文章编号: 0258-7025(2009)Supplement 1-0319-05

ErP₅O₁₄晶体在 650 nm 激光激发下的 上转换动态布居过程

陈晓波¹ 何琛娟¹ 宋增福² 郭敬华¹ 杨国建¹ 周宏余¹ 王亚非¹ 田 强¹周 静¹ 彭芳麟¹ 汪华英¹ 刘大禾¹ 吴正龙¹ 马 恩¹ 欧阳捷¹ 陈 英¹ 李 辉³ (¹北京师范大学物理系和材料学院应用光学北京市重点实验室,北京 100875; ²北京大学物理学院,北京 100871) ³福建师范大学物理与光电子信息科技学院,福建 福州 350007

摘要 报道了通过建立速率方程描述掺 Er^{3+} 五磷酸盐的动态布居过程,计算得到 ErP_5O_{14} 晶体在 650 nm 激光激 发下的所有能级的动力学过程和抽运功率的影响。自发辐射过程、抽运光子的吸收、相应的受激辐射过程、多声子 无辐射弛豫过程、所有可能的能量传递过程都包括在速率方程里。研究发现,在 650 nm 激光功率达到 $10^3 \sim 10^5$ W 程度时上转换发光就很强且上转换行为很好, ${}^4I_{15/2}$ 的稳态布居几率可以小到 0.0617, ${}^4F_{9/2}$ 的稳态布居几率可以快 速增加到 0.362 的高水平然后缓慢地减小到 0.0374 的稳态值,它意味着 ${}^4F_{9/2}$ 的布居已经转换到更高的能级了,在 ${}^4S_{3/2}$ 能级可以有高达 0.212 的布居几率,它会导致 543 nm 的强的上转换发光。在 ${}^4G_{9/2}$ 能级可以有高达 0.160 的 布居几率,它会导致 379 nm 的强的上转换发光。

关键词 光物理; 上转换; 稀土; 五磷酸盐晶体; 动力学过程

中图分类号 TN241; O437 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL200936s1.0319

Dynamic Population Process of Upconversion Luminescence of ErP₅O₁₄ Crystal Excited by 650 nm Laser

Chen Xiaobo¹ He Chenjun¹ Song Zengfu² Guo Jinghua¹ Yang Guojian¹ Zhou Hongyu¹ Wang Yafei¹ Tian Qiang¹ Zhou Jing¹ Peng Fanglin¹ Wang Huaying¹ Liu Dahe¹ Wu Zhenglong¹ Ma En¹ Ouyang Jie¹ Chen Ying¹ Li Hui³

¹ Applied Optics Beijing Area Major Laboratory, Physics Department and Material College, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

² Physics School, Peking University, Beijing 100871, China

³ Physics and Optoelectronic Information Science and Technology College, Fujian Normal University,

Fuzhou, Fujian 350007, China

Abstract Dynamic population process of ErP_5O_{14} crystal described by rate equations is reported in the present manuscript. All dynamic process and pumping power influence have been calculated out for ErP_5O_{14} crystal when excited by 650nm laser. Established rate equations has included spontaneous emission rates, absorption of pumping photon, relative stimulated emission rates, nonradiative multiphonon relaxation rates, all possible energy transfer rates and back energy transfer rates. It is found that upconversion luminescence intensity is very strong and upconversion luminescence behaviour is very good when 650 nm laser pumping power reaches $10^3 \sim 10^5$ W. The stable population probability of ${}^4I_{15/2}$ state can be reduced to 0.0617 small extent. The population probability of ${}^4F_{9/2}$ state has been upconversioned to higher level. The very good results have emerged at that the population probability of ${}^4S_{3/2}$ state may be as high as 0.212, which will results in the strong 543 nm upconversion luminescence.

Key words optical physics; upconversion; rare earth; ErP₅O₁₄ crystal; dynamic process

基金项目:国家自然科学基金(10674019)资助课题。

作者简介: 陈晓波(1963-),男,教授,主要从事光物理方面的研究。E-mail: xbchen@bnu. edu. cn

光

1 引 言

光子学技术为现在信息社会的主要支柱之 一^[1],上转换研究为光子学领域的重要研究课题。 上转换荧光现象最早发现于1940年^[2],而稀土离子 的上转换研究起源于20世纪50年代,在20世纪 60年代受到发展夜视设备的推动,上转换研究有了 一段较快的发展,到了20世纪80年代受到发展上 转换激光器、立体三维显示、上转换红外显示器的推 动而进入蓬勃发展的研究阶段^[3~7],近几年多光子 成像和多光子显微已取得很大的成功显现了良好的 应用前景。

