

光子雪崩上转换的四能级模型*

陈学元 罗遵度

(中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350002)

摘 要 提出了四能级耦合系统的光子雪崩上转换模型。首先从理论上分析了光子雪崩产生的条件, 给出了雪崩阈值以及在低于或高于阈值条件下荧光强度随时间变化关系; 再将该模型结合数值分析应用于 $Tm^{3+} \cdot LiYF_4$ 晶体这一具体实例, 理论分析结果与实验基本一致。因此应用此模型及其理论结果将有助于探索新型光子雪崩上转换材料。

关键词 光子雪崩, 上转换发光, 稀土晶体。

1 引 言

上转换激光器是一种激光振荡频率高于抽运光频率的光抽运激光器。近年来, 可见波段上转换激光器的研制激起了人们对上转换激发机制的研究热潮。实际的上转换机制有三种类型: 步进吸收, 能量传递上转换和光子雪崩(亦称雪崩吸收)。对于稀土晶体材料, 如果存在长寿命亚稳中间态(起着抽运能量库作用), 抽运波长与激发态吸收共振, 则可实现相当有效的频率上转换。三种机制之中, 光子雪崩最为有效。

1979 年在研究掺 Pr^{3+} 的红外计数器中首次发现光子雪崩^[1], 当时并未认为它是主要抽运机制。随后十几年, 相继报道了在不同基质材料中掺不同稀土离子的光子雪崩现象, 如 $Pr^{3+} \cdot LaCl_3$ ^[2]、 $Nd^{3+} \cdot LiYF_4$ ^[3, 4]、 $Er^{3+} \cdot LiYF_4$ ^[5]、 $Er^{3+} \cdot YAlO_3$ ^[6, 7]、 $Tm^{3+} \cdot LiYF_4$ ^[8~11]、 $Tm^{3+} \cdot YAG$ ^[12]、 $Tm^{3+} \cdot YAlO_3$ ^[13]、 $Tm^{3+} \cdot LaF_3$ ^[14] 和 $Tm^{3+} \cdot CaF_2$ ^[15]。光子雪崩过程中, 抽运能量并非对应于通常的基态吸收, 而是与亚稳中间态的能量吸收共振, 因此雪崩吸收常需满足以下两条件: 1) 存在一长寿命的中间态, 使激发态吸收成为可能; 2) 存在一些有效的能量交叉弛豫过程, 可使中间态粒子数雪崩式增加。这两个条件与掺杂离子、基质材料和掺杂浓度密切相关。除抽运机制不同, 光子雪崩发光与通常上转换发光相比还有以下几个特征: 存在雪崩阈值, 发光强度对抽运速率成非线性关系以及存在一个较长的雪崩积累时间。关于光子雪崩的三能级模型和实验, Joubert^[4] 和 Auze^[5] 等已作了详细研究; Collings^[14] 也曾提出一个四能级光子雪崩模型, 但由于该模型太过复杂, 无法进行一般性的分析讨论, 仅能采用数值分析方法针对 $Tm \cdot LaF_3$ 的具体例子来拟合雪崩荧光曲线, 并未对雪崩发生条件作一般性考查。基于此, 本文提出了光子雪崩的一个比较简单的四能级模型并作了一般性的理论分析, 再将

* 福建省自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1998-03-23; 收到修改稿日期: 1998-09-18

