

# 改进的反 Stokes 能量传递对 $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$ 非晶中 荧光动力学研究的影响\*

陈英 陈晓波<sup>†</sup> 张会敏 徐晓灵 王策

(北京师范大学应用光学北京市重点实验室, 分析测试中心, 北京 100875)

(2010年8月18日收到; 2010年9月29日收到修改稿)

本文通过建立不同浓度五磷酸盐非晶材料( $\text{Er}_x\text{La}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ )动力学过程的速率方程, 特别是引入了改进系数  $\exp\{h\nu_k/kT\}$  以区别能量传递 Stokes 过程和反 Stokes 过程, 分别对  $\text{Er}_{0.01}\text{La}_{0.99}\text{P}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{Er}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{P}_5\text{O}_{14}$ , 和  $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$  非晶材料中 979.3 nm, 803.8 nm 和 521.8 nm 光激发下所有能级的动力学过程在改进能量传递理论前后进行了比较, 结果发现, 当稀土离子间距较小时(如在  $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$  非晶中), 考虑能量传递 Stokes 和反 Stokes 过程差别对计算模拟非常重要, 说明此时能量传递起到了关键性作用. 而离子间距较大时, 则几乎无影响. 并且发现全浓度  $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$  非晶材料在可见光激发下存在红外量子剪裁现象. 且详细计算了有关的无辐射弛豫速率、自发辐射速率和能量传递速率, 分析了有关的能量传递动力学过程, 发现速率为  $239500 \text{ s}^{-1}$  的  $\{^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}\}$  交叉能量传递是导致光激发  $^2H_{11/2}$  能级的红外量子剪裁现象的主要原因, 该研究对于寻找高效率的太阳能电池材料很有意义.

**关键词:** 反 Stokes 能量传递改进系数, 动力学过程, 五磷酸盐非晶, 红外量子剪裁

**PACS:** 78.47.N-, 42.72.Ai, 78.20.Bh

## 1. 引言

在稀土离子掺杂材料的荧光现象中, 能量传递是最重要的影响过程之一<sup>[1]</sup>. 特别当材料中掺杂的光激活离子的浓度达到一定程度时, 离子之间间距减小, 离子和离子之间的相互作用会逐渐变得重要. 因此在计算模拟过程当中, 能量传递速率的计算是否准确就显得格外重要. 事实上, 能量失配有两种情况<sup>[2]</sup>. 当能量施主失去的能量大于受主接受的能量时, 这是 Stokes 过程. 相反, 如果能量施主失去的能量少于受主接受的能量, 这是反 Stokes 过程. 通常我们关注能量失配的重要性, 但忽略了能量传递 Stokes 过程和反 Stokes 过程之间的差别. 本文发现当稀土离子间距较小时(如在  $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$  非晶中), 考虑能量传递 Stokes 和反 Stokes 过程差别对计算模拟非常重要, 能更准确的反映出材料的量子剪裁效率.

稀土五磷酸盐非晶是一种化学计量比材料, 具

有荧光浓度淬灭小的优点, 而较高的稀土离子浓度有利于多个激发态离子的交叉能量传递. 交叉能量传递作用可以导致一些重要的动力学过程, 它可以构成上转换激光或下转换激光的主要抽运通道. 因此, 对  $\text{Er}_x\text{La}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$  非晶材料荧光现象的研究不仅有重要的理论意义, 而且有良好的应用前景.

本文建立了不同浓度五磷酸盐非晶动力学过程的速率方程, 分别对 979.3 nm, 803.8 nm 和 521.8 nm 波长的光激发下  $\text{Er}_x\text{La}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$  非晶的量子剪裁荧光动力学过程进行了数值模拟.

