

# TiO<sub>2</sub>:Mo 体系的光子雪崩上转换\*

吴长锋 秦伟平 秦冠仕 黄世华 张继森  
赵 丹 吕少哲 林海燕 刘晃清

(中国科学院激发态物理重点实验室,中国科学院长春光学精密机械与物理研究所,长春 130021)

(2002 年 7 月 29 日收到,2002 年 9 月 28 日收到修改稿)

在 978nm 激光二极管的激发下,Mo 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 材料表现出很强的宽带上转换发光,该发光来源于 [MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 基团的激发态<sup>3</sup>T<sub>1</sub>,<sup>3</sup>T<sub>2</sub> 能级到基态<sup>1</sup>A<sub>1</sub> 能级的电子跃迁.通过研究发光强度与抽运功率的关系及上转换发光的上升时间曲线,发现 TiO<sub>2</sub>:Mo 体系的上转换发光中存在着雪崩机制,应用转换函数理论分析了光子雪崩的产生条件和主要特征,理论结果和实验数据很好地符合.

关键词:上转换,光子雪崩,转移函数理论

PACC:7855,7820

## 1. 引言

上转换发光需要激活离子具有多个亚稳的激发态能级,高能级的布居主要来源于基态吸收(GSA)、激发态吸收(ESA)及能量传递(ET)等.上转换中的雪崩现象是一种特殊的连续光抽运机制,在某一抽运能量下,ESA 相对于 GSA 具有更大的跃迁概率,中间态的布居主要通过交叉弛豫完成. Chivian 等人<sup>[1]</sup>报道了 LaCl<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup> 体系的光子雪崩,随后在其他稀土离子 Nd<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> 中也发现了这个现象<sup>[2]</sup>.目前,已经研制出了基于雪崩机制的上转换激光器<sup>[3]</sup>.Güdel 等人开创了过渡族元素上转换发光的研究,并在 Ni<sup>2+</sup><sup>[4]</sup>和 Os<sup>4+</sup><sup>[5]</sup>中发现了雪崩现象.和稀土离子的闭壳层结构不同,过渡族离子的发光来源于裸露的 d 电子,晶场环境和电声子耦合作用更为直接地影响其发光性质.因此过渡族离子的上转换发光一般都较弱,甚至有时只能在低温下探测到.但是,这种对环境的敏感性提供了一种人为控制发光的手段,通过外加的磁微扰或氧化还原作用可以改变过渡族离子的光物理性质<sup>[6]</sup>.

我们先前的工作<sup>[7]</sup>报道了 TiO<sub>2</sub>:Mo 体系的上转换发光,通过 XRD,FTIR,XPS 等手段及光谱特征,认为发光来源于 [MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 基团的激发态<sup>3</sup>T<sub>1</sub>,<sup>3</sup>T<sub>2</sub> 能级

到基态<sup>1</sup>A<sub>1</sub> 能级的电子跃迁,上转换所依赖的中间态能级与低价态的 Mo 离子有关.本文通过研究发光强度与抽运功率的关系及上转换发光的上升时间曲线,认为在 TiO<sub>2</sub>:Mo 体系的上转换发光中存在着雪崩机制,应用转换函数理论分析了光子雪崩的产生条件和主要特征.

## 2. 实 验

采用高温固相反应制备样品<sup>[7]</sup>.以 978nm 激光二极管作为激发源,用 Hitachi F-4500 荧光光谱仪测量样品的上转换发光光谱.用斩波器将连续光斩为脉冲光,通过 R456 型光电倍增管探测,由 Tektronix TDS 3052 数字示波器输出发光的上升时间曲线.所有的测试工作都是在室温下进行的.

## 3. 转移函数理论

转移函数理论是用 Laplace 变换分析荧光动力学过程的一种数学方法<sup>[8,9]</sup>.以二能级系统为例,设 N<sub>0</sub> 为激活中心的总数,N 为激发态的布居,γ 是激发态的自发辐射速率,如图 1 所示.在弱激发的条件下:1)N<sub>0</sub> - N ≈ N<sub>0</sub>;2)受激辐射可以忽略;3)体系为一线性系统,不同激发的效果可以叠加.定义 δ(t)

\* 国家重点基础研究发展规划项目(批准号:G1998061309)资助的课题.

