

# 用转移函数方法研究钇离子上转换发光 与抽运功率的关系\*

赵丽娟<sup>1)2)</sup> 孙聆东<sup>2)</sup> 许京军<sup>1)</sup> 张光寅<sup>1)</sup>

1) 南开大学物理科学学院光子学中心, 天津 300071)

2) 北京大学稀土化学及应用国家重点实验室, 北京 100871)

(2000 年 4 月 12 日收到, 2000 年 6 月 16 日收到修改稿)

用转移函数方法分析了钇离子上转换发光与抽运功率的关系. 对单掺钇离子的发光材料, 对比分析了钇离子为高浓度和低浓度掺杂时上转换发光强度与抽运功率的关系. 对稀土离子共掺杂系统, 分析了  $\text{Er}^{3+}$  在钇离子共掺杂的氟氧化物玻璃陶瓷中的上转换发光过程, 认为  $\text{Er}^{3+}$  绿色辐射的上转换发光强度与抽运激光功率的非平方关系是由于  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  之间的强交叉弛豫过程引起的. 讨论了在稀土离子共掺杂的氟氧化物玻璃陶瓷中提高  $\text{Er}^{3+}$  的上转换发光强度的几种方法.

关键词: 转移函数方法, 上转换发光, 氟氧化物玻璃陶瓷

PACC: 4250, 7820, 7855

## 1 引 言

一般认为, 稀土离子通过双光子过程实现上转换发光时, 上转换发光强度与抽运光功率为平方关系, 三光子过程则对应立方关系. 在  $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  离子共掺杂的氟氧化物玻璃陶瓷材料中, 我们发现随抽运功率的增加,  $\text{Er}^{3+}$  离子的绿色辐射上转换荧光强度与抽运功率之间不再是平方关系, 并且随激发光强度的增加上转换荧光强度趋于饱和的现象. 这种现象在  $\text{Er}^{3+}$  离子掺杂的  $\text{InF}_2$  材料<sup>[1]</sup>和  $\text{Er}^{3+}-\text{Dy}^{3+}$  离子共掺杂的  $\text{BaCl}_2$  材料<sup>[2]</sup>中也观察到了. Araujo 等人认为这种非平方关系是由较强的激发态吸收引起的, 而 Ohwaki 和 Wang 则把这种非平方关系归因于共掺体系的反向能量传递过程. 本文利用转移函数方法, 对单掺  $\text{Er}^{3+}$  离子(低浓度和高浓度)和  $\text{Er}^{3+}$  离子与其他稀土离子共掺体系, 分析  $\text{Er}^{3+}$  离子的绿色辐射上转换发光通道, 用稀土离子之间的交叉弛豫过程解释  $\text{Er}^{3+}$  离子的绿色辐射上转换荧光强度与抽运功率之间的非平方关系. 以 980 nm 激光激发为例, 讨论在氟氧化物玻璃陶瓷中提高稀土离子的上转换荧光效率的方法.

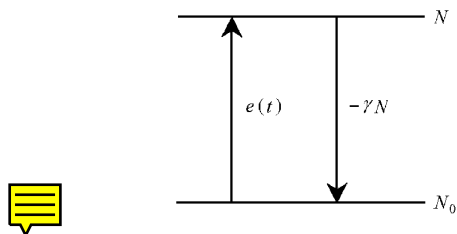


图 1  $e(t)$  激发时二能级系统的能量传输过程

## 2 转移函数方法

荧光转移函数方法是用 Laplace 变换分析荧光动力学过程的一种数学方法, 利用这种方法分析具体问题, Laplace 变换要求外激发是某些特殊的时间函数, 这样可以突出体系内部的能量传递过程<sup>[3]</sup>. 通常采用弱激发, 即任一时刻体系中处于激发态的激活中心数比掺杂的激活中心数少得多. 以二能级系统为例, 设  $N_0$  为激活中心总数,  $N$  为激发态的粒子数, 弱激发时  $N_0 \gg N$ , 如图 1 所示. 设  $\gamma$  是激发态自发辐射的速率, 在外激发  $e(t)$  作用下 ( $t \leq 0$  时  $e(t) = 0$ ) 的荧光动力学方程为

$$\frac{dN}{dt} = e(t) - \gamma N, \quad (1)$$

\* 国家高技术项目新材料领域(批准号: 863-715-01-02), 国家杰出青年科学基金(批准号: 69825108)和教育部跨世纪人才基金, 国家重点基础研究发展规划(973)项目(批准号: G1999033003)资助的课题.

