07	3.28	1.57	—	—
$^4I_{9/2}$	804	12437.8	299.6	0.56	0.60	0.61	0.54	1.64
$^4F_{9/2}$	658	15197.6	1948.1	3.67	3.91	3.93	3.53	5.02
$^4S_{3/2}$	549	18214.9	759.0	1.43	1.52	1.22	1.38	5.10
$^2H_{11/2}$	525	19047.6	18860.8	35.99	37.89	37.96	34.17	104.03
$^4F_{7/2}$	491	20366.6	2769.2	5.21	5.56	5.66	5.01	6.77
$^4F_{5/2}$	453	22075.1	1242.3	2.33	2.50	2.40	2.25	4.68
$^4F_{3/2}$	448	22371.4	622.3	1.17	1.25	1.25	1.13	3.74
$^2H_{9/2}$	410	24390.2	1782.5	3.35	3.58	3.57	3.23	4.52
$^4G_{11/2}$	380	26315.8	67747.6	127.51	136.08	136.17	122.72	179.05
k_{NL}		$9.17 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}$		δ			1.11×10^{-7}	
Ω'_2		$15.41 \times 10^{-27} \text{ mol}$		Ω_2		$1.68 \times 10^{-24} \text{ m}^2 = 1.68 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$		
Ω'_4		$7.70 \times 10^{-27} \text{ mol}$		Ω_4		$0.84 \times 10^{-24} \text{ m}^2 = 0.84 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$		
Ω'_6		$4.13 \times 10^{-27} \text{ mol}$		Ω_6		$0.45 \times 10^{-24} \text{ m}^2 = 0.45 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$		

表 4 样品中 Er³⁺ 离子部分激发态能级寿命及荧光分支比的计算结果

能级光谱项		LNO		LTO	
初态	终态	$\tau/\mu\text{s}$	β	$\tau/\mu\text{s}$	β
⁴ I _{13/2}	⁴ I _{15/2}	1837	100	1983	100
⁴ I _{11/2}	⁴ I _{13/2}	1462	11	746	10
	⁴ I _{15/2}		89		90
⁴ I _{9/2}	⁴ I _{11/2}	1628	0	2472	0
	⁴ I _{13/2}		20		19
	⁴ I _{15/2}		80		81
⁴ F _{9/2}	⁴ I _{9/2}	270	0	283	0
	⁴ I _{11/2}		4		5
	⁴ I _{13/2}		5		5
	⁴ I _{15/2}		91		90
⁴ S _{3/2}	⁴ F _{9/2}	567	0	388	0
	⁴ I _{9/2}		3		3
	⁴ I _{11/2}		2		2
	⁴ I _{13/2}		26		26
	⁴ I _{15/2}		69		69
² H _{11/2}	⁴ S _{3/2}	20	0	20	0
	⁴ F _{9/2}		0		0
	⁴ I _{9/2}		1		1
	⁴ I _{11/2}		1		1
	⁴ I _{13/2}		2		2
² H _{9/2}	⁴ I _{15/2}	211	96	61	96
	⁴ F _{3/2&5/2}		0		0
	⁴ F _{7/2}		0		0
	² H _{11/2}		0		0
	⁴ S _{3/2}		0		0
	⁴ F _{9/2}		1		1
	⁴ I _{9/2}		1		1
	⁴ I _{11/2}		11		10
	⁴ I _{13/2}		41		44
⁴ I _{15/2}	46	44			

吸收光谱对应的其他能级可做如下推测: 根据吸收光谱的光密度积分 I , 可以估计出⁴F_{7/2}, ⁴F_{5/2} 和⁴F_{3/2}, 对终态⁴I_{15/2} 而言, 为长寿命能级, 可能作为多光子紫外上转换过程的台阶; 而⁴G_{11/2} 是为短寿命能级, 可能成为紫外上转换的激发态, 值得注意的是, 由于基质材料就有非线性光学性质, 在特定条件下, 可以通过倍频过程实现其粒子数布居 [27].

对于 Yb³⁺ 离子而言, 吸收光谱存在 940 nm 和 981 nm 处的两个吸收峰中心, 是⁴F_{5/2} 能级斯塔克分裂的结果, 理论上存在 $2J + 1 = 6$ 个子能级, 也可将 Yb³⁺ 离子视为通常认为的准三能级结构 [31]. 光谱计算结果如表 5, $I(\text{Er}^{3+})$ 由拟合结果的回归计算获得.

