

Tm³⁺ 掺杂的 MFT 玻璃蓝色荧光动力学

陈宝玖, 吕少哲, 黄世华

(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130021; 中国科学院激发态物理开放研究实验室, 吉林 长春 130021)

摘要: 测量了 Tm³⁺ 掺杂的 MFT 玻璃材料的吸收光谱, J-O 计算给出了该材料的光学跃迁强度参数 Ω_t ($t = 2, 4, 6$)。测量了 355nm 激发下该材料的发射光谱, 通过测量不同掺杂浓度 Tm³⁺ 的 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 和 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 荧光衰减曲线讨论了这两个能级寿命及荧光量子效率随浓度的变化关系, 计算了当 Tm³⁺ 浓度为 4% 时引起 1D_2 和 1G_4 荧光猝灭的能量传递效率。指出了 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 的荧光猝灭属于电偶极-电偶极相互作用的能量传递所导致。

关键词: J-O 理论; 量子效率; 传递效率; 荧光衰减

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1000-7032(2000)03-0214-05

1 引 言

对于稀土发光材料的研究已有几十年的历史, 稀土离子掺杂的无机材料在显示技术、激光介质、光纤通信等领域有着广泛的应用。Nd³⁺、Er³⁺、Ce³⁺ 等掺杂的发光材料都已有商品化的应用, Tm³⁺ 离子在蓝色及红外区有着较大的跃迁几率, 这两个波段的发射分别适合于高密度光存储所需的激光光源及光通讯光源的应用要求, 因此对 Tm³⁺ 掺杂材料的蓝色及红外跃迁的研究引起了人们的重视^[1, 2]。由于玻璃材料具有与晶体不同的特点, 例如玻璃具有可塑性, 可以拉制成光纤, 另外稀土离子在玻璃中的掺杂浓度在很大范围内连续可调等优点。因此, Tm³⁺ 掺杂在玻璃材料中更具有实际应用意义。

本文讨论 Tm³⁺ 掺杂在一种新型的氟氧化物玻璃材料中源于 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 和 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 两个蓝色荧光的动力学行为。利用 J-O 理论计算了该材料的光学跃迁强度参数。通过测量不同掺杂浓度 Tm³⁺ 的 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 和 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 荧光衰减曲线讨论了这两个能级寿命及荧光量子效率随浓度的变化关系, 计算了当 Tm³⁺ 浓度为 4% mol 时引起 1D_2 和 1G_4 荧光猝灭的能量传递效率。

2 实 验

我们制备的 MFT 玻璃是一种以 TeO₂、AlF₃、PbF₂、BaF₂、NaF 为原料的玻璃体系, Tm³⁺ 掺杂浓度从 0.2% 到 4% mol。一个系列样品, 原材料除 Tm₂O₃ 为光谱纯外其它成分均为分析纯。按照配比 50TeO₂-10AlF₃-(20-x/2)PbF₂-10BaF₂-10NaF-x/2Tm₂O₃ ($x = 0.2, 1.6, 2, 3, 4$) 称原料 10 克, 研磨混合均匀后装入氧化铝坩埚, 待马福炉温度升到 800℃ 时放入, 恒温 15 分钟取出, 并迅速倾倒在 100℃ 左右的铁块上, 冷却到室温后抛光处理成厚 2mm 的样品。

实验中发射光谱及荧光衰减曲线在 SPEX1403 双光栅光谱仪上测量, 光源采用 YAG : Nd 三倍频 355nm 脉冲激发样品。吸收光谱的测量是采用透射法在 D330 双光栅光谱仪上进行的, 采用民用直流 15V 小电珠的发光作为光源, 并且利用 R955 光电倍增管记录信号, 由 XY 记录仪输出, 图 1 中 $\sigma(\lambda)$ 是未定标的吸收系数。

