

稀土离子激发光谱的烧孔机理研究^{*}

王干全¹, 余向阳², 桑海宇², 周建英², 罗 莉²

(1. 华南师范大学化学系, 广东 广州 510631;

2. 中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 广东 广州 510275)

摘 要: 用速率方程方法研究了 Er: YAG 的红外荧光和上转换荧光的激发光谱, 理论分析和计算结果表明, 在实验中观察到的线性荧光激发光谱中的烧孔现象, 是上转换荧光和线性荧光相互竞争的结果。

关键词: 上转换; 烧孔; 激发光谱; 稀土离子

中图分类号: O433.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2002) 04-0023-04

Er³⁺ 是重要的激光物质, 其上转换荧光机制受到广泛关注^[1-4]。上转换荧光是指在波长较长的激光照射下, 产生波长较短的荧光。Er³⁺ 在波长 800 nm 左右的激光照射下, 除了产生波长为 1 600 nm 的红外荧光外, 还产生波长 560 nm 的绿色上转换荧光。绿光在如彩色显示器、光电子、医学诊断等很多地方都有重要作用。

1 上转换荧光产生的机制

产生上转换荧光的机制很多, 如激子对相互作用; 激发态吸收; 双光子吸收(无中间能级)等。本文只涉及前两种机制。激子对相互作用是指基态粒子在光的作用下, 跃迁到激发态, 处于激发态的粒子和相邻的处于激发态的粒子相互作用, 结果是一个上升到更高的能级, 一个下降到更低能级^[8]。激发态吸收是指激发态的粒子在光的作用下, 可以跃迁到更高的与光频相匹配的能级。它又分为两种情形, 其一是激发态直接吸收光向更高的能级跃迁^[5-8], 其二是激发态在声子作用下弛豫到较低能级的激发态, 然后吸收光跃迁到更高的能级^[8]。本文讨论的激发态吸收是后一种情形。在用 800 nm 左右的激光泵浦时, Er³⁺ 产生上转换荧光的机制如图 1^[8]。

图中箭头向上的实线表示吸收光, 箭头向下的实线表示辐射光, 箭头向下的虚线表示非辐射弛豫。左边 LP 表示低功率激光泵浦时 Er 原子的跃迁能级变化: 800 nm 左右的激光将处于基态 (⁴I_{15/2}) 的 Er 原子激发到 ⁴I_{9/2} 态, 由 ⁴I_{9/2} 态非辐射弛豫

到 ⁴I_{11/2} 态, 再非辐射弛豫到 ⁴I_{13/2} 态, 由 ⁴I_{13/2} 态跃迁到 ⁴I_{15/2} 态辐射出波长 1600 nm 的红外荧光。

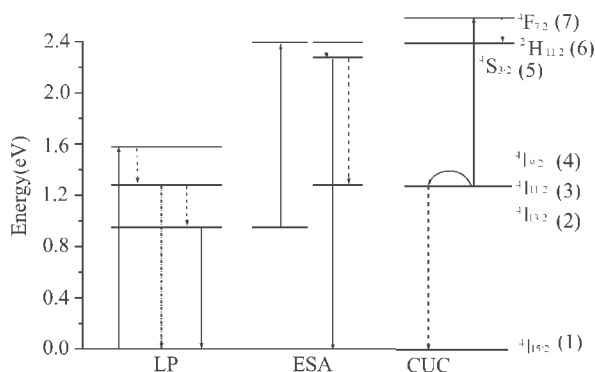


图 1 Er³⁺ 与上转换有关的能级图

Fig. 1 Electronic energy level of Er³⁺ which contribute to upconversion

中间 ESA 是激发态吸收的跃迁能级变化: 处于 ⁴I_{15/2} 态的 Er 原子被激发到 ⁴I_{9/2} 态, 同 LP 中发生的过程一样, ⁴I_{9/2} 态非辐射弛豫到 ⁴I_{11/2} 态, 再非辐射弛豫到 ⁴I_{13/2} 态, 不同的是, 除了可以辐射波长 1 600 nm 的红外荧光外, 当激发光较强时, 处于 ⁴I_{13/2} 态的 Er 原子可以吸收光跃迁到 ⁴H_{11/2} 态, 这就是激发态吸收 (ESA)。处于 ⁴H_{11/2} 态的 Er 原子可以非辐射弛豫到 ⁴S_{3/2} 态, 然后跃迁到基态, 辐射出波长为 560 nm 的光, 即上转换荧光。显然, 如果较多的 ⁴I_{13/2} 态的 Er 原子发生激发态吸收, 则辐射出红外荧光的 Er 原子数必然减少, 即在线性荧光激发谱上出现烧孔。

