

非晶态 $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$ 的蓝绿波段上转换发光的分析

陈晓波 张光寅

(南开大学物理系, 天津 300071)

提 要

本文报道了脉冲 DCM 染料激光导致的非晶态 $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$ 的蓝绿波段的上转换发光现象. 从实验和理论上对其上转换发光的现象、机理和通道进行了测量、分析和计算; 结果表明对 5F_3 和 5S_2 能级, 其上转换发光主要由离子间能量传递机理导致; 对 5G_4 和 $(^5G^3G)_5$ 能级, 则步进双光子吸收和离子间能量传递共同参与导致了它们的上转换发光.

关键词 上转换发光, 非晶态 $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$, 蓝绿波段

1 引 言

近年来, 高浓度稀土材料的发光行为越来越引起人们的兴趣, 与稀薄浓度稀土发光行为不同^[1], 离子间的相互作用在高浓度稀土材料中起着很重要的作用^[2], 其中上转换发光是个很有意义的课题.

目前, 对上转换发光现象已提出了几种多光子机理模型, 两种最可能的机理分别是单离子相继激发的步进双光子吸收和多个离子的光吸收, 并随后能量传递到一个离子上, 致使其布居跃迁至更高的激发态的能量传递机理^[3].

本文报道了脉冲 DCM 染料激光导致的 $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$ 蓝绿波段的上转换发光现象; 从实验上测量和理论计算, 结果表明, 离子间能量传递作用参与导致了 Ho^{3+} 离子蓝绿波段所有四个发光能级 5G_4 、 $(^5G^3G)_5$ 、 5F_3 和 5S_2 的上转换发光, 而步进双光子吸收只参与前二者的上转换发光.

2 实验装置

实验装置如图 1 所示, 所用的样品为非晶玻璃态 $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$ 样品, 脉冲 DCM 染料激光(脉宽 7 ns, 线宽 0.9 cm^{-1} , 10 pps) 经长波通玻璃滤色片 A_1 (HB 580) 和凸透镜 L_1 聚焦在样品 S 上, 同时 A_1 的反射光监视 DCM 激光能量的变化. 样品 S 所发

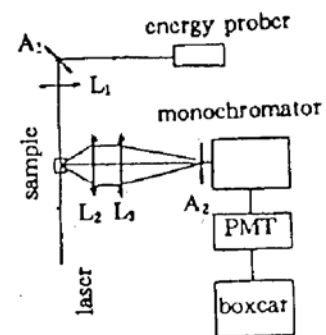


Fig. 1 Schematic diagram of experimental set-up

出的荧光由一对石英凸透镜组 L_2L_3 收集会聚(焦距 $f_2 = 55 \text{ mm}$, $f_3 = 300 \text{ mm}$, 孔径 $\phi_2 = \phi_3 = 50 \text{ mm}$), 由单色仪和光电倍增管接收, Boxcar 进行处理, 在单色仪的狭缝前还放置了短波通 QB3 玻璃滤色片 A_2 以滤去 DCM 激光杂散光.

3 实验结果

实验首先测量了 $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$ 非晶处在可见区兰绿波段的 5G_4 、 $({}^5G^3G)_5$ 、 5F_3 和 5S_2 四个发光能级(能级结构如图 2 所示^[4]) 在脉冲 DCM 染料激光激发下的反斯托克斯(anti-Stokes)激发谱, 如图 3(b)所示. 调整滤色片 A_2 为 HB720, 使单色仪接收波长设定在 ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ 荧光跃迁的边缘 720 nm 处(峰位为 661 nm 的 ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$, 荧光穿透 HB 720 滤色片后荧光极大处位于 720 nm), 在相近的条件下测量了 5F_5 能级的斯托克斯(Stokes)激发谱, 结果示于图 3(a). 表 1 列出了这些能级的激发谱峰位值.

