

文章编号: 0253-2239(2008)02-0311-05

稀土钐离子可见荧光量子产率的精确测试与计算

王雪影¹ 李长敏¹ 于晓波¹ 杨殿来¹ 林海¹ Setsuhisa Tanabe²

(¹ 大连工业大学化工与材料学院, 辽宁 大连 116034
² 日本京都大学大学院人间环境学研究科, 日本 京都 606-8501)

摘要 采用积分球配以 CCD 光谱测试系统, 在蓝色半导体发光二极管激发下, 对 Sm³⁺ 掺杂的低声子能量、高折射率铋碲酸盐玻璃的荧光光谱进行测试。实现了荧光发射特性绝对评价为目的的绝对光谱功率分布测定, 为发光与激光材料荧光发射特性的精确测量与表征提供了一种准确方法。荧光测试系统由直径为 25.4 cm 的积分球配以 CCD 探测器组成, 通过标准卤素灯定标, 辅助卤素灯校正积分球内环境变化, 解析出样品的绝对光谱功率分布, 并进一步计算出光量子数分布, 求得荧光量子产率等荧光特征参量。测试与计算结果表明, 对应可见区 Sm³⁺ 四个特征发射峰, 总荧光量子产率为 7.55%。

关键词 光学材料; 量子产率; 积分球测试; Sm³⁺ 离子; 光谱功率分布

中图分类号 TQ171; O433 文献标识码 A

Accurate Measurement of Quantum Yields for Visible Emission Transitions of Sm³⁺

Wang Xueying¹ Li Changmin¹ Yu Xiaobo¹ Yang Dianlai¹ Lin Hai¹ Setsuhisa Tanabe²

(¹ School of Chemical Engineering and Materials, Dalian Polytechnic University, Dalian, Liaoning 116034, China)
(² Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University, Sakyo-Ku, Kyoto 606-8501, Japan)

Abstract Quantum yields for multichannel transition emissions have been determined in Sm³⁺-doped heavy metal tellurite glass under the pumping of blue lighting emitting diode. To achieve this intention, the necessary fluorescence spectra were measured and calibrated in an integrating sphere with 25.4 cm diameter, which was connected to a CCD detector. Standard halogen lamp was used for calibrating the measurement system and auxiliary halogen lamp was applied to determine the changes in throughput at the different steps of the measurement. The spectral power distribution of the sample under the blue light emitting diode (LED) pumping was derived from the measured spectra firstly, and then the quantum yields for the visible emissions of Sm³⁺ were calculated based on the distribution and the total quantum yields in visible region is 7.55%.

Key words optical materials; quantum yield; integrating sphere measurement; Sm³⁺ ions; spectral power distribution

1 引 言

稀土激光和光学材料在照明、显示、光通信等方面已获得广泛的应用^[1~3], 成为人类生活中不可缺少的重要组成部分, 其荧光参量的准确测量引起了人们广泛的关注^[4,5]。Sm³⁺ 是一种重要的稀土离

子, 是很有效的激活剂, 它的能级十分丰富, 很多能级之间的跃迁都可产生有效的光发射, Sm³⁺ 在许多发光材料中起着十分重要的作用, 利用它研制新型光学和激光材料的潜力很大^[6~10]。

光谱功率分布(Spectral power distribution)是

收稿日期: 2007-03-07; 收到修改稿日期: 2007-07-22

基金项目: 辽宁省教育厅高等学校科学技术研究项目(20060162, 05L076)和辽宁省自然科学基金(20041067)资助课题。

作者简介: 王雪影(1982-), 女, 辽宁沈阳人, 硕士研究生, 主要从事光电子材料与器件等方面的研究。

E-mail: xueying72@163.com

导师简介: 林海(1968-), 男, 吉林长春人, 理学博士后, 京都大学客座教授, 主要从事光电子材料与器件等方面的研究。E-mail: lhai@dlpu.edu.cn

所有荧光特性评价的基础,由其计算出的辐射强度和发光色度等参量也为人们所熟知。用传统的球型光度计或光谱辐射计测试不同发光与激光材料荧光特性往往会引入较大的误差^[11~15]。近年来,积分球法的设计与应用为实现光谱法测定发光材料的光谱功率分布提供了可能,但由于在积分球测试系统中,定标和校正十分复杂,影响了测试结果的可靠性和可重复性。为克服此种弊端,近年来积分球法与 CCD 探测器被完美结合,使精确获得荧光绝对光谱功率分布成为可能^[16~19]。

