

文章编号: 1000-7032(2018)04-0449-08

YNbO₄: Tm³⁺/Yb³⁺ 上转换发光特性研究

李磊伟, 吕 勇, 牛春晖*, 郎晓萍

(北京信息科技大学 仪器科学与光电工程学院, 北京 100192)

摘要: 按照 50Nb₂O₅-(46-x)Y₂O₃-4Yb₂O₃-xTm₂O₃ (x=0.1, 0.2, 0.5, 1, 2) 的配比方式, 采用高温固相法制备出了掺杂 Tm³⁺/Yb³⁺ 的 YNbO₄ 晶体粉末。在 980 nm 红外光激发下, 观测到波长为 478, 645, 707 nm 的上转换荧光, 分别对应于 Tm³⁺ 离子的 ¹G₄→³H₆, ¹G₄→³F₄, ³F₃→³H₆ 能级跃迁过程。利用上转换发射功率与 980 nm 激光器工作电流关系估算出跃迁过程吸收光子数目为 2.72, 2.69, 2.01, 从而确定出前两者为三光子吸收过程, 最后一个对应于双光子吸收过程。运用 Judd-Ofelt 理论研究样品光谱特性, 根据样品的吸收谱得到样品的谱线强度参数 Ω_t (t=2, 4, 6), 进而得出理论振子强度及实验振子强度, 二者均方根偏差 $\delta_{\text{rms}} = 1.299 \times 10^{-7}$ 。计算了 Tm³⁺ 离子向下能级跃迁的跃迁几率、跃迁分支比等参数。最后得出结论: (1) ³F₄ 能级寿命较长, 适合作为上转换中间能级; (2) ³H₅ 能级寿命较长, 且 ³H₅→³H₆ 跃迁分支比(96.46%)接近 100%, 可用于产生 1 216 nm 激光。

关键词: Tm³⁺; YNbO₄; 上转换发光; J-O 理论

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20183904.0449

Up-conversion Luminescent Properties of YNbO₄: Tm³⁺/Yb³⁺

LI Lei-wei, LYU Yong, NIU Chun-hui*, LANG Xiao-ping

(School of Instrument Science and Opto Electronics Engineering, Beijing Information Science & Technology University, Beijing 100192, China)

* Corresponding Author, E-mail: niuchunhui@bistu.edu.cn

Abstract: Tm³⁺/Yb³⁺ doped YNbO₄ power sample was prepared with the molar ratios of 50Nb₂O₅-(46-x)Y₂O₃-4Yb₂O₃-xTm₂O₃ (x=0.1, 0.2, 0.5, 1, 2) by the high temperature solid state method at 1 300 °C. Under 980 nm laser excitation, the upconversion luminescence spectra of samples show 478 nm from ¹G₄→³H₆ transition of Tm³⁺ ions, 645 nm attributed to ¹G₄→³F₄ transition of Tm³⁺ ions, respectively, and 707 nm emissions assigned to ³F₃→³H₆ transition of Tm³⁺ ions. The transition process is estimated by using the relation between the upconversion power and the operating current of the 980 nm laser. The numbers of photons absorbed are 2.72, 2.69 and 2.01. The first two correspond to three-photon absorption processes, and the last one corresponds to two-photon absorption process. The spectral properties of the samples are studied by using Judd-Ofelt theory. Spectral strength parameters Ω_t (t=2, 4, 6) were computed based on the absorption peak's area of the absorption spectrum. The theoretical oscillator strength and the experimental oscillator strength were calculated according to the spectrum strength parameters, and the root mean square deviation (δ_{rms}) was 1.299×10^{-7} . The transition probability, branching ratio and other parameters of the lower level transition of Tm³⁺ ion were calculated. The results show that: (1) the ³F₄ has a longer

收稿日期: 2017-08-11; 修订日期: 2017-10-06

基金项目: 北京市自然科学基金(4154071); 北京市优秀人才培养资助青年骨干个人项目(201400002012G105)资助

Supported by Natural Science Foundation of Beijing(4154071); Beijing Excellent Talent Training for Young Backbone Individual Project(201400002012G105)

level lifetime, which is suitable for up-conversion intermediate level; (2) ${}^3\text{H}_5$ has a longer level lifetime, and the transition branching ratio of ${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ is close to 100% (96.46%), so this sample can be used to generate 1 216 nm laser.

Key words: Tm^{3+} ; YNbO_4 ; up conversion luminescence; J-O theory

1 引 言

近几十年来,稀土掺杂光学材料发展迅速,广泛应用于诸如生物医学^[1]、食品安全监测^[2]、半导体照明^[3]、太阳能电池^[4]、光催化^[5]等领域。它的推广给人类带来了极大方便。上转换发光材料就是稀土掺杂光学材料的一个重要分支,它可以吸收低能量的长波辐射,而发射出高能量的短波辐射,即反 Stokes 效应^[6]。一般情况下,可以选用波长较长的近红外激光作为激发源,使得上转换发光材料发出波长较短的可见光或者紫外光等。常见的上转换发光材料一般以氟化物作为基质,这是因为氟化物自身具有较低的声子能量,在一定程度上可以提高上转换效率。由于氟化物本身具有较差的化学稳定性和较高的毒性,在工业生产中,常使用氧化物作为基质^[7]。其中铌酸钇(YNbO_4)就是一种很稳定的化合物,它本身具有褐钇铌矿型结构,可以看作是畸变的白钨矿型结构。已经有许多专家、学者在做该方面研究^[8]。