该模型应用于 $T_m \cdot YLF$ 晶体, 并与相关的实验数据作比较, 得出满意的结果。

2 光子雪崩理论模型

一种简化的四能级系统光子雪崩能级图示于图 1。起始时, 从基态到能级 2 的声子边带

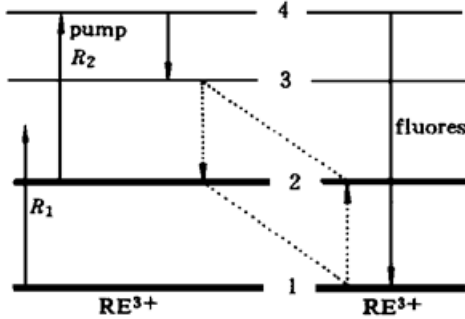


Fig. 1 General four energy-level scheme for an avalanche process

吸收 R_1 以及能级 2 邻近上能级的无辐射跃迁使少量粒子在能级 2 上集居, 共振的激发态吸收 $2 \rightarrow 4$ 将亚稳态粒子抽运到能级 4, 从能级 4 荧光跃迁到能级 3 的粒子, 通过图示的交叉弛豫过程, 使粒子在能级 2 上有效集居从而增强了激发态吸收。 n_1 、 n_2 、 n_3 和 n_4 分别表示能级 1~4 的粒子数分布比例。四能级系统的速率方程可表示为

$$\dot{n}_4 = -n_4\tau_4^{-1} + n_2R_2, \quad (1)$$

$$\dot{n}_3 = n_4\tau_{43}^{-1} - n_3\tau_3^{-1} - \alpha n_1n_3, \quad (2)$$

$$\dot{n}_2 = n_4\tau_{42}^{-1} + n_3\tau_{32}^{-1} - n_2(R_2 + \tau_2^{-1}) + 2\alpha n_1n_3 + n_1R_1, \quad (3)$$

$$\dot{n}_1 = n_4\tau_{41}^{-1} + n_3\tau_{31}^{-1} + n_2\tau_2^{-1} - \alpha n_1n_3 - n_1R_1, \quad (4)$$

$$n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 1. \quad (5)$$

式中 τ_2 、 τ_3 、 τ_4 分别为能级 2~4 的荧光寿命, τ_{ij}^{-1} 表示能级 $i \rightarrow j$ 的荧光跃迁几率, α 表征激活离子间交叉弛豫速率参数。

由(1)~(5)式可得在稳态条件下, 当 $R_2 < R_{2c}$ 时, $n_4 = 0$ 或当 $R_2 > R_{2c}$ 时,

$$n_4 = \frac{\alpha + \tau_3^{-1}}{\alpha} \frac{R_2\tau_4}{[R_2\tau_4(1 + \gamma r) - r + 1](R_2\tau_4\gamma - 1)} \left(\frac{R_2}{R_{2c}} - 1 \right). \quad (6)$$

其中

$$r^{-1} = \tau_2(\tau_{32}^{-1} + 2\tau_{31}^{-1}), \quad \gamma = \tau_2(\tau_{43}^{-1} - \tau_{41}^{-1}), \quad R_{2c}^{-1} = \tau_2\tau_4 \left[\left(\frac{\alpha - \tau_{31}^{-1}}{\alpha + \tau_3^{-1}} \right) \tau_{43}^{-1} - \tau_{41}^{-1} \right]. \quad (7)$$

可见 R_{2c} 为雪崩阈值抽运速率。特别当 τ_{43}^{-1} 很大时(如能隙小, 存在快速无辐射跃迁), 此时 $\tau_4 \approx \tau_{43}$, $\tau_{43} \ll \tau_{41}$, (1)~(5)式简化为三能级系统雪崩模型且雪崩阈值为:

$$R_{2c} = \tau_2^{-1} [(\alpha + \tau_3^{-1}) / (\alpha - \tau_{31}^{-1})],$$

这与文献[4, 5]一致; 加之, 如果 $\alpha \gg \tau_3^{-1}$, 则 $R_{2c} = \tau_2^{-1}$ 。可见中间态寿命越长, 雪崩阈值越小, 即越易实现。另一方面, 若 $\alpha < \tau_{31}^{-1}$ 或 $\tau_{43}^{-1} < \tau_{41}^{-1}$, 则 $R_{2c} < 0$, 此式无意义即不存在稳态解, 也不能实现光子雪崩。稀土晶体一般满足 $\alpha > \tau_{31}^{-1}$ 。

