

文章编号:1004-4213(2010)08-1515-4

光谱学方法研究 Tm^{3+} 离子的上转换发光影响因素*张喜生¹,晏春愉¹,郑海荣²

(1 运城学院 物理与电子工程系,山西 运城 044000)

(2 陕西师范大学 物理与电子信息学院,西安 710062)

摘要:应用激光光谱学的研究手段和方法,探讨了红色激光抽运 Tm^{3+} 离子掺杂纳米体系中上转换荧光辐射性质的影响因素. 通过变化基质和改变样品的环境温度,研究了声子能量大小对 Tm^{3+} 离子掺杂纳米体系中上转换效率的影响. 结果显示:合适声子能量可以有效提高 Tm^{3+} 离子蓝色上转换效率. 此外,依据声子能量与温度之间的联系,改变样品环境温度可调节低声子基质材料中 Tm^{3+} 离子激发态能级的布居速率,改变上转换效率.

关键词:上转换;声子能量;无辐射弛豫;荧光寿命;光谱

中图分类号:O163

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20103908.1515

0 引言

频率上转换发光是一种利用多光子吸收、激发态吸收或能量转移等方法产生光子频率高于入射光子频率的荧光辐射过程. 近年来,因高密度光学存储,光学通讯及水下探测等领域对小型短波长全固体激光器的需求,对稀土离子掺杂的各种材料的频率上转换发光及其上转换机制进行了广泛的研究. 1974年,Poulain等发现掺杂的氟化物玻璃具有优良的上转换发光性质,并能在室温下运转^[1]. 自此,具有较低声子能量的氟化物材料便成为人们青睐的稀土离子掺杂发光基质材料.

低声子能量的氟化物基质有利于降低发射过程中的无辐射弛豫概率,提高掺杂发光离子的发光效率,但由于其化学稳定性差,机械强度低,限制了实际应用范围. 为了解决这个问题,国内外研究机构开始发掘新的上转换发光材料. Auzel和他的合作者在1975年报道了稀土离子掺杂的氟氧化物材料^[2],这种陶瓷材料兼具氟化物和氧化物的优点,他们预测了这种基质材料能够为发光离子提供有效的上转换效率. 近20年之后,Tick, Hairong Zheng等报道了光学各向同性的透明氟氧化物纳米玻璃陶瓷及相关的光谱学研究结果^[3-5]. 发现同 Pr^{3+} 离子掺杂玻璃相比,氟氧化物玻璃陶瓷中离子相应能级的荧光寿命变长,上转换荧光强度增大,量子效率提高. 文献^[6-9]报道了掺杂在晶体、玻璃陶瓷和玻璃材料中 Tm^{3+} 离子的蓝色上转换发光. 所有报道都

没有系统讨论在同样条件下,基质材料对上转换效率的影响及获得更高的上转换效率的环境条件. 本文以 Tm^{3+} 离子掺杂的纳米体系为研究对象,探讨基质构成和样品环境温度对红色激光抽运 Tm^{3+} 离子掺杂体系的荧光辐射及蓝色上转换效率的影响,探寻在该系统中获得高的上转换效率的条件.

1 实验

实验所用样品为采用水热法制备的 Tm^{3+} 离子掺杂的 LaF_3 、 LaOF 纳米晶体和溶胶凝胶法制备的 SiO_2 纳米粉末(颗粒均为 30 nm). 光谱学测量在 20 K 到 300 K 温度范围内进行,用 10 ns 脉冲 Quanta Ray Lab-170- Nd^{3+} :YAG 激光器抽运的可调谐染料激光器激发闭循环液氦循环制冷器(20→450 K 温度连续可控)里的样品,染料激光器用 DCM 的乙醇溶液作为激光介质. 荧光信号采集和记录系统由 0.75 m 单光栅单色仪和 PMT 等组成. Tektronix TDS5000B 数字荧光示波器用于完成记录荧光寿命与衰减过程的测量记录.