稀土离子 Tm^{3+} 离子具有极为丰富的能级分布^[9],常常被应用到红外光器件和上转换固体激光器当中。为提高发光效率,会在整个掺杂系统中加入敏化剂。 Yb^{3+} 是一种最佳的敏化剂离子,它仅有一个 ${}^2\text{F}_{5/2}$ 激发能级,位于 980 nm 附近,而且它的吸收截面较大,激发态寿命相对较长。可以有效地传递能量,使得 Tm^{3+} 上转换发光效率大大提升。

本文主要研究了 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺组分的 YNbO_4 粉末的上转换发光性能和光谱特性。首先通过高温固相法制备了掺杂 Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 的 YNbO_4 粉末。其次,在 980 nm 激光器的激发下,研究了粉末材料的上转换发光特性和能量传递过程。最后,测试了粉末材料的吸收谱,利用研究固体掺杂稀土离子光谱性质的重要工具——Judd-Ofelt 理论计算得到了谱线强度参数 Ω_i ($i = 2, 4, 6$),并计算了粉末材料中 Tm^{3+} 离子部分能级的跃

迁几率、跃迁分支比等参数。

2 实 验

采用高温固相法制备材料样品。将 Nb_2O_5 、 Y_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 (以上药品均由国药集团化学试剂北京有限公司提供)按照 $50\text{Nb}_2\text{O}_5 - (46 - x)\text{Y}_2\text{O}_3 - 4\text{Yb}_2\text{O}_3 - x\text{Tm}_2\text{O}_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2$) 的配比,称取共计 20 g 原料,分别标记为 1#、2#、3#、4#、5#。其中 Nb_2O_5 和 Y_2O_3 原料是分析纯, Yb_2O_3 和 Tm_2O_3 是光谱纯。将原料放入研钵中充分研磨并混合均匀,装入刚玉坩埚中,放入硅碳棒马弗炉中加热;使其在 30 min 内升高到 1 300 $^\circ\text{C}$,并保持恒定 2 h 后立即取出,在空气中冷却。将冷却后的样品研磨后装入样品袋,用来测试光谱特性。

2.1 XRD 谱分析

利用日立 DMAX-3A 型 X 射线衍射仪, $\text{Co K}\alpha$ 靶 ($\lambda = 0.1789$ nm) 进行材料样品的分析,扫描范围是 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。分别对 5 个样品进行测试,扫描结果如图 1 所示,并将不同样品的晶胞参数列于表 1 中。从实验结果来看,掺杂浓度对晶胞参数影响不大,以掺杂 0.1% 摩尔分数的晶胞体积最小。

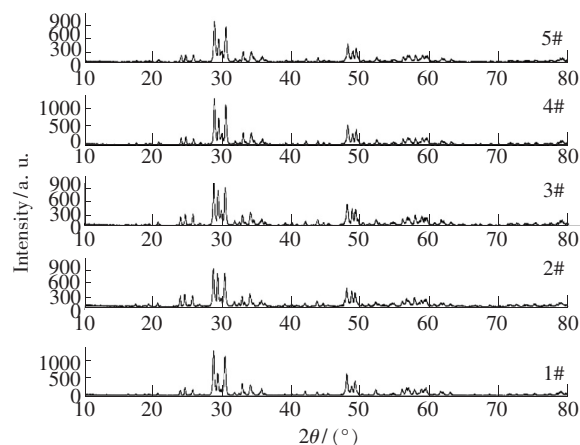


图 1 样品的 X 射线粉末衍射图

Fig. 1 XRD pattern of the samples

表 1 不同掺 Tm³⁺ 离子浓度的晶体晶胞参数

Tab.1 Crystal cell parameters of the samples with different Tm³⁺ ion concentration

Tm ³⁺ 摩尔分数/ %	a(b)/ nm	c/ nm	V/ nm ³
YNbO ₄	0.555 0	0.542 0	0.294 17
0.1	0.522 5	0.506 7	0.289 48
0.2	0.531 6	0.504 7	0.292 22
0.5	0.532 2	0.504 3	0.293 53
1	0.532 5	0.503 5	0.291 29
2	0.531 6	0.505 8	0.293 38

2.2 发射光谱测试

实验中采用 Avantes 公司的 AvaLight-DHc 型氙-卤钨灯光源、AvaSpec-ULS2048-USB2 型光纤光谱仪和 AvaSphere-50 型积分球来测试粉末样品的漫反射光谱。实验测试装置如图 2 所示。两个光纤接头分别连接氙-卤钨灯光源、光谱仪。氙-卤钨灯光通过光纤照射到放置在积分球出光孔的标准反射白板后,在积分球内经过多次漫反射,混合均匀后,通过侧壁的光纤接头输入到光谱仪中。记录此时标准白板对应的漫反射光谱 $I_0(\lambda)$ 。其次,将标准反射白板换为待测样品,并记录漫反射光谱 $I(\lambda)$ 。二者比值 $R(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}$ 。最后,由文献[10]中公式 $\alpha(\lambda) = -\ln[R(\lambda)]$ 计算得到掺杂 Tm³⁺ 和 Yb³⁺ 的 YNbO₄ 粉末的吸收谱。上转换发射光谱由 Zolix Omi-λ150 型单色仪和 PMTH-S1-CR131 型光电倍增管测试得到。发射光谱测试装置系统框图如图 3 所示。

