

布居分支比模型

——一种定性分析上转换效率的有效方法*

陈晓波¹⁾ 孟超²⁾ 王亚非¹⁾ 马辉¹⁾ 李美仙¹⁾

¹⁾ (北京师范大学分析测试中心, 北京 100875)

²⁾ (首都经济贸易大学安全工程系, 北京 100026)

(1999 年 9 月 24 日收到, 1999 年 12 月 1 日收到修改稿)

通过对在上转换的过程中起关键作用的是发动上转换的关键亚稳态的动力学因素的分析, 建立了在连续激光激发下的定性分析上转换的“布居分支比 β ”物理模型, 即上转换可以由关键亚稳态上的布居再次被激发至更高激发态的分支比 β 来描述, 其特别的物理意义在于这种方法易于从总体上对上转换的性能有全面的定性的掌握, 还进一步论证了对于 Er^{3+} 离子步进吸收上转换, 石英、五磷酸盐等截止声子能量大于 1000 cm^{-1} 的材料的上转换发光约为氯化物的万分之一的原因是它们的多声子无辐射弛豫速率 W_n 远大于自发辐射速率 A , 而自发辐射 A 和多声子无辐射弛豫 W_n 是同时起作用的, 还发现声子对于上转换的有益的价值条件为 $W_n < A$.

PACC : 7855 ; 4255R ; 7840

1 引 言

频率上转换在过去的十几年里已获得了持续快速的发展^[1-5], 现在不仅在上转换激光领域而且在上转换三维立体显示^[6-9]、上转换超快荧光探测技术等方面都取得了骄人的成绩, 同时上转换的一些基本的重要问题的研究更迫切需要去解决^[10-13]. 过去通常认为石英、五磷酸盐等截止声子能量大于 1000 cm^{-1} 的材料的上转换发光约为氯化物的万分之一^[14], 但导致它的物理原因却没有被严谨完整的分析过, 仅是笼统的认为声子能量越大, 多声子无辐射弛豫就越强, 上转换就越弱. 虽然要定量分析声子对上转换的影响是比较困难的, 并且对于不同的上转换过程它也是不同的, 但还是可以从其物理意义上定性分析声子对上转换的影响.

本文对连续激光激发下的上转换过程从其物理意义上进行透彻的分析^[15, 16]. 通过对在上转换的过程中起关键作用的发动上转换的关键亚稳态的动力学因素的分析^[17-19], 建立了在连续激光激发下的定性分析上转换的“布居分支比 β ”物理模型, 即上

转换可以由关键亚稳态上的布居再次被激发至更高激发态的分支比 β 来描述, 其特别的物理意义在于这种方法易于从总体上对上转换的性能有全面的定性的掌握.

本文通过进一步的分析, 论证了对于 Er^{3+} 离子步进吸收上转换, 石英、五磷酸盐等截止声子能量大于 1000 cm^{-1} 的材料的上转换发光约为氯化物的万分之一^[14]的原因是它们的多声子无辐射弛豫速率 W_n 远大于自发辐射速率 A , 而自发辐射 A 的多声子无辐射弛豫 W_n 是同时起作用的.

本文还发现声子对于上转换的有益的价值和 $W_n < A$ 的条件. 这种 $W_n < A$ 的情况恰是以前国际上该领域的工作未注意到的. 类似的研究尚未见报道.

2 定性分析上转换的布居分支比物理模型

虽然要对任一种上转换进行定量分析是比较困难的, 但还是可以从其物理意义上对连续激光激发的过程进行定性分析. 其中, 不仅要考虑多声子无辐

* 国家自然科学基金(批准号: 19874033), 中科院物理所光物理实验室开放课题和半导体研究所集成光电子学国家重点联合实验室开放课题, 国家重点基础研究发展规划(批准号: G1998061311)资助的课题.