2 结果和讨论

2.1 源于不同声子能量的基质对荧光强度的影响

荧光辐射是发光离子(或分子)从高能态向低能态弛豫过程中释放能量的一种方式. 由被激发能级的最邻近能级间隔、离子间相互作用、基质材料结构和对称性以及环境温度等各种因素决定的无辐射弛豫过程,是影响离子荧光辐射的重要因素. 对于给定的离子和荧光辐射能级,在低浓度掺杂情况下,无辐射弛豫的强弱主要依赖于基质材料结构和样品环境温度.

* 国家自然科学基金(10875075)资助

Tel:0359-2090374 Email:zhangxisheng@stu.snnu.edu.cn

收稿日期:2010-01-12

修回日期:2010-03-11

为了研究 Tm^{3+} 离子在不同声子能量基质中蓝色上转换情况,本文用红色激光抽运了 LaF_3 、 $LaOF$ 纳米晶体和 SiO_2 非晶态纳米颗粒三种基质中掺杂的 Tm^{3+} 离子,图 1 表示红色激光抽运条件下,不同基质在室温下的蓝色上转换荧光发射光谱.观测到的两个上转换荧光发射带分别对应于 $^1D_2-^3F_4$ (约 455 nm) 及 $^1D_2-^3H_6$ (约 366 nm) 跃迁,位于 800 nm 附近的荧光辐射对应于 $^3H_4-^3H_6$ 的跃迁.

对 Tm^{3+} 离子掺杂的 LaF_3 、 $LaOF$ 纳米晶体和 SiO_2 纳米颗粒三种基质的选择激发研究表明: 650 nm 激发 SiO_2 中的 Tm^{3+} 离子, 653 nm 激发 $LaOF$ 中的 Tm^{3+} 离子, 656 nm 激发 LaF_3 中的 Tm^{3+} 离子,这主要是由于 LaF_3 、 $LaOF$ 纳米晶体和 SiO_2 纳米颗粒三种基质的共价性依次增强,所以 Tm^{3+} 离子能级的位置逐渐升高.从图 1 中可以看到 SiO_2 中上转换荧光强度大于 $LaOF$ 中的上转换荧光强度,而在 LaF_3 中几乎看不到上转换.已有的研究表明,稀土掺杂的 LaF_3 纳米晶体与 SiO_2 颗粒相比,具有较大的发射截面和较低的声子能量^[10],因此当掺杂 LaF_3 纳米晶体中的 Tm^{3+} 离子被激发时,理论上荧光强度应该大于在 SiO_2 纳米颗粒中的荧光强度.而实验结果却显示了上转换荧光强度小于在 SiO_2 基质环境中的 Tm^{3+} 离子的荧光强度.对此可作如下理解:在室温条件下,虽然 LaF_3 纳米晶体中的 Tm^{3+} 离子谱线展宽使基态吸收和激发态吸收有较大的重合,为蓝色上转换提供了必要条件.但由于红色激光抽运的 Tm^{3+} 离子通过基态吸收从 3H_6 态到 3F_2 态,离子从 3F_2 态经 3F_3 态无辐射弛豫到 3H_4 态, 3H_4 态离子再通过激发态吸收到达 1D_2 态.激发态吸收和基态吸收之间有一定的时间延迟,延迟时间取决于 3F_2 到 3H_4 无辐射弛豫速率.由于实验时使用的激光光源是重复频率 10 Hz,脉宽为 2 ns 的脉冲激光,因此, 3F_2 到 3H_4 无辐射弛豫时间

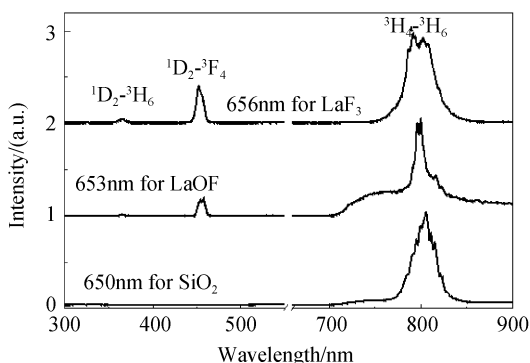


图 1 300 K 温度时, Tm^{3+} 离子在三种不同基质中的上转换荧光光谱图
Fig. 1 Upconversion fluorescence emission from three different samples at 300 K

与激光脉宽和重复频率的匹配直接影响上转换发光效率.在 LaF_3 、 $LaOF$ 纳米晶体和 SiO_2 中,声子能量分别为 350 cm^{-1} 、 550 cm^{-1} 、 900 cm^{-1} ,依次增大,导致 3F_2 到 3H_4 无辐射弛豫时间在三种介质中依次减小, 3H_4 能级的粒子数布居更容易,上转换荧光强度逐渐增大,因此,具有合适声子能量的基质对单脉冲红色激光抽运的蓝色上转换极其重要.