3 实验结果与讨论

图 1 为测量得到的 Tm³⁺ 掺杂的 MFT 玻璃的吸收光谱, 扫描范围为 300~800nm, 在这个范围内共观测到四个吸收峰, 它们分别对应于

收稿日期: 1999-12-13; 修订日期: 2000-05-10

基金项目: “863” 计划资助项目 (863-715-003-0010); “973” 国家重点基础研究规划-稀土功能材料的基础研究资助项目 (G1998061320; G1998061313); 吉林省科委项目

作者简介: 陈宝玖(1970-), 男, 辽宁人, 博士后, 主要从事稀土掺杂玻璃材料制备研究。

Tm^{3+} 离子的基态 3H_6 到 1D_2 、 1G_4 、 $^3F_2(^3F_3)$ 、 3F_4 的吸收跃迁。根据 J-O 理论^[3,4]利用这个吸收光谱计算得到的该材料的光学跃迁强度参数为^[5]

$$\begin{aligned} \Omega_2 &= 2.83 \times 10^{-20} (\text{cm}^2), \\ \Omega_4 &= 3.21 \times 10^{-20} (\text{cm}^2), \\ \Omega_6 &= 3.96 \times 10^{-20} (\text{cm}^2). \end{aligned}$$

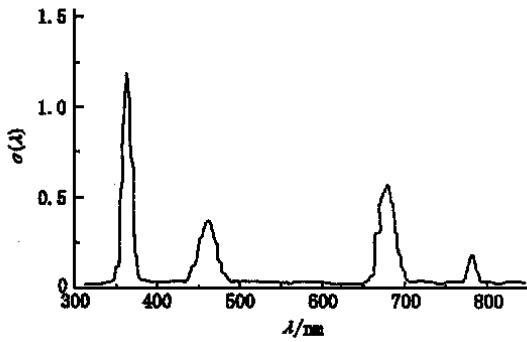


图 1 Tm^{3+} 在 MFT 玻璃中的吸收光谱

Fig. 1 The absorption spectra of Tm^{3+} in MFT glass.

图 2 是浓度为 4% mol 的样品在 355nm 激发下的发射谱, 在蓝色波段内观测到两个发射峰, 发射波长分别为 476nm ($21\ 002\text{cm}^{-1}$) 和 454nm ($21\ 983\text{cm}^{-1}$), 它们分别对应于 Tm^{3+} 离子的 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 和 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 的跃迁。图 3 为不同浓度样品的两个蓝色荧光的衰减曲线, 其中左图为 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁的荧光衰减曲线, 右图为 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 跃迁的荧光衰减曲线, 两图中从上到下各曲线的 Tm^{3+} 浓

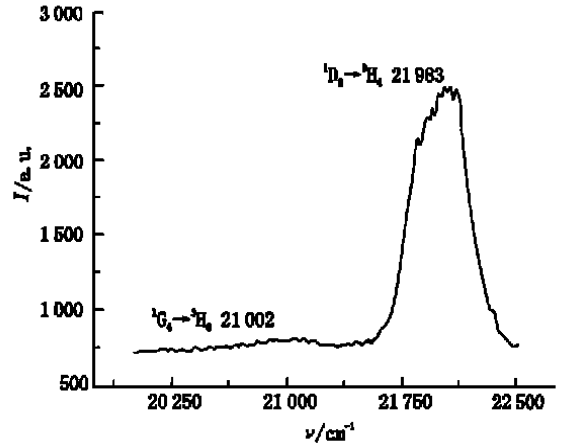


图 2 355nm 激发下 Tm^{3+} 离子在 MFT 玻璃中的发射谱
Fig. 2 The blue emission spectra of Tm^{3+} in MFT glass excited by 355nm.