射弛豫 W_n 对上转换动力学过程的影响,同时也要考虑自发辐射 A 的影响^[8,12,13]。

在上转换的过程中起关键作用的是发动上转换的关键亚稳态的动力学行为^[17-19]。即它若同时存在着强的向更高能级的激发 R_{up} 和弱的向更低能级的弛豫 R_{down} , 则就会有强的上转换。 R_{up} 可能是光激发速率也可能是能量传递速率,在非共振的情况下 R_{up} 与声子的作用有关,此时声子体现出有益的价值,而对于 R_{down} 则更复杂,它包括自发辐射 A 、多声子无辐射弛豫 W_n 、光致去激发过程 R_{down}^O 和能量传递过程 R_{down}^{ET} 四个因素。

激发态上的布居再次被激发至更高激发态的分支比 β 可写为

$$\beta = R_{up} / [R_{up} + R_{down}] = R_{up} / [R_{up} + R_{down}^O + R_{down}^{ET} + (A + W_n)] \quad (1)$$

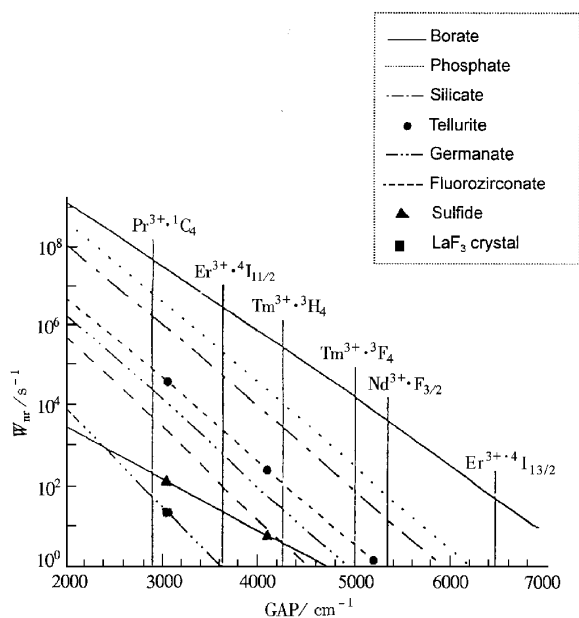


图 1

由图 1 可以看出,截止声子能量不同的各种基质的多声子无辐射弛豫过程 W_n 是差别很大的,一般情况下可以认为有

$$(A + W_n) > [R_{down}^O + R_{down}^{ET}], \quad (2)$$

则有

$$\beta \approx 1 / [1 + (A + W_n) / R_{up}] \quad (3)$$

显然当 $R_{up} \ll (A + W_n)$ 时, $\beta < 0.5$; 而当 $R_{up} > (A + W_n)$ 时, 则有 $\beta > 0.5$ 。我们知道经典理论只适用于弱激发的情况,因此进一步假若有

$$(A + W_n) > R_{up}, \quad (4)$$

则按其第一级近似有

$$\beta \approx R_{up} / (A + W_n) \quad (5)$$

(1)–(5) 式就构成了“布居分支比”模型的基础。从上述诸式可以发现一个值得特别关注的现象,也就是自发辐射速率 A 和无辐射弛豫 W_n 是同时起作用的。

事实上, A 是由掺杂的稀土离子的振子强度 f 决定的,而 W_n 是由基质材料的声子能量 P 决定的。一般地说具有强的自发辐射速率 A 和大的与下能级的能级间隔的这样一些关键能级是非常宝贵的,起源于这些关键能级的上转换就将是很高效的。其物理图像是强的自发辐射速率 A 意味着它的振子强度 f 也是强的,暗示着该能级的跃迁能力(或能量传递能力)一般来说也是强的;而振子强度 f 越强,不仅致使自发辐射 A 越强,还将导致向更高能级的激发 R_{up} 也越强,并且一般地说也将导致上转换的分支比 β 也越强。而另一方面,大的与下能级的能级间隔就意味着无辐射弛豫 W_n 较小,这样由 (5) 式决定的布局上转换分支比的 β 就较大。正是由于自发辐射速率 A 和无辐射弛豫 W_n 是同时起作用的,即多声子无辐射弛豫 W_n 越强,意味着基质材料的声子能量 P 越强,而基质材料的声子能量 P 越强,不仅致使多声子无辐射弛豫 W_n 越强,还将导致非共振能量传递也越强,一般地说在 $W_n > A$ 的范围内,是将导致上转换的分支比 β 越弱的。但是,在 $W_n < A$ 的范围内, W_n 的减小已不能导致 β 或上转换的增大,即 W_n 已对上转换无不利作用;而相反的,假如能量传递上转换大于交叉能量弛豫时,此时基质材料的声子能量 P 的增大很有可能导致能量传递的增大,因而很有可能导致 β (或上转换)也增大了。这也正是 (5) 式的物理意义。而其中最重要的物理意义在于强的自发辐射 A 不仅暗示着有强的上转换布居分支比 β ,而且还使得声子对上转换起有益作用的可能性和范围也增大了。而 $W_n < A$ 的情况恰是在该领域尚未注意到的。