## 2. 计算速率方程中的相关参数

为了计算模拟该现象, 首先需要建立描述系统动力学过程的速率方程. 在稀土离子掺杂材料中, 系统中稀土离子能级之间跃迁的速率方程可以表示为

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{s,p} \left\{ \sum_{j,m,n,k} [W_s^{(j \rightarrow i)} \cdot n_j + W_p^{(m \rightarrow n, k \rightarrow i)} \cdot n_m n_k] \right.$$

\* 国家自然科学基金(批准号: 10674019)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: xbchen@bnu.edu.cn

$$- \sum_{j,m,n,k} [W_s^{(i \rightarrow j)} \cdot n_i + W_p^{(m \rightarrow n, i \rightarrow k)} \cdot n_m n_i] \}, \quad (1)$$

其中  $n_i$  为能级  $i$  的粒子布居概率;  $W_s^{(j \rightarrow i)}$  代表单个粒子中从能级  $j$  到能级  $i$  的跃迁速率, 在系统中我们考虑如下单粒子过程: 受激发射过程、受激吸收过程、自发辐射过程以及多声子无辐射弛豫过程. 以上这些过程的速率都可以通过测量材料的吸收光谱和个别能级的寿命再依据 J-O 理论计算得到<sup>[3]</sup>; (1) 式中  $W_p^{(m \rightarrow n, k \rightarrow i)}$  代表处于能级  $m$  和  $j$  的离子对相互作用后分别处于能级  $n$  和  $i$  的速率. 方程求和遍及所有的能级可能发生的单粒子及双粒子的跃迁过程. 下面我们一一进行计算.

首先, 我们根据 J-O 理论<sup>[3]</sup> 拟合出三个谱线强度参量  $\Omega_\lambda (\lambda = 2, 4, 6)$ . 计算结果如下:  $\Omega_2 = 4.892 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 1.301 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_6 = 0.751 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ . 通过获得的 J-O 三参量, 我们能计算出振子强度值  $f$ , 再利用自发辐射速率和振子强度的关系

$$A = \frac{8\pi^2 e^2 v^2 n^2}{mc} f, \quad (2)$$

计算得到  $\text{Er}^{3+}$  的各个激发态之间的自发辐射跃迁速率.

由于在一定温度下, 固体中稀土离子能级的多声子弛豫速率与下能级的能隙有如下关系<sup>[4]</sup>:

$$W^p = W_0 \exp(-\alpha \Delta E), \quad (3)$$

$W_0$  是外推至能级间隙为零时的跃迁概率,  $\Delta E$  是两邻近能级间的能隙. 若无辐射过程以多声子弛豫为主, 其速率与能级寿命  $\tau$  和自发辐射速率的关系为

$$\sum W_{\text{MPR}} = \frac{1}{\tau} - \sum A, \quad (4)$$

我们通过测量能级  ${}^4I_{13/2}$  和  ${}^4I_{11/2}$  的寿命, 得到  $W_0 = 2.4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ,  $\alpha = 1.196 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , 由此求得各能级的多声子无辐射弛豫速率.

当抽运光入射到稀土离子掺杂的材料时, 稀土离子会产生相应的受激吸收跃迁和受激辐射跃迁.  $\text{Er}^{3+}$  对抽运光的受激吸收和受激辐射速率可用如下公式求出:

$$R = \sigma(\nu) I / h\nu, \quad (5)$$

上式中  $\nu, I$  分别代表抽运光的频率和光强,  $\sigma$  表示稀土离子在激发频率处的受激吸收截面和受激发射截面. 计算中采用激光的抽运光强为  $0.33 \text{ mW}$ .