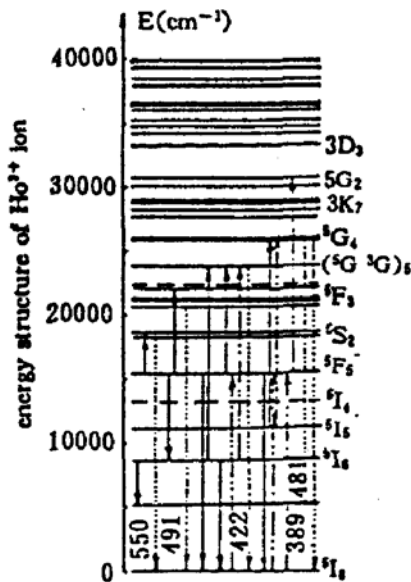


Fig. 2 The energy level scheme of Ho^{3+} ion

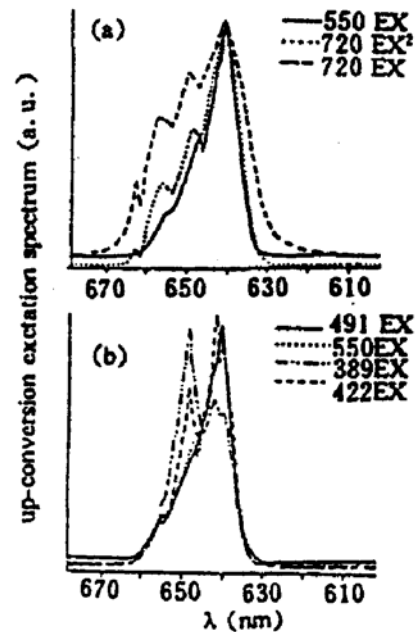


Fig. 3 Anti-Stokes' and Stokes' excitation spectra of $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$ noncrystalline induced by DCM laser

Table 1 The peak values of up-conversion excitation spectra

fluorescent (nm)	${}^5G_4 \rightarrow {}^5I_8$	$({}^5G^3G)_5 \rightarrow {}^5I_8$	${}^5F_3 \rightarrow {}^5I_8$	${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$	${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$
	389	422	491	550	720*
peak of excitation	640.2	640.3	640.5	640.5	640.7
spectral	642.3	642.1			
(nm)	649.0	648.6			

* : ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ (the edge of fluorescent band)

选择固定 DCM 染料激光波长分别为 641 nm 和 649 nm, 测量了 $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$ 非晶在 370 nm ~ 580 nm 兰绿波段的上转换发光谱, 如图 4 所示. 发现有峰位位于 389 nm、422 nm、481 nm、491 nm 和 550 nm 的五个很强的发光带. 改变激光的能量, 发现它们之间的相对比例基本不变, 其信号强度随激光能量的变化约呈平方关系. 仔细测量 389 nm 荧光信号随激光能量的变化, 如图 5 所示, 测得其双对数变化关系为斜率 $\gamma = 1.9 \pm 0.1$ 的直线, 说明图 4 观察到的峰位为

389 nm、422 nm、481 nm、491 nm 和 550 nm 荧光确是 $^5G_4 \rightarrow ^5I_8$ 、 $(^5G^3G)_5 \rightarrow ^5I_8$ 、 $^5F_3 \rightarrow ^5I_8$ 、 $^5G_4 \rightarrow ^5I_7$ 、 $^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ 的双光子上转换发光。

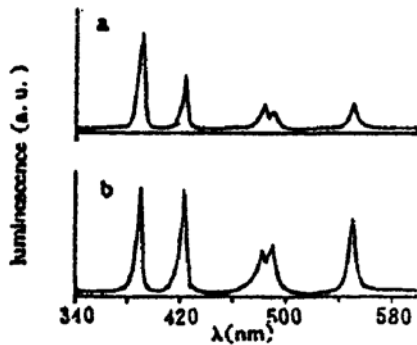


Fig. 4 Up-conversion luminescence spectra of $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$ noncrystalline excited by 641 nm (a) and 649 nm (b) laser

