

# 不同寻常的能级跃迁——双光子吸收&上转换发光

(北京卓立汉光仪器有限公司, 北京 101102)

**摘要:** 本文主要通过 OmniFluo990 稳态瞬态荧光光谱仪表征了 NaYF<sub>4</sub>:YbEr 材料基于双光子吸收的上转换发光性质, 介绍了上转换发光材料稀土离子能级之间的 f-f 跃迁属于禁阻跃迁, 存在较长寿命的中间能级或亚稳态, 瞬态光谱的测试也可以提供佐证。

**关键词:** 瞬态荧光;上转换;发光材料;稀土;双光子吸收

对于光的吸收过程, 绝大部分的物质都是以一个光子为单位进行吸收的, 即每次只吸收一个光子。而在一些具有特殊能级跃迁模式的分子中, 会出现两个及以上的多光子吸收现象。对于特殊的物质而言, 激发光要达到极高的能量密度才能开启多光子吸收效应, 因此需要使用激光器作为激发光源。

双光子吸收 (Two-Photon Absorption, TPA) 是多光子吸收效应的一种, 也属于三阶非线性效应, 其理论于 1930 年首次被德国物理学家 Maria Goppert-Mayer 提出, 并在 1961 成功进行了实验验证。在双光子吸收中, 一个分子同时吸收两个光子, 分子由基态跃迁至激发态, 中间经过一个虚能级完成, 其吸收强度与激发光强的平方成正比, 而对于单光子吸收过程, 双光子吸收的强度与激发光强呈线性关系。双光子吸收的优势在于其具有较宽的吸光范围和较强的吸光效率, 可以应用在上转换发光材料、显微光学、微加工, 3D 数据存储、光动力疗法等领域。

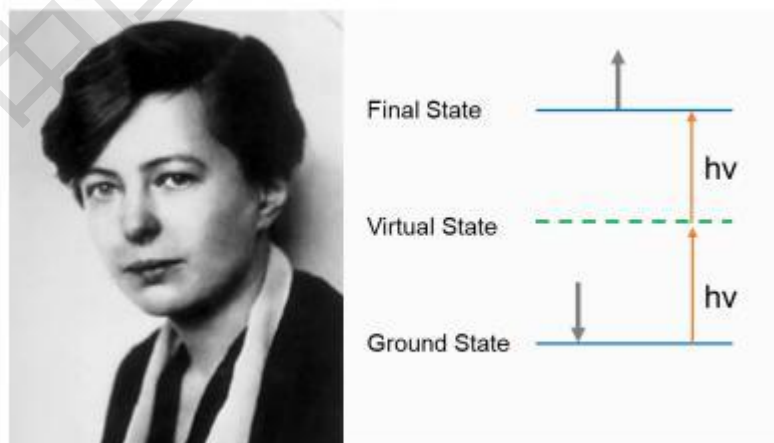


图 1 Maria Goppert-Mayer 和她的 TPA 理论

使用 Zolix 的 OmniFluo990 稳态瞬态荧光光谱仪表征了 NaYF<sub>4</sub>:YbEr 材料基于双光子吸收的上转换发光性质。

稀土离子中 Er<sup>3+</sup>具有众多的能级，其激发态到基态 4I<sub>15/2</sub> 之间的跃迁可带来紫外可见到近红外区十分丰富的光谱信息，而且在红外区的几个特定波长处有强烈的吸收，是实现红外到可见上转换荧光的重要材料。

NaYF<sub>4</sub>:YbEr 中的 Yb<sup>3+</sup>在 980nm 处有相对更大的红外吸收截面，而且所吸收的能量可以高效传递至 Er<sup>3+</sup>中，因此在 NaYF<sub>4</sub>:YbEr 中,Er<sup>3+</sup>的上转换发光主要通过能量传递来实现。下图为在改变 980nm 激光功率下得到的 NaYF<sub>4</sub>:YbEr 的上转换发光光谱图（发射光谱范围位于 510nm~570nm 之间）。图 2 可见，随着激光功率从 100mW 增大到 500mW，上转换发光的强度也随之增加。由于稀土材料的发光峰一般都比较尖锐，进行光谱采集的时候，激发和发射的狭缝需要调小才能得到较好的分辨率。在本次测试中，激发和发射狭缝分别设置为 0.15nm 和 0.1nm，样品位于 521.5nm，539.5nm，541nm，546.5nm 的特征发光峰清晰可见。