积分球配以 CCD 探测器应用于多通道跃迁稀土离子光学材料的性能测试在国内外鲜有报道。本文将这一方法应用于 Sm^{3+} 掺杂铋碲酸盐玻璃的荧光特性测试,整个测光系统通过标准卤素灯定标及辅助卤素灯校正积分球内环境变化,直观地描述了稀土跃迁发射的光谱功率分布,避免了通过相对强度估算发光性能参量所引起的误差,实现了以荧光发射特性绝对评价为目的的绝对光谱功率分布测试,为发光与激光材料光学性能的准确测量与表征提供了一种正确的方法。

2 光谱测试

2.1 Sm^{3+} 掺杂测试样品的制备

Sm^{3+} 掺杂铋碲酸盐玻璃摩尔组分 $5\text{Li}_2\text{O}-5\text{K}_2\text{O}-5\text{BaO}-10\text{Bi}_2\text{O}_3-75\text{TeO}_2$, 制备所用化学药品为高纯 Li_2CO_3 、 K_2CO_3 、 BaCO_3 、 Bi_2O_3 和 TeO_2 。稀土离子以高纯氧化物 Sm_2O_3 引入,质量分数为 2%。准确称量药品并装入铂金坩埚,充分混匀后放入到已加热到 940°C 的马弗炉中熔融 20 min,倒入冷铁板上,然后在 300°C 退火 3 h,之后随炉冷却到室温。将获得的玻璃样品经研磨抛光,加工成尺寸为 $8\text{ mm}\times 8\text{ mm}\times 2.59\text{ mm}$ 的样品,基于阿基米德原理测得玻璃的密度为 $\rho=5.88\text{ (g/cm}^3\text{)}$,布儒斯特法测得玻璃折射率为 2.344。

2.2 光谱测试系统

积分球的简易结构如图 1 所示。直径为 25.4 cm 的积分球由固定半球和活动半球构成,固定半球固定在支架底座上,活动的半球用铰链连接到固定半球上,可灵活启、闭,以更换待测的样品。积分球内壁涂多层中性漫反射材料,另设挡板以防止测试样品的发光直接进入光纤入口。样品发光经积分球内壁多次漫反射,信号光进入探测光纤端口,通过 CCD 接收后,由计算机采集数据。具体设备包括:积分球(Labsphere Inc.)、光纤(内芯 $400\text{ }\mu\text{m}$ 功率

光纤)、线阵 CCD 探测器(Ocean Optics, USB2000)及安装光谱测试软件的计算机。本系统中采用的 USB2000 探测器工作波长范围为 $200\sim 1100\text{ nm}$,如配以 NIR256 系列探测器,则测试范围可覆盖近红外区。整个测光系统由标准卤素灯(450 lm Labsphere SCL-600)定标及辅助卤素灯校正积分球内环境变化。标准卤素灯与测试用的发光二极管先后共用一个底座,标准卤素灯和辅助卤素灯工作电流为 2.6 A。蓝色发光二极管周围的样品支架为黑色环状塑料套管,仅蓝色发光二极管发射端面可以出光,其驱动电流设定为 20 mA。

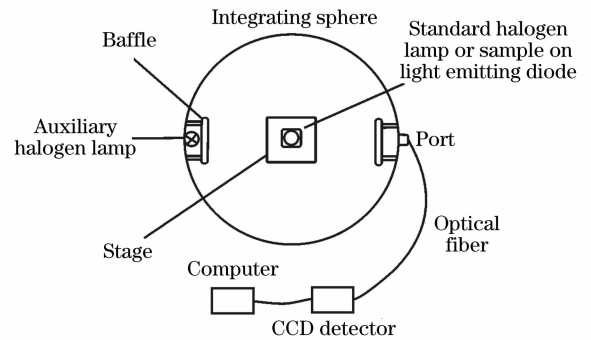


图 1 积分球测试系统

Fig. 1 Illustration of integrating sphere measurement system

2.3 系统测试步骤

2.3.1 测试系统中标准卤素灯绝对光谱功率分布

图 2 散点曲线为标准卤素灯光谱功率分布出厂数据(Labsphere 公司提供)。标准卤素灯发光接近于黑体辐射,在波长 λ 处的光谱功率分布为

$$P(\lambda) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(ch/\lambda kT) - 1}, \quad (1)$$