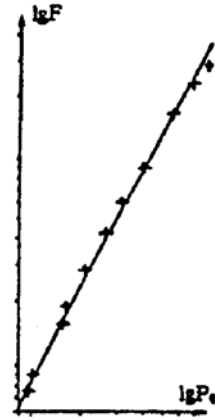


Fig. 5 The dependence of up-conversion luminescence intensity F upon the 5G_4 laser energy P_0

4 分 析

众所周知,由离子间能量传递导致的频率上转换效应,其上转换激发谱峰位必定落在受激能级吸收的峰位上,并且双光子上转换激发谱的线型与受激能级吸收平方的线型是相似的.而由步进多光子吸收产生的频率上转换效应,其上转换激发谱的峰位则由多步单光子吸收的重迭情况决定,并可能有多个激发谱峰,一般对无声子介入的共振步进多光子吸收过程,其上转换激发谱峰相对于受激能级峰的偏离,一般落在吸收的半宽之内.由图 3 可以看出, 5F_3 和 5S_2 两能级的上转换激发谱几乎完全相同,位于 640.5 nm 的谱峰峰位与 5F_3 能级吸收峰位 640.7 nm 几乎完全重迭,它们与 5F_3 能级吸收平方的线型也是非常相似的.而 5G_4 和 $(^5G^3G)_5$ 能级却有很不一样的上转换激发谱,它们除了有与 5F_3 吸收峰相对应的约 640 nm 的激发谱峰外,还有位于约 642 nm 和 649 nm 的另两个很强的激发谱峰,各峰间的相对强度也不一样.由图 4 也能看出,在 641 nm 和 649 nm 激光分别激发下, 5G_4 、 $(^5G^3G)_5$ 、 5F_3 和 5S_2 这四个能级上转换发光的相对强度确是有很大变化,说明它们的上转换通道确是不尽相同的.

本文仔细分析了导致 5G_4 、 $(^5G^3G)_5$ 、 5F_3 和 5S_2 四个能级上转换发光的所有失配较小的步进双光子吸收通道和离子间能量传递通道,结果列于表 2 和表 3.表中跃迁的能量值为实验确定的跃迁终止能级的吸收峰位值与跃迁起始能级中较低的斯托克斯能级的吸收能量之差, $\bar{\lambda}$ 为步进双光子吸收的平均波长,能量的失配 ΔE 为提供的能量与需要的能级之差,重迭积分 S_0 为^[5]:

$$S_0 = \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (\Delta E)^2} \quad (1)$$

式中 Γ 为吸收的半宽,在 $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$ 非晶中所有吸收线的半宽均匀为 210 cm^{-1} .以 S_2 标记第二步光跃迁的谱线强度^[6],以 N_{21} 标记第二步光跃迁起始能级的布居,则步进双光子吸收几率为:

$$Q^{\text{ss}} \propto S_0 \cdot S_2 \cdot N_{21} \quad (2)$$

Table 2 Calculation about the passages of sequential two-photon absorption

	second step transition	$\bar{\nu}_2(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{nm})$	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$S_0(\text{cm})$	$S_2(10^{-20}\text{cm}^3)$	$S_0 \cdot S_2(10^{-20}\text{cm}^3)$
1	${}^5F_5 \rightarrow {}^5G_2$	15546	642.0	62	4.6×10^{-2}	$< 1 \times 10^{-1}$	$< 4.6 \times 10^{-2}$
2	${}^5I_5 \rightarrow {}^3K_7$	15128	650.7	180	7.5×10^{-1}	7.7×10^{-2}	5.8×10^{-5}
3	${}^5I_6 \rightarrow ({}^5G^3G)_5$	15521	642.5	-87	4.3×10^{-2}	8.2×10^{-1}	3.5×10^{-3}
4	${}^5I_7 \rightarrow {}^5F_3$	15609	640.7	+1	5.0×10^{-3}	8.8×10^{-1}	4.4×10^{-3}