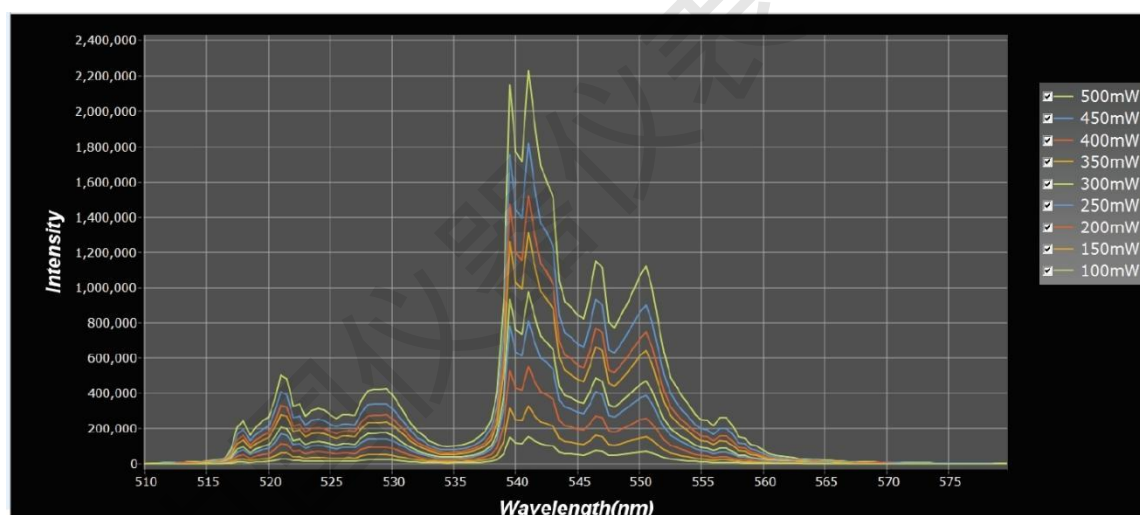


图 2 NaYF<sub>4</sub>:YbEr 的变功率上转换光谱测试

接下来对上转换发光过程参与吸收的光子数进行进一步考察。上转换发光通常涉及到多个光子参与的过程，其吸收光强和激发光功率之间存在指数关系，因此所发射的可见光强与激发光功率之间也同样存在如下关系： $I_{uc} \propto (I_{laser})^n$ ， $I_{uc}$  表示上转换发光 (Up Conversion) 的强度， $I_{laser}$  表示用于激发的激光功率， $n$  表示样品每发射出一个光子所需要吸收的光子数。当对公式两边取对数的时候，可以得到  $\log(I_{uc}) \propto n \log(I_{laser})$ ，即在多光子过程中，上转换发光的强度和激光功率的双对数图是直线关系，通过求得直线斜率  $n$ ，即可得到多光子过程中吸收的光子数  $n$ 。