^{*} 收稿日期: 2001-11-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (19974078); 国家 863 青年基金资助项目; 国家重点基础研究专项经费资助项目 (G1999075200); 广东省自然科学基金资助项目 (990222)

作者简介: 王干全 (1964-), 男, 副教授; E-mail: wangqg@snu.edu.cn

右边 CUC 表示了激子对相互作用过程的能级变化: 与前面相同, 处于⁴I_{5/2}态的 Er 原子被激发到⁴I_{9/2}态, 再非辐射弛豫到⁴I_{11/2}态, 处于⁴I_{11/2}态的 Er 原子和邻近的⁴I_{11/2}态的 Er 原子发生能量交换, 其中一个 Er 原子得到能量上升到⁴F_{7/2}态, 另一个失去能量回到基态, 这就是激子对相互作用过程。同样, 激子对相互作用过程也会和线性荧光过程争夺⁴I_{11/2}态的 Er 原子而使线性荧光激发谱出现烧孔。由⁴F_{7/2}态可以非辐射弛豫到⁴H_{11/2}态, 再非辐射弛豫到⁴S_{3/2}态, 然后再跃迁到基态, 辐射出波长 560 nm 的光。

比较而言, 激子对相互作用过程是两个 Er 原子间发生的过程, 当 YAG 中 Er³⁺ 的浓度不大时, 发生的几率较小。据报道^[8], 在产生上转换荧光的两个过程中, 激子对相互作用过程大约占 10%。

上述过程可用速率方程理论描述, 上图中各能级 Er 原子数随时间变化如下:

$$\frac{dN_1}{dt} = -R_{14}N_1 + \frac{N_2}{T_2} + \frac{N_5}{T_{51}}N_3^2C_{37} \quad (1)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{N_3}{T_3} - \frac{N_2}{T_2} - R_{26}N_2 \quad (2)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = R_{14}N_1 - \frac{N_3}{T_3} - 2N_3^2C_{37} + \frac{N_5}{T_{54}} \quad (3)$$

$$\frac{dN_5}{dt} = \frac{N_6}{T_6} - \frac{N_5}{T_5} \quad (4)$$

$$\frac{dN_6}{dt} = -\frac{N_6}{T_6} + R_{26}N_2 + \frac{N_7}{T_7} \quad (6)$$

$$N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5 + N_6 + N_7 = N_0 \quad (7)$$

其中, t 表示时间, R_{14} 表示基态能级对光的吸收系数, R_{26} 表示激发态吸收系数, C_{37} 表示激子对相互作用系数, N_0 表示单位体积中 Er³⁺ 数目。

T_i 表示第 i 能级的寿命, 由于能级 5 既可以非辐射弛豫到能级 4, 又可以跃迁到基态, 辐射波长 560 nm 的上转换荧光, 因而 $\frac{1}{T_5} = \frac{1}{T_{54}} + \frac{1}{T_{51}}$, 由于⁴I_{9/2}态 (能级 4) 的寿命很短^[8], 可认为由基态跃迁到能级 4 后立即弛豫到能级 3, 为简化起见, 把基态吸收光跃迁到能级 4 看成为跃迁到能级 3, 因而在速率方程中没有出现能级 4。

稳态时, 各能级粒子数不再随时间变化, 即 $\frac{dN_i}{dt} = 0$, 方程 (1) - (7) 由微分方程组变为非线性方程组, 从中可以得到稳态时的 N_2 和 N_5 应满足关系:

$$AN_2^2 + BN_2 - N_0 = 0$$

$$N_5 = T_5 \left[R_{26}N_2 + C_{37}T_2^2 \left(\frac{1}{T_2} + R_{26} \right)^2 \right]$$

式中,

$$A = C_{37}T_3^2 \left(\frac{1}{T_2} + R_{26} \right)^2 \left[T_5 + T_6 + T_7 + \frac{T_5}{R_{14}} + 1 \right]$$
$$B = R_{26} \left[T_3 + T_5 + T_6 + \frac{T_5}{T_{51}R_{14}} \right] + \frac{T_3 + \frac{1}{R_{14}}}{T_2} + 1$$

线性荧光和上转换荧光强度分别和能级 2、能级 5 上的 Er 原子数成正比, 从上式解出 N_2 和 N_5 即可分别计算他们的荧光强度。上面计算的是共振时线性荧光和上转换荧光的强度。对于实际过程, 除了共振频率外, 原子对偏离共振频率一定范围的光也有吸收, 即吸收谱线有一定的宽度, 同理, 对 R_{26} 和 C_{37} 也是如此。在考虑了 R_{14} 和 R_{26} 的线宽关系后, 可得到线性荧光和上转换荧光与激发光频率之间的关系。本文计算中采用的吸收线型是洛伦兹线型。由于 Er 原子基态和⁴I_{9/2}态有多个斯塔克子能级, 因而其吸收光的共振频率也有多个, 将激发光频率宽度范围内各个跃迁的线性荧光和上转换荧光强度分别叠加, 即得到线性荧光的激发光谱和上转换荧光的激发光谱。通过拟合实验得到的线性荧光和上转换荧光的激发光谱, 可以得到 R_{14} 、 R_{26} 、 C_{37} 等参数。