激发下的  $N(t)$  为系统的响应函数  $K$ ,  $K$  的 Laplace 变换  $\hat{K}$  为系统的转移函数. 在  $\delta(t)$  的激发下, 体系的荧光动力学方程可以写为

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

初始条件为

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

对(1)式进行 Laplace 变换, 得到

$$\hat{K} = \hat{N} = \frac{1}{s + \gamma}. \quad (3)$$

推广到一般情况, 设系统的转移函数为  $\hat{K}$ , 将任意形式的激发  $\delta(t)$  改写为如下形式:

$$\delta(t) = \int \delta(\tau) \delta(t - \tau) d\tau, \quad (4)$$

即  $\delta(t)$  调制的多个  $\delta(t)$  函数之和. 根据线性系统的性质和上面对  $\delta(t)$  激发的结果, 可以得到

$$N = \int \delta(\tau) K(t - \tau) d\tau, \quad (5)$$

$N$  是  $\delta$  和  $K$  的卷积. 由 Laplace 变换的性质

$$\hat{N} = \hat{\delta} \hat{K}, \quad (6)$$

(6) 式将微分方程变为代数方程, 它可以用图 2 所示的框图直观地表示.

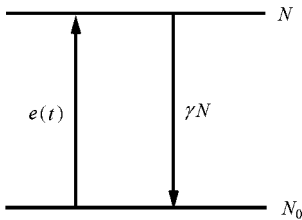


图 1  $\delta(t)$  激发下二能级系统的吸收和发射

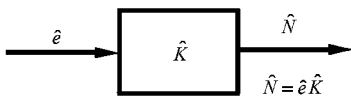


图 2 用转移函数将  $\delta(t)$  激发下系统的响应用框图表示

的可见发光, 其上转换发光光谱示于图 3. 样品的发光覆盖了很宽的波长范围, 光谱的线型和峰位与  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  基团的发光特征非常相似<sup>[10]</sup>. Kebabcioglu 等人<sup>[11]</sup>用扩展的 Hückel 方法计算了自由  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  基团的分子轨道能级.  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  基团具有闭壳层组态, 其基态能级为  $^1A_1$ , 电子吸收能量从  $t_1$  轨道跃迁到  $2e$  轨道, 由群论得到四个激发态能级分别为  $^3T_1$ ,  $^3T_2$ ,  $^1T_1$  和  $^1T_2$ <sup>[12]</sup>. 我们把  $\text{TiO}_2:\text{Mo}$  的发光归结为  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  基团激发态  $^3T_1$ ,  $^3T_2$  能级到基态  $^1A_1$  能级的电子跃迁, 上转换所依赖的中间态能级与低价态的 Mo 离子有关<sup>[7]</sup>. 图 4 给出了  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  基团的能级结构及上转换过程的示意图. Ryba-Romanowski 等人<sup>[13]</sup>应用类似的模型处理了未掺杂  $\text{YVO}_4$  晶体的反斯托克斯发光.