从表 2 可以看出,对 5G_2 能级,有两个步进双光子吸收通道,其步进双光子吸收峰位的计算值与实验值是吻合很好的,虽然 5F_5 能级上的布居数比 5I_5 要多,但因 ${}^5F_5 \rightarrow {}^5G_2$ 的谱线强度很弱,致使观察到的 642.3 nm 激发谱峰相对要小,而对 $({}^5G^3G)_5$ 能级,除了由 5G_1 能级无辐射弛豫造成其发光外,还有它本身的峰位也位于 642 nm 的较强的步进双光子吸收通道,致使观察到的其 642.1 nm 的激发谱峰相对强度超过 648.6 nm 峰.对 5F_3 和 5S_0 两个能级,虽然第二步光跃迁为 ${}^5I_7 \rightarrow {}^5F_3$ 的步进双光子吸收的谱线强度 S_0 和重迭积分 S_0 都较大,但因在 7 ns 的激光脉宽内,布居由 5F_5 能级弛豫到很低的 5I_7 能级的几率是很小的,即 N_{20} 是很小的,由(2)式可知,该通道的步进双光子吸收几率 Q^* 也应是很小的.

对于离子间的能量传递作用,文献[7]给出了传递速率的定量计算方法.由于 HoPO_3 非晶中 Ho^{3+} 离子的最短连接是 $(-\text{Ho}-0-\text{P}-0-\text{Ho}-)$,不存在交换作用, Ho^{3+} 离子间的相互相互作用是电多极相互作用,可表为:

$$P = P_{dd} + P_{dq} + P_{qq} + \dots \quad (3)$$

式中 P_{dd} , P_{dq} 和 P_{qq} 分别为电偶极-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,(3)式只要考虑前三项,高级项可略去. P_{dd} , P_{dq} 和 P_{qq} 可以表为^[6,9]:

$$\left. \begin{aligned} P_{dd} &= 2.67 \frac{1}{(2J_i+1)(2J_k+1)} \frac{\pi^2 e^4 \chi}{h^2 C} \cdot \frac{1}{R^6} \cdot \langle \psi_i | r | \psi_i \rangle^2 \langle \psi_k | r | \psi_k \rangle^2 S_0 \\ P_{dq} &= 11.4 \frac{1}{(2J_i+1)(2J_k+1)} \frac{\pi^2 e^4 \chi}{h^2 C} \cdot \frac{1}{R^8} \cdot \sum \langle \psi_i | \sum_r r r_r | \psi_i \rangle^2 \langle \psi_k | r | \psi_k \rangle^2 S_0 \\ P_{qq} &= 48.7 \frac{1}{(2J_i+1)(2J_k+1)} \frac{\pi^2 e^4 \chi}{h^2 C} \frac{1}{R^{10}} \langle \psi_i | \sum_r r r_r | \psi_i \rangle^2 \langle \psi_k | \sum_r r r_r | \psi_k \rangle^2 S_0 \\ \langle \psi_i | r | \psi_j \rangle^2 &= \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \langle \psi_i | | U^{(\lambda)} | | \psi_j \rangle^2 \\ \langle \psi_i | \sum_r r r_r | \psi_i \rangle^2 &= \frac{4}{9} \{ \langle f | | C^2 | | f \rangle \langle r^2 \rangle \langle \psi_i | | U^{(2)} | | \psi_i \rangle \}^2 \\ \chi &= \left[\frac{n^2 + 2}{3n} \right]^4, \quad \langle f | | C^2 | | f \rangle = -\sqrt{\frac{28}{15}}, \quad \langle r^2 \rangle = 0.697 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