一般情况下(1)~(5)式的解析解不能严格得到, 但是在低抽运功率下, 可合理假设

$$n_1 = 1 - a_1 \approx 1, \quad a_1 = n_2 + n_3 + n_4,$$

一级近似下, αn_1n_3 很小可忽略, 因此(1)~(5)式可简化为线性微分方程组

$$\dot{n}_4 = -n_4\tau_4^{-1} + n_2R_2, \quad (8)$$

$$\dot{n}_3 = n_4\tau_{43}^{-1} - n_3C_3, \quad (9)$$

$$\dot{n}_2 = n_4C_4 + n_3C_2 - n_2C_1 + R_1. \quad (10)$$

其中 $C_1 = R_1 + R_2 + \tau_2^{-1}$, $C_2 = 2\alpha + \tau_{32}^{-1} - R_1$, $C_3 = \alpha + \tau_3^{-1}$, $C_4 = \tau_{42}^{-1} - R_1$; 一般情况下由声子边带吸收引起的基态吸收 R_1 很小, 故 $C_1 = R_2 + \tau_2^{-1}$, $C_2 = 2\alpha + \tau_{32}^{-1}$, $C_4 = \tau_{42}^{-1}$; 利用拉普拉斯(Laplace)变换及逆变换, 可求解(8)~(10)式:

$$n_4(t) = -\frac{C_3 R_1 R_2}{x_1 x_2 x_3} + \frac{(x_1 + C_3) R_1 R_2}{x_1(x_1 - x_2)(x_1 - x_3)} \exp(x_1 t) + \frac{(x_2 + C_3) R_1 R_2}{x_2(x_2 - x_1)(x_2 - x_3)} \exp(x_2 t) + \frac{(x_3 + C_3) R_1 R_2}{x_3(x_3 - x_1)(x_3 - x_2)} \exp(x_3 t). \quad (11)$$

式中, x_1, x_2, x_3 为三次方程 $x^3 + Bx^2 + Cx + D = 0$ 的三个根, 系数

$$B = C_1 + C_3 + \tau_4^{-1},$$

$$C = C_1 C_3 + (C_1 + C_3) \tau_4^{-1} - R_2 C_4,$$

$$D = C_1 C_3 \tau_4^{-1} - R_2 (C_3 C_4 + C_2 \tau_{43}^{-1}) = \tau_2^{-1} \tau_4^{-1} (\alpha + \tau_3^{-1}) (1 - R_2/R_{2c}).$$

式中的 R_{2c} 同(7)式。当 x_1, x_2, x_3 三个根实部均小于0时, $n_4(\infty)$ 不会发散, (11)式才符合物理实际。此时稳态解

$$n_4(\infty) = -C_3 R_1 R_2 / x_1 x_2 x_3 = \tau_2 \tau_4 R_1 R_2 (1 - R_2/R_{2c})^{-1}. \quad (12)$$

容易判断, 当 $B > 0, C > 0$ 时, 则三次方程所有根的实部均小于0(即稳态解存在), 它等价于 $0 < D < BC$ (证明见附录)。文献[7]的附录中只要求 $D > 0$ 显然是不充足的。在本模型中易证明 $D < BC$ 恒成立; 由 $D > 0$ 可推出低抽运速率下稳态解条件是 $R_2 < R_{2c}$, 即 $n_4(t)$ 解析解有效的条件是抽运速率低于雪崩阈值。当抽运速率高于雪崩阈值时, $n_4(t)$ 只有数值解(可采用四阶龙格-库塔法计算)。

3 应用举例

以原子比为 1.8% 掺杂 $Tm^{3+} \cdot LiYF_4$ 晶体为例, 能级 1~4 对应于 Tm^{3+} 的 $\dot{H}_6, \dot{F}_4, \dot{H}_4$ 和 G_4 。其光谱学参数列于表 1, σ_2 为估算的 $\dot{F}_4 \rightarrow G_4$ 激发态吸收截面^[9]。已知 R_1 远小于 R_2 , 不妨设 $R_1/R_2 = 0.1\%$ 。由(7)式可计算雪崩阈值: $R_{2c} = 472 \text{ s}^{-1}$; 阈值抽运光强 $I_{th} = hcR_{2c}/\lambda\sigma_2$, 已知抽运光为 628.6 nm 的红色染料激光, 求得 $I_{th} = 15 \text{ kW/cm}^2$, 这与文献[9]中雪崩激光阈值 16 kW/cm^2 ($T = 26 \text{ K}$) 十分接近, 光子雪崩激光阈值比发光阈值高也是合理的。