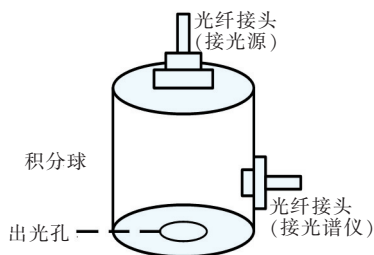


图 2 漫反射光谱测试装置结构图

Fig.2 Measurement device structure of the diffuse reflection spectra

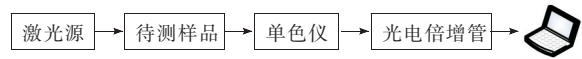


图 3 发射谱测试装置系统框图

Fig.3 System block diagram for measuring emission spectrum

过单色仪分光,不同波长的上转换光从单色仪出射狭缝入射到光电倍增管内,经过光电倍增管转换后的电信号值被计算机记录。所有光谱测试实验环境均为室温。

3 结果与讨论

3.1 980 nm 激光器激发上转换发光特性

实验中采用 980 nm 激光器作为激发光源,激光的阈值电流为 $I_0 = 0.55$ A。当激光器工作电流小于 I_0 时,无激光输出;当激光器工作电流大于 I_0 时,输出功率和工作电流呈线性关系。如图 4 所示,在 980 nm 激光器激发下,Tm³⁺/Yb³⁺ 共掺组分的 YNbO₄ 粉末在可见光范围内上转换光谱峰值分别为 478,645,707 nm(可见光波段后仍然有峰值出现^[11],由于本文只考虑可见光波段,故而后面的峰值不做考虑)。它们分别对应于 Tm³⁺

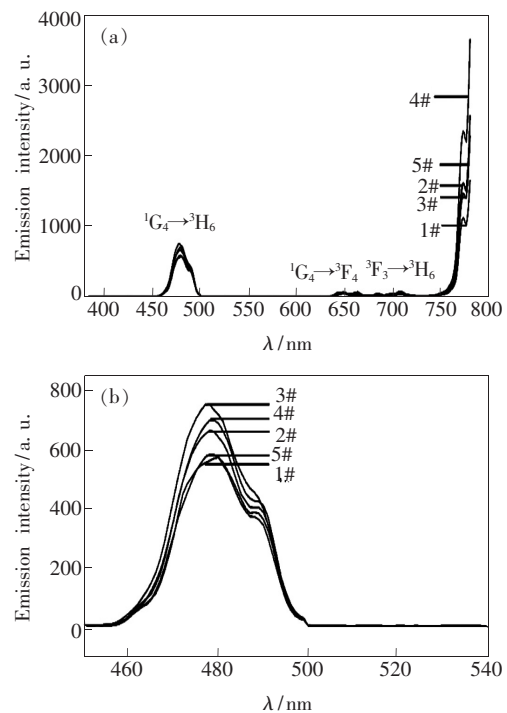


图 4 Tm³⁺/Yb³⁺ 掺杂 YNbO₄ 样品 1#~5# 的上转换光谱。(a) 整体光谱图;(b) 局部放大图

Fig.4 Up conversion spectra of YNbO₄ doped Tm³⁺/Yb³⁺ samples 1#-5#. (a) Overall spectrogram. (b) Local magnification.

跃迁过程 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 、 $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ 、 $^3F_3 \rightarrow ^3H_6$ 。从 1#到 5#, Tm^{3+} 离子的掺杂浓度不断增大,但是根据图 4(b)和表 2 中数据可以看到:其上转换发光强度先增大,后减少。这表明,一开始随着 Tm^{3+} 离子浓度增加, Tm^{3+} 离子个数增加,从而增大了发光强度;但是随着浓度的继续增加, Tm^{3+} 离子间距离缩小,产生浓度猝灭现象,导致发光强度降低。

表 2 Tm^{3+}/Yb^{3+} 掺杂 $YNbO_4$ 样品 1#~5# 在 480 nm 处的峰值波长及相对强度

Tab.2 Peak wavelength and intensity at 480 nm of $YNbO_4$ doped Tm^{3+}/Yb^{3+} samples 1#-5#

样品	Tm^{3+} 摩尔分数/ %	峰值波长/ nm	相对强度
1#	0.1	480	572.5
2#	0.2	478	661.1
3#	0.5	478	749.3
4#	1	478	696.3
5#	2	478	581.8