由于能级寿命与光密度积分 I 成反比, 表 5 中的计算结果表明, Yb³⁺ 离子的两个激发态子能级

具有相当的能级寿命. 而 Yb³⁺ 离子上能级 (u 表示上能级, l 表示下能级) 的辐射跃迁概率 R 与能量传递概率 W 之和正比于其吸收截面 [21,32], 依据在爱因斯坦跃迁概率表达式 [10-14], 相应的综合跃迁概率可表示为

$$(R + W)_u^{\text{Yb}} = \xi \sigma_{\text{abs}}^{\text{Yb}} \frac{2J_l + 1}{2J_u + 1} \exp\left(\frac{E_0 - hc\zeta}{k_B T}\right), \quad (5)$$

其中, ξ 为比例系数, E_0 为零线激发能量. 若认为 Yb³⁺ 离子与 Er³⁺ 离子在样品中具有相同的浓度 (其原料配比浓度相同), 则可以推论, 在该掺杂体系下, 一个 Yb³⁺ 离子将使 Er³⁺ 离子⁴I_{11/2} 能级的有效寿命减小一半, 同时使其他能级的布居数增加一倍. 这意味着 Yb³⁺ 离子作为敏化吸收离子, 将提高材料对波长 980 nm 的激发源的吸收性能, 将能量有效地传递给 Er³⁺ 离子.

表 5 样品中 Yb^{3+} 离子光谱参数计算结果

样品	$\lambda_p = 981 \text{ nm}$			$\lambda_p = 940 \text{ nm}$
	Γ/m^{-1}	$\Gamma(\text{Er}^{3+})/\text{m}^{-1}$	$\Gamma(\text{Yb}^{3+})/\text{m}^{-1}$	$\Gamma(\text{Yb}^{3+})/\text{m}^{-1}$
LiNbO_3	4098.3	2290.6	1807.7	2154.1
LiTaO_3	1631.6	783.2	848.4	667.1

3.2.3 上转换发光分析

本节将根据以上计算结果, 结合上转换发光光谱的测试结果, 尝试讨论 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂体系的上转换发光过程. 讨论过程中, 假设掺杂离子均匀分布. 处于寿命相对较长的能级 $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$ 和 $^4I_{9/2}$ 的 Er^{3+} 离子, 作为激发态吸收中心. 由于与 $^4I_{9/2}$ 能级满足能量选择和量子剪裁关系, Er^{3+} 离子的能级 $^4F_{7/2}$, $^4F_{5/2}$ 和 $^4F_{3/2}$ 仍然是难以作为上转换发光过程之初态的长寿命能级, 参与上转换发光过程, 因此, 此处不讨论该能级讨论.

处于寿命相对较短的 $^4I_{9/2}$ 能级的 Er^{3+} 离子, 可以作为上转换发光中心 (红光); $^2H_{11/2}$ 能级的寿命较 $^4I_{9/2}$ 的寿命更短, 因此在激发光功率较低的情况下, 其作为上转换发光之初态 (绿光), 更具优势; $^4S_{3/2}$ 能级具有与 $^4I_{9/2}$ 能级相当的寿命, 但是, 其上转换发光的荧光分支只占其向低能级辐射跃迁的 69%, 即其绿色上转换发光过程的单步量子效率仅为 69%.

依据在爱因斯坦跃迁概率表达式 [10-14], $^2H_{11/2}$ 能级与 $^4S_{3/2}$ 能级比较接近, 可以将两个能级寿命核算为绿光上转换发光之初态的等效寿命

$$\tau_{\text{eff}} = \left[\frac{\sum_i (2J_i + 1) \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \tau_i^{-1}}{\sum_i (2J_i + 1) \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)} \right]^{-1}, \quad (6)$$

其中, E_i 为 i 能级对应的能量值, $\tau_{\text{effLNO}} (^4S_{3/2}^2 H_{11/2}) = 21.5 \mu\text{s}$, $\tau_{\text{effLTO}} (^4S_{3/2}^2 H_{11/2}) = 21.4 \mu\text{s}$.