Table 1. The spectral parameters adopted in the avalanche modeling calculation for $Tm^{3+} \cdot LiYF_4$

τ_2/ms	τ_3/ms	τ_{31}/ms	τ_{32}/ms	τ_4/ms	τ_{41}/ms	τ_{42}/ms	τ_{43}/ms	α/s^{-1}	σ_2/cm^2	R_1/R_2
12.0	1.00	2.09	1.92	0.54	2.24	3.07	0.93	4200	1×10^{-20}	0.001

根据(11)式, 图 2 给出了抽运速率小于阈值时, 483 nm 反斯托克斯荧光强度 ($\propto n_4$) 随时间变化曲线。利用数值分析, 图 3 给出了抽运速率高于阈值时雪崩荧光强度对时间的曲线。图 4 则给出了不同抽运速率下雪崩积累时间曲线。根据(6)式, 雪崩荧光强度随抽运速率变化的对数曲线绘于图 5。

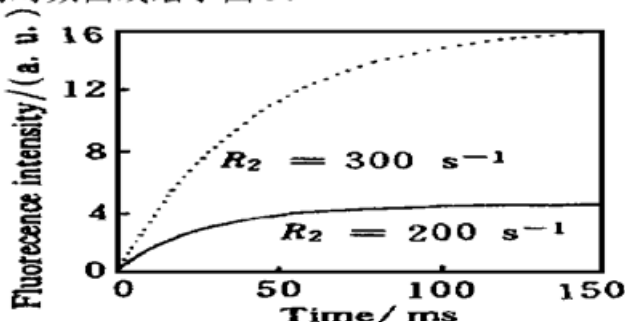


Fig. 2 The avalanche fluorescence intensity versus time at low excitation density

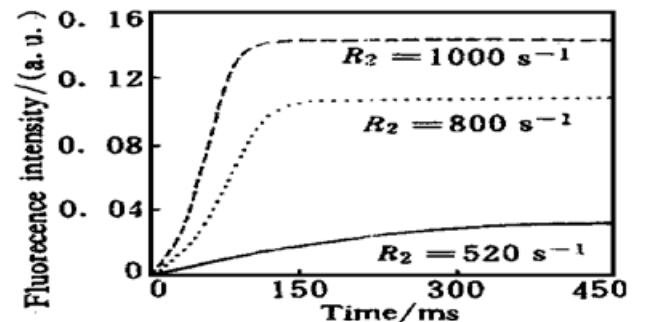


Fig. 3 The avalanche fluorescence intensity versus time at the pump above the threshold

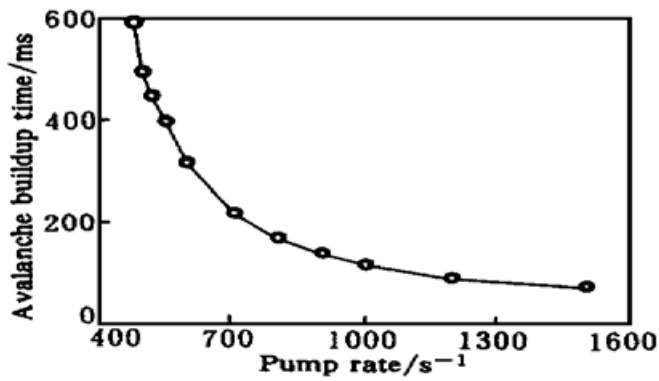


Fig. 4 The avalanche build-up times at different pump rates

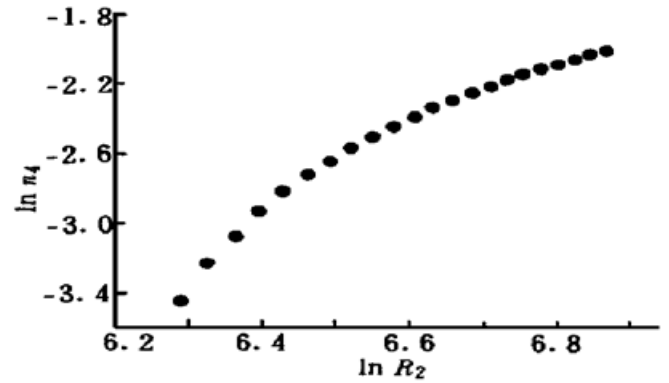


Fig. 5 Logarithm of the fluorescence intensity versus the logarithm of the pump rate