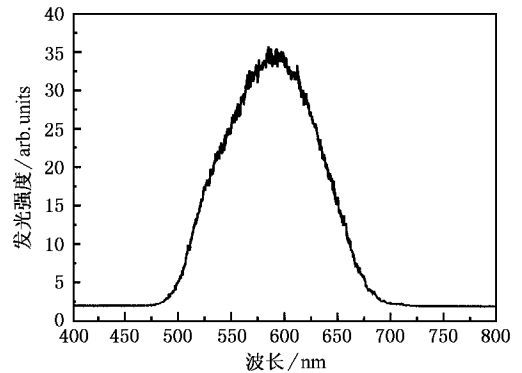


图 3  $\text{TiO}_2:\text{Mo}$  的上转换发光光谱

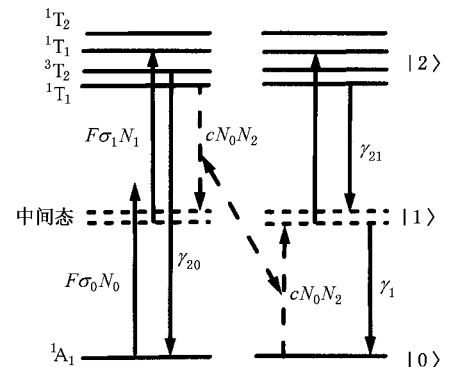


图 4  $\text{TiO}_2:\text{Mo}$  中上转换发光的光子雪崩模型

## 4. 结果和讨论

### 4.1. $\text{TiO}_2:\text{Mo}$ 的上转换发光性质

在 978nm 激光的激发下,  $\text{TiO}_2:\text{Mo}$  表现出很强

用 YAG:Nd 的脉冲激光(1064nm, 10ns)和 YAG:Nd 二次谐波抽运的 Raman 频移激光(953.6nm, 10ns)作激发源, 没有观察到样品的发光. 与 978nm 的连续光相比, 忽略激发波长的差异, 没有发光的主要原因可能是激光脉冲的持续时间远远小于激发态

布居的建立时间. [ MoO<sub>4</sub> ]<sup>2-</sup> 基团发光的寿命在纳秒量级<sup>[10]</sup>, 我们的实验设备不足以分辨如此快的衰减时间. 用斩波器将连续光斩为脉冲光, 调整斩光频率使激发的持续时间远大于所涉及能级的寿命. 通过研究发光的时间过程及发光强度与抽运功率的关系, 发现 TiO<sub>2</sub>:Mo 体系的上转换发光具有光子雪崩的特征. 下面通过转移函数方法分析雪崩的产生条件及主要特征, 并与我们的实验结果进行比较.

### 4.2. 转移函数方法分析 TiO<sub>2</sub>:Mo 体系的光子雪崩

光子雪崩的产生存在一个激发阈值. 在阈值之上, 中间态的布居主要来源于交叉弛豫过程, 并且发光强度与抽运功率的关系超过二次方的关系. 另外, 发光需要一个较长的上升时间, 才能建立起动态平衡, 到达稳态.

将 TiO<sub>2</sub>:Mo 体系的能级图简化为三能级系统, |0>, |1>, |2 分别代表基态、中间态和高激发态, 如图 4 所示. 基态 (|0>) 上的电子吸收一个光子跃迁到

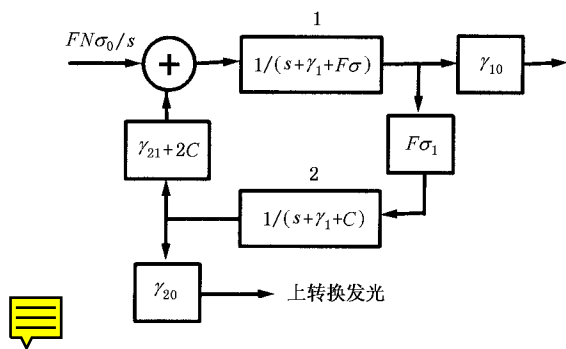


图 5 描述单位阶跃激发下 TiO<sub>2</sub>:Mo 上转换发光过程的框图

能级 |1>, 然后吸收第二个光子跃迁到上转换发光能级 (|2). 交叉弛豫过程 (|2, |0) → (|1, |1) 又增加了能级 |1 的粒子数, 形成一个正反馈. 交叉弛豫发生的概率为 cN<sub>0</sub>N<sub>2</sub>, c 为常数. 设 |0 → |1 为弱激发, 则 N<sub>0</sub> ≈ N, cN<sub>0</sub> = cN = C, 这里 N 为体系内发光中心的总数. 对于阶跃激发, 我们可以画出图 5 所示的框图. 根据这个框图, 可以得到

$$\hat{N}_2 = [ F\sigma_0 N/s + \hat{N}_2(\gamma_{21} + C) ] \times \frac{F\sigma_1}{(s + \gamma_1 + F\sigma_1)(s + \gamma_2 + C)}, \quad (7)$$

$$\hat{N}_2(s) = \frac{F^2 \sigma_0 \sigma_1 N}{s [ s^2 + (\gamma_2 + \gamma_1 + C + F\sigma_1)s + F\sigma_1(\gamma_{20} - C) + \gamma_1(\gamma_2 + C) ]} \quad (8)$$

其中 F 为激发功率, σ<sub>i</sub> 为吸收截面, γ<sub>i</sub> 为能级 |i> 的辐射跃迁速率, 这些物理量都标记在图 4 中. 根据 Laplace 变换的终值定理, 得到稳态时的上转换发光强度

$$F_2(\infty) \propto \lim_{t \rightarrow \infty} N_2(t) = \lim_{s \rightarrow 0} s \hat{N}_2(s) = \frac{F^2 \sigma_0 \sigma_1 N}{F\sigma_1(\gamma_{20} - C) + \gamma_1(\gamma_2 + C)}, \quad (9)$$