初始条件为

$$N(0) = 0. \quad (2)$$

用  $\hat{N}$  表示  $N$  的 Laplace 变换, 对方程(1)进行 Laplace 变换, 得到

$$\begin{aligned} s\hat{N} &= e(t) - \gamma\hat{N}, \\ \hat{N} &= \frac{e(t)}{s + \gamma}. \end{aligned} \quad (3)$$

设  $\hat{K} = \frac{1}{s + \gamma}$  称之为转移函数, 则

$$\hat{N} = e\hat{K}. \quad (4)$$

(4) 式将微分方程(1)变为代数方程, 使运算过程简化, 它可以用图 2 的荧光响应方框图直观地表示出来.

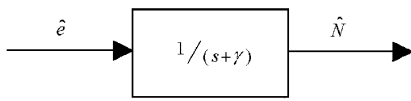


图 2  $e(t)$  激发时二能级系统的荧光响应框图

如果外激发为脉冲激发, 即  $e(t) = G\delta(t)$ , 则通过反 Laplace 变换可以得出激发态粒子数随时间的指数衰减规律为

$$N = Ge^{-t/\tau}, \quad (5)$$

其时间常数为  $\tau = 1/\gamma$ .

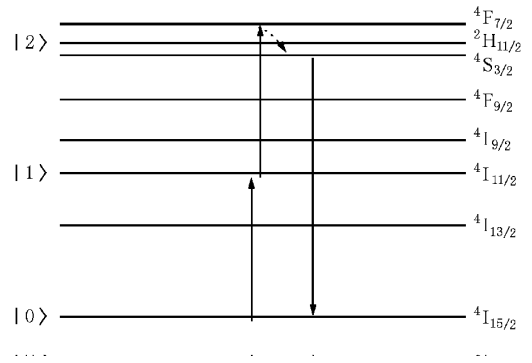
### 3 $\text{Er}^{3+}$ 离子的上转换荧光响应函数

#### 3.1 单掺 $\text{Er}^{3+}$ 离子的上转换荧光响应函数

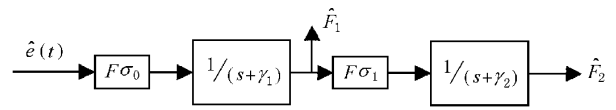
设  $\text{Er}^{3+}$  离子的掺杂浓度较低,  $\text{Er}^{3+}$  离子之间的能量传递过程可以忽略. 用 980 nm 激光激发时上转换发光过程如图 3 所示.

980 nm 激光将  $\text{Er}^{3+}$  离子的  ${}^4\text{I}_{15/2}$  能级的基态电子激发到  ${}^4\text{I}_{11/2}$  能级, 对于氟氧化物玻璃陶瓷材料(声子能量<sup>[4]</sup>为  $235 \text{ cm}^{-1}$ ),  ${}^4\text{I}_{11/2}$  能级上的电子被进一步激发到  ${}^4\text{F}_{7/2}$  能级.  ${}^4\text{F}_{7/2}$  能级与  ${}^2\text{H}_{11/2}$  能级之间的能量差为  $1378 \text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^2\text{H}_{11/2}$  能级与  ${}^4\text{S}_{3/2}$  能级的能量差值更小, 在一般材料中  ${}^4\text{F}_{7/2}$  能级的电子都会通过无辐射过程弛豫到  ${}^4\text{S}_{3/2}$  能级,  ${}^4\text{S}_{3/2}$  能级上的激发态电子跃迁到基态产生绿色上转换发光, 因为在该过程中系统吸收两光子, 称之为双光子过程.