取 $R=0.52 \text{ nm}^{-10}$, 计算结果列于表 3. 由表 3 很易看出, $\{ {}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8, {}^5I_5 \rightarrow {}^3K_7 \}$, $\{ {}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8, {}^5I_6 \rightarrow ({}^5G^3G)_5 \}$, $\{ {}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8, {}^5F_5 \rightarrow ({}^5G^3G)_5 \}$, $\{ {}^5F_5 \rightarrow {}^5I_6, {}^5F_5 \rightarrow {}^5G_6 \}$ 和 $\{ {}^5I_6 \rightarrow {}^5I_7, {}^5F_5 \rightarrow {}^5F_1 \}$ 这五个通道的作用明显超过其它通道.

Table 3 Calculation about the passages of energy transferring between ions

No.		passenges of transferring	$P_{2d} (s^{-1})$	$P_{2e} (s^{-1})$	$P_{2f} (s^{-1})$	$P (s^{-1})$	$\sum P (s^{-1})$	$\eta (\text{cm}^{-1})$
1	a	$\{^5F_3 \rightarrow ^5I_8, ^5I_5 \rightarrow ^3K_7\}$	1.7×10^4	7.8×10^1	0	9.5×10^1	9.8×10^1	+135
	b	$\{^5I_2 \rightarrow ^5I_8, ^5F_5 \rightarrow ^3K_7\}$	1.0×10^3	1.6×10^3	0	2.6×10^3		
2	a	$\{^5F_3 \rightarrow ^5I_8, ^5I_6 \rightarrow ^5(G^3G)_5\}$	1.1×10^5	9.6×10^5	0	1.1×10^6	1.4×10^6	-195
	b	$\{^5I_5 \rightarrow ^5I_8, ^5F_3 \rightarrow ^5(G^3G)_5\}$	1.1×10^5	1.6×10^6	5.7×10^5	2.3×10^6		
3		$\{^5F_3 \rightarrow ^5I_6, ^5F_5 \rightarrow ^5G_6\}$	5.6×10^5	8.6×10^6	4.4×10^6	1.4×10^7	1.4×10^7	-100
4		$\{^5I_5 \rightarrow ^5I_8, ^5I_5 \rightarrow ^5G_6\}$	2.8×10^5	1.8×10^3	0	4.7×10^3	4.7×10^3	-110
5	a	$\{^5F_3 \rightarrow ^5I_7, ^5I_5 \rightarrow ^5F_2\}$	1.3×10^5	8.6×10^1	0	2.1×10^5	2.7×10^5	+60
	b	$\{^5I_5 \rightarrow ^5I_7, ^5F_5 \rightarrow ^5F_2\}$	5.1×10^1	5.2×10^3	0	5.9×10^1		
6	a	$\{^5F_3 \rightarrow ^5I_7, ^5I_6 \rightarrow ^5F_1\}$	1.7×10^5	1.2×10^5	7.5×10^5	3.0×10^6	5.4×10^6	+11
	b	$\{^5I_6 \rightarrow ^5I_7, ^5F_5 \rightarrow ^5F_1\}$	1.9×10^6	2.7×10^6	2.2×10^6	5.1×10^6		

总之, $\text{HoP}_5\text{O}_{11}$ 非晶在 DCM 染料激光的激发下, 对于上转换激发谱与 5F_3 能级吸收平方的线型相似的 5F_3 和 5S_2 能级, 其上转换机理是离子间的能量传递作用, 5F_3 能级的上转换通道是: $\{^5F_3 \rightarrow ^5I_6, ^5F_5 \rightarrow ^5G_6\}$, 5S_2 能级的上转换发光除了由 5F_3 能级多声子无辐射弛豫所导致外, 还有其本身的能量上转换传递通道: $\{^5I_6 \rightarrow ^5I_7, ^5F_5 \rightarrow ^5F_1\}$.