令  $\alpha = \frac{\sigma_0 \sigma_1 N}{\gamma_1(C + \gamma_2)}$ ,  $\beta = \frac{\sigma_1(C - \gamma_{20})}{\gamma_1(C + \gamma_2)}$ , 则(9)式变为

$$F_2 \propto \frac{\alpha F^2}{1 - \beta F}. \quad (10)$$

对于光子雪崩, 交叉弛豫起始的高激发态能级应该具有较小的辐射跃迁速率和相对较大的交叉弛豫速率<sup>[14]</sup>, 即 C < γ<sub>20</sub>. 因此, β > 0. 在这个条件下, 当 βF 接近 1 时, 出现明显的雪崩现象. 在稳态发光强度与激发强度的关系中表现出 F<sub>2</sub> 与 F 的关系超过二次

方. 图 6 表示出了在双对数坐标下 TiO<sub>2</sub>:Mo 的上转换发光强度与激发功率的关系. 散点为实验数据, 实线是用(10)式拟合实验点得到的. 虚线是用 y = ax<sup>2</sup> 式计算得到的, 在双对数坐标下, 其斜率为 2. 可以看出, TiO<sub>2</sub>:Mo 体系的上转换发光强度与激发功率的关系超过了二次方的关系.

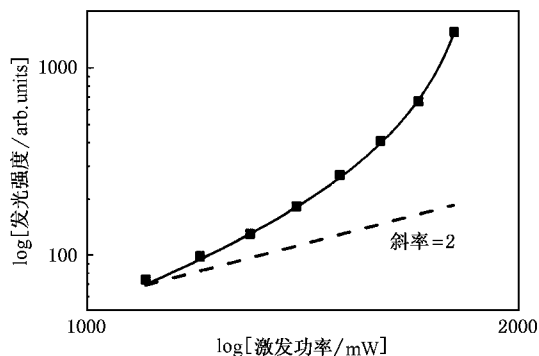


图 6 TiO<sub>2</sub>:Mo 体系中稳态上转换发光强度与激发功率的关系

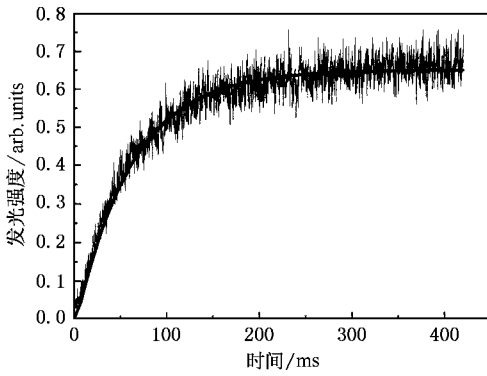


图 7 TiO<sub>2</sub>:Mo 体系上转换发光的上升时间曲线

为了研究出现光子雪崩时上转换发光的瞬时特性,我们设  $\beta F = 1 - \epsilon$  ( $0 < \epsilon \ll 1$ ), 方程 (8) 变为

$$\hat{N}_2(s) = \frac{F^2 \sigma_0 \sigma_1 N}{s[s^2 + (\gamma_2 + \gamma_1 + C + F\sigma_1)s + \epsilon\gamma_1(\gamma_2 + C)]} \quad (11)$$

反变换得到

$$N_2(t) \approx \frac{F^2 \sigma_0 \sigma_1 N}{\epsilon\gamma_1(\gamma_2 + C)} \left[ 1 + \chi e^{-(\gamma_2 + \gamma_1 + C + F\sigma_1)t} - (1 + \chi) e^{-\chi(\gamma_2 + \gamma_1 + C + F\sigma_1)t} \right], \quad (12)$$

式中  $\chi = \epsilon\gamma_1(\gamma_2 + C) / (\gamma_1 + \gamma_2 + F\sigma_1 + C) \ll 1$ , 该式表明, 当出现光子雪崩时, 上转换发光有时间常数为

$$\tau = (\gamma_1 + \gamma_2 + F\sigma_1 + C) / \epsilon\gamma_1(\gamma_2 + C)$$

的缓慢上升过程. 图 7 是实验中得到的 TiO<sub>2</sub>:Mo 上转换发光的上升时间曲线, 用 (12) 式拟合得到上升过程的时间常数为 63ms. 大约 300ms 左右, 发光达到稳态.