最后我们来求能量传递速率. 在五磷酸盐中, 能量传递机理主要是静电相互作用<sup>[5]</sup>, 能量传递速率主要由离子间的电偶极-偶极、偶极-四极和四极-四极相互作用共同决定. 根据 Kushida 的理论, 在静

电相互作用机理下, 能量传递速率与施主受主间距的关系为

$$W = \alpha^{(6)}/R^6 + \alpha^{(8)}/R^8 + \alpha^{(10)}/R^{10} + \dots \quad (6)$$

可见能量传递速率与离子间距  $R$  关系很大. 随着稀土离子浓度增加, 离子间距减小, 能量传递速率增大. 若能量迁移过程的能量失配超过了最大声子能量, 就必须考虑多声子过程, 根据 Miyakawa 和 Dexter<sup>[6]</sup> 对多声子过程进行的分析, 得到了声子参与的能量迁移概率的公式为

$$W_{\text{PET}}(\Delta E) = W_{\text{PET}}(0) \exp(-\beta \Delta E), \quad (7)$$

其中,  $\beta = \alpha - \frac{1}{\hbar\omega} \ln(2)$ ,  $\Delta E$  为能量失配量,  $\hbar\omega$  为多声子过程中起主要作用的声子能量.

### 3. 讨论能量传递 Stokes 过程和反 Stokes 过程

#### 3.1. 能量传递 Stokes 过程和反 Stokes 过程理论分析

由于通过计算发现, 其中不少能量迁移过程为反 Stokes 过程. 因此, 我们有必要分析一下 Stokes 过程和反 Stokes 过程之间的联系和区别.

根据 Bron 和 Wagner 的分类<sup>[7]</sup> 在一般由能量传递造成荧光现象或产生激光的基质材料中, 三价稀土离子与基质晶格之间的作用属于弱耦合. Miyakawa 和 Dexter<sup>[4]</sup> 推导出了能量传递速率的表达式

$$W_{\text{ab}} = (2\pi/\hbar) |H_{\text{ab}}|^2 \sum_N e^{-(g_a + g_b N)} \times (g_a + g_b)^N / N! \sigma_{\text{ab}} \delta(\epsilon_0 - N\hbar\omega), \quad (8)$$

其中  $g_a$  和  $g_b$  分别为施主离子和受主离子的电子-声子耦合函数,  $n$  代表能量为  $\hbar\omega$  的有效声子的占有数,  $\omega$  一般认为是最高的晶格频率.  $\sigma_{\text{ab}}$  为离子 a 和 b 零级过程的重叠积分.

我们假设  $g = S_0$ <sup>[7,8]</sup>, 在声子辅助能量传递 Stokes 过程(声子发射)中考虑 0 K 时<sup>[8]</sup> “Pekarian” 变量  $e^{-S_0} S_0^N / N! F_N(T, S_0)$ , 其中

$$F_N(T, S_0) = e^{-2S_0 \bar{n}} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{N!}{l!(l+N)!} (1 + \bar{n})^{l+N} (\bar{n} S_0)^l. \quad (9)$$

对于小的  $\bar{n}$  和  $S_0$  以及大的  $N$ , 上式可简化为  $(\bar{n} + 1)^N$ , 这样多声子辅助能量传递 Stokes 过程的速率可以写为<sup>[9,10]</sup>

$$W_{\text{Stokes-ab}}(N) = (2\pi/\hbar) |H_{ab}|^2 \sigma_{ab} \times \frac{e^{-(S_{0a}+S_{0b})} (S_{0a} + S_{0b})^N}{N!} \times (1 + \bar{n})^N. \quad (10)$$

对于传递能量小于受主接受能量的多声子辅助能量传递反 Stokes 过程来说, 对应有

$$W_{\text{anti-Stokes-ab}}(N) = (2\pi/\hbar) |H_{ab}|^2 \sigma_{ab} \times \frac{e^{-(S_{0a}+S_{0b})} (S_{0a} + S_{0b})^N}{N!} \times (\bar{n})^N, \quad (11)$$

其中  $\bar{n} = (e^{-\hbar\omega/kT} - 1)^{-1}$ , 采用 Stirling 公式  $N! \approx (N/e)^N$  以及施主受主能量失配  $\Delta E = N\hbar\omega$ , (10) 式和 (11) 式可以写为<sup>[11]</sup>

$$W_{\text{Stokes-ab}}(N) = (2\pi/\hbar) |H_{ab}|^2 \sigma_{ab} \times e^{-(S_{0a}+S_{0b})} e^{-\beta\Delta E}, \quad (12)$$

$$W_{\text{anti-Stokes-ab}}(N) = (2\pi/\hbar) |H_{ab}|^2 \sigma_{ab} \times e^{-(S_{0a}+S_{0b})} e^{-(\beta+1/kT)\Delta E}, \quad (13)$$