基于以上分析, 本文只选择了 Yb^{3+} 离子的 $^2F_{7/2}(N_{\text{Yb0}})$ 和 $^2F_{5/2}(N_{\text{Yb1}})$ 能级, 及 Er^{3+} 离子的 $^4I_{15/2}(N_0)$, $^4I_{13/2}(N_1)$, $^4I_{11/2}(N_2)$, $^4F_{9/2}(N_3)$ 和 $(^4S_{3/2} + ^2H_{11/2})(N_4)$ 能级, 讨论样品的上转换发光过程, 上转换过程达到准平衡状态情况下, 根据文献 [22] 列出的一组速率方程, 结合图 2(a) 所示过程, 默认其正方向有利于上转换发光方向, 记

为 ET, 反方向标记为 EBT, 兼有正反方向的交叉弛豫过程记为 CR. 出于讨论方便考虑, 此处 Er^{3+} 离子内能量上转换过程 ETU (① $2N_2 - N_4 + N_0$, ② $N_1 - N_3$ 和 $N_2 - N_0$) 作为 $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ 离子之间的能量传递考虑.

本文样品的上转换发光实际测量结果如图 3, 无论功率如何增加 ($5 \text{ mW} \cdot \text{mm}^{-2} = 5 \times 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$), 样品只发射绿光, 且能量转换效率较低, 这表明, 在两种基质的上转换发光过程 $\tau_{\text{eff}}(N_4) < \tau_{\text{eff}}(N_3)$, 与计算结果一致 (前者小于后者的 1/10), 只可能发射绿色上转换荧光.

由于 $^4I_{13/2}(N_1)$ 寿命较长, 交叉弛豫过程被高浓度 N_1 抑制, 可以忽略 (对红-绿上转换发光过程可做该近似, 对短波长光子作用下的红外量子剪裁过程, 不能做该近似). 由速率方程组可得到 [22]

$$N_3/N_4 = W_1^{\text{ET}} W_4^{\text{EBT}} N_{\text{Yb0}} / R_3 W_2^{\text{ET}}. \quad (7)$$

由于 N_3 约等于 0, 辐射跃迁概率 R_3 也相对较小 ($\tau_{\text{eff}}(N_3)$ 相对较大), 所以可推定 N_{Yb1} 向 N_2 的能量正向传递为优势过程.

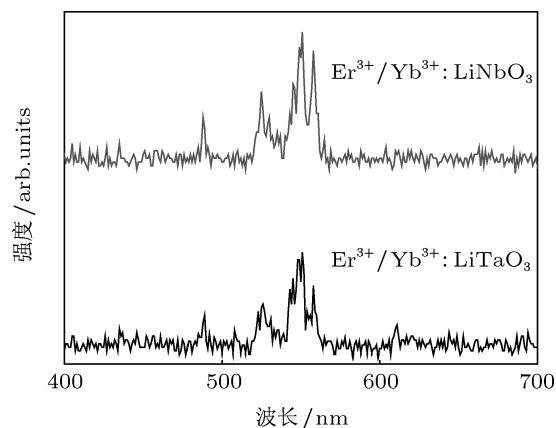


图 3 波长 980 nm 激光激发下的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂体系样品的上转换发光光谱

在上转换发光测试过程中, 样品的能量转换效率较典型的稀土氟化物和氧化物体系偏低 (5 mW

输入对应 0.05 mW 输出), 而实际上, 铈酸盐和钽酸盐也并非理想的针对 980 nm 激光激发的上转换发光材料^[16-19]. 本文此处仅提供一种测试及计算结果的参考.

3.2.4 量子剪裁分析

$^4I_{13/2}$ 能级对近红外—可见—紫外波段的激发光子进行量子剪裁, 文献 [19,20] 提供了由发射光谱计算量子剪裁效率的系统方法, 本文尝试由吸收光谱计算获得的 β_{ij} 数据, 粗略计算 N_1 对 N_4 的量子剪裁效率

$$\eta(N_4)_{N_1} = \frac{2P_{CR} + P_{DT}}{P_{CR} + P_{DT}} = \frac{2\beta_{43'} + \sum_{4 \rightarrow 1} \prod_{j_{m-1}=i_m}^{j_n=1} \beta_{ij}}{\beta_{43'} + \sum_{4 \rightarrow 1} \prod_{j_{m-1}=i_m}^{j_n=1} \beta_{ij}}, \quad (8)$$