为了更好地了解 Tm^{3+} 的上转换机制,对部分的上转换光发射强度与激光器功率之间的关系进行了研究。其中已知激光器输出功率和本身工作电流成线性关系:

$$P_{out} = \sigma \times (i - i_0)^n, \quad (1)$$

式中的 σ 为固定常数, i 是激光器工作电流, i_0 是激光器阈值电流。稀土上转换材料发光功率 P 与激光器输出功率 P_{out} 的关系式为^[12]

$$P = P_{out}^n, \quad (2)$$

其中 n 为上转换过程中所需吸收的光子数目。常见的有双光子吸收和三光子吸收。将(1)、(2)两式联立可得:

$$P = k^n \times (i - i_0)^n, \quad (3)$$

将 980 nm 激光器照射到 3#样品上测得样品的上转换发射功率和激光器工作电流关系,拟合结果如图 5 所示(图中的实点表示实际测试数据)。

从拟合结果可知:在 980 nm 激光器的抽运作用下, Tm^{3+}/Yb^{3+} 共掺组分的 $YNbO_4$ 粉末在可见光范围内上转换峰值在 478,645,707 nm 对应的 n 值分别为 2.72,2.69,2.01,故而得出在 478 nm 和 645 nm 处为三光子吸收过程,707 nm 处为双光子吸收过程。具体来讲,如图 6 能级跃迁图, Yb^{3+} 吸收一个 980 nm 光子发生 $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 跃迁,并将激发态的能量传递给 Tm^{3+} 的基态能级 3H_6 ,

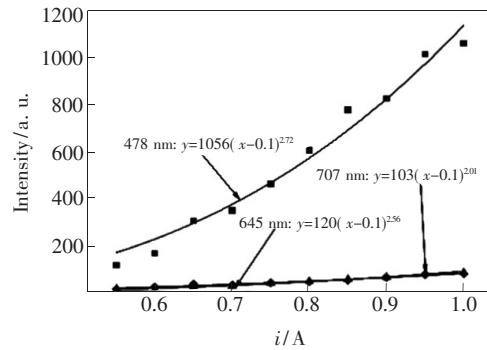


图 5 上转换发射功率与 980 nm 激光器工作电流关系
Fig. 5 Relationship of up-conversion emission power and 980 nm LD working current

使其跃迁到 3H_5 能级,处在该能级的 Tm^{3+} 离子通过无辐射弛豫到达 3F_4 能级。之后处在 3F_4 能级的 Tm^{3+} 离子通过吸收一个 980 nm 的光子或 Yb^{3+} 传递过来的能量转移到 3F_3 能级,一部分 Tm^{3+} 离子再由 3F_3 跃迁到基态发射出 707 nm 的红色光,该过程为双光子吸收过程。另外一部分 Tm^{3+} 离子继续吸收一个 980 nm 的光子或 Yb^{3+} 传递过来的能量跃迁到 1G_4 能级,此时处在 1G_4 能级上的 Tm^{3+} 离子分别向 3F_4 和基态 3H_6 跃迁,从而产生了 645 nm 和 478 nm 光。该过程均为三光子吸收过程。

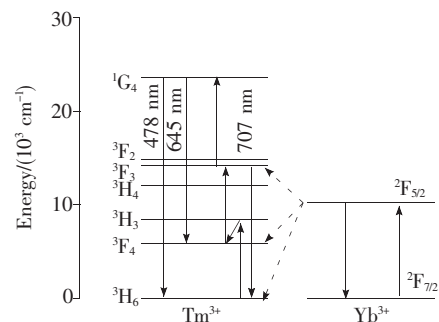


图 6 $YNbO_4$ 粉末中 Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 离子的能级结构
Fig. 6 Energy level structure of Tm^{3+} and Yb^{3+} ions in $YNbO_4$ powder

3.2 Judd-Ofelt 理论

在稀土掺杂材料理论分析中常常会用到 Judd-Ofelt 理论。根据该理论可以推算出跃迁振子强度、自发跃迁几率、跃迁分子比等光谱参数。

我们知道,实验振子强度包括电偶极和磁偶极跃迁两方面的贡献,它可以用材料的吸收谱来表示:

$$f_{exp} = \frac{mc^2}{N\pi e^2 \lambda^2} \int k(\lambda) d(\lambda), \quad (4)$$

式中, m 和 e 分别为电子质量和电量, c 为真空中的光速, N 为稀土离子掺杂浓度(单位:个/cm³), $\bar{\lambda}$ 为吸收峰的平均波长,大小是:

$$\bar{\lambda} = \frac{\int \lambda \alpha(\lambda) d\lambda}{\int \alpha(\lambda) d\lambda}, \quad (5)$$

根据 Judd-Ofelt 理论可知式(4)中的 $\int k(\lambda) d(\lambda)$ 可以表示为:

$$\int k(\lambda) d(\lambda) = \frac{1}{0.43l} \int \alpha(\lambda) d\lambda, \quad (6)$$

式中 $\alpha(\lambda)$ 为吸收系数, l 为材料的厚度, $k(\lambda)$ 为光密度。联立式(4)、(5)、(6)可以得出实验振子强度大小。

电偶极矩跃迁谱线强度为:

$$S_{ed} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle 4f^N \psi J \| U^+ \| 4f^N \psi' J' \rangle|^2, \quad (7)$$