由图 2 可见, 低于阈值时光子雪崩不能发生, 只能发射较弱荧光。图 3 显示高于阈值时典型的雪崩“S”型时间变化曲线(即存在一拐点, 与图 2 不同)。另一光子雪崩特征——积累时间则随抽运速率迅速减小然后渐趋平缓(图 4), 当 $R_2 = 1500 \text{ s}^{-1}$ 时, 积累时间约为 75 ms, 与实验(文献[9]图 3)基本一致。图 5 则表明当抽运速率在高于阈值附近($480 \sim 650 \text{ s}^{-1}$) 时, 蓝光输出对 R_2 呈大于二次的非线性关系(对数斜率约为 3.9), 抽运速率较高($620 \sim 900 \text{ s}^{-1}$) 时, 则基本呈现二次关系(对数斜率约为 1.9), 这与实验(文献[9]图 4)基本吻合。

结 论 本文从理论上分析了四能级耦合系统的光子雪崩上转换模型并将其应用于 $\text{Tm}^{3+} \cdot \text{LiYF}_4$ 实例, 导出光子雪崩发生的条件, 得到了雪崩荧光输出和积累时间随抽运强度的变化关系。在 $\text{Tm}^{3+} \cdot \text{LiYF}_4$ 中, 雪崩阈值、积累时间、荧光强度对抽运速率的非线性关系都与实验基本一致, 这一结果表明了简单模型的实用性。实际上本模型同样适用于三能级系统(只要能级 3 和 4 的能隙小, 存在快速的无辐射跃迁), 三能级系统只是其一特例。利用本模型, 将有助于探索新型光子雪崩上转换材料。

参 考 文 献

- [1] Chivian J S, Case W E, Eden D D. The photon avalanche: A new phenomenon in Pr^{3+} -based infrared quantum counters. *Appl. Phys. Lett.*, 1979, **35**(2): 124~125
- [2] Koch M E, Kueny A W, Case W E. Photon avalanche upconversion laser at 644 nm. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56**(12): 1083~1085
- [3] Lenth W, Macfarlane R M. Excitation mechanisms for upconversion lasers. *J. Lumin.*, 1990, **45**(1~6): 346~350
- [4] Joubert M F, Guy S, Jacquier B. Model of the photon avalanche effect. *Phys. Rev. (B)*, 1993, **48**(14): 10031~10037
- [5] Auzel F, Chen Y. Photon avalanche luminescence of Er^{3+} ions in LiYF_4 crystal. *J. Lumin.*, 1995, **65**(1): 45~56
- [6] Scheps R. Photon avalanche upconversion in $\text{Er}^{3+} \cdot \text{YAlO}_3$. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1995, **QE-31**(2): 309~316
- [7] Brenier A, Jurdyk A M. Looping mechanism and sequential two-photon absorption up-conversion: A comparison in $\text{YAlO}_3 \cdot \text{Er}^{3+}$. *J. Lumin.*, 1996, **69**(3): 131~140
- [8] Macfarlane R M, Wannmacher R, Herbert T *et al.*. Upconversion laser action at 450.2 nm and 483.0 nm in $\text{Tm} \cdot \text{LiYF}_4$. CLEO-90 Conf., Washington D.C.: *Opt. Soc. Am.*, 1990, **7**: 250
- [9] Herbert T, Wannemacher R, Macfarlane R M *et al.*. Blue continuously pumped upconversion lasing in $\text{Tm} \cdot \text{LiYF}_4$. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(21): 2592~2594