P_{CR} 为交叉弛豫 [$N_4 \rightarrow N_3'(^4I_{9/2})$, $N_0 \rightarrow N_1$] 发生的概率; P_{DT} 为能量传概率, 等于最终布居 N_1 荧光分支比 β_{ij} 之积的和. 值得注意的是, 通常转化效率 η 的计算一般利用激发-发射谱进行的, 此处是仅仅是基于吸收光谱的估算, 由于 J-O 理论的计算误差通常在 20% 左右, 因此, 本文的估算结果亦在 20% 左右. 计算结果为 114%(LNO) 和 116%(LTO), 小于氟化物玻璃陶瓷基质 Er^{3+} 离子的量子剪裁效率 190%^[19]. 其原因主要是, LNO 和 LTO 基质声子能量相对较高^[23,24], 非辐射跃迁过程可以被忽略(若考虑该因素, 量子剪裁效率将略有提高), 而氟化物玻璃陶瓷为典型的低声子能量体系, 非辐射跃迁过程概率较大, 不可以被忽略. 文献 [25] 对 $Er_{0.1}Gd_{0.9}VO_4$ 晶体的基于可见—红外激发光谱的 N_1 对 N_4 的量子剪裁效率测试结果大致在 100%—130% 水平, 应当与基质声子能量有关. 值得注意的是, 本文的材料制备过程, 采用的溶液离子源可以引入 F^- 离子, 这对量子剪裁效率的提高可能是有利的.

本文的量子剪裁过程能量传递通道^[33] 计算, 数据来源于 Er^{3+}/Yb^{3+} 双掺杂体系, 虽然计算过程已经将 Yb^{3+} 离子的吸收扣除, 但 Yb^{3+} 离子毕竟有利于上转换发光, 扩大了能量传递

通道, 将引起量子剪裁下转换通道变窄, 进而影响, 量子剪裁效率. 然而, 值得注意的是, 并不是所有体系中的 Yb^{3+} 离子都对量子剪裁过程不利, Tb^{3+}/Yb^{3+} 双掺杂体系中的 Yb^{3+} 离子提供了量子剪裁过程的关键能级^[34]. 此外, 就能量传递速率而言, Stotes 型的能级匹配过程较反 Stotes 型的能级匹配过程快^[35], 本文的计算过程未能作出准确的区分, 若考虑该因素, 计算结果将略有增大, 即 (8) 式中的 $\beta_{43'}$ 改写成 $\beta_{43'} \cdot \exp(\Delta\zeta ch/k_B T)$, $\Delta\zeta = [(\zeta_4 - \zeta_{3'}) - (\zeta_1 - \zeta_0)] \approx 82 \text{ cm}^{-1}$, Yb 对本文的计算结果无影响, 对其他 $\Delta\zeta$ 较大的体系或能级可能存在影响.

量子剪裁过程能量传递通道不仅与材料的能级结构有关, 还应与激发光源有关, 文献 [25] 报道 337.0 nm 波长光源激发下, 量子剪裁效率相对较高, 是 N_1 和 N_3' 双重量子剪裁的结果(本节仅计算了 N_1 对 N_4 的量子剪裁效率).

4 结论

用水热方法可在 LNO 和 LTO 单晶衬底上获得不连续的 Er^{3+}/Yb^{3+} 掺杂的多晶外延样品. 引入与浓度和厚度有关的 k_{NL} 待定因子, 在 J-O 理论框架下, 可实现基于吸收光谱的相关光谱参数计算, 其结果与文献中浓度及厚度已知样品之结果相当; 因散射等因素影响, k_{NL} 的拟合结果较理论值偏大; 该方法可尝试推广到粉体或胶体等难以直接获得浓度和厚度数据的体系.

光谱参数计算结果结合速率方程分析, 及上转换发光测试结果表明, Er^{3+}/Yb^{3+} 离子掺杂(浓度比 1:1) LNO 和 LTO 薄膜可实现绿色上转换发光光谱; 根据光谱参数对量子剪裁过程的计算分析表明, 可尝试以降低基质声子能量的方法提高 $^4I_{13/2}$ 能级对 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级的量子剪裁效率.

在此, 感谢徐州国内贸易部物资再生利用研究所晶体材料部的康平老师、张振治研究员和张寒贫工程师提供 $LiTaO_3$ 衬底及相关说明, 感谢长春理工大学的万玉春老师提供的电子显微镜测试及分析结果.