2 实验

本文中实验装置见文献 [9, 10], 激发光源是掺钛蓝宝石可调谐激光器, 激光频率由 770 nm 扫描到 825 nm, 用双通道同时记录线性荧光和上转换荧光强度, 记录线性荧光用的是红外锗探头, 记录上转换荧光用的是光电倍增管。

本文的样品是掺 Er³⁺ 的 YAG, Er³⁺ 质量百分浓度为 5%, 样品温度为 77 K。

3 实验和计算结果

当激发光较弱时 (光束不聚焦), 激发谱上看不到明显的烧孔现象, 用较强激发光 (光束聚焦) 激发时, 得到图 2。图 2 中上面 2 条曲线是线性荧光强度的实验结果和计算结果, 下面 2 条曲线是上转换荧光强度的实验结果和计算结果。实线是实验结果, 虚线是计算结果。计算中各能级寿命数据来自文献 [8]。为了把线性荧光谱和上转换荧光谱放在一起便于比较, 图中已把上转换荧光强度放大了 1 000 倍。

从图 2 可以看出, 在上转换荧光较强的地方

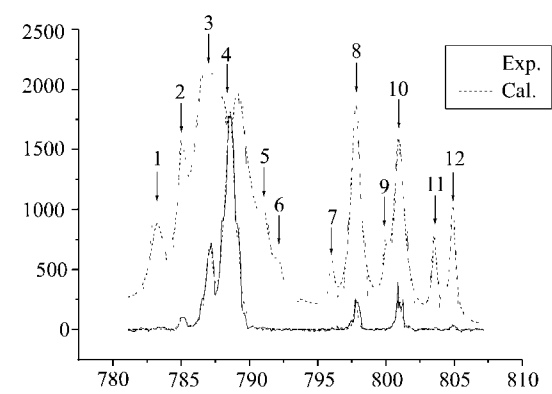


图 2 线性荧光激发谱和上转换光谱
的实验和拟合曲线

Fig. 2 Experiment and fitting curve of linear and
upconversion fluorescence excitation spectroscopy

(箭头 3 和 4 指向的位置) 线性荧光激发谱上出现烧孔, 而在上转换荧光较弱的其他地方, 不出现烧孔。通过拟合实验结果, 得到了图中各峰值处的光吸收系数值 (R_{14}) 和线宽(W_{14})、激发态吸收系数值 (R_{26}) 和线宽(W_{26})、激子对互作用系数值(C_{37}) 和线宽(W_{37}), 结果见表 1。

表 1 中波长的比较值来自文献 [11], 是用文献 [11] 中各能级的能量值 (波数) 计算出来的。

由于本文样品浓度比文献 [8] 的浓度高, 因而激子对相互作用系数值 (C_{37}) 比文献值大。在上转换荧光最强的激发频率处(第 4 峰), 光吸收系数值(R_{14})、激发态吸收系数值(R_{26}) 比文献值大, 其他位置则有大有小。与文献[8] 结果的比较见表 2。

表 1 通过拟合实验结果得到的各参数值

Tab. 1 Parameters determined from fitting the experimental curve

序号	R_{14}/s^{-1}	W_{14}	R_{26}/s^{-1}	W_{26}	$C_{37}/(cm^3 \cdot s^{-1})$	W_{37}	λ/nm	比较值 ^[7]
1	0.32×10^5	0.45×10^{-7}	0.24×10^1	0.20×10^{-12}	0.27×10^{-22}	0.20×10^{-12}	783.39	783.39
2	0.17×10^4	0.37×10^{-6}	0.17×10^3	0.54×10^{-4}	0.19×10^{-20}	0.54×10^{-4}	785.01	784.74
3	0.20×10^3	0.36×10^{-5}	0.22×10^4	0.38×10^{-5}	0.10×10^{-17}	0.38×10^{-5}	787.16	787.15
4	0.21×10^6	0.36×10^{-6}	0.44×10^7	0.47×10^{-9}	0.57×10^{-16}	0.47×10^{-9}	787.40	787.58
5	0.77×10^3	0.73×10^{-5}	0.37×10^4	0.43×10^{-5}	0.48×10^{-19}	0.43×10^{-5}	788.58	788.27
6	0.55×10^4	0.11×10^{-6}	0.16×10^5	0.20×10^{-14}	0.17×10^{-18}	0.20×10^{-14}	791.13	791.13
7	0.13×10^5	0.14×10^{-7}	0.14×10^3	0.28×10^{-7}	0.16×10^{-20}	0.28×10^{-7}	796.14	796.49
8	0.62×10^4	0.11×10^{-6}	0.30×10^3	0.10×10^{-5}	0.34×10^{-20}	0.10×10^{-5}	797.82	798.27
9	0.18×10^3	0.60×10^{-6}	0.81×10^5	0.26×10^{-16}	0.88×10^{-18}	0.26×10^{-16}	800.14	799.68
10	0.12×10^4	0.68×10^{-6}	0.37×10^3	0.29×10^{-5}	0.42×10^{-20}	0.29×10^{-5}	800.93	800.12
11	0.27×10^4	0.66×10^{-7}	0.12×10^0	0.26×10^{-9}	0.13×10^{-23}	0.26×10^{-9}	803.62	802.18
12	0.16×10^4	0.12×10^{-6}	0.11×10^3	0.14×10^{-6}	0.12×10^{-20}	0.14×10^{-6}	804.85	803.34