2.2 源于基质不同温度对荧光强度的影响

图 2 是激发光功率,波长恒定情况下, $LaOF$ 样品中 Tm^{3+} 离子的发射谱随温度的变化,对较大声子能量的纳米晶体中的 Tm^{3+} 离子,低温有利于减少无辐射弛豫几率,提高上转换效率;而对声子能量较小的 $LaOF$ 纳米微晶来说,升高温度则有利于提高上转换效率,温度升高,使 3F_2 态的无辐射弛豫几率增大,提高了 3H_4 态离子的积累速度,增加了激发态吸收,因而上转换能量效率得到增强.

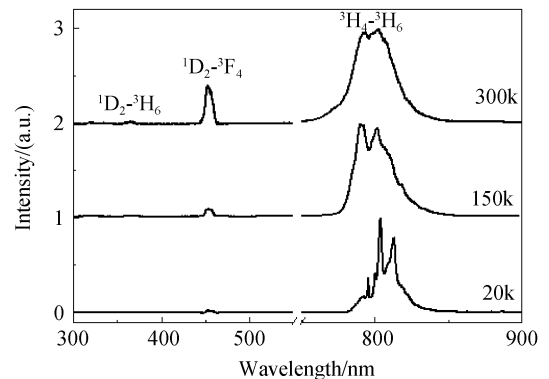


图 2 Tm^{3+} 离子掺杂 $LaOF$ 纳米晶体在不同温度下的荧光光谱,激发波长为 653 nm
Fig. 2 Fluorescence emission from $LaOF$ nano-crystals under different environment temperature at the wavelength of 653 nm

653 nm 激发 $LaOF$ 晶相里的 Tm^{3+} 粒子,根据多声子弛豫理论^[11]

$$A_{NR} = C e^{\alpha \Delta E} (1 - e^{-\hbar\omega/kT})^{-\Delta E/\hbar\omega} \quad (1)$$

式中 ΔE 是激发态与其最邻近能级之间的能量差; $\hbar\omega$ 为声子能量; C 和 α 是与基质有关的常量.

代入 $LaOF$ 晶体中的参量值^[11] ($c = 6.6 \times 10^8\text{ s}^{-1}$, $\alpha = -5.6 \times 10^{-3}\text{ cm}$, $\hbar\omega = 550\text{ cm}^{-1}$, $\Delta E = 4\ 537\text{ cm}^{-1}$) 得多声子弛豫几率.由式(1)可知,20 K 时, 3F_2 态的离子无辐射弛豫到 3F_3 ,再由 3F_3 无辐射弛豫到 3H_4 ,总的无辐射弛豫几率为 7.223×10^4 ,300 K 时,无辐射弛豫几率增大到 25.348×10^4 ,有效地增加了 3H_4 能级的快速布局,从而提高了激发态的吸收几率,增强了 1D_2 态的发射强度.可见,低声子基质材料对温度的声子调控敏感.室温下激发 $LaOF$ 晶体,既能提高上转换效率,又能有效的抑制红外发射.