其中  $\beta$  定义为

$$\beta = (\hbar\omega)^{-1} \left[ \ln\left(\frac{N}{S_{0a}(\bar{n} + 1)}\right) - \ln\left(1 + \frac{S_{0b}}{S_{0a}}\right) - 1 \right]. \quad (14)$$

注意到 Stokes 过程和反 Stokes 过程速率表达式 (12) 和 (13) 式有着相近的形式, 但是却相差一个因子  $\exp\{\Delta E/kT\}$ , 它等于  $W_{\text{Stokes-ab}}$  和  $W_{\text{anti-Stokes-ab}}$  的比值. 本文便是通过引入系数  $\exp\{h\bar{c}v_k/kT\}$  以区分声子辅助能量传递 Stokes 过程和反 Stokes 过程. 其中  $\bar{v}_k$  代表能量传递过程中能量的失配.

### 3.2. 考虑 Stokes 过程和反 Stokes 过程区别前后的能量传递速率比较

#### 3.2.1. 引入改进系数 $\exp\{h\bar{c}v_k/kT\}$ 前后的能级布居概率计算

值得注意的是, 能量传递速率的大小反映的是这两对跃迁能级之间能量传递能力的大小, 而实际该过程传递能量的还与参与该过程的离子数有关. 因此, 实际上能量传递的实际速率应该为能量传递速率(可暂时理解为概率)与相互作用的两个离子所处能态的布居概率的乘积. 接下来我们把引入改进系数前后的能量传递概率分别代入速率方程 (1) 式中, 用计算机动态模拟不同浓度  $\text{Er}_x\text{La}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$  非晶的荧光动力学过程. 在这里我们采用数值解法. 考虑到在  $\Delta t$  足够小时, 有<sup>[11]</sup>

$$n(t_0 + \Delta t) = n(t_0) + \frac{dn}{dt}\Delta t \quad (15)$$

近似成立, 采用初始条件  $n_{1\text{Er}} = 1, n_i = 0 (i \neq 1)$ , 通过叠带求得各能级布居概率随时间的变化关系, 并取稳定后的值为速率方程的稳态解.

#### 3.2.2. 引入改进系数 $\exp\{h\bar{c}v_k/kT\}$ 前后的能量传递速率结果分析

我们分别求出了不同浓度  $\text{Er}_x\text{La}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$  非晶在引入改进系数前后的实际能量传递速率. 下面我们以 521.5 nm 光激发  $^2H_{11/2}$  能级的  $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$  非晶为例, 在表 1 中列出了部分速率较快以及影响较大的能量传递通道在引入改进系数前后的变化情况. 从表 1 中可以看到在改进理论后, 那些能量失配大的反 Stokes 过程的能量传递概率  $W_p^{(m \rightarrow n, k \rightarrow i)}$  比改进之前要小很多, 并且经过计算模拟后, 当乘上离子初始能级布居概率  $n_m n_k$  后, 它们的实际传递速率  $W_p^{(m \rightarrow n, k \rightarrow i)} \cdot n_m n_k$  在改进后比改进前也要小很多. 而事实上, 对于这些能量失配量高于  $10000 \text{ cm}^{-1}$  的通道来说基本没有可能通过多声子来弥补, 即失配量大的反 Stokes 过程应该具有更小的传递速率, 因此改进后的能量传递速率更加合理, 从表 1 中还能看到,  $\{^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}\}$  的交叉能量传递在改进前后的能量传递理论下都很大.