度从 0.2, 1.6, 2, 3 到 4mol% 依次增加。图中的符号点线是修正的实验曲线, 细实线为指数拟合曲线。为了比较的方便, 图中各实验衰减曲线均经过式 $f(t) = I(t)/I(0) \times 1000$ 计算处理, 其中 $I(t)$ 为实验测量衰减曲线, $I(0)$ 为 $t = 0$ 时刻附近荧光强度。经过这样的处理后, 保证衰减曲线从同一强度点开始。

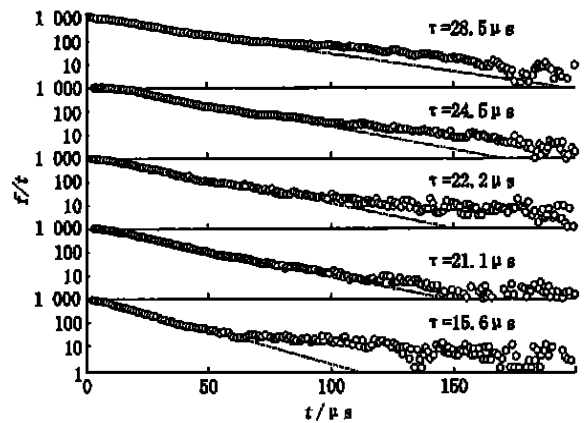
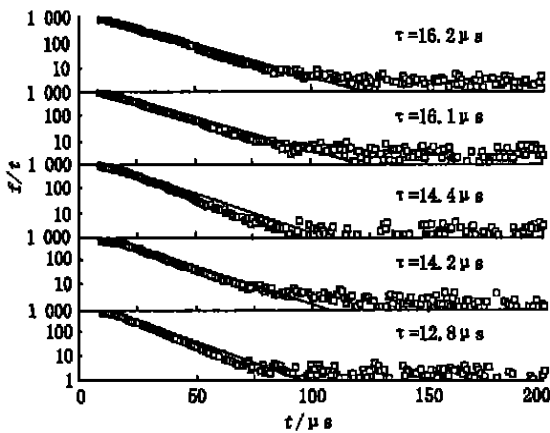


图 3 不同 Tm^{3+} 掺杂浓度样品的 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ (左)和 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ (右)荧光的衰减曲线

Fig. 3 The fluorescent decay curves of $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ (left) and $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ (right) transitions for different Tm^{3+} concentration.

从图 3 中 1D_2 和 1G_4 荧光衰减曲线可以看出, 随着浓度增加 1D_2 和 1G_4 荧光的衰减加快, 并且 1G_4 荧光衰减在我们所制备样品浓度范围内是接

近指数行为的, 这可以从实验点的指数拟合看出, 图中同时给出了不同浓度衰减曲线的时间常数 τ 。而 1D_2 荧光的衰减随着浓度的增加逐渐加快

的同时, 衰减曲线的非指数成分逐渐增加, 图 3 中右图同时给出了不同浓度衰减曲线指数拟合得到的时间常数 τ 。

这个荧光衰减曲线的非指数行为主要是由于随着浓度的增加 Tm^{3+} 离子间的交叉弛豫所引起的, 我们通过研究 Tm^{3+} 掺杂的该材料的浓度猝灭行为^[6], 知道 Tm^{3+} 离子间存在着许多交叉弛豫途径对 1D_2 和 1G_4 荧光产生猝灭。如果 Tm^{3+} 的浓度继续增加, 1G_4 的荧光也将出现非指数的衰减, 而 1D_2 的非指数衰减成分将更大。

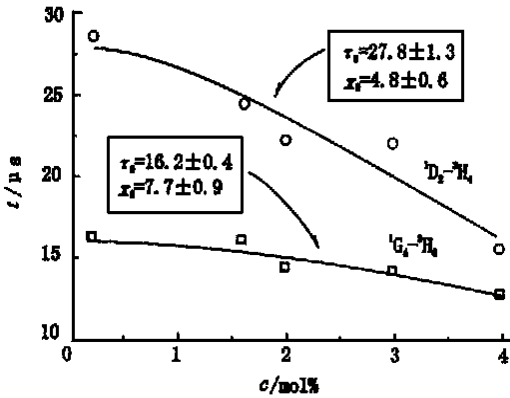


图 4 Tm^{3+} 浓度与 1D_2 及 1G_4 寿命的关系

Fig. 4 The relationship between Tm^{3+} concentration and fluorescent lifetime of 1D_2 and 1G_4 .