表 2 本文结果和文献 [8] 的比较

Tab. 2 Parameters compared with the value of reference 8

项 目	R_{14}/s^{-1}	R_{26}/s^{-1}	$C_{37}/(cm^3 \cdot s^{-1})$
文献值	0.33×10^4	0.11×10^6	0.13×10^{-17}
第 4 峰	0.21×10^6	0.44×10^7	0.57×10^{-16}

4 结 论

用速率方程理论计算出来的线性荧光激发谱和上转换光谱与实验值相当一致, 说明了本文所描述的上转换荧光产生的机制可以很好地解释稀土离子中伴随着上转换荧光而出现的线性荧光激发谱的烧孔现象。

参考文献:

[1] KRAMER K W, GUDEL H U. Infrared-to-visible upconversion in LaCl₃:1% Er³⁺ energy-level and line-strength calculation[J]. Phys Res (B), 1997, 56: 13830—13840.

[2] TSUDA M, SOFA K, INOUE H. Upconversion mechanism in Er³⁺-doped fluorozirconate glasses under 800 nm excitation [J]. J Appl Phys, 1999, 85: 29—37.

[3] TAKAHASHI M, SHOJIYA M, KANNOR R. Nonradiative decay processes and mechanisms of frequency upconversion of Er³⁺ in ZrF₄-BaF₂-LaF₃ glass[J]. J Appl Phys, 1997, 81: 2940—2945.

[4] ZALUCHA D J, WRIGHT J C. Energy transfer upconversion in LaF₃:Pr³⁺[J]. J Chem Phys, 1973, 59: 997—1001.

[5] PATEL D N, REDDY R B, NASH-S S K. Diode pumped violet energy upconversion in BaF₂:Er³⁺[J]. Appl Opti, 1998, 37: 7805—7808.

[6] ZUEGEL J D, WOLF S. Upconversion and reduced ⁴F_{3/2} upper-state lifetime in intensely pumped Nd:YLF[J]. Appl Opti, 1999, 38: 2714—2723.

[7] DIEROLF V, KUTSENKO A B, SANDMANN C. Towards new lasers in Ti:Er:LiNbO₃ waveguides: a study of the excited Er³⁺ states[J]. Appl Phys(B), 1999, 68: 767—774.

[8] HUANG X, CUTINHA N, ALCAZAR De V A. Upconversion in erbium doped YAG ion-implanted waveguides[J] . Nucl Instr And Meth in Phys Res(B) , 1998, 142: 50—60.

[9] YU X Y. Ultrafast phase dynamics of coherent carriers in GaAs[J] . Appl Phys Lett, 1998, 73: 3321—3323.

[10] LUO Q. Time-resolved phase spectroscopy from femtosecond free-induction decay[J] . Appl Phys(B) , Lasers Opt, 2000, 70: 53—56.

[11] KAMINSKI A A. Laser crystals their physics and properties [M] . Berlin /Heidelberg /New York: Springer-Verlag, 1981.

Study of Hole burned Mechanism in Rare Earth Ions Excitation Spectroscopy

WANG Gan quan¹, YU Xiang yang², SANG Hai yu², ZHOU Jian ying², LUO Li²

(1. Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510631, China ;
2. State Key Laboratory of Optoelectronic Material and Technology, Sun Yat sen(Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Infrared and upconversion fluorescence excitation spectroscopy of Er³⁺: YAG is studied using rate equation method. Theory analysis and calculation indicate that the hole burned in the linear fluorescence excitation spectroscopy is resulted from the competition between the infrared fluorescence and upconversion.

Key words: upconversion; holeburning; excitation spectroscopy; rare earth ions