- [1] Buse K 1997 *Appl. Phys. B* **64** 319
- [2] Sun L, Li A H, Guo F Y, Lü Q, Xu Y H, Zhao L C 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 071914
- [3] Gan F X 2010 *Functional Materials Information* **5-6** 16 (in Chinese) [干福熹 2010 功能材料信息 **5-6** 16]
- [4] Zhang D L, Wong W H, Pun E Y B 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3002
- [5] Hong G Y 2006 *J. Chin. RE Soc.* **24** 641 (in Chinese) [洪广言 2006 中国稀土学报 **24** 641]
- [6] Gou G, Dai S X, Yu C L, Zhang J J, Hu L L, Jiang Z H 2006 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **26** 403 (in Chinese) [周刚, 戴世勋, 于春雷, 张军杰, 胡丽丽, 姜中宏 2006 光谱学与光谱分析 **26** 403]
- [7] Li A H, Zheng Z R, Lü T Q, Sun L, Liu W L, Wu W Z 2010 *Appl. Phys. B* **98** 149
- [8] Wu Z H, Song F, Liu S J, Cai H, Su J, Tian J G, Zhang G Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4659 (in Chinese) [吴朝晖, 宋峰, 刘淑静, 蔡虹, 苏静, 田建国, 张光寅 2006 物理学报 **55** 1659]
- [9] Luo J Q, Sun D L, Zhang Q L, Liu W P, Gu C J, Wu L S, Yin S T 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7712 (in Chinese) [罗建乔, 孙敦陆, 张庆礼, 刘文鹏, 谷长江, 吴路生, 殷绍唐 2008 物理学报 **57** 7712]
- [10] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [11] Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511
- [12] Zhang SY 2008 *Spectroscopy of Rare Earth Ions—Spectral Property and Spectral Theory* (Beijing: Science Press) p102—137 [张思远 2008 稀土离子的光谱学—光谱性质和光谱理论 (北京: 科学出版社) 第 102—137 页]
- [13] Zhang Q L, He W, Sun D L, Wang A H, Yin S T 2005 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **25** 329 (in Chinese) [张庆礼, 何伟, 孙敦陆, 王爱华, 殷绍唐 2005 光谱学与光谱分析 **25** 329]
- [14] Xu X R, Su M Z 2004 *Luminescence and Luminescent Materials* (Beijing: Chemical Industry Press) p155—194 (in Chinese) [徐叙琰, 苏勉增 2004 发光学与发光材料 (北京: 化学工业出版社) 第 155—194 页]
- [15] Sun Y 2006 *MS Dissertation* (Chanchun: Changchun University of Science and Technology) (in Chinese) [孙彧 2006 硕士学位论文 (长春: 长春理工大学)]
- [16] Qin G S, Qin W P, Huang X H, Wu C F, Zhao D, Chen B J, Lv S Z, Shulin E 2010 *J. Appl. Phys.* **92** 6936
- [17] Wang G F, Qin W P, Zhang J S, Zhang J S, Wang Y, Cao C Y, Wang L L, Wei G D, Zhu P F, Wu C F, Kim Ryongjin 2010 *J. Phys. Chem. C* **112** 12161
- [18] Chen G Y, Zhang Y G, Somsfalean G, Zhang Z G, Sun Q, Wang E P 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 163105
- [19] Chen X B, Liao H B, Zhang C L, Yu C L, Pan W, Hu L L, Wu Z L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5091 (in Chinese) [陈晓波, 廖红波, 张春林, 于春雷, 潘伟, 胡丽丽, 吴正龙 2010 物理学报 **59** 5091]
- [20] Wegh R T, Donker H, Oskam K D, Meijerink A 1999 *Science* **283** 663
- [21] Zhang L J, Lei M, Wang Y M, Li J L, Sun Y, Liu J H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3141 (in Chinese) [张礼杰, 雷鸣, 王宇明, 李建立, 孙彧, 刘景和 2006 物理学报 **55** 3141]
- [22] Chen G Y 2010 *Ph.D. Dissertation* (Harbin: Harbin Institute of Technology) (in Chinese) [陈冠英 2010 博士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨工业大学)]
- [23] Lu L P, Zhang X Y, Gong K, Zu C, Bi Y 2011 *Chinese J. Lumin.* **32** 237 (in Chinese) [卢利平, 张希艳, 宫克, 祖朝, 毕岩 2011 发光学报 **32** 237]
- [24] Liu C X, Wang Y, Zhang J S, Wang P C, Luo Y S, Wang L J 2010 *Chinese J. Lumin.* **31** 812 (in Chinese) [刘春旭, 王阳, 张继森, 王鹏程, 骆永石, 王立军 2010 发光学报 **31** 812]
- [25] Chen X B, Xu Y Z, Zhang C L, Zhang H M, Zhang Y Z, Li G, Li S 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 107803 (in Chinese) [陈晓波, 徐怡庄, 张春林, 张会敏, 张蕴芝, 周固, 李崧 物理学报 **60** 107803]
- [26] David N N (translated by Wang J Y) 2010 *Nonlinear Optical Crystal: A Complete Surey* (Beijing: Higher Education Press) p42, p221 (in Chinese) [大卫 N. 著, 王继扬译 2010 非线性光学晶体—一份完整的总结 (北京: 高等教育出版社) 第 42, 221 页]
- [27] Li AH 2010 *Ph.D. Dissertation* (Harbin: Harbin Institute of Technology) (in Chinese) [李艾华 2010 博士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨工业大学)]
- [28] Huang Y H, Jiang D L, Zhang J X, Lin Q L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 300 (in Chinese) [黄毅华, 江东亮, 张景贤, 林庆玲 2010 物理学报 **59** 300]
- [29] Huang S Z 2008 *Theory of Atomic Structure* (Hefei: University of Science and Technology of China Press) p18—38 (in Chinese) [黄时中 2008 原子结构理论 (合肥: 中国科学技术大学出版社) 第 18—38 页]
- [30] Institute of Atomic Energy Research Institute 1964 *Clebsch-Gordan coefficient table* (Beijing: Science Press) p1—87 (in Chinese) [中国科学院原子能研究所 1964 克雷布施 - 郭尔丹系数表 (北京: 科学出版社) 第 1—87 页]
- [31] William F K 2000 *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **6** 1287
- [32] Dai S X, Xu T F, Geng Q H, Shen X, Zhang J J, Hu L L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1479 (in Chinese) [戴世勋, 徐铁峰, 聂秋华, 沈祥, 张军杰, 胡丽丽 2006 物理学报 **55** 1479]
- [33] Hong G Y 2011 *Fundamental and Application of Rare Earth Luminescent Materials* (Beijing: Science Press) p458—466 (in Chinese) [洪广言 2011 稀土发光材料—基础与应用 (北京: 科学出版社) 第 458—466 页]
- [34] Chen X B, Kang D G, Li S, Wen L, Yu C L, Hu L L, Zhou J 2011 *Chin. Phys. B* **20** 027801
- [35] Chen Y, Chen X B, Zhang H M, Xu X L, Wang C 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 077802 (in Chinese) [陈英, 陈晓波, 张会敏, 徐晓灵, 王策 2011 物理学报 **60** 077802]