谱线重心移动的原因:653 nm 共振激发下,20 K 时,锐线谱 795 nm, 800 nm, 803.6 nm, 813 nm 对应与 $^3\text{H}_4(\text{ii}, \text{iii}, \text{i}, \text{i}) \rightarrow ^3\text{H}_6(\text{i}, \text{ii}, \text{iii}, \text{ix})$ 的跃迁. 从 20 K 到 300 K 时, $^3\text{H}_4$ 最低斯托克斯能级 i, ii 粒子布局数由 96.4 % 下降到 14.0 %, 更多的 $^3\text{H}_4$ 态的 Tm^{3+} 粒子通过 $^3\text{H}_4(\text{ii}, \text{iii})$ 较高斯托克斯能级向基态 $^3\text{H}_6$ 发生辐射跃迁, 谱带重心向短波方向移动, 谱线加宽, 逐渐呈准连续带状分布. 表明温度升高, 由于热激活效应, 荧光从较高斯托克斯能级辐射弛豫下来是 803.6 nm 荧光寿命随温度升高而降低的主要原因.

2.3 声子能量对时域荧光弛豫的影响

荧光强度的弛豫时间用荧光寿命 τ 来定量描述. 实际测量所得荧光寿命由辐射跃迁几率、无辐射弛豫几率以及能量转移速率等因素共同决定^[12]. 在低掺杂浓度样品中, 由于离子之间的相互作用可以忽略, 因而能量转移的贡献可不予考虑^[13]. 通过实验观测所得结果, 激光激发下, 在 Tm^{3+} 掺杂的纳米体系中发生了上转换, 具体上转换机理如图 3.

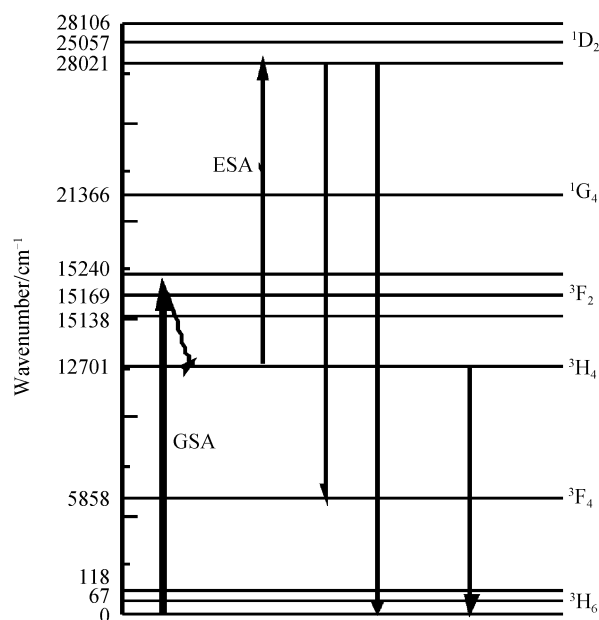


图 3 波长为 650 nm 附近的光激发 Tm^{3+} 掺杂基质时的上转换机理

Fig. 3 Upconversion mechanism of Tm^{3+} doped materials excited at the wavelength of 650 nm

$^3\text{H}_6 + \text{photon}(650 \text{ nm}) \rightarrow ^3\text{F}_2(\text{GSA}) + \text{phonon}$
(基态声子辅助吸收)

$^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ (无辐射弛豫)

$^3\text{H}_4 + \text{photon}(650 \text{ nm}) \rightarrow ^1\text{D}_2(\text{ESA})$ (激发态共振吸收).

分析上转换机理可得, Tm^{3+} 的激发态 $^3\text{H}_4$ 能级寿命对蓝色上转换效率起着重要作用, 图 4 是 25 K 温度下, LaF_3 、 LaOF 纳米晶体和 SiO_2 纳米颗粒中