3 Er³⁺ 离子上转换过程的分析

让我们考虑一种普遍的上转换现象,即起源于 Er³⁺ 离子与下能级的能隙为约 2300 cm⁻¹ 的 ⁴I_{9/2} 能级和 ⁴I_{11/2} 能级(或 3600 cm⁻¹) 的上转换^[20,21],其自发辐射过程对于 ⁴I_{9/2} 能级为 $A^F(^4I_{9/2}) - A^P(^4I_{9/2}) \sim 10^2 s^{-1}$, 多声子无辐射弛豫速率 W_n 对于磷酸盐

为约 $W_n^P(^4I_{9/2}) \sim 10^8 s^{-1}$, 对于氟锆玻璃为约 $W_n^F(^4I_{9/2}) \sim 10^5 s^{-1}$ [22], 考虑到对于一般低浓度材料的步进吸收上转换其向更高能级的激发 R_{up} 是相差不大的, 并且 $W_n \gg A$, 因此有 $W_n^P(^4I_{9/2}) \vee W_n^F(^4I_{9/2}) \sim 10^3$. 或对于 $^4I_{11/2}$ 能级自发辐射为 $A^F(^4I_{11/2}) \sim 10^2 s^{-1}$, 多声子无辐射弛豫速率为 $W_n^P(^4I_{11/2}) \sim 10^5 s^{-1}$, $W_n^F(^4I_{11/2}) \sim 10^2 s^{-1}$ [22]. 因此 $W_n \gg A$ 是基本成立的, 并且 $W_n^P(^4I_{11/2}) \vee W_n^F(^4I_{11/2}) \sim 10^3$ 是精确成立的. 因此由 (5) 式的“布居分支比 β ”模型, 氟锆玻璃 (F) 与五磷酸盐 (P) 的 Er^{3+} 离子上转换发光的分支比 β 之比为

$$\beta(F : ^4I_{9/2}) \vee \beta(P : ^4I_{9/2}) = \{R_{up}^F [W_n^F(^4I_{9/2}) + A^F(^4I_{9/2})] \vee \{R_{up}^P [W_n^P(^4I_{9/2}) + A^P(^4I_{9/2})]\} \} \\ \approx W_n^P(^4I_{9/2}) \vee W_n^F(^4I_{9/2}) \sim 10^3 \quad (6)$$

或

$$\beta(F : ^4I_{11/2}) \vee \beta(P : ^4I_{11/2}) = \{R_{up}^F [W_n^F(^4I_{11/2}) + A^F(^4I_{11/2})] \vee \{R_{up}^P [W_n^P(^4I_{11/2}) + A^P(^4I_{11/2})]\} \} \\ \approx W_n^P(^4I_{11/2}) \vee W_n^F(^4I_{11/2}) \sim 10^3. \quad (7)$$

再加上上转换发光能级的荧光量子效率的不同, 因此, 对于起源于 Er^{3+} 离子的 $^4I_{9/2}$ (或 $^4I_{11/2}$) 能级的上转换, 磷酸盐的上转换发光强度将约为氟锆玻璃的万分之一, 其原因就是多声子无辐射弛豫速率 W_n 远大于自发辐射速率 A . 其他步进吸收上转换的情况也是类似的. 这也就是过去形成的一种简单的认为石英、五磷酸盐等截止声子能量大于 1000 cm^{-1} 的材料的上转换发光约为氟化物的万分之一 [14] 的概念与框框的原因. 因此可以说由“布居分支比 β ”物理模型易于从总体上对稀土离子丰富多彩的上转换特性 [8, 9, 11, 15, 16, 21, 23-27] 有定性的掌握.