有很多的稀土离子,例如 Er³⁺,Nd³⁺ 和 Ho³⁺ 等,被广泛用于一系列基质材料中作为激活中心实 现有用的受激发射。对于大多数基质材料,稀土离 子的掺杂浓度实际只能到几个百分点的浓度,更高 的掺杂浓度会导致荧光寿命的缩短、荧光的淬灭和 线宽的展宽。20世纪70年代科学家惊喜地发现钕 离子在五磷酸盐中浓度淬灭很小[8]。从那以后在五 磷酸盐晶体上完成了很多工作,此种晶体称之为化 学计量比晶体,激活离子不是以杂质的方式掺杂在 基质材料里,而是化合物的一个基本组分。稀土五 磷酸盐的晶体结构与稀土离子的半径有关^[9],稀土 五磷酸盐晶体结构的主要特征是没有两个稀土离子 共用同一氧原子,稀土离子间的最紧邻的成键连接 是-Re-O-P-O-Re-,最短间距不小于 0.5 nm,大的离子间距削弱了离子之间的互作用,并因 此而减小了离子间互作用对荧光的淬灭。

交叉能量传递作用可以导致一些重要的动力学 过程,它可以构成上转换激光或下转换激光的主要 抽运通道。交叉能量传递通道常常可以导致比常规 激发通道大得多的激发效率,所以,集成固体激光 应用的前景极为看好^[10]。本文建立了掺 Er^{3+} 五磷 酸盐晶体动力学过程的速率方程,对 ErP_5O_{14} 五磷 酸盐晶体的所有能级的动力学过程进行了数值模 拟,得到了在 100 mW 到 10⁷ W 的 650 nm 激光激 发下所有能级布居达到稳态的随时间的改变过程。

2 计 算

2.1 自发辐射跃迁几率(A_{ED}, A_{MD})

利用能级间跃迁的振子强度与积分光密度的 关系为

$$f(aJ,bJ') = \frac{mc^2}{N\pi e^2} \int \frac{\rho_{\rm OD}(\lambda) \times 2.303}{d \times \lambda^2} d\lambda, \quad (1)$$

式中m,e分别为电子质量和电荷,c为真空中光速,

ρ_{OD}(λ) 是随跃迁波长变化的光密度,d 为样品厚度, N 为粒子数密度。可通过吸收谱图的测量得出与各 激发能级相对应的吸收跃迁的振子强度的实验值。 忽略电四极跃迁的影响时,能级间跃迁的振子强度 与谱线强度的关系为

$$f(aJ, bJ') = \frac{8\pi^2 m\bar{\nu}}{3hn^2 e^2 (2J+1)} \times$$

[$\chi_{ed}S_{ed}(aJ,bJ') + \chi_{md}S_{md}(aJ,bJ')$], (2) h 为普朗克常数,n 为折射率, \chi 为折射率 n 的有效 场修正项,磁偶极跃迁 $\chi_{md} = n^3$,电偶极跃迁 $\chi_{ed} = n(n^2+2)^2/9$, S_{ed} , S_{md} 分别为电、磁偶极跃迁谱线强 度。根据 Judd-Ofelt(J-O)理论对电偶极跃迁谱线 强度的描述和测得的振子强度值,可以拟合得到J-O 参量 Ω_t (t=2,4,6)。

2.2 多声子无辐射弛豫速率(W_{MPR})

固体中稀土离子的某能级的多声子弛豫速率和 该能级与其下最近邻能级间的能量间隙有指数关 系^[11]。此一经典的"能隙定律"的表达式为

$$W_{\rm MPR} = C \exp(-\alpha \Delta E), \qquad (3)$$

 ΔE 为能量间隙, C, α 为系统的特征参量。直接从 (3)式可获得多声子无辐射弛豫速率,需要知道与基 质有关的两个特征参量 C 和α,据我们所知,相关的 文献中并没有现成的 C 和α值。因此为得到多声子 无辐射弛豫速率,需要了解 Er³⁺离子部分能级的寿 命。由于样品和实验条件限制,没有对低浓度 $Er_{r}La_{1-r}P_{5}O_{14}$ 晶体中 Er^{3+} 离子各能级寿命进行测 量。据我们所知,相关的文献中也没有给出描述晶 体多声子无辐射弛豫的参量 C, α 的值。在实验中, 曾得到过低浓度掺杂的 $Er_x La_{1-x} P_5 O_{14} # 晶 + I_{13/2}$ 和⁴ I_{11/2}能级寿命值约为 5.1 ms 和 0.311 ms。由于 没有 $Er_x La_{1-x} P_5 O_{14}$ 晶体中的相应数据,忽略了晶体 非晶化后带来的对多声子过程的影响,认为晶体中 这两个能级的寿命与非晶中相同,得到特征参量 C 和 α 分别为 3.112×10⁵ s⁻¹ 和 1.277×10⁻³ cm⁻¹, 由此求得了各能级的多声子无辐射弛豫速率。从 Mazurak 等^[12] 对室温下 Er_{0.2} Yb_{0.8} P₅O₁₄ 晶体中 Er³⁺离子能级寿命的测量结果来看,受能量迁移过 程影响较小的 ${}^{4}I_{13/2}$ 能级室温下寿命为 4.5 ms,与我 们的低浓度 $Er_r La_{1-r} P_5 O_{14}$ 非晶中的值相近。因此, 用这组数据定性描述晶体的结果还是可信的。