式中 T 为绝对温度; h 为普朗克常量; k 为波尔兹曼常量; c 为真空中的光速。根据黑体辐射定律,对出厂数据进行拟合,得到标准卤素灯的光谱功率分布

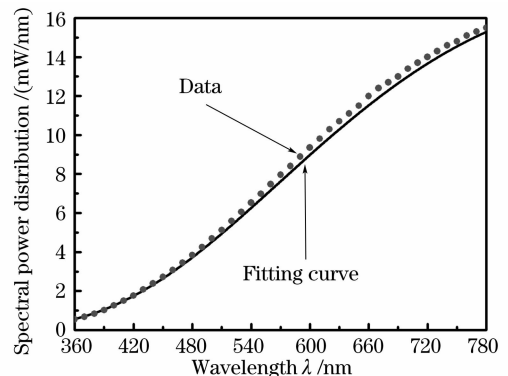


图 2 标准卤素灯光谱功率分布

Fig. 2 Spectral power distribution of the standard halogen lamp

拟合曲线, 出厂和拟合数据之间的最大相对误差为 4.2 %。

2.3.2 系统测试操作过程

图 3 为测试系统电路图以及当样品加盖于发光二极管上时的测试全过程, 系统操作均采用反射测量模式, 以便通过对比消除光源类型差异和内壁涂

料反射率随波长变化对测试结果的影响。单独测量发光二极管的操作与此过程相同(此时样品侧立于发光二极管旁, 以保证积分球测试环境不发生改变)。标准卤素灯及辅助卤素灯的积分时间均为 3 ms, 发光二极管及样品的积分时间根据实际测量信号的强弱进行调整。

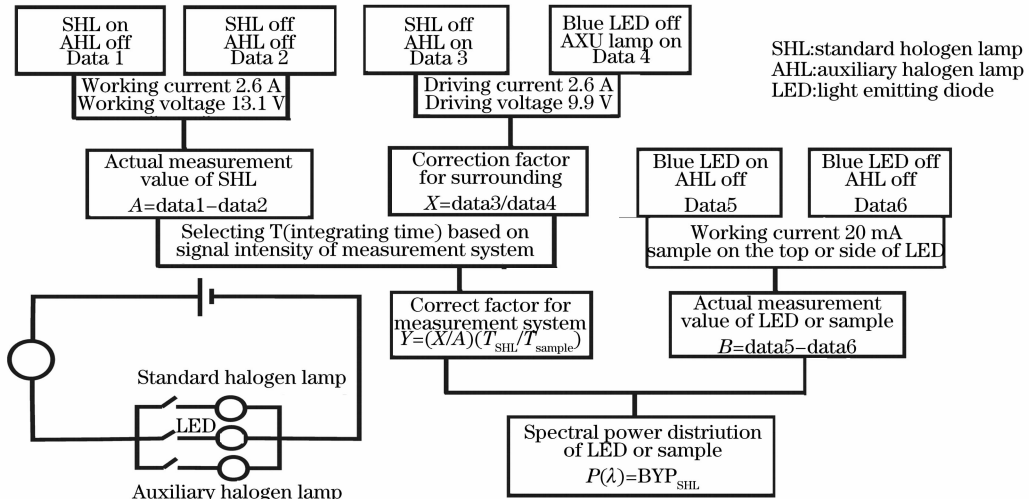


图 3 积分球测试系统电路图及测试过程

Fig. 3 Circuit diagram of integrating sphere measurement system and measurement process

3 实验结果及分析

3.1 绝对光谱功率分布

发光或激光材料光谱功率分布参量涉及光度学和辐射度学两个方面, 光谱功率分布 $P(\lambda)$ 的测量是发光材料参量计算和发光性能评估的基础, 光源的光谱辐射强度与波长的关系称为光源的光谱功率分布, 表示光辐射波长范围内各个波长的辐射功率分布情况。