Tm^{3+} 的 $^3\text{H}_4$ 能级荧光的衰减曲线. 荧光强度衰减曲线, 用二阶指数函数 $I(t) = A_1 \exp(-\frac{t}{\tau_1}) + A_2 \exp(-\frac{t}{\tau_2})$ 拟合, 平均寿命用 $\tau = \frac{\sum f_i * \tau_i^{[14]}}{\sum f_i}$ 计算. 其中, $f_i = \frac{A_i T_i}{\sum A_i T_i}$ 为振幅权重. 图 4 中 804 nm 荧光辐射的衰减曲线表明: 对于掺杂在 SiO_2 纳米颗粒中 Tm^{3+} 离子而言, $^3\text{H}_4$ 能级荧光寿命明显大于 LaF_3 样品中离子的荧光寿命. 若假设辐射跃迁几率相同, 则结果表明: 基质声子能量越大, 无辐射弛豫几率越大, 使 $^3\text{F}_2$ 态的无辐射弛豫几率增大, 提高了 $^3\text{H}_4$ 态离子的布居速率, 增加了激发态吸收, 因而上转换能量效率得到增强. 图 4 内插图给出在三种基质中 Tm^{3+} 离子的 $^3\text{H}_4$ 能级荧光寿命随温度的变化关系. 由于非均匀增宽的作用, SiO_2 本身具有较大的声子能量, 当温度从 25 K 升至 300 K, 由于温度升高而对多声子弛豫几率的影响可忽略不计. 因此, 在 Tm^{3+} 离子掺杂 SiO_2 非晶态材料中, Tm^{3+} 离子的 $^3\text{H}_4$ 能级荧光寿命几乎不随温度变化. 而在 Tm^{3+} 离子掺杂的 LaOF 晶态材料中, 温度变化对荧光发射截面、辐射跃迁几率和无辐射跃迁几率^[11] 都有较大的影响, Tm^{3+} 离子的 $^3\text{H}_4$ 能级荧光寿命随温度升高而快速减小, 温度升高, 使 $^3\text{F}_2$ 态的无辐射弛豫几率增大, 提高了 $^3\text{H}_4$ 态离子的积累速度, 增加了激发态吸收, 因而上转换能量效率得到增强.

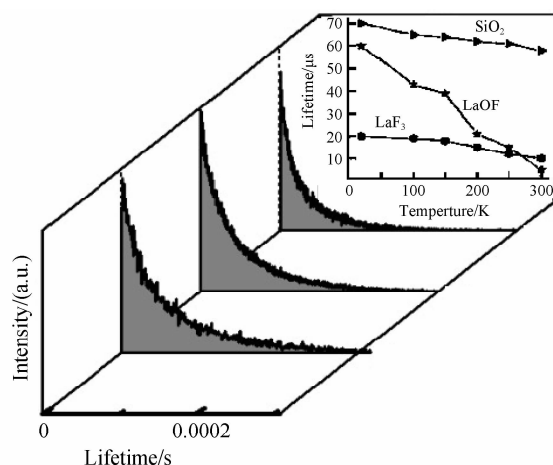


图 4 0.5% Tm^{3+} 掺杂体系在激发下, 20 K 温度时, $^3\text{H}_4$ 能级的荧光辐射的衰减曲线

Fig. 4 Fluorescence decay curve of $^3\text{H}_4$ level in 0.5% Tm^{3+} ions doped materials at 300K

3 结论

研究了基质, 温度, 激发波长对红色激光抽运 Tm^{3+} 掺杂体系蓝色上转换效率的影响. 红色激光抽运 Tm^{3+} 离子的 $^3\text{F}_2$ 能级时, $^3\text{F}_2$ 到 $^3\text{H}_4$ 能级间的弛豫速率不仅影响红外发射和蓝色上转换荧光的强度

比,更显著的影响上转换发光强度,讨论了 3H_4 能级的荧光寿命、上转换荧光强度对基质,温度依赖关系,对于 Tm^{3+} 掺杂的低声子基质材料,升高温度有利于提高蓝色发射.在声子能量较大的纳米基质中, 3H_4 能级荧光寿命长的材料能获得较高的上转换荧光强度.