表 1 引入改进系数前后的能量传递速率比较

能量迁移过程	能量失配 / $\text{cm}^{-1}$	前能量传递 / $\text{s}^{-1}$	后能量传递 / $\text{s}^{-1}$	前能量传递乘布居概率	后能量传递乘布居概率	
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	$-7.6 \times 10^2$	$1.07 \times 10^4$	$2.70 \times 10^2$	$7.68 \times 10^{-5}$	$2.37 \times 10^{-6}$
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	$-1.79 \times 10^2$	$5.66 \times 10^5$	$2.40 \times 10^5$	$1.63 \times 10^{-4}$	$2.83 \times 10^{-4}$
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	$-3.02 \times 10^3$	$5.24 \times 10^3$	$2.70 \times 10^{-3}$	$1.51 \times 10^{-6}$	$3.19 \times 10^{-12}$
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	$-6.12 \times 10^3$	$4.14 \times 10^0$	$7.37 \times 10^{-13}$	$1.19 \times 10^{-9}$	$8.70 \times 10^{-22}$
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	$1.34 \times 10^3$	$1.06 \times 10^3$	$1.06 \times 10^3$	$1.80 \times 10^{-7}$	$2.29 \times 10^{-7}$
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	$^4I_{13/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$	$-1.04 \times 10^4$	$8.94 \times 10^{-2}$	$1.70 \times 10^{-23}$	$7.64 \times 10^{-17}$	$3.01 \times 10^{-38}$
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	$^4F_{7/2} \rightarrow ^4G_{9/2}$	$-2.39 \times 10^3$	$2.29 \times 10^5$	$2.40 \times 10^0$	$6.77 \times 10^{17}$	$3.80 \times 10^{-24}$

注: 前(后)能量传递是指引入系数前(后)的能量传递概率; 前(后)能量传递乘布居概率是指引入系数前(后)的能量传递概率乘上布居概率, 即能量传递实际速率, 单位为  $(\text{s}^{-1})$ .

### 4. 模拟结果与讨论

我们对  $\text{Er}_{0.01}\text{La}_{0.99}\text{P}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{Er}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{P}_5\text{O}_{14}$  和  $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$  非晶材料光激发 521.8 nm 的  $^2H_{11/2}$  能级、803.8 nm 的  $^4I_{9/2}$  能级和 979.3 nm 的  $^4I_{11/2}$  能级的所有能级的动力学过程在改进能量传递理论前后都进行了动态模拟,得到这三种波长的光激发下速率

方程的稳态解.再根据下式:

$$I \propto n_i A_{ij} h\nu, \quad (16)$$

可以对材料的荧光现象进行模拟.其中  $I$  为荧光光强,  $n_i$  就是能级  $i$  的稳定布居概率,  $A_{ij}$  是能级  $i$  到能级  $j$  的自发辐射速率,  $h\nu$  是跃迁能量差.我们把  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  和  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  的能级布居后的稳态解的比值和荧光光强的比值分别列于表 2 和表 3 中.

表 2 五磷酸盐非晶中  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  和  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  的能级布居概率稳态解的比值

$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的能级布居稳态解的比值	$\text{Er}_{0.01}\text{La}_{0.99}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 非晶		$\text{Er}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 非晶		$\text{ErP}_5\text{O}_{14}$ 非晶	
	引入系数前	引入系数后	引入系数前	引入系数后	引入系数前	引入系数后
$^4I_{11/2}$	15.93	15.93	15.90	15.94	9.43	19.22
$^4I_{9/2}$	16.23	16.23	16.31	16.23	10.97	20.70
$^2H_{11/2}$	17.24	17.24	17.71	17.37	11.44	40.79

表 3 五磷酸盐非晶中  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  和  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  的荧光强度的比值

$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的荧光强度的比值	$\text{Er}_{0.01}\text{La}_{0.99}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 非晶		$\text{Er}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 非晶		$\text{ErP}_5\text{O}_{14}$ 非晶	
	引入系数前	引入系数后	引入系数前	引入系数后	引入系数前	引入系数后
$^4I_{11/2}$	12.09	12.09	12.06	12.09	7.15	14.58
$^4I_{9/2}$	12.31	12.31	12.37	12.32	8.32	15.71
$^2H_{11/2}$	13.08	13.08	13.43	13.18	8.67	30.96