式中, $\| U^+ \|$ 是约化矩阵张量算符, $|\langle 4f^N \psi J \| U^+ \| 4f^N \psi' J' \rangle|^2$ 是电偶极约化矩阵元,基本不随基质变化; Ω_t 是谱线振子强度参数,和基质材料配位性质有关。

电偶极矩跃迁的谱线振子强度可以表示为:

$$f_{ed} = \frac{8mc\pi^2}{3h\bar{\lambda}(2J+1)} \cdot \frac{(n^2+2)^2}{9n} \cdot S_{ed}, \quad (8)$$

式中, m 是电子质量, c 是真空中的光速, h 是普朗克常量, J 是跃迁初态能级的总角量子数。

理论上讲,我们有

$$f_{exp} = f_{ed} + f_{md}, \quad (9)$$

其中 f_{md} 为磁偶极矩跃迁谱线振子强度大小,但是对于大多数稀土离子的能级跃迁,磁偶极矩的作用常常可忽略不计。那么, $f_{exp} \approx f_{ed}$ 。由式(4)、(7)、(8)进行最小二乘法拟合,得到谱线强度参数 Ω_t 。进而,可计算出理论振子强度:

$$f_{cal} = \frac{8mc\pi^2}{3h\bar{\lambda}(2J+1)} \left[\frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{ed} + n^3 S_{md} \right], \quad (10)$$

拟合后的结果用均方根偏差 δ_{rms} 衡量,为

$$\delta_{rms} = \left[\frac{\sum (\Delta f)^2}{N_{tran} - N_{para}} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (11)$$

式中, $\sum (\Delta f)^2$ 是实验振子强度和理论振子强度的差方和, N_{tran} 是观测到的基态吸收跃迁数目, N_{para} 是计算参量数目。

根据上面的计算得出谱线强度参量 Ω_t , 再代入到(7)式中求出电偶极跃振子强度 S_{ed} 。 ψ_J 到 ψ'_J 能级之间的电偶极跃迁自发辐射几率可以由下式计算得出:

$$A_{ed} = \frac{64\pi^4 e^2}{3\bar{\lambda}^3 h(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{ed}, \quad (12)$$

同样,我们将磁偶极跃迁忽略,得出 ψ_J 到 ψ'_J 能级之间自发辐射几率为 $A_{JJ'} \approx A_{ed}$ 。所对应的跃迁分支比为:

$$\beta[J, J'] = A_{JJ'} / \left[\sum_j A_{JJ'} \right], \quad (13)$$

能级 ψ_J 的寿命 τ 可根据该能级到所有下能级 ψ'_J 的自发辐射跃迁几率和得到:

$$\tau = 1 / \left[\sum_j A_{JJ'} \right]. \quad (14)$$

3.3 光谱分析

根据计算得出的 Tm³⁺/Yb³⁺ 掺杂 YNbO₄ 的吸收光谱结果如图 7 所示。

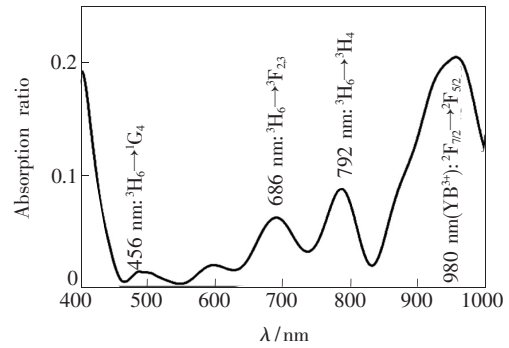


图 7 YNbO₄ 粉末中 Tm³⁺ 的吸收谱

Fig. 7 Absorption spectrum of Tm³⁺ of YNbO₄ powder

由图 7 可知, Tm³⁺/Yb³⁺ 掺杂 YNbO₄ 的主要吸收峰值包括 456, 686, 792, 980 nm, 共计 4 个吸收峰值, 分别对应于 Tm³⁺ 离子从基态 ³H₆ 跃迁到 ¹G₄、³F_{2,3}、³H₄ 和 Yb³⁺ 离子从基态 ²F_{7/2} 跃迁到 ²F_{5/2}。在实验中, 由于很难测试粉末的折射率 n 、吸收光程 l 以及稀土掺杂浓度 N , 所以采用文献[13]中 YNbO₄ 晶体在可见光波段内折射率平均值 $n = 2.4$ 。根据离子浓度计算得到的稀土掺杂浓度 $N \approx 1.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 测量样品厚度约为 0.6 cm, 考虑到光先透射再反射及粉末样品 15% 光程增加^[14], 则吸收光程 $l = 1.38 \text{ cm}$ 。Tm³⁺ 约化矩阵元由文献[15]得到, 采用最小二乘法拟合得到 YNbO₄ 粉末中 Tm³⁺ 谱线强度参数 Ω_t ($t = 2, 4, 6$) 为: $\Omega_2 = 6.010 \times 10^{-20}$, $\Omega_4 = 1.737 \times 10^{-20}$, $\Omega_6 = 5.803 \times 10^{-21}$ 。