4 结 论

1. 本文通过对在上转换的过程中起关键作用的是发动上转换的关键亚稳态的动力学因素的分析, 建立了关于上转换的定性分析的“布居分支比 β ”基本物理模型, 即上转换可以由关键亚稳态上的布居再次被激发至更高激发态的分支比 β 来描述, 由对分支比 β 的分析就可以对上转换的变化趋势有定性上的了解和把握; 其特别的物理意义在于这种方法易于从总体上对上转换的性能有全面的掌握, 易于得到在各种上转换机制下任一种新材料与 ZBLAN 玻璃上转换发光的半定量的相对强度比例.

2. 分析论证了在步进吸收上转换和直接敏化上转换情况下, 石英、五磷酸盐等截止声子能量大于 1000 cm^{-1} 的材料的上转换发光约为氟化物的万分之一的原因是它们的多声子无辐射弛豫速率 W_n 远大于自发辐射速率 A , 而自发辐射 A 和多声子无辐射弛豫 W_n 是同时起作用的. 而其中最重要的物理意义在于强的自发辐射 A 不仅暗示着有强的上转换布居分支比 β , 而且还使得声子对上转换起有益作用的可能性增大了.

3. 发现声子对于上转换的有益的价值和条件, 即多声子无辐射弛豫 W_n 小于自发辐射 A 的范围内, W_n 的减小已不能导致 β 的增大, 即 W_n 对上转换已无不利作用, 而相反的, 假如能量传递上转换大于交叉能量弛豫时, 此时基质材料的声子能量 P 的增大很有可能导致能量传递的增大, 因而很有可能导致 β 也增大了. 这种 $W_n < A$ 的情况恰是在该领域尚未注意到的.

谨向中国科学院物理所的聂昕、张道中、冯宝华研究员、半导体所黄永箴研究员、北京师范大学的董奇、范英、涂青云、赵承易、黄婉云、刘玉花、刘俊英致以衷心的感谢.

- [1] B. O. Brien, *J. Opt. Soc. Amer.*, **36** (1946) 369.
- [2] A. Kastler, *Proc. Phys. Soc. London*, **A67** (1954) 853.
- [3] N. Bloembergen, *Phys. Rev. Lett.*, **2** (1959) 84.
- [4] L. F. Johnson, H. J. Guggenheim, *Appl. Phys. Lett.*, **19** (1971) 44.
- [5] S. Saners, R. G. Waarts, D. G. Mehuys *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **67** (1995) 1815.
- [6] E. A. Downing, L. Hesselink, R. M. Macfarlane, *IEEE, Service Center, Piscataway*, **8** (1994) 6.
- [7] E. A. Downing, L. Hesselink, R. M. Macfarlane *et al.*, *CLEO '96* (CTuE5) (1996) 89.
- [8] Chen Xiaobo *et al.*, *SPIE*, **3560** (1998) 122.
- [9] Xiao-bo Chen, Guang-yin Zhang *et al.*, *Optronics · Lasers*, **6** (1995) 344 (in Chinese) [陈晓波、张光寅等, 光电子·激光, **6** (1995) 344].
- [10] X. X. Zhang, P. Hong, M. Bass, B. H. T. Chai, *Physical Review*, **B51** (1995) 9298.
- [11] X. B. Chen *et al.*, *Advancement of Optical properties researches of condensed matter*, **8** (1996) 87.
- [12] T. Miyakawa, D. L. Dexter, *Phys. Rev.*, **B1** (1970) 70.
- [13] T. Miyakawa, D. L. Dexter, *Phys. Rev.*, **B1** (1970) 2961.
- [14] E. W. J. L. Oomen, E. J. Lous, *Philips J. Res.*, **46** (1992), 157.
- [15] Xiao-bo Chen *et al.*, *Chinese J. of Laser*, **A26**(4) (1999) 1 (in Chinese) [陈晓波等, 中国激光, **A26**(4) (1999) 1].