图 4 中实线表示在可见区 380~780 nm 光谱范围内, 蓝色发光二极管激发下 Sm^{3+} 掺杂的铋碲酸盐玻璃绝对光谱功率分布曲线, 虚线为玻璃样品侧立于蓝色发光二极管旁获得的绝对光谱功率分布曲线。为保证测试结果的准确性, 在测试蓝色发光二极管绝对光谱功率分布时, 将玻璃样品侧立于发光二极管旁, 保证积分球内测试环境不发生显著改变, 以减小测试误差。从图 4 可以观察到, 在可见区内, 蓝色发光二极管在 461 nm 处出现最大光谱功率分布, 当加盖玻璃样品后, 发光二极管蓝光成分明显下降, 此时在 563 nm、599 nm、646 nm 和 707 nm 处出现四个荧光光谱功率分布峰, 其峰值分别为 0.823 $\mu\text{W}/\text{nm}$ 、3.064 $\mu\text{W}/\text{nm}$ 、2.463 $\mu\text{W}/\text{nm}$ 和 0.455 $\mu\text{W}/\text{nm}$, 对应于 Sm^{3+} 高效辐射跃迁 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ 、 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ 、

${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ 和 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ 。

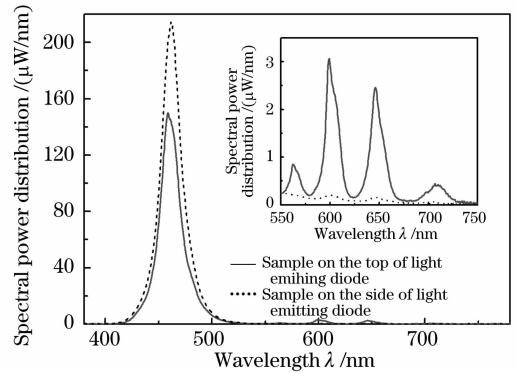


图 4 蓝色发光二极管激发下 Sm^{3+} 掺杂的铋碲酸盐玻璃绝对光谱功率分布曲线

Fig. 4 Spectral power distribution of Sm^{3+} -doped bismuth tellurite glasses under the excitation of blue light emitting diode

3.2 光子分布及荧光量子产率的计算

光子分布 $N(\bar{\nu})$ 与光谱功率分布 $P(\lambda)$ 的关系为

$$N(\bar{\nu}) = \frac{\lambda^3}{hc} P(\lambda), \quad (2)$$

式中 $\bar{\nu}$ 为波数。

荧光量子产率表示荧光体吸收光子发射荧光的

效率,可以写为

$$E = \frac{S_{em}}{L_{abs}} = \frac{S_{on} - S_{side}}{L_{side} - L_{on}}, \quad (3)$$

式中 S_{em} 为样品受激发后发出的光量子数, L_{abs} 为样品吸收光量子数; L_{side} 与 L_{on} 分别为在 $18500 \sim 24500 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内, 蓝色发光二极管发出(样品侧立)和透过(样品覆盖发光二极管)的光量子数, $L_{abs} = L_{side} - L_{on}$; S_{side} 和 S_{on} 分别表示在 $13500 \sim 18200 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内, 玻璃样品侧立和覆盖两种情况下发出的光量子数, 此时各个发射峰的荧光光量子数 $S_{em} = S_{on} - S_{side}$ 。图 5 中实线为蓝色发光二极管激发下 Sm^{3+} 掺杂的铋碲酸盐玻璃的光量子分布曲线, 虚线表示玻璃样品侧立于蓝色发光二极管旁的光量子分布曲线, 两条曲线相减, 在 $18500 \sim 24500 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内直接积分即求出 L_{abs} 。

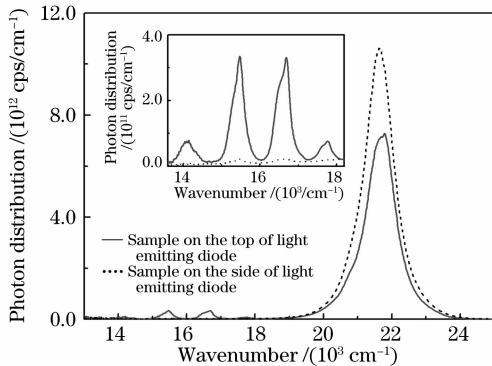


图 5 蓝色发光二极管激发下 Sm^{3+} 掺杂的铋碲酸盐玻璃的光量子分布曲线

Fig. 5 Photon distribution of Sm^{3+} -doped bismuth tellurite glasses under the excitation of blue light emitting diode