从表 2 和表 3 可以看出,在  $\text{Er}_{0.01}\text{La}_{0.99}\text{P}_5\text{O}_{14}$  材料中,当在 521.8 nm,803.8 nm 和 979.3 nm 的光激发下,其  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  和  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  的能级布居概率稳态解的比值和荧光光强的比值相差很小,说明不存在红外量子剪裁现象.而且其能级布居概率随时间的变化以及最终的稳态解在引入能量传递改进因子  $\exp\{h\nu_k/kT\}$  前后几乎一样.而在  $\text{Er}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{P}_5\text{O}_{14}$  材料中也如此,并且这两种浓度的五磷酸盐计算结果很相近,都不存在红外量子剪裁现象.有趣的是,在  $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$  材料中,情况完全不一样,不考虑与考虑能量传递反 Storks 过程的计算模拟结果相差很大.当不考虑 Storks 和反 Storks 两过程差别时,  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  和  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  的能级布居概率稳态解的比值在 521.8 nm,803.8 nm 和 979.3 nm 的光激发下的结果分别为 11.44,10.97 和 9.43,相差很小,荧光光强比值也同样相差很小,不存在红外量子剪裁现象,而在考虑两种过程的差别后,521.8 nm,803.8 nm 和 979.3 nm 的光激发下  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  和  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  的能级布居概率稳态解的比值分别为 40.97,20.7,19.22,且激发 521.8 nm 的  $^2H_{11/2}$  能级  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  和  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  的荧光强度分别是激发

803.8 nm 的  $^4I_{9/2}$  能级的 36.52 倍和 18.53 倍,分别是激发 979.3 nm 的  $^4I_{11/2}$  能级的 17.9 倍和 8.4 倍,存在红外量子剪裁现象.

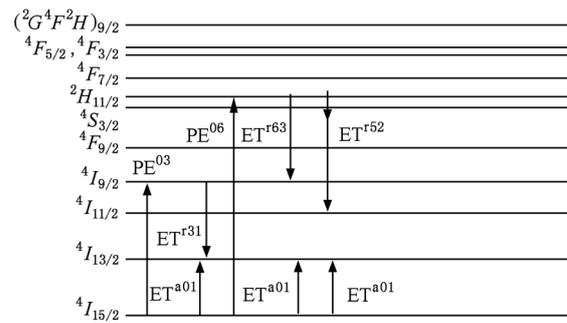


图 1  $\text{Er}^{3+}$  的能级结构和量子剪裁能量传递过程示意图

接下来,我们从图 1 中  $\text{Er}^{3+}$  的能级结构图来分析  $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$  材料的荧光动力学过程<sup>[12]</sup>,也能分析出利用改进后的能量传递速率去代入速率方程中进行计算模拟是与实际结果相符合的.当 803.8nm 光激发  $^4I_{9/2}$  能级时(PE<sup>03</sup>),  $^4I_{9/2}$  能级的粒子数可以通过自发辐射,无辐射弛豫和  $\{^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}\}$  的 ET<sup>r31</sup>—ET<sup>a01</sup> 交叉能量传递通道向第一激发

态 ${}^4I_{13/2}$ 进行粒子数布居. 我们详细计算了五磷酸盐各种过程的速率, 根据计算结果知道,  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  的无辐射多声子弛豫速率为  $14869.3 \text{ s}^{-1}$ ,  ${}^4I_{9/2}$  的总自发辐射速率为  $132.69 \text{ s}^{-1}$ ,  $\{ {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2} \}$  的  $\text{ET}^{631} - \text{ET}^{601}$  交叉能量传递通道因为是反 Storks 过程, 跃迁适配量达到  $-766 \text{ cm}^{-1}$ , 加入改进系数  $\exp\{h\bar{c}v_k/kT\}$  后的能量传递速率为  $270.18 \text{ s}^{-1}$ , 因此其  $\{ {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2} \}$  的交叉能量传递通道引起的量子效率很小.