设  ${}^4\text{I}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{11/2}$  和  ${}^4\text{S}_{3/2}$  ( $\sim {}^4\text{F}_{7/2}$ ) 能级分别为  $|0\rangle$ ,  $|1\rangle$  和  $|2\rangle$ , 将  $\text{Er}^{3+}$  离子的能级图简化为三能级系统, 则绿色上转换发光的荧光响应框图用图 3(b) 表示.



(a)  $\text{Er}^{3+}$  离子的上转换发光通道



(b) 荧光响应框图

图 3 980 nm 激光激发时低  $\text{Er}^{3+}$  掺杂浓度系统中的上转换荧光过程

为简化计算过程, 设外激发为单位阶跃脉冲激发, 则  $F_2$  的荧光响应函数为

$$\begin{aligned} \hat{F}_2 &= \frac{F\sigma_1\hat{F}_1}{s + \gamma_2} = \frac{F\sigma_1F\sigma_0}{s(s + \gamma_2)(s + \gamma_1)} \\ &= \frac{F^2\sigma_0\sigma_1}{s(s + \gamma_1)(s + \gamma_2)}. \end{aligned} \quad (6)$$

利用拉普拉斯变换的最后值定理, 绿色辐射的上转换荧光强度可以表示为

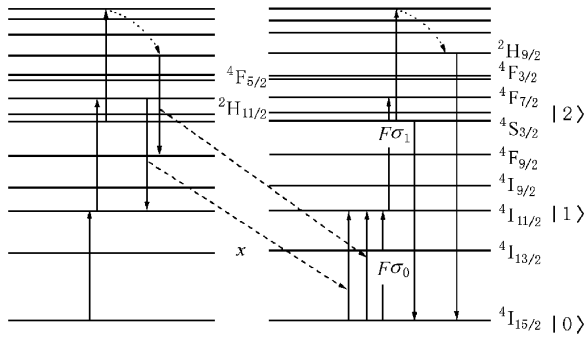
$$F_2 = \lim_{s \rightarrow 0} s\hat{F}_2 = \frac{F^2\sigma_0\sigma_1}{\gamma_1\gamma_2}. \quad (7)$$

$F$  是 980 nm 激光的抽运功率,  $\sigma_0$  和  $\sigma_1$  分别为  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  和  ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$  ( $\sim {}^4\text{F}_{7/2}$ ) 能级的吸收截面,  $\gamma_1$  和  $\gamma_2$  分别对应  ${}^4\text{I}_{11/2}$  和  ${}^4\text{S}_{3/2}$  ( $\sim {}^4\text{F}_{7/2}$ ) 能级向低能级的跃迁概率.

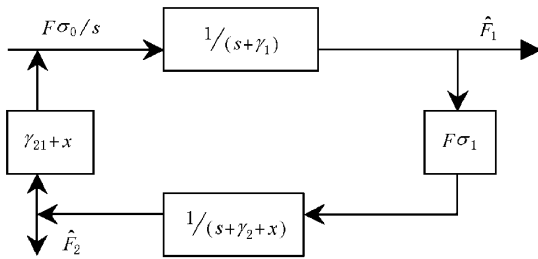
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  跃迁的荧光强度与抽运功率的平方成正比, 对应双光子过程, 与文献[5, 6]的实验结果相一致. 上述分析结果表明, 利用转移函数分析上转换发光过程是一种简单而有效的方法. 以  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  跃迁的上转换发光为例, 上转换荧光强度  $F_2$  与  ${}^4\text{I}_{15/2}$  和  ${}^4\text{I}_{11/2}$  能级的吸收截面成正比, 所以可以通过测量吸收光谱来寻找荧光效率高的上转换发光材料.