根据 J-O 理论,我们知道 $\Omega_t (t = 2, 4, 6)$ 是反映材料的结构性质的重要参数。其中 Ω_2 对周围基质场敏感,它与材料的结构及配位场的对称性、有序性密切相关,它表征材料的共价性, Ω_2 数值小的材料,表征材料的共价性强。表 3 列举出部分文献中介绍的掺杂 Tm^{3+} 晶体的强度参数值,相比之下本文所制备的材料 Ω_2 数值较大,除比晶体 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 中 Ω_2 小之外,比表 3 中其余晶体的 Ω_2 数值均大,这表明该材料中 Tm^{3+} 离子受到周

围离子极化作用较强,周围环境的非对称性较高,具有良好的吸收特性及上转换发光特性; Ω_4/Ω_6 与离子所处的晶体场有关,比值越大,表明晶体场的五次项相对晶场的三次项越小,本文中 Ω_4/Ω_6 的值为 2.993,比表 3 列出 YAlO_3 、 BaWO_4 的 Ω_4/Ω_6 的值小,比其余晶体中 Ω_4/Ω_6 值均大。由公式(12)~(14)计算了 Tm^{3+} 从基态 $^3\text{H}_6$ 跃迁到 $^1\text{G}_4$ 、 $^3\text{F}_2$ 、 $^3\text{F}_3$ 、 $^3\text{H}_4$ 的实验振子强度 f_{exp} 和理论振子强度 f_{cal} ,并将结果列于表 4。

表 3 部分掺杂 Tm^{3+} 晶体强度参数 Ω_t

Tab. 3 Strength parameters Ω_t of doped Tm^{3+} crystals

晶体	$\Omega_2/10^{-20}$	$\Omega_4/10^{-20}$	$\Omega_6/10^{-20}$	Ω_4/Ω_6	文献
$\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$	0.14	0.21	0.1	2.1	[16]
$\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$	7.21	0.505	0.978	0.516	[17]
YVO_4	1.94	0.158	0.396	0.399	[18]
YAG	2.92	17.32	11.73	1.477	[19]
YAlO_3	0.67	2.30	0.74	3.108	[20]
ZnWO_4	5.368	0.337	1.655	0.204	[21]
BaWO_4	4.04	0.509	0.134	3.799	[22]

表 4 实验振子强度和理论振子强度

Tab. 4 Experimental and theoretical oscillator strength

基态	激发态	对应波长/nm	实验振子强度	理论振子强度
$^3\text{H}_6$	$^1\text{G}_4$	496	2.130×10^{-6}	2.025×10^{-6}
	$^3\text{F}_2$	676	5.922×10^{-7}	5.178×10^{-7}
	$^3\text{F}_3$	701	3.460×10^{-6}	3.473×10^{-6}
	$^3\text{H}_4$	785	5.860×10^{-6}	5.874×10^{-6}

从表 4 中可以看出,采用 J-O 理论得到实验振子强度和理论振子强度比较接近,表明在计算稀土离子光谱特性方面的适用性。根据公式(11)得到两者的均方根偏差 $\delta_{\text{rms}} = 1.299 \times 10^{-7}$,

根据公式(12)~(14),并采用文献[23]中的约化矩阵元,计算得到 Tm^{3+} 仅考虑电偶极矩近似模式下,从上能级 $^1\text{D}_2$ 到下能级的跃迁几率、跃迁分支比和能级寿命,将结果列于表 5。

表 5 Tm^{3+} 能级的跃迁几率、跃迁分支比

Tab. 5 Transition probability, decay branching ratio of Tm^{3+}

高能级	低能级	波长/nm	跃迁几率/ s^{-1}	跃迁分支比/%	能级寿命/ μs
$^3\text{H}_4$	$^3\text{H}_5$	2 428	206.39	1.53	74.27
$^3\text{H}_4$	$^3\text{F}_4$	1 444	1 212.75	9.01	
$^3\text{H}_4$	$^3\text{H}_6$	810	12 045.65	89.46	
$^3\text{H}_5$	$^3\text{F}_4$	3 563	76.80	3.54	460.84
$^3\text{H}_5$	$^3\text{H}_6$	1 216	2 093.16	96.46	
$^3\text{F}_4$	$^3\text{H}_6$	1 847	2 391.76	100	418.10

在实际激光器的设计中,跃迁分支比是一个重要参数,它表征了 Tm^{3+} 从高能级迁到某个低能级的概率大小,从而反映出发射某种波段光的几

率大小。从表 5 中可以看出:(1) $^3\text{H}_5$ 能级寿命较长,可用于激光上能级,并且 $^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁分支比(96.46%)接近 100%,可以用于产生 1 216 nm

激光;(2)³F₄能级寿命较长,适合作为上转换中间能级。

4 结 论

本文采用高温固相法制备了 Tm³⁺/Yb³⁺共掺组分的 YNbO₄ 粉末,具体研究了该材料在 980 nm 激光器激发下的能级跃迁及其吸收特性。首先,在 980 nm 激光激发下,根据样品的上转换发射功率随着激光器工作电流关系的拟合曲线,得到了波长为 456,686,792 nm,对应的吸收光子数