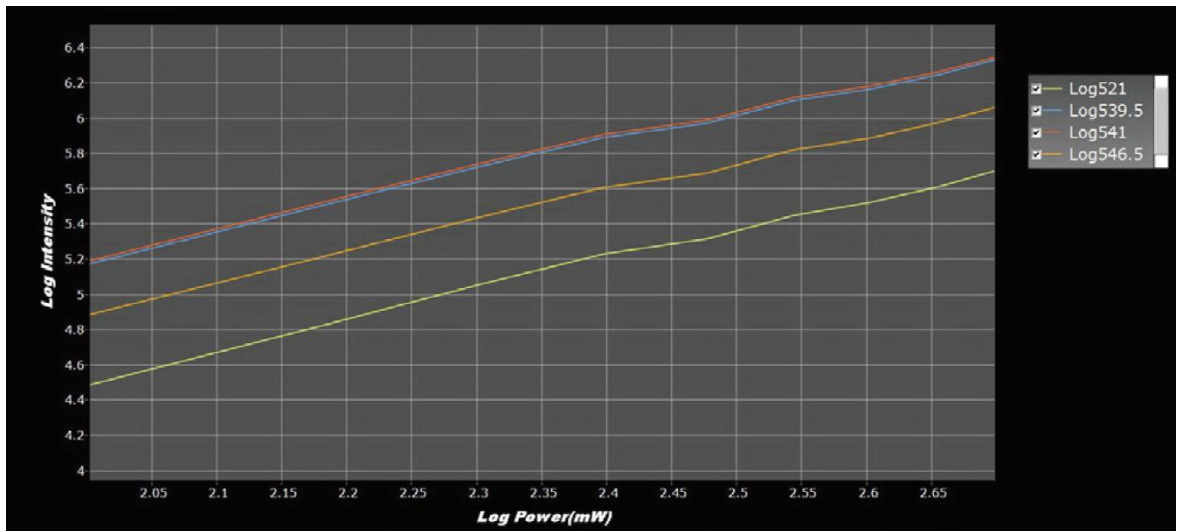


图4 NaYF<sub>4</sub>:YbEr 特征峰强度 VS 激发光功率的双对数曲线

为了分析 NaYF<sub>4</sub>:YbEr 的上转换发光中的多光子吸收过程，提取 NaYF<sub>4</sub>:YbEr 的上转换荧光光谱中位于 521.5nm, 539.5nm, 541nm, 546.5nm 处的特征峰（图 2），作图得到发光强度和激发功率的双对数曲线。四条曲线的斜率约等于 2，表征此样品在这些波长为双光子吸收过程。具体的过程为：Yb<sup>3+</sup>吸收一个 980nm 的光子后，从基态跃迁到激发态，并将能量传递（ET）给 Er<sup>3+</sup>，使之跃迁到激发态，与此同时 Yb<sup>3+</sup>回到基态并继续吸收能量，处于激发态的 Er<sup>3+</sup>继续吸收 Yb<sup>3+</sup>传递过来的能量发生更高能级的跃迁，\*后以辐射跃迁的方式回到基态，并释放出特征绿光（图 3）。