2.3 能量迁移速率

能量迁移速率受互作用离子的间距影响很大。 如上文所述,五磷酸盐中稀土离子间的最短键连接 是-Re-O-P-O-Re-,间距大于 0.5 nm,全浓 度时,只需考虑这种间距的离子对。当有其他阳离 子掺入时,必须考虑其对离子间距的影响。对于晶体 而言,由于五磷酸盐晶体中稀土离子之间有固定的键 结构,假设 Er^{3+} 离子原子百分比为 x, Er^{3+} 离子间距 为R,若认为 Er^{3+} 离子在 $Er_x La_{1-x} P_5 O_{14}$ 晶体中是均 匀分布的,显然 R^{-3} 应与掺杂分子量的百分比 x 成正 比,且有 $R^{-3} = x \cdot R_0^{-3}$, R_0 是 $La P_5 O_{14}$ 晶体中 La 离子 间距,为 0.519 nm。另外,La 离子为惰性离子,它与 Er^{3+} 离子之间的互作用可以忽略。

当能量迁移过程有声子参与时,由下式和 α 值, 可以得到声子参与的能量迁移速率

$$W_{\rm PET} = W_{\rm ET} \exp(-\beta \Delta E), \qquad (4)$$

$$\beta = \alpha - \ln(2)/h\nu, \qquad (5)$$

为确定系统中上转换荧光的抽运机制,计算中 考虑了所有能级间的能量迁移过程。更重要的是 ErP₅O₁₄晶体中能量迁移速率大于 10⁶ s⁻¹的能量迁 移过程及相应的能量失配、声子的影响、重叠积分和 迁移速率等量。可以看出,在全浓度晶体中,有许多 能量迁移过程都有较大的速率,因此,在这种晶体中 能量迁移过程可能会对各能态布居产生大的影响。

2.4 基态吸收与激发态吸收

各能级对抽运光的吸收速率与该能级在光子频 率 ν_{ex}处的吸收截面和激发光束的强度 I_{ex}有关。可 以通过实验测量基态和激发态的吸收截面,也可以 通过计算得出。

对于波数为 \tilde{v} 的跃迁,其积分截面与跃迁的振 子强度 f 关系为 $\int \sigma(\tilde{v}) d\tilde{v} = \frac{\pi e^2}{mc^2} f$,如认为跃迁谱线 线型为洛仑兹线型,此时有

$$\int \sigma(\tilde{\nu}) \,\mathrm{d}\tilde{\nu} = \frac{\pi}{2} \sigma_{\rm p} \Delta \tilde{\nu}, \qquad (6)$$

$$\sigma_{\rm p} = \frac{2e^2}{mc^2\,\Delta\tilde{\nu}}f\,,\tag{7}$$

而跃迁的振子强度 f 可以根据 J-O 理论计算得到。

激发光束的强度除与抽运光强有关外,还受光 斑大小的影响,计算中取聚焦后的光斑面积为 2500 µm²。

由于能级展宽和抽运光谱宽的影响,实际布居 于基态与各激发态的离子可能同时都存在对抽运光 的共振或非共振的吸收跃迁。在本文的计算过程 中,只考虑了几个失配量小于 1000 cm⁻¹ 的吸收过 程,即 650 nm 抽运时,考虑⁴ $I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}, {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}, {}^4F_{3/2}, {}^4I_{11/2} \rightarrow ({}^2G {}^4F {}^2H)_{9/2}, {}^4G_{11/2} \pi {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}, {}^2K_{15/2}, {}^2G_{7/2}$ 的吸收跃迁,如图 1 所示。