目分别为 3,3,2;其次利用 Judd-Ofelt 理论计算样品的光谱特性,由最小二乘法拟合得到 Tm³⁺/Yb³⁺共掺组分的 YNbO₄ 粉末中 Tm³⁺的谱线参数 $\Omega_t (t=2,4,6)$,得到实验振子强度和理论振子强度,及二者均方根偏差。最后求出在仅考虑电偶极矩近似模式下的 Tm³⁺能级的跃迁几率、跃迁分支比等参数。结果表明:(1)³H₅能级寿命较长,可用于激光上能级,并且³H₅→³H₆跃迁分支比(96.46%)接近100%,可以用于产生1216 nm激光;(2)³F₄能级寿命较长,适合作为上转换中间能级。

参 考 文 献:

- [1] 步文博. 稀土上转换纳米材料用于乏氧肿瘤的高效诊疗研究 [C]. 中国稀土学会 2017 学术年会摘要集, 北京, 2017.
BU W B. High efficiency diagnosis and treatment of hypoxic tumor using rare earth upconversion nanomaterials [C]. 2017 Annual Academic Conference of Chinese Society of Rare Earths, Beijing, 2017. (in Chinese)
- [2] 梁紫璐, 毕水莲, 黄琬淳. 上转换发光纳米技术在食品安全检测中的应用研究进展 [J]. 广东药学院学报, 2016(4): 541-544.
LIANG Z L, BI S L, HUANG W C. Progress on the application of upconversion fluorescence nanoparticles technology in food inspection [J]. *J. Guangdong Pharmaceut. Univ.*, 2016(4):541-544. (in Chinese)
- [3] 王静. 新型稀土与过渡金属发光材料及其在半导体照明与生物荧光成像研究 [C]. 第十四届固态化学与无机合成学术会议论文摘要集, 天津, 2016.
WANG J. Rare earth and transition metal luminescent materials for potential applications in solid state lighting and bioimaging [C]. *Abstracts of Proceedings of the Fourteenth Academic Conference on Solid State Chemistry and Inorganic Synthesis, Tianjin*, 2016. (in Chinese)
- [4] 姜玲, 阙亚萍, 丁勇, 等. 上/下转换材料在染料敏化太阳能电池中的应用进展 [J]. 化学进展, 2016(5):637-646.
JIANG L, QUE Y P, DING Y, *et al.*. Applications of the up and down conversion in dye sensitized solar cells [J]. *Prog. Chem.*, 2016(5):637-646. (in Chinese)
- [5] 陈洋. 上转换光剂/Ta₂O₅/助催化剂体系光催化水解制氢的研究 [D]. 沈阳:辽宁大学, 2016.
CHEN Y. *The Research of Up-conversion Luminescence agent/Ta₂O₅/Cocatalyst System in Hydrogen Production from Water Splitting* [D]. Shenyang: Liaoning University, 2016. (in Chinese)
- [6] 赵玉慈, 赵雄燕, 王鑫. 稀土上转换纳米发光材料的研究进展 [J]. 现代化工, 2016(7):21-24.
ZHAO Y C, ZHAO X Y, WANG X. Research progress of rare-earth up-conversion luminescent material [J]. *Modern Chem. Ind.*, 2016(7):21-24. (in Chinese)
- [7] 宗玲博. 钇氧化物基质材料的微结构调控及其对发光性能的增强效应研究 [D]. 北京:北京科技大学, 2017.
ZONG L B. *Microstructure Control of Yttrium-based Oxides Host Materials and Their Enhanced Effect on Luminescence Properties* [D]. Beijing: University of Science and Technology, 2017. (in Chinese)
- [8] 苏勉曾, 程红. 铈(III)激活铈酸钇的发光 [J]. 功能材料, 1993, 24(2):116-118.
SU M C, CHENG H. Photoluminescence of YNbO₄:Eu³⁺ [J]. *Funct. Mater.*, 1993, 24(2):116-118. (in Chinese)
- [9] 徐星辰, 周亚训, 王森, 等. Tm³⁺/Yb³⁺共掺碲酸盐玻璃的近红外发光及能量传递机理 [J]. 光子学报, 2012, 41(9): 1028-1035.
XU X C, ZHOU Y X, WANG S, *et al.*. Near-infrared emission and energy transfer mechanism of Tm³⁺/Yb³⁺ codoped tellurite glasses [J]. *Acta Photon. Sinica*, 2012, 41(9):1028-1035. (in Chinese)
- [10] 徐星辰, 周亚训, 王森, 等. Tm³⁺/Ho³⁺共掺碲酸盐玻璃的中红外发光及能量传递 [J]. 中国激光, 2012, 39(10):1-8.
XU X C, ZHOU Y X, WANG S, *et al.*. Mid-infrared luminescence and energy transfer mechanism of Tm³⁺/Ho³⁺ co-doped