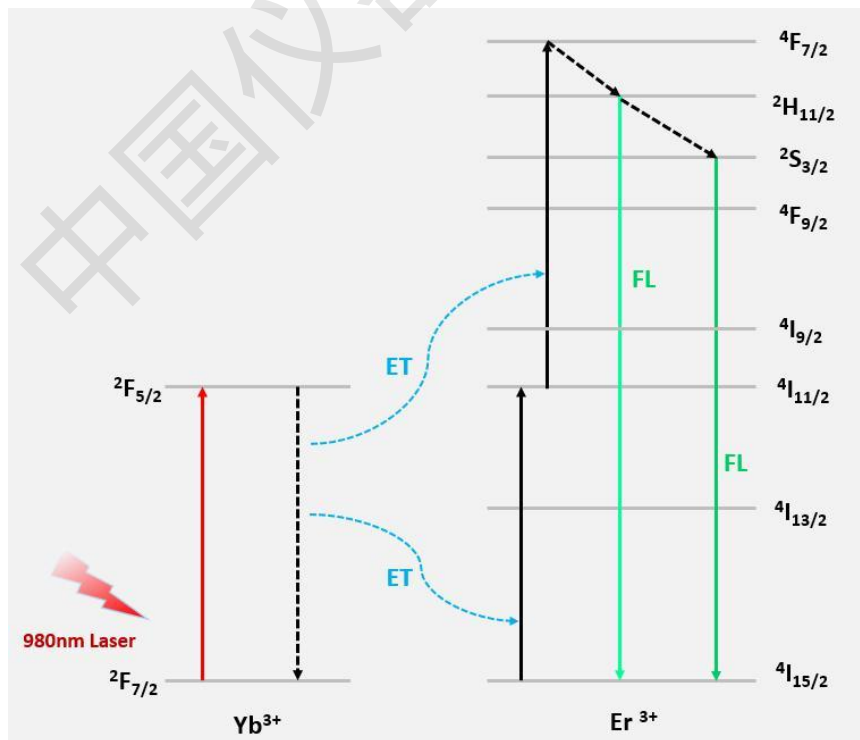


图3 Yb<sup>3+</sup>和 Er<sup>3+</sup>之间的能量传递及双光子吸收发光过程

上转换发光材料稀土离子能级之间的 f-f 跃迁属于禁阻跃迁，存在较长寿命的中间能级或亚稳态，瞬态光谱的测试也可以提供佐证。下图为使用 980nm 的脉冲调制激光器对样品进行寿命测试的结果，经过解卷积拟合得到此上转换发光的寿命为 146 $\mu$ s。

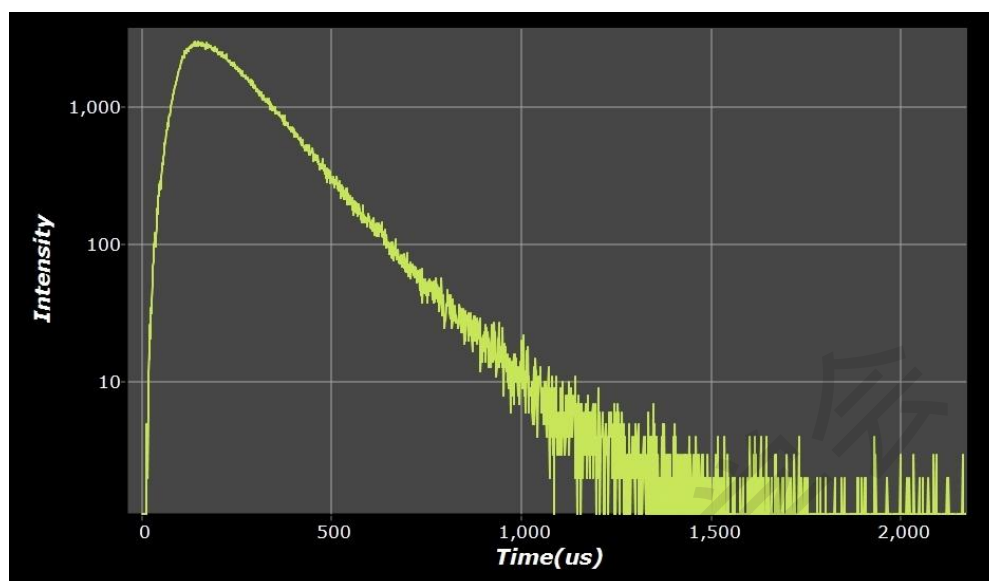


图 4 寿命测试光谱图， $E_x=980\text{nm}$  脉冲激光器， $E_m=539.5\text{nm}$

在 NaYF<sub>4</sub>:YbEr 材料中，Yb<sup>3+</sup>和 Er<sup>3+</sup>之间的能量传递产生了上转换发光现象，其位于可见区的一系列窄带发射光谱可在配置 980nm 激光器的 OmniFluo990 荧光光谱仪上测试得到。通过分析发光强度和激发光功率之间的关系，证实了 NaYF<sub>4</sub>:YbEr 的三阶非线性双光子吸收行为，寿命测试结果也对此上转换发光材料存在较长寿命的中间态能级进行了佐证。

实验设备及参数设置：

Zolix OmniFluo990 稳态瞬态荧光光谱仪激发光源，功率可调的连续输出激光器通过样品仓侧面接入光谱仪中。因为激光的功率密度较大，使用的时候要加以注意。OmniFluo990 样品仓的开盖自锁功能，可在样品仓盖打开的情况下关闭快门，保护检测器不会受到有可能误入的强光照射而损坏。

光源	980nm 激光器 (CW/Pulsed)
检测器	光子计数光电倍增管
样品支架	固体样品支架
激发狭缝	0.15nm
发射狭缝	0.1nm
积分时间	0.2s
激光功率	100mW~500mW, 50mW 步进



图5 OmniFluo990 稳态瞬态荧光光谱仪及测试参数设置