3 结果与讨论

考虑抽运光波长为 650 nm 时 Er³⁺离子各能级 的布居状况。由于能级²H_{11/2},⁴F_{3/2}及能级²K_{15/2}, ²G_{7/2}与下能级间能量间距很小,布居其上的离子会 通过迅速的多声子无辐射弛豫衰减至下能级,同时 室温下这些能级的布居与其近邻下能级布居满足热 平衡条件。速率方程中考虑了这几组能级之间的热 效应。计算中所考虑的各能级的标示见图 1。





Fig. 1 Energy level structure of Er³⁺ ion

求解含 15 个能级的速率方程组是很困难的。考 虑到 Δt 足够小时,有 $n(t_0 + \Delta t) = n(t_0) + (dn/dt) \Delta t$ 近似成立,利用初始条件 $n_1 = 1.0, n_i = 0(i \neq 1)$,求 得各态布居随时间的变化曲线,并取稳定后的值为 速率方程的稳态解。利用所得到的稳态解,就可以 对 Er^{3+} 离子各能态布居随抽运光场及掺杂量的变 化关系进行分析。

在抽运功率为 100 mW 的时候, ErP_5O_{14} 晶体 中 Er^{3+} 离子所有能级的布居随时间改变的曲线如 图 2 所示。图 2 的曲线显示了在 650 nm 激光激发 下, ${}^{4}I_{15/2}$, ${}^{4}I_{13/2}$, ${}^{4}I_{11/2}$, ${}^{4}I_{9/2}$, ${}^{4}F_{9/2}$, ${}^{4}S_{3/2}$, ${}^{2}H_{11/2}$, ${}^{4}F_{7/2}$, ${}^{4}F_{5/2}$, ${}^{4}F_{3/2}$, ${}^{2}H_{9/2}$, ${}^{4}G_{9/2}$, ${}^{2}K_{15/2}$ $\pi^{2}G_{7/2}$ 能级的布居是如何随时间改变的。所有能级的布居 大约在 8 ms 达到稳定。相对应的值就作为此条件 的速率方程的稳态解。

从图 2 可以看出所有能级的布居随时间是单调 改变的,首先,基态的布居随时间快速改变,在大约 2 ms达到稳定之后就几乎不再改变。受激光直接 激发的⁴F_{9/2}能级随时间首先急剧地改变然后缓慢 变化。

光

中







图 3 10³ W,650 nm 激光激发的 ErP₅O₁₄ 晶体中 Er³⁺离 子的所有能级布居随时间的改变



从图 2 和图 3 中所示各能态的动态布居过程。 可清晰地看出抽运光功率的差异给系统带来的影响。 首先,抽运光功率的大小直接影响各态稳态布居几率 的相对大小。抽运光强为100 mW时,粒子仍主要布 居于各低能态,而抽运光强为107W时,高能态如 ${}^{4}S_{3/2}$ 和 ${}^{4}G_{9/2}$ 有较大的布居几率。其次,抽运光强会 影响各能级布居几率的时间曲线形状。以能级 ${}^{4}I_{9/2}$ 为例,抽运光强为100 mW时,该能级布居几率可分 为陡峭上升,增长趋势减小而后再增强的变化;抽运 光强为10³ W时,这种变化已不出现,该态布居先随 时间迅速增大,出现极值,而后略减小直至稳定;光 强为10⁵ W时,该态布居的时间曲线出现显著的峰 状结构,而当抽运光强增至107 W时,该能级布居的 时间曲线只是简单的增大直至稳定的形状。不同抽 运光强条件下,各态布居不同会引起能级间能量迁 移过程影响大小的不同,另外,抽运光强的大小还从 两个方面影响能级⁴ I_{9/2}:增强的抽运光会使粒子由





Fig. 2 Variation with time of all state of ${\rm Er}^{\scriptscriptstyle 3+}$ ion when excited by 100 mW, 650 nm laser

最有趣的动态布居曲线是⁴ I_{9/2},在⁴ F_{9/2} 陡峭上 升及初显平缓时,该能级的变化趋势与之相同,意味 着这一段该态主要由⁴ F_{9/2} 直接布居。但与⁴ F_{9/2} 布 居几率仅随时间略有增长相对应的时间段,⁴ I_{9/2} 布 居有一个大的攀升,即此时其他能级通过能量迁移 过程产生的该能级布居要多于通过该能级的能量迁 移过程消耗的布居。总的来说,抽运激光场加上后 各激发态布居逐渐增大而基态布居逐渐减小,最后 均趋于稳定。