在 $13500 \sim 18200 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内, 对 Sm^{3+} 的四个发射峰进行高斯拟合(图 6), 积分可求出 Sm^{3+} 各发射峰的 S_{em} 。将 L_{abs} 和 S_{em} 代入(3)式中, 即可计算出各个峰值下的荧光量子产率。对应 Sm^{3+} 高效

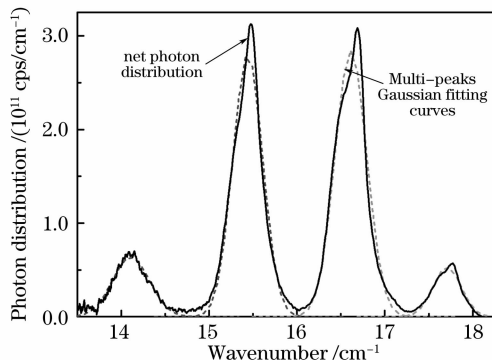


图 6 荧光光量子分布的高斯拟合

Fig. 6 Multi-peaks Gaussian fitting for photon distribution of luminescence

辐射跃迁 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ 、 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ 、 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ 和 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ 的荧光量子产率分别为 0.53%、3.21%、2.97% 和 0.84%, 总荧光量子产率为 7.55%。

4 结 论

采用积分球光谱测试系统, 在蓝色半导体发光二极管激发下, 对 Sm^{3+} 掺杂的低声子能量、高折射率铋碲酸盐玻璃的荧光光谱进行测试。荧光测试系统由直径为 25.4 cm 的积分球配以 CCD 探测器组成, 通过标准卤素灯定标, 辅助卤素灯校正积分球内环境变化, 解析出样品的绝对光谱功率分布, 并进一步求得荧光量子产率。本文将积分球配以 CCD 探测器应用于多通道跃迁稀土离子光学材料的测试领域, 实现了光学特性评价为基础的绝对光谱功率分布的测试工作, 避免了通过相对值计算光学参量所引起的误差, 为发光与激光材料光学性能的准确测量与表征提供了一种正确的方法。

参 考 文 献

- Xu Shiqing, Huang Jun, Zhang Liyan *et al.*. Investigation on upconversion luminescence of Yb^{3+} -sensitized Tm^{3+} -doped oxyhalide tellurite glasses[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(2): 225~229
- 徐时清, 黄俊, 张丽艳等. Yb^{3+} 敏化 Tm^{3+} 掺杂氧碲酸盐玻璃的上转换发光研究[J]. *光学学报*, 2006, **26**(2): 225~229
- Liao Meisong, Fang Yongzheng, Sun Hongtao *et al.*. Structure, thermal properties and spectral properties of Tm^{3+} -doped fluorophosphate glasses[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(5): 713~719
- 廖梅松, 房永征, 孙洪涛等. 掺铥氟磷酸玻璃的结构、热学性质和光谱性质[J]. *光学学报*, 2006, **26**(5): 713~719
- R. R. Reddy, Y. N. Ahammed, P. A. Azeem *et al.*. Absorption and emission spectral studies of Sm^{3+} and Dy^{3+} doped alkali-boroborate glasses[J]. *J. Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2003, **77**: 149~163
- J. F. Clare. Correction for nonlinearity in the measurement of luminous flux and radiant power[J]. *Meas. Sci. Technol.*, 2002, **13**(4): 38~41
- Bao Chao. Problems about measurement of superhigh intensity LED[J]. *J. Liquid Crystals and Display*, 2003, **18**(4): 244~250
- 鲍超. 超高亮度 LED 测量问题[J]. *液晶与显示*, 2003, **18**(4): 244~250
- Rao Haibo, Cheng Jianbo, Huang Zonglin *et al.*. Sensitized luminescence in $\text{Ce}^{3+}:\text{Eu}^{3+}:\text{Cr}^{3+}:\text{Sm}^{3+}:\text{YAG}$ layers grown by LPE[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(8): 1015~1020
- 饶海波, 成建波, 黄宗琳等. Ce^{3+} 离子敏化 $\text{Ce}^{3+}:\text{Eu}^{3+}:\text{Cr}^{3+}:\text{Sm}^{3+}:\text{YAG}$ 外延层的荧光现象[J]. *光学学报*, 2002, **22**(8): 1015~1020
- Zhao Junwu, Huang Liqing, Wang Yongchang *et al.*. Fluorescence characteristics of electron trapping material Eu, Sm:CaS[J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(9): 250~252
- 赵军武, 黄丽清, 王永昌等. 电子俘获材料 Eu, Sm:CaS 荧光特性的研究[J]. *光学学报*, 2001, **21**(9): 250~252
- Ruan Hao, Chen Shuchun, Fang Zujie *et al.*. Study of SrS(Eu,