当  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度较高时, 相近的  $\text{Er}^{3+}$  离子之间将发生能量传递, 如图 4(a) 所示.  ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$  和  ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow$

$^4I_{11/2}$  能级差与  $^4I_{11/2}$ - $^4I_{15/2}$  的能级差相近,容易发生  $^2H_{9/2}$ - $^4F_{9/2} \Rightarrow ^4I_{15/2}$ - $^4I_{11/2}$  和  $^4F_{7/2}$ - $^4I_{11/2} \Rightarrow ^4I_{15/2}$ - $^4I_{11/2}$  的共振能量传递过程,使  $^4I_{11/2}$  能级的激发态电子数迅速增加,根据图 4 的模型图和能量传递过程框图,



(a)  $Er^{3+}$  离子的上转换发光通道



(b) 荧光响应框图

图 4 980 nm 激光激发时高  $Er^{3+}$  掺杂浓度系统中的上转换荧光过程

只考虑两步激发过程(双光子过程),可列如下方程:

$$\hat{F}_1 = \frac{F\sigma_1/s + (\gamma_{21} + X)\hat{F}_2}{s + \gamma_1}, \quad (8)$$

$$\hat{F}_2 = \frac{F\sigma_1\hat{F}_1}{s + \gamma_2 + X}. \quad (9)$$

解上述方程组可以得到  $^4S_{3/2}$ - $^4I_{15/2}$  跃迁的上转换荧光响应函数为

$$\hat{F}_2 = \frac{F^2\sigma_0\sigma_1}{\sqrt{s^2 + s(\gamma_2 + X + \gamma_1) + (\gamma_2 + X)\gamma_1 - F\sigma_1(\gamma_{21} + X)}} \quad (10)$$

根据附录中的 Laplace 变换的最后值定理,得到稳态时的上转换发光强度:

$$F_2 = \lim_{s \rightarrow 0} s\hat{F}_2(s) = \frac{F^2\sigma_0\sigma_1}{\gamma_1(\gamma_2 + X) - F\sigma_1(\gamma_{21} + X)} \quad (11)$$

与光子雪崩过程相似,当  $Er^{3+}$  离子浓度较高时,

$^4I_{11/2}$  能级上的电子一部分是  $^4I_{15/2}$  能级上的电子吸收外界激发光子能量从  $^4I_{15/2}$  能级跃迁到  $^4I_{11/2}$  能级,另一部分是通过相近的处于激发态的  $Er^{3+}$  离子的共振能量传递将  $^4I_{15/2}$  能级上的电子激发到  $^4I_{11/2}$  能级,使  $^4I_{11/2}$  能级上的激发态电子数迅速增加,可见高  $Er^{3+}$  离子浓度掺杂时,  $^4S_{3/2}$ - $^4I_{15/2}$  跃迁的上转换荧光强度不再与抽运激光功率的平方成正比。

### 3.2 $Er^{3+}$ - $Yb^{3+}$ 离子共掺杂体系的上转换荧光响应函数

对于稀土离子共掺的发光材料,如  $Er^{3+}$ - $Yb^{3+}$  共掺体系,  $Yb^{3+}$  离子的加入可以提高  $Er^{3+}$  离子的上转换发光强度,  $Yb^{3+}$  离子通常叫敏化中心.对于  $Er^{3+}$  和  $Yb^{3+}$  共掺的氟氧化物玻璃陶瓷材料,由于稀土离子掺入氟化物微晶中,稀土离子之间的距离在纳米量级之内,稀土离子之间的相互作用增强,考虑氟化物微晶的低声子能量,  $Er^{3+}$  和  $Yb^{3+}$  离子之间的能量传递过程可以用图 5 表示.设  $N_0$  和  $N_1$  表示  $Yb^{3+}$  离子的基态和激发态的电子数,  $\Omega$  为  $^2F_{7/2}$  能级到  $^2F_{5/2}$  能级的吸收截面,  $\gamma$  表示  $Yb^{3+}$  离子的激发态的跃迁概率;  $n_s$  ( $s=0, 1, 2$ ) 分别表示  $Er^{3+}$  离子的基态和激发态的电子数,  $\gamma_1$  和  $\gamma_2$  分别表示  $Er^{3+}$  离子的  $^4I_{11/2}$  和  $^4F_{7/2}$  能级的跃迁概率,  $\sigma_0$  和  $\sigma_1$  分别为  $Er^{3+}$  离子从  $^4I_{15/2}$  能级到  $^4I_{11/2}$  能级和  $^4I_{11/2}$  能级到  $^4F_{7/2}$  能级的吸收截面;  $X_1$  和  $X_2$  表示从  $Yb^{3+}$  离子到  $Er^{3+}$  离子的能量传递概率,  $X'_1$  和  $X'_2$  表示从  $Er^{3+}$  离子到  $Yb^{3+}$  离子的能量传递概率.