对于 5G_4 和 $(^5G^3G)_5$ 能级, 则步进双光子吸收和离子间能量传递都参与导致了它们的上转换发光. 对 5G_4 能级, 有激发谱峰位于 640.2 nm 的 $\{^5F_3 \rightarrow ^5I_8, ^5I_5 \rightarrow ^3K_7\}$ 离子间能量传递通道和激发谱峰位于 642.3 nm 和 649.0 nm 的 $^5I_8 \rightarrow ^5F_5 \rightarrow ^5G_2 \rightarrow ^5G_4$ 和 $^5I_8 \rightarrow ^5F_5 \rightarrow ^5I_5 \rightarrow ^3K_7 \rightarrow ^5G_4$ 两个步进双光子吸收通道.

对于 $(^5G^3G)_5$ 能级, 除了由 5G_4 能级多声子无辐射弛豫所导致的上转换发光外, 它还有自己的上转换通道: 分别为峰位位于 640.3 nm 的 $\{^5F_3 \rightarrow ^5I_8, ^5I_6 \rightarrow (^5G^3G)_5\}$ 和 $\{^5I_6 \rightarrow ^5I_8, ^5F_5 \rightarrow (^5G^3G)_5\}$ 两条离子间能量上转换通道和峰位位于 642.1 nm 的 $^5I_8 \rightarrow ^5F_5 \rightarrow ^5I_6 \rightarrow (^5G^3G)_5$ 的步进双光子吸收通道.

谨向北京大学物理系宋增福教授和北京人工晶体所刘言滨同志致以衷心的感谢.

参 考 文 献

[1] S. Hufner, *Optical Spectra of Transparent Rare earth Compounds*, London, Academic Press Inc., 1978
 [2] D. L. Dexter, A theory of sensitized luminescence in solid, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**(5) : 836~849
 [3] G. D. Gilliland, R. C. Powell, Spectral and up-conversion dynamics and their relationship to the laser properties of $\text{BaYb}_2\text{F}_8 : \text{Ho}^{3+}$. *Phys. Rev. B*, 1988, **38**(14) : 9958~9973
 [4] W. T. Carnal, P. R. Fields, K. Pajnak, Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**(10) : 4424~4449
 [5] B. Di. Bartolo, *Energy Transfer Process in Condensed Matter*, New York, Plenum, 1984
 [6] B. R. Judd, Intensities of rare-earth ions. *Phys. Rev.*, 1962, **127**(3) : 750~761
 [7] Takashi. Kushida, Energy transfer and cooperative optical transitions in rare-earth doped inorganic materials. *J. Phys. Soc. Jap.*, 1973, **34**(5) : 1318~1337

- [8] A. J. Freeman, D. E. Watson, *Spectroscopic Property of Rare Earth*, John Wiley & Sons, Inc. 1965
- [9] A. J. Freeman, P. E. Watson, Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions. *Phys. Rev.*, 1962, 127(6): 2058~2075
- [10] H. P. Weber, Review: Nd pentaphosphate lasers. *Opt. & Quant. Electron.*, 1975, 7(5): 431~447

Analysis on the blue-green up-conversion luminescence of noncrystalline $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$

CHEN Xiaobo ZHANG Guangyin

(Physics Department, Nankai University, Tianjin 300071)

(Received 5 October 1992; revised 28 December 1992)

Abstract

This paper reports the observation of the blue-green up-conversion luminescence phenomenon of $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$ noncrystalline induced by pulse DCM dye laser. From the experimental measurement, theoretical analysis and calculation on the up-conversion phenomenon, mechanism and passages, it has shown that the up-conversion luminescence of 5F_3 and 5S_2 level is resulted mainly from energy transfer between Ho^{3+} ions, and the up-conversion luminescence of 5G_4 and $({}^5G^3G)_5$ level is caused by both of the sequential two-photon absorption of single Ho^{3+} ion and energy transfer between Ho^{3+} ions.

Key words up-conversion luminescence, noncrystalline $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$, blue-green wavelength region