$$\tau_i = \tau_{meas} \sum A_{ij} \quad (1)$$

其中 τ_{meas} 是实验测量得到的荧光寿命, 并且

$$\tau_{meas} = \frac{1}{W_R + W_{NR} + W_{CRET}} \quad (2)$$

式中 $W_R = \sum A_{ij}$ 是辐射跃迁几率, W_{NR} 是无辐射跃迁几率, W_{CRET} 是交叉弛豫能量传递几率。 A_{ij} 为计算得到的辐射跃迁几率, 利用前面计算得到 $J-O$ 参数根据下式可以计算得到 A_{ij} ,

$$A_{Jf} = \frac{64 \pi^4 e^2 \nu^3}{3hc^3 (2J' + 1)} \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \times \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} (\langle \psi_J || U^{\lambda} || \psi'_{J'} \rangle)^2 \quad (3)$$

其中 e, c, n 分别为电子电量、光速和玻璃折射率。 $\langle \psi_J || U^{\lambda} || \psi'_{J'} \rangle$ 为从态 $|\psi'_{J'}\rangle$ 到态 $\langle \psi_J|$ 跃迁的约化矩阵元。由于浓度对 A_{ij} 的影响不大, 因此根据(2)式从图 4 可以看出随着浓度的增加, 1D_2 及 1G_4 的荧光量子效率降低, 并且 1D_2 的荧光量子效率降低比 1G_4 快。

图 4 给出了 1D_2 和 1G_4 荧光寿命 τ 随着 Tm^{3+} 掺杂浓度的变化关系, 其中正方形点和圆点分别表示 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 及 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁的时间常数与浓度的关系。从图中可以看出随着浓度的增加 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 跃迁比 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁的时间常数减小得更快, 这表明当 Tm^{3+} 的浓度增加时, 1D_2 能级的交叉弛豫几率增大比 1G_4 能级更明显。图 4 另一方面也可以说明随着浓度的变化 1D_2 和 1G_4 能级的荧光量子效率的变化, 因为量子效率可以用如下关系表示

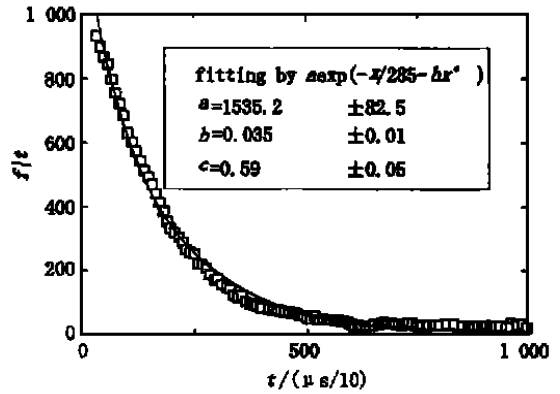


图 5 Tm^{3+} 浓度为 4% mol 样品的 1D_2 荧光非指数衰减曲线
Fig. 5 The non-exponential fluorescent decay of 1D_2 for Tm^{3+} content with 4% mol.

前面我们已经看到了当浓度较高时, 1D_2 的荧光衰减呈现非指数行为, 并且指出这个非指数行为是由于 Tm^{3+} 离子间的交叉弛豫所引起的。Inokuti 和 Hirayama^[7] 研究了稀土离子间的交叉弛豫行为, 并给出了发射强度衰减曲线的解析描述如下:

$$I(t) = I_0 \exp[-\frac{t}{\tau_0} - \Gamma(1 - \frac{3}{s}) \frac{c}{c_0} (\frac{t}{\tau_0})^{3/s}] x \quad (4)$$