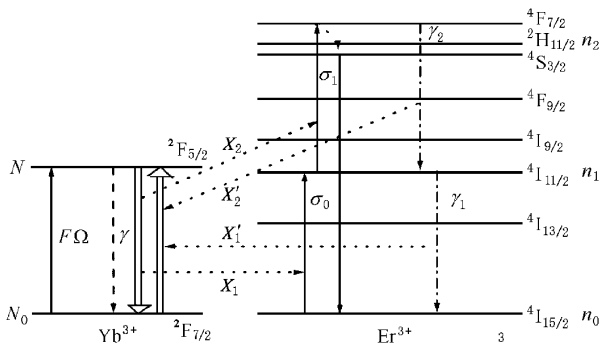
$$\hat{F}_2 = \frac{X_2 + F\sigma_1}{s + \gamma_2 + X'_2} \cdot \frac{F\Omega/s + X'_1 + X'_2\gamma_2}{s + \gamma + X_1 + X_2}. \quad (12)$$

根据图 5 的荧光响应框图,  $^4S_{3/2}$ - $^4I_{15/2}$  跃迁的绿色上转换荧光响应函数为

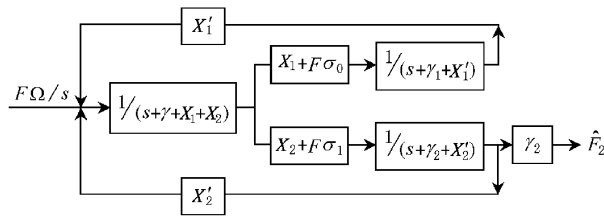
$$F_2 = \lim_{s \rightarrow 0} s\hat{F}_2 = \frac{F\Omega(X_2 + F\sigma_1)}{\gamma + X_1 + X_2}. \quad (13)$$

对于  $Er^{3+}$  和  $Yb^{3+}$  离子掺杂的氟氧化物玻璃陶瓷,由于  $^4F_{7/2}$  能级与  $^4S_{3/2}$  能级的能级差较小,  $^4F_{7/2}$  能级的激发态电子很快无辐射弛豫到  $^4S_{3/2}$  能级,并引起  $^4S_{3/2}$ - $^4I_{15/2}$  能级的辐射跃迁,所以  $X'_2 \approx 0$ . 利用 Laplace 变换的最后值定理并考虑到  $X_1 = N_1 n_0 \sigma_0$  和  $X_2 = N_1 n_1 \sigma_1$ , 上式可以进一步表示为

$$F_2 = \frac{F\Omega\sigma_1(N_1 n_1 + F)}{\gamma + N_1 n_0 \sigma_0 + N_1 n_1 \sigma_1}. \quad (14)$$



(a) Er<sup>3+</sup> 离子的上转换发光通道



(b) 荧光响应框图

图 5 980 nm 激光激发时 Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> 共掺系统中 Er<sup>3+</sup> 离子的上转换荧光过程

## 4 讨 论

1. 要得到较高的上转换荧光强度,除了提高抽

运功率  $F$ , 还要求稀土离子的吸收截面  $\Omega$  和  $\sigma_1$  大;

2.  $\gamma$  越小越好, 即 Yb<sup>3+</sup> 离子的 <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 能级的无辐射弛豫概率应尽量小;

3. 在 Er<sup>3+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup> 离子共掺杂的氟氧化物玻璃陶瓷材料中, 虽然 980 nm 激光激发时产生的绿色辐射是双光子过程, 但由于存在内部的能量交叉弛豫过程, Er<sup>3+</sup> 离子的上转换发光强度与抽运功率之间不再是整指数关系;

4. 为了得到较强的上转换荧光强度, 可以将  $F_2$  表达式与实验曲线进行数值拟合, 最后找出最佳的实验参数, 这部分工作正在进行中.