系统中自发辐射速率和多声子无辐射弛豫速率 是不变的,而能量迁移过程随掺杂离子浓度变化而 变化,抽运光场的强弱决定着受激吸收和受激辐射 速率的大小。实验中,若采用调Q激光抽运,影响 系统布居的激光功率密度的数量级要达到10⁷W, 峰值功率更可高达10⁹~10¹⁰W,为了解高功率密度 基态被激发至⁴ $F_{9/2}$,而后通过多声子无辐射弛豫至 ⁴ $I_{9/2}$ 的几率增大,而同时抽运光的增强又会增大布 居于⁴ $I_{9/2}$ 的离子被激发至⁴ $G_{9/2}$ 的几率,⁴ $I_{9/2}$ 随抽运 光强变化的动态布居曲线就是这几种因素共同作用 的结果。另外,由图 2 和图 3 可见,抽运光功率密度 的大小直接影响了系统达到稳态所需时间,抽运激 光光强为 0.1 W,10 W,10³ W,10⁵ W,10⁷ W 时,系统 达到稳定分别需要 8 ms,1.3 ms,140 μ s,29 μ s 和 18 μ s。总的来说,在我们所考虑的范围内,抽运光光 强越大,系统达到稳定所需的时间就越短。

4 结 论

对于五磷酸盐这种化学计量比化合物, Er^{3+} 离 子是作为一个组成成分被掺入其中的,这种基质中 Er^{3+} 离子间的最短键连接是-Re-O-P-O-Re-, 最短间距不小于 0.5 nm, 大的离子间距削弱了离子 之间的互作用,并因此而减小了离子间互作用对荧 光的淬灭。利用考虑系统中所有单离子过程和离子 对互作用过程的速率方程,本文研究了 650nm 激光 抽运下 ErP_5O_{14} 晶体中各能级的动态布居过程。发 现抽运光的强弱对 Er^{3+} 各能级的动态行为, 如布居 曲线的形状、稳态布居的大小有显著的影响, 而系统 达到稳定所需的时间也受影响, 在所讨论的范围内, 对于全浓度晶体, 系统稳定所需时间随抽运光强增 大而减小(光强由 100 mW 增至 10⁷ W 时, 稳定所需 时间由 8 ms 减小为 18 μ s)。 **致激** 作者向北京师范大学王策博士、李永良教授、 张仲秋教授表示衷心的感谢。

参考文献

1 Zhou Bingkun, et al.. Optical Electronics[M]. Beijing: Science Press, 1991

周炳琨等.光电子学[M].北京:科学出版社,1991

- 2 Brien B. O., Development of infra-red sensitive phosphors[J]. J. Opt. Soc. Am., 1946, 36(7): 369~369
- 3 Deshazer L. G., Komai L. G., Fluorescence conversion efficiency of neodymium glass [J]. J. Opt. Soc. Am., 1965, 55(8): 940~941
- 4 Allain J. Y., Monerie M., Poignant H., Tunable green upconversion erbium fibre laser[J]. *Electron. Lett.*, 1992, 28: 111~112
- 5 Downing E., Hesselink L. et al., A three-color, solid-state, three-dimensional display[J]. Science, 1996, 273: 1185~1189
- 6 Zhao Y., Fleming S., Poole S., 22 mW blue output power from a Pr³⁺ fluoride fibre upconversion laser[J]. Opt. Commun., 1995, **114**: 285~288
- 7 Auzel F. Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids[J]. Chem. Rev., 2004, 104: 139~173
- 8 Danielmeyer H. G., Weber H. P., Fluorescence in neodymium ultraphosphate[J]. IEEE J. Quantum Electron., 1972, QE-8: 805~808
- 9 Albrand K. R., Attig R., Fenner J.. Crystal structure of the laser material NdP₅O₁₄[J]. Mat. Res. Bull, 1974, 9: 129~140
- 10 Chen Xiaobo, Feng Yan, Li Meixian *et al.*. The Yb³⁺ sensitized upconversion blue luminescence of Tm_{0.03} Yb_{0.18} La_{0.79} P₅O₁₄ and Tm(0.1) Yb(3): ZBLAN glasses[J]. *Chinese J. Lasers*, 1999, **A26**: 437~442
 陈晓波,冯 衍,李美仙等. Tm_{0.03} Yb_{0.18} La_{0.79} P₅O₁₄ 和 Tm (0.1) Yb(3): ZBLAN 玻璃的上转换敏化蓝色发光[J]. 中国激光,1999, **A26**: 437~442
- 11 Reisfeld R., Jorgensen C. K., Lasers and Excited States of Rare Earths[M]. New York, Berlin: Springer-Verlag, 1977
- 12 Mazurak Z. et al.. Radiative and non-radiative transitions in ErP₅O₁₄ single crystals[J]. J. Lumin., 1978, 17: 401~409