其中 τ_0 表示当激活剂不存在时敏化剂的时间衰减常数, c_0 表示激活剂的临界浓度, c 是激活剂浓度, s 是电多极参数, 当 $s = 6, 8, 10$ 时分别表示电偶极-电偶极, 电四极-电四极, 电偶极-电四极相互作用引起的交叉弛豫行为。考虑到在低浓度下交叉弛豫几率较小, 所以 τ_0 取为 $28.5 \mu s$, 根据图中坐标 ($\mu s/10$), 用(4)式形式的函数

$$y = a \exp(-x/285 - bx^c) \quad (5)$$

对 Tm^{3+} 掺杂浓度为 4% mol 的样品的 1D_2 衰减曲

线进行拟合, 拟合得到 c 的取值就可以判断这种交叉弛豫属于哪种类型。如图 5 方形点为实验点, 细实线为拟合曲线。拟合结果 $c = 0.59$ 接近于 $3/6$ 。可见, Tm^{3+} 离子间的交叉弛豫引起 1D_2 的荧光猝灭以电偶极-电偶极相互作用为主。Dexter^[8] 等人的研究确定了这种情况下指数衰减时间与发光中心浓度间的关系如下

$$\tau = \tau_0 / [1 + (x/x_0)^2] \quad (6)$$

上式中 τ 是指数衰减时间, τ_0 的物理意义与(4)式相同, x 为稀土离子浓度, x_0 为当 $\tau = 0.5\tau_0$ 时稀土离子的浓度, 利用上式(6)对图 4 的实验点进行拟合, 拟合结果标明在图中, 对于 1G_4 和 1D_2 的荧光衰减过程, τ_0 分别为 $16.2\mu s$ 和 $27.8\mu s$, x_0 分别为 7.7% 和 4.8% 。从 τ_0 的拟合结果与浓度为 $0.2mol\%$ 时非常接近, 说明在掺杂浓度为 $0.2mol\%$ 时, Tm^{3+} 离子间的交叉弛豫几率非常小, 可以忽略不计, 因此拟合图 5 中的实验数据取 $\tau_0 = 28.5\mu s$ (实验值) 是可行的。

为了进一步理解 1D_2 及 1G_4 荧光的非指数衰减行为, 下面我们计算这两个能级的交叉弛豫平均效率, 这个平均效率的定义如下^[9]

$$\phi = 1 - \frac{1}{\tau_0} \int_0^{\infty} \frac{I(t)}{I(0)} dt \quad (7)$$

式中 $I(t)$ 为荧光衰减曲线, $I(0)$ 为 $t = 0$ 时荧光强度值, τ 为指数衰减寿命。根据(7)式我们计算 Tm^{3+} 掺杂浓度为 $4\% mol$ 样品的 1D_2 及 1G_4 能级的交叉弛豫效率分别为 $\phi_{^1D_2} = 0.46$ 和 $\phi_{^1G_4} = 0.23$, 从这两个结果可以看出 1D_2 的交叉弛豫效率比 1G_4 能级的交叉弛豫效率高。

4 结 论

获得了 Tm^{3+} 掺杂的 MFT 玻璃材料的 J-O 参数, $\Omega_2 = 2.83 \times 10^{-20}$, $\Omega_4 = 3.21 \times 10^{-20}$, $\Omega_6 = 3.96 \times 10^{-20}$ (单位为 cm^2)。测量了 $355nm$ 激发下该材料的两个蓝色发射光谱, 通过测量不同掺杂浓度 Tm^{3+} 的 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 和 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 荧光衰减曲线讨论了这两个能级寿命及荧光量子效率随浓度的变化关系, 计算了当 Tm^{3+} 的浓度为 4% 时引起 1D_2 和 1G_4 荧光猝灭的能量传递效率。指出了 $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$ 的荧光猝灭属于电偶极-电偶极相互作用类型的能量传递所引起。

参 考 文 献:

- [1] Mejia E B, Staroduvov A N, Bormenkov Yu O. Blue and Infrared upconversion in Tm^{3+} doped fluorozirconate fiber pumped at $1.06, 1.17$ and $1.18\mu m$ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(12): 1540-1542.
- [2] Schweizer T, Samson B N. Infrared emission and ion-ion interactions in Tm and Tb doped gallium lanthanum sulfide glass [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1999, **16**(2): 308-316.
- [3] Judd B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions [J]. *Phys. Rev.*, 1962, **127**(3): 750-761.
- [4] Ofelt G S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions [J]. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**(3): 511-520.
- [5] Chen Baojiu, Lu Shaozhe, Qin Weiping, et al. Calculation of optical properties and upconversion of Tm^{3+} in MFT glass by J-O theory [J]. *ACTA Photonica Sinica*, 1999, **28**(7): 667-671 (in Chinese).
- [6] Chen Baojiu, Lu Shaozhe, Qin Weiping, et al. A study on the concentration quenching of Tm^{3+} upconversion luminescence [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2000, **20**(3): 257-259 (in Chinese).
- [7] Inokuti M, Hirayama F. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence [J]. *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**(7): 1978-1985.
- [8] Dexter D L, Schulman J H. Concentration and excitation effects in multiphonon non-radiative transitions of rare-earth ions [J]. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**(5): 1063-1067.
- [9] Takashi Kushida. Energy transfer and cooperative optical transitions in rare earth doped inorganic materials [J]. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1973, **34**(9): 1334-1337.

Dynamics of Blue Fluorescence of Tm^{3+} Doped MFT Glasses

CHEN Bao-jiu, LU Sha-zhe, HUANG Shi-hua

(Laboratory of Excited States Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China;

Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China)

Abstract: Several decades for the studies on luminescence materials doped with rare earth ions were past. The rare earth ions doped inorganic materials have been extensively applied to many fields, such as display techniques, laser medium, and fiber communication. Most of the rare earth ions were used commercially, like Nd^{3+} , Er^{3+} , Ce^{3+} , and so on. The intense transitions of Tm^{3+} are at blue and infrared domain, they are fitting for source of high densities optical storage and infrared communication. For this reason, the blue and infrared emissions are very important and attract many researchers to investigate. Glass materials have different characters with crystals. Glass materials are plastic so that they can be fabricated into fiber. Furthermore, the doping concentration of rare earth ions in glasses can be adjusted in broad range. Therefore, doping Tm^{3+} in glass materials is very important to application.

Ten gram batches of Tm^{3+} doped tellurate glasses $50\text{TeO}_2 - 10\text{AlF}_3 - (20 - x/2)\text{PbF}_2 - 10\text{BaF}_2 - 10\text{NaF} - x/2\text{Tm}_2\text{O}_3$ ($x = 0.2, 1.6, 2, 3, 4$) were weighed and melted in crucibles at 800°C for 10 min. The resulting glass rods were cut and polished for spectra experiments. The absorption spectra was measured by commercial electroform as light source with D330 spectrometer and R955 photomultiplier tube, the signals were connected to XY plotter. The emission spectra and the fluorescence decay under 355nm excitation were measured with SPEX-1403 double grating spectrometer, and the raw data was collected and saved by PC.

The intensity parameters of $\Omega_2 = 2.83 \times 10^{-20} (\text{cm}^2)$, $\Omega_4 = 3.21 \times 10^{-20} (\text{cm}^2)$, $\Omega_6 = 3.96 \times 10^{-20} (\text{cm}^2)$ were obtained from the J-O calculation results based on the absorption spectra. The experimental result of fluorescence decay of Tm^{3+} for different concentration samples shows that, the fluorescence decay constant of $^1\text{D}_2 - ^3\text{H}_4$ and $^1\text{G}_4 - ^3\text{H}_6$ transitions decreased with the increasing of Tm^{3+} concentration. The experimental results were coincided with Dexter's theory about cross relaxation energy transfer. The relationship between fluorescence quantum efficiency of $^1\text{D}_2$ and $^1\text{G}_4$ and the concentration of Tm^{3+} in MFT glasses was discussed. The transfer rate between Tm^{3+} ions was calculated for sample with 4% Tm^{3+} . We conclude that the cross relaxation luminescence quenches for $^1\text{D}_2$ of Tm^{3+} was induced by dipole-dipole interactions.

Key words: J-O theory; quantum efficiency; transfer efficiency; fluorescence decay