- [10] Francois V, Pellé F, Goldner P *et al.*. Pump-probe measurement of the avalanche up-conversion gain in $\text{Tm}^{3+}:\text{YLF}$. *J. Lumin.*, 1995, **65**(2) : 57~ 63
- [11] Kueny A W, Casr W E, Koch M E. Infrared-to-ultraviolet photon-avalanche-pumped upconversion in $\text{Tm}:\text{LiYF}_4$. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1993, **10**(10) : 1834~ 1839
- [12] Guy S, Joubert F, Jacquier B. Blue upconverted fluorescence via photon-avalanche pumping in YAG : Tm . *Phys. Stat. Sol. (B)*, 1994, **193**(1) : K33~ K36
- [13] Ni H, Rang S C. Avalanche upconversion in $\text{Tm}:\text{YAlO}_3$. *Opt. Lett.*, 1991, **16**(18) : 1424~ 1426
- [14] Collings B C, Silversmith A J. Avalanche upconversion in $\text{LaF}_3:\text{Tm}^{3+}$. *J. Lumin.*, 1994, **62**(6) : 271 ~ 279
- [15] Bouffard M, Jouart J P, Mary G. Photon avalanche in Tm doped CdF_2 . *Phys. Stat. Sol. (B)*, 1996, **193**(1) : 239~ 245

附 录

一元三次方程 $x^3 + Bx^2 + Cx + D = 0 (B > 0, C > 0)$ 所有根的实部均小于 0 的充要条件是 $0 < D < BC$ 。

证明: 假设方程的三个根为 x_1, x_2, x_3 , 则

$$x_1 + x_2 + x_3 = -B, \quad (1)$$

$$x_1x_2 + x_2x_3 + x_3x_1 = C, \quad (2)$$

$$x_1x_2x_3 = -D. \quad (3)$$

对任意二根 x_1 和 x_2 , 由(1)式、(3)式得: $x_1x_2 = D/(x_1 + x_2 + B)$, 代入(2)式化简

$$D - CB = (x_1 + x_2)[(x_1 + x_2 + B)^2 + C]. \quad (4)$$

先证明充分性: 若 $0 < D < BC$, 分两种情况讨论(已知 $B > 0, C > 0$)

i) 均为实根。则 $D < BC, (x_1 + x_2 + B)^2 + C > 0 \Rightarrow x_1 + x_2 < 0, x_2 + x_3 < 0, x_3 + x_1 < 0;$

$$D > 0 \Rightarrow x_1x_2x_3 < 0,$$

则必有 $x_1 < 0, x_2 < 0, x_3 < 0$ 。

ii) 三个根为一实根和两共轭复根。不妨设 $x_1 = a + ib, x_2 = a - ib (a, b$ 为实数), x_3 为实根, 则 $D < BC, (x_1 + x_2 + B)^2 + C = (2a + B)^2 + C > 0 \Rightarrow x_1 + x_2 = 2a < 0 \Rightarrow \text{Real}(x_1) < 0, \text{Real}(x_2) < 0,$

$$D > 0 \Rightarrow x_1x_2x_3 < 0 \Rightarrow (a^2 + b^2)x_3 < 0 \Rightarrow x_3 < 0.$$

可见三个根实部均小于 0。

再证明必要性: 由于以上各步均可逆, 同理可证当所有根的实部均小于 0 时必然有 $0 < D < BC$ 。

Four-Level Model of Photon Avalanche Upconversion

Chen Xueyuan Luo Zundu

(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, The Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002)

(Received 23 March 1998; revised 18 September 1998)

Abstract A model of the photon avalanche in a four-level coupled system is proposed. The general condition to generate the avalanche has been theoretically analysed. The avalanche threshold and the temporal behavior of the avalanche fluorescence intensity when the pump rate is below or above the threshold are discussed in details. Then this model in combining with the numerical approach is applied to the case of $\text{Tm}^{3+}:\text{LiYF}_4$ crystal. Theoretical results agree with the experiment on the whole. This model and the obtained results are helpful for developing new-type avalanche upconversion materials.

Key words photon avalanche, upconversion fluorescence, rare-earth doped crystal.