Room temperature absorption spectra analysis of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -doped hydrothermal epitaxial layer on LiNbO_3 and LiTaO_3 single crystal substrates

Sun Yu Yang Chun-Hui[†] Jiang Zhao-Hua Meng Xiang-Bin

(School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(Received 11 July 2011; revised manuscript received 16 November 2011)

Abstract

In this paper we introduce the undetermined parameter k_{NL} which is related to the concentration and thickness, and perform the fitting calculation that is on the basis of the absorption spectrum about the hydrothermal epitaxial polycrystalline sample on the surfaces of LiNbO_3 and LiTaO_3 doped with $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ single crystalline substrates according to the J-O theory at the room temperature. It is obtained that for LiNbO_3 $\Omega_2 = 2.34 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 0.77 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 0.31 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, and $k_{\text{NL}} = 4.32 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}$ and for LiTaO_3 $\Omega_2 = 1.68 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 0.84 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 0.45 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, and $k_{\text{NL}} = 9.17 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}$. This method can be extended to the systems in which the data of concentration and thickness such as powder or colloid are difficult to obtain. According to the up-conversion luminescence analysis and the calculation via spectrum parameters, it is confirmed that both the samples have the green up-conversion luminescence at $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+} = 1:1$, the method of reducing the energy of matrix phonon is tried to improve the quantum cutting yield of ${}^4I_{13/2}$ to ${}^2H_{11/2}$ and ${}^4S_{3/2}$.

Keywords: Judd-Ofelt theory, up-conversion, quantum cutting, hydrothermal epitaxial

PACS: 78.20.Bh, 61.80.Jh, 42.79.Nv, 81.05.-t

[†] E-mail: yangchh@hit.edu.cn