- [16] Xiao-bo Chen *et al.* , *Acta Physica Sinica* , **48**(5)(1999) ,192 (in Chinese) [陈晓波等 , *物理学报* **48**(5)(1999) ,192] .
- [17] Zeng-fu Song ,The principle and application of atom and crystal spectrum(Science Press ,Beijing ,1987)(in Chinese) [宋增福 , *原子光谱及晶体光谱原理与应用*(科学出版社 ,北京 , 1987)] .
- [18] Guo-wen Wang ,The guide of atom and molecule spectrum (Peking University Press ,Beijing ,1985)(in Chinese) [王国文 , *原子与分子光谱导论*(北京大学出版社 ,北京 ,1985)] .
- [19] Renata Reisfeld , Lasers and excited states of rare-earth (Springer-Verlag ,Berlin Heidelberg ,New York ,1977) .
- [20] W. T. Carnall ,R. Fieldd ,K. T. Rajnank , *J. Chem. Phys.* ,**49** (1968) 4424 .
- [21] Xiao-bo Chen ,Zhao Hao ,Guang-yin Zhang *et al.* , *SPIE* ,**2897** (1996) 279 .
- [22] Michel J. E. Dignonnet ,Rare Earth Ions Doped Fibers Laser and Amplifier(Marcel Dekker Inc. New York ,1993) ,19 .
- [23] Xiao-bo Chen *et al.* , *Acta Physica Sinica*(E. E.) ,**2**(1993) , 695 .
- [24] Xiao-bo Chen ,Guang-yin Zhang *et al.* , *Acta Physica Sinica*(E. E.) **2**(1993) ,771 .
- [25] Xiao-bo Chen ,Guang-yin Zhang ,Zeng-fu Song *et al.* , *Acta Physica Sinica* , **45**(1996) 698 .
- [26] Xue-yuan Chen ,Zun-du Luo , *Acta Physica Sinica*(O. E.) ,**7** (1998) ,773 .
- [27] Jing-cun Zang ,Yan-hang Liu ,Jie Cao ,Yu-long Liu ,Hao Zhang , *Acta Physica Sinica* **47**(1998) ,117(in Chinese) [臧竞存、刘燕行、曹杰、刘玉龙、张昊 , *物理学报* **47**(1998) ,177] .

POPULATION BRANCHING RATIO MODEL

——AN EFFECTIVE QUALITATIVE ANALYSIS METHOD ABOUT UP-CONVERSION EFFICIENCY*

CHEN XIAO-BO¹⁾ MENG CHAO²⁾ WANG YA-FEI¹⁾ MA HUI¹⁾ LI MEI-XIAN¹⁾

¹⁾ *Analytical and Testing Center of Beijing Normal University ,Beijing 100875 ,China*)

²⁾ *Safety Engineering Department ,Capital University of Economics and Business ,Beijing 100026 ,China*)

(Received 24 September 1999 ; revised manuscript received 1 December 1999)

ABSTRACT

This article analyze the physics of up-conversion process excited by CW laser. The key metastable state is very important because it initiates the up-conversion process. By analyzing the dynamic process of the key metastable state , a qualitative “ population branching ratio β ” model is proposed. The physical significance of this method is that it helps to understand the general characteristics of up-conversion. Further analysis indicates , spontaneous emission A and non-radiative relaxation W_n do act simultaneously. And the reason why the up-conversion fluorescence of quartz ,pentaphosphate non-crystalline is about ten thousand times smaller than that of fluoride glass is that their multi-phonon nonradiative relaxation rate W_n is much larger than the spontaneous emission rate A . We also report the benefit value and the condition $W_n < A$ of phonon for up-conversion.

PACC : 7855 ; 4255R ; 7840

*Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19874033) ,the Opening Research Fund of Institute of Physics and Institute of Semiconductor Physics of Chinese Academy of Sciences , and State Key Program of Basic Research of China(Grant No. G1998061311) .