## 5 结 论

总之, 在分析单掺 Er<sup>3+</sup> 离子和 Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> 离子共掺体系的荧光动力学过程时, 用转移函数方法代替常规的微分方程组方法, 不仅使计算过程简化, 而且更突出了分析过程的物理思想和逻辑性. 通过用转移函数方法对高 Er<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度和 Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> 共掺体系中的能量传递过程的分析, 认为 Er<sup>3+</sup> 离子绿色辐射的上转换荧光强度与抽运激光功率的非平方关系是稀土离子之间的强交叉弛豫过程引起的. 理论分析结果进一步指出了提高 Er<sup>3+</sup> 离子的上转换荧光强度的方法.

[ 1 ] Cid B. de Araujo, L. S. Menezes, G. S. Maciel, L. H. Acioli, A. S. L. Gomes, Y. Messaddeq, A. Florez, A. Aegerter, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 602.  
 [ 2 ] Junichi Ohwaki, Yuhu Wang, *Appl. Phys.* **65** (1994) 129.  
 [ 3 ] S. H. Huang, L. R. Lou, *Acta Physica Sinica* **41** (1989) A22 [in Chinese] [ 黄世华, 娄立人, *物理学报* **41** (1989) A22 ].  
 [ 4 ] G. Y. Zhang et al., *Chinese Science Bulletin* **44** (1999) 2489

(in Chinese) [ 张光寅, 赵丽娟, 侯延冰, 许京军, 商美茹, *科学通报* **44** (1999) 2489 ].  
 [ 5 ] H. T. Amorim, M. T. De Araujo, E. A. Gouveia, A. S. Gouveia-Neto, J. Aa. Medeiros Neto, A. S. B. Sombra, *J. Lumin.* **78** (1998) 271.  
 [ 6 ] Xiao Zhang, Jianhui Yuan, Xingren Liu, Jean Pierre Jouart, Gerard Mary, *J. Appl. Phys.* **82** (1997) 3987.

# STUDY ON THE RELATION BETWEEN $\text{Er}^{3+}$ UP-CONVERTED LUMINESCENT INTENSITY AND PUMP POWER USING THE TRANSFER FUNCTION THEORY \*

ZHAO LI-JUAN<sup>1,2)</sup> SUN LING-DONG<sup>2)</sup> XU JING-JUN<sup>1)</sup> ZHANG GUANG-YIN<sup>1)</sup>

1 *Photonics Center, College of Physical Science, Nankai University, Tianjin 300071, China*

2 *State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, Peking University, Beijing 100871, China*

(Received 12 April 2000 ; revised manuscript received 16 June 2000)

## ABSTRACT

The relation between  $\text{Er}^{3+}$  up-converted luminescent intensity and pump power in  $\text{Er}^{3+}$ -doped material and  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ -codoped material is studied using the transfer function theory. The  $\text{Er}^{3+}$  up-converted luminescent process in oxyfluoride glass-ceramics is discussed and it is found that the non-quadratic relation between green up-converted luminescent intensity and pump power is caused by the strong cross-relaxation process of rare earth ions. Methods of increasing  $\text{Er}^{3+}$  up-converted luminescent intensity in oxyfluoride glass-ceramics are suggested.

**Keywords** : transfer function theory ,up-converted luminescence ,oxyfluoride glass-ceramics

**PACC** : 4250 ,7820 ,7855

---

\* Project supported by the National High-Technology Program for Advanced Materials ( Grant No. 863-715-01-02 ) and the Fund for Outstanding Young Researchers from the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 69825108 ) , and the State Key Basic Research of China ( Grant No. G1999033003 ) .