TiO<sub>2</sub>:Mo 体系的上转换发光强度与抽运功率超过了二次方的关系, 发光有一个较长的上升时间, 由转移函数理论得到的理论结果与实验数据很好地吻合, 表明该体系的上转换发光中存在着雪崩机制.

## 4. 结 论

在 978nm 激光激发下, Mo 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 材料表现出很强的宽带上转换发光特性, 该发光来源于 [MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 基团的激发态 <sup>3</sup>T<sub>1</sub>, <sup>3</sup>T<sub>2</sub> 能级到基态 <sup>1</sup>A<sub>1</sub> 能级的电子跃迁. TiO<sub>2</sub>:Mo 体系的上转换发光强度与抽运功率的关系超过了二次方的关系, 并且发光有一个较长的上升时间, 表明在该体系的上转换发光中存在着雪崩机制. 应用转移函数方法分析了光子雪崩的产生条件和主要特征.

[1] Chivian J S, Case W E and Eden D D 1979 *Appl. Phys. Lett.* **35** 124  
 [2] Kuck S and Sokolska I 2000 *Chem. Phys. Lett.* **325** 257  
 [3] Joubert M F 1999 *Opt. Mater.* **11** 181  
 [4] Oetliker U, Riley M J, May P S and Güdel H U 1991 *Coord. Chem. Rev.* **111** 125  
 [5] Wermuth M and Güdel H U 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 1393  
 [6] Gamelin D R and Güdel H U 2000 *J. Phys. Chem.* **104** 10222  
 [7] Wu C F et al 2003 *J. Inorg. Mater.* **18** 681 [in Chinese] 吴长锋等 2003 无机材料学报 **18** 681 ]

[8] Huang S H et al 1989 *Acta Phys. Sin.* **22** 384 (in Chinese) 黄世华等 1989 物理学报 **22** 384 ]  
 [9] Zhao L J et al 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 63 (in Chinese) [赵丽娟等 2001 物理学报 **50** 63 ]  
 [10] Bohm M et al 1998 *Phys. Stat. Sol. (a)* **167** 243  
 [11] Kebabcioğlu R and Müller 1971 *Chem. Phys. Lett.* **8** 59  
 [12] Grasser R, Scharmann A and Strack K R 1982 *J. Lumin.* **27** 263  
 [13] Ryba-Romanowski W et al 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1183  
 [14] Gatch D B, Dennis W M and Yen W M 2000 *Phys. Rev. B* **62** 10790

# Photon avalanche upconversion in $\text{TiO}_2:\text{Mo}^*$

Wu Chang-Feng Qin Wei-Ping Qin Guan-Shi Huang Shi-Hua Zhang Ji-Sen  
Zhao Dan Lü Shao-Zhe Lin Hai-Yan Liu Huang-Qing

(*Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,*  
*Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China*)

(Received 29 July 2002; revised manuscript received 28 September 2002)

## Abstract

The Mo-doped titania exhibits a visible broadband emission under a 978 nm laser diode excitation. The luminescence has been assigned to the transitions from the excited states  $^3T_1$ ,  $^3T_2$  to the ground state  $^1A_1$  of the  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  radical. In  $\text{TiO}_2:\text{Mo}$  system, the power dependence of the upconversion-luminescence intensity exceeds a quadratic dependence, and the time evolution of the upconversion luminescence after the onset of continuous wave excitation is characterized by a rise time of 63 ms. These properties show the typical fingerprints of a photon avalanche. No luminescence was observed from the sample when excited with a pulsed laser (1064 nm) from a Nd:YAG or a pulsed Raman-shift laser (953.6 nm) pumped by a second harmonic of the Nd:YAG. Regardless of the energy mismatch between the pulsed laser and the continuous wave diode laser, another reason may be that the duration time of a single laser pulse (10 ns) is much shorter than the rise time of the photon avalanche. The fluorescence "transfer function" theory is used to study the luminescence dynamics, which provides a good description of the experimental data.

**Keywords** : upconversion, photon avalanche, transfer function theory

**PACC** : 7855, 7820

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. G1998061309).