- tellurite glasses [J]. *Chin. J. Lasers*, 2012, 39(10):1-8. (in Chinese)
- [11] 蒋雪茵, 张志林, 许少鸿. 粉末 LaOCl:Eu³⁺ 的⁵D₁ 能级的无辐射跃迁几率 [J]. *发光学报*, 1990, 11(3):161-166.
JIANG X Y, ZHANG Z L, XU S H. Nonradiative transition probability of ⁵D₁ state in powder LaOCl:Eu³⁺ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 1990, 11(3):161-166. (in Chinese)
- [12] 周鹏宇, 张庆礼, 杨华军, 等. 5at% Yb³⁺:YNbO₄ 的提拉法晶体生长和光谱特性 [J]. *物理学报*, 2012, 61(22):462-469.
ZHOU P Y, ZHANG Q L, YANG H J, *et al.*. Growth and spectral properties of 5at% Yb³⁺:YNbO₄ crystal [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2012, 61(22):462-469. (in Chinese)
- [13] 牛春晖, 任宣玮, 李晓英, 等. YNbO₄ 粉末材料中 Er³⁺ 发光研究及其光谱性质 J-O 计算 [J]. *发光学报*, 2016, 37(5):519-525.
NIU C H, REN X W, LI X Y, *et al.*. Luminescence characteristics of Er³⁺ in YNbO₄ powder materials and J-O calculation of its spectrum [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2016, 37(5):519-525. (in Chinese)
- [14] 张志林, 蒋雪茵, 许少鸿. 多次漫反射法测量粉末中的杂质吸收光谱及其计算机模拟 [J]. *光学学报*, 1991, 11(4):312-317.
ZHANG Z L, JIANG X Y, XU S H. Multiple diffuse reflection method for measuring absorption spectrum of impurity in powder sample its computer simulation [J]. *Acta Opt. Sinica*, 1991, 11(4):312-317. (in Chinese)
- [15] 张思远. 稀土离子的光谱学——光谱性质和光谱理论 [M]. 北京:科学出版社, 2008.
ZHANG S Y. *Spectroscopy of Rare Earth Ions—Spectroscopic Properties and Spectral Theory* [M]. Beijing: Science Press, 2008. (in Chinese)
- [16] 廖金生, 黄艺东, 林炎富, 等. Yb³⁺ 离子摩尔分数对 Yb:GAB 晶体辐射陷阱的影响 [J]. *发光学报*, 2009, 30(2):167-173.
LIAO J S, HUANG Y D, LIN Y F, *et al.*. Influence of Yb³⁺ mole fraction on radiative trapping of Yb:GdAl₃(BO₃)₄ crystals [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2009, 30(2):167-173. (in Chinese)
- [17] 谭浩, 宋峰, 苏静, 等. Er³⁺, Tm³⁺ 共掺的 NaY(WO₄)₂ 晶体的光谱分析和上转换发光 [J]. *物理学报*, 2004, 53(2):631-635.
TAN H, SONG F, SU J, *et al.*. Upconversion luminescence and spectra characteristics of Er³⁺, Tm³⁺ co-doped NaY(WO₄)₂ crystal [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2004, 53(2):631-635. (in Chinese)
- [18] 宋峰, 郭红沧, 张万林, 等. Tm:YVO₄ 晶体的光谱参数计算 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 22(1):1-4.
SONG F, GUO H C, ZHANG W L, *et al.*. Calculation of spectroscopic properties of Tm:YVO₄ crystals [J]. *Spectrosc. Spect. Anal.*, 2007, 22(1):1-4. (in Chinese)
- [19] KONG L, GAN S C, HONG G Y, *et al.*. Relationship between crystal structure and luminescence properties of (Y_{0.96-x}-Ln_xCe_{0.04})₃Al₅O₁₂ (Ln = Gd, La, Lu) phosphors [J]. *J. Rare Earths*, 2004, 25(6):692-696.
- [20] WEBER M J, VARITIMOS T E, MATSINGER B H. Optical intensities of rare-earth ions in yttrium orthoaluminate [J]. *Phys. Rev. B*, 1973, 8(1):47-53.
- [21] ZANG J C, XIE L Y, LI X, *et al.*. Spectral properties and upconversion luminescence of Er³⁺, Yb³⁺:BaWO₄ crystal [J]. *J. Rare Earths*, 2007, 25(5):578-584.
- [22] 臧竞存, 郑楷, 邹玉林, 等. 掺铋钨酸钡单晶生长和光谱研究 [J]. *物理学报*, 2010, 59(1):609-615.
ZANG J C, ZHENG K, ZOU Y L, *et al.*. The growth and spectral characteristics of BaWO₄:Tm³⁺ single crystal [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2010, 59(1):609-615. (in Chinese)
- [23] WALSH B M, BARNES N P. Comparison of Tm:ZBLAN and Tm:silica fiber lasers; spectroscopy and tunable pulsed laser operation around 1.9 μm [J]. *Appl. Phys. B*, 2004, 78(3-4):325-333.



李磊伟(1991-),男,河北张家口人,硕士研究生,2015年于河北邯郸学院获得学士学位,主要从事发光材料/隐身材料方面的研究。
E-mail: 2279428962@qq.com



牛春晖(1976-),男,山西运城人,博士,副教授,2005年于中国科学院物理研究所获得博士学位,主要从事发光材料、激光玻璃以及光电隐身材料的研究。
E-mail: niuchunhui@bistu.edu.cn