参考文献

- [1] STOOKEY S D. Catalyzed crystallization of glass in theory and practice[J]. *Ind Eng Chem*, 1959, **51**(7): 805-808.
- [2] AUZEL F E, PECILE D, MARTIN D. Materials and devices using double-pumped phosphorus with energy transfer [J]. *IEEE*, 1973, **61**(6):758-786.
- [3] WANG Y H, OHWAKI J. New transparent vitroceraamics codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} for efficient frequency upconversion[J]. *Appl Phys Lett*, 1993, **63**(24): 3268-3270.
- [4] TICK P A, BORRELI N F, REANEY I M. The relationship between structure and transparency in glass-ceramic materials [J]. *Opt Mater*, 2000, **15**(1): 81-91.
- [5] ZHENG Hai-rong, WANG Xiao-jun, DEJNEKA M J, *et al.* Up-converted emission in Pr^{3+} -doped fluoride nanocrystals-based oxyfluoride glass ceramic[J]. *Journal of Luminescence*, 2004, **108**(1-4): 395-399.
- [6] HUANG Shi-hua, LAI S T, LOU L R, *et al.* Upconversion in $LaF_3 : Tm^{3+}$ [J]. *Phys Rev B*, 1981, **24**(1): 59-63.
- [7] POIRIER G, JEREZ V A, de MRAUJO C B, *et al.* Optical spectroscopy and frequency upconversion properties of Tm^{3+} doped tungstate fluorophosphates glasses [J]. *J of Appl Phys*, 2003, **93**(3): 1493-1498.
- [8] TANABE S, TAMAI K, HIRAO K, *et al.* Excited - state absorption mechanisms in red-laser-pumped uv and blue upconversions in Tm^{3+} -doped fluoroaluminate glass[J]. *Phys Rev B*, 1993, **47**(5): 2507-2514.
- [9] TAKAHASHIY M, KANO M, KAWAMOTO Y. Compositional dependence of local vibration around rare earth ions in $SiO_2 - PbF_2$ glass-ceramic[J]. *Phys Condens Matter*, 1998, **10**(14): 3269-3274.
- [10] YANG Jian-hu, DAI Shi-xun, JIANG Zhong-hong. Progress of upconversion luminescence study of rare earth ions[J]. *Progress in Physics*, 2003, **23**(3): 284-298. 杨建虎,戴世勋,姜中宏.稀土离子的上转换发光及研究进展[J]. *物理学进展*, 2003, **23**(3): 284-298.
- [11] KAMINSKII A A. Crystalline lasers: physical process and operating schemes[M]. Boca Raton: CRC Press, 1996, 308.
- [12] HAN Lin, SONG Feng, ZOU Chang-guang, *et al.* Investigation of concentration quenching effect in Tm^{3+} -doped $NaY(WO_4)_2$ crystal[J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, **56**(7): 4187-4207. 韩琳,宋峰,邹昌光,等. Tm^{3+} 离子掺杂的钨酸钇钠晶体中浓度猝灭效应的研究[J]. *物理学报*, 2007, **56**(7): 4187-4207.
- [13] HEHJEN M P. Nonradiative dynamics of avalanche upconversion in $Tm^{3+} : LiYF_4$ [J]. *Phys Rev B*, 2000, **61**(2): 1116-1128.
- [14] KUMAR K U, PRATHYUSHA V A, BABU P, *et al.* Fluorescence properties of Nd^{3+} -doped tellurite glasses[J]. *Spectrochimical Acta Part A*, 2007, **67**(3-4): 702.

Spectroscopic Study of the Upconversion Effect of Tm^{3+} Ions

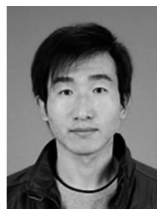
ZHANG Xi-sheng¹, YAN Chun-yu¹, ZHENG Hai-rong²

(1 Department of Physics and Technology, College of Yuncheng, Yuncheng, Shanxi 044000, China)

(2 College of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: The effect of upconversion fluorescence properties in red laser pumping Tm^{3+} ions doped nanocrystals is studied with laser spectroscopy. The upconversion efficiency caused by phonon energy is investigated by changing the matrix and environment temperature of samples. The results show that suitable photon energy can improve the upconversion efficiency. Since the phonon energy depends on the sample temperature, the variation of the temperature can also influence the population rate of 3H_4 level in Tm^{3+} doped low-phonon-energy crystal, resulting in the change of the fluorescence upconversion efficiency.

Key words: Upconversion; Phonon energy; Nonradiation relaxation; Fluorescence lifetime; Spectroscopic



ZHANG Xi-sheng was born in 1982. He received his M. S. degree from Shaanxi Normal University in 2009. Now his research interests focus on luminescence of nanomaterials, optical properties of rare earth doped matrix.