- Sm) electron-trapping thin film used in optical storage and information processing[J]. *Acta Optica Sinica*, 1998, **18**(8): 1149~1151
- 阮 昊, 陈述春, 方祖捷 等. 可用于光存储和光学信息处理的 SrS(Eu, Sm) 电子俘获薄膜的研究[J]. *光学学报*, 1998, **18**(8): 1149~1151
- 9 Y. C. Ratnakaram, D. T. Naidua, A. V. Kumara *et al.*. Influence of mixed alkalis on absorption and emission properties of Sm³⁺ ions in borate glasses[J]. *Physica B*, 2005, **358**(1~4): 296~307
- 10 V. Kiisk, I. Sildos, S. Lange *et al.*. Photoluminescence characterization of pure and Sm³⁺-doped thin metaloxide films [J]. *Appl. Sur. Sci.*, 2005, **247**: 412~417
- 11 Li Bingqian. A new type high power light emitting diodes based on MCPCB and its opto-electrical characteristics [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(3): 372~374
李炳乾. 基于金属线路板的新型大功率 LED 及其光电特性研究 [J]. *光子学报*, 2005, **34**(3): 372~374
- 12 J. J. Hancock, D. J. Baker, G. A. Ware. An optical source for characterizing CMOS imagers[C]. *Proc. SPIE*, 2004, **5529**: 140~149
- 13 I. Ashdown, M. Salsbury. A near-field goniospectroradiometer for LED measurements[C]. *Proc. SPIE*, 2006, **6342**: 63421501~63421511
- 14 [Piao Dazhi], Lü Liang, Jiang Xiaomei *et al.*. The research on national luminosity standard about light-emitting diode (LED) [J]. *Advance Measurement and Laboratory Management*, 2002, **10**(1): 18~21
[朴大植], 吕 亮, 姜晓梅 等. 发光二极管(LED)国家光度标准的研究[J]. *现代测量与实验室管理*, 2002, **10**(1): 18~21
- 15 Xiong Limin, Liu Jinyuan, Li Ping *et al.*. Ultraviolet and vacuum ultraviolet spectral radiance standard with synchrotron radiation source[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(4): 547~550
熊利民, 刘金元, 李 平等. 用同步辐射源建立紫外及真空紫外光谱区光谱辐射度基准的研究[J]. *光学学报*, 2006, **26**(4): 547~550
- 16 S. Fujita, S. Yoshihara, A. Sakamoto *et al.*. YAG glass-ceramic phosphor for white LED (I): background and developent[C]. *Proc. SPIE*, 2003, **5941**: 5941111~5941117
- 17 S. Tanabe, S. Fujita, S. Yoshihara *et al.*. YAG glass-ceramic phosphor for white LED (II): Luminescence characteristics[C]. *Proc. SPIE*, 2005, **5941**: 5941121~5941126
- 18 Wenjuan Li, Chao Qi, Jingmin Dai. Realizing variable contrast technique in MRC measuring target using integrating sphere[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2004, **2**(9): 526~527
- 19 Xing Jin, Wang Shurong, Li Futian. Comparison of spectral radiance calibrations of spectroradiometer for ultraviolet space remote sensing using three calibration techniques[J]. *Chin. J. Lasers*, 2006, **33**(4): 509~515
邢 进, 王淑荣, 李福田. 空间紫外遥感光谱辐射计光谱辐射度定标三种方法的比较[J]. *中国激光*, 2006, **33**(4): 509~515