当  $521.5 \text{ nm}$  光激发 ${}^2H_{11/2}$ 能级时( $\text{PE}^{06}$ ),  ${}^2H_{11/2}$ 能级的粒子数同样通过自发辐射, 无辐射弛豫, 和  $\{ {}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2} \}$  的  $\text{ET}^{63} - \text{ET}^{601}$  交叉能量传递通道向第一激发态 ${}^4I_{13/2}$ 进行粒子数布居.  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$  和  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$  的无辐射多声子弛豫速率分别为:  $89403.36 \text{ s}^{-1}$  和  $611.5 \text{ s}^{-1}$ ,  ${}^2H_{11/2}$  和  ${}^4S_{3/2}$  的总自发辐射速率分别为  $5944.89 \text{ s}^{-1}$  和  $910.12 \text{ s}^{-1}$ , 因为  $\{ {}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2} \}$  的  $\text{ET}^{63} - \text{ET}^{601}$  交叉能量传递通道跃迁适配量仅为  $-179 \text{ cm}^{-1}$ , 为近似共振能量传递过程, 乘上改进系数  $\exp\{h\bar{c}v_k/kT\}$  后的能量传递速率为  $239500 \text{ s}^{-1}$ , 因此,  ${}^2H_{11/2}$  能级的粒子数主要通过  $\{ {}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2} \}$  的  $\text{ET}^{63} - \text{ET}^{601}$  交叉能量传递通道传递到第一激发态. 而对于  $\text{Er}_{0.01}\text{La}_{0.99}\text{P}_5\text{O}_{14}$  和  $\text{Er}_{0.1}\text{La}_{0.99}\text{P}_5\text{O}_{14}$  材料而言, 其  $\{ {}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2} \}$  的交叉能量传递速率分别仅为  $1.2 \text{ s}^{-1}$  和  $256 \text{ s}^{-1}$ , 故不会产生红外量子剪

裁现象.

由以上分析, 我们看到引入反 Storks 能量传递改进因子对计算模拟  $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$  非晶的动力学过程非常重要, 其能量传递效率更加准确且对计算获得的量子剪裁效应的影响很大. 正如文献[11]和[13]中报道的一样, 在纳米尺度材料 FOV 中, 考虑能量传递 Storks 过程和反 Storks 过程之间的差别的重要性就非常明显.

## 5. 结 论

通过建立速率方程, 研究了不同浓度五磷酸盐非晶材料( $\text{Er}_x\text{La}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ ) 的荧光动力学过程. 当稀土离子浓度比较高, 离子间距比较小时, 比如全浓度五磷酸盐非晶材料, 由于能量传递起到了关键性作用, 计算反 Stokes 过程声子辅助能量传递速率的表达式应该除以系数  $\exp\{h\bar{c}v_k/kT\}$  以区别 Stokes 过程. 然而, 对于低浓度的五磷酸盐非晶, 是否区分能量传递 Stokes 过程和反 Stokes 过程对计算模拟结果几乎没影响. 并且发现全浓度  $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$  非晶材料在可见光 ( $521.8 \text{ nm}$  的 ${}^2H_{11/2}$ 能级) 激发下存在 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  跃迁的红外量子剪裁现象. 该研究可以应用到太阳能电池上<sup>[14,15]</sup>.

在此感谢北京大学周雅琴教授、北京师范大学何琛娟老师提供的帮助.

- [1] Auzel F 2004 *Chem. Rev.* **104** 139
- [2] Henderson B, Imbusch G F 1989 *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (Oxford: Clarendon Press)
- [3] Carnell W T, Fields P R, Wybourne B G 1965 *J. Chem. Phys.* **42** 3797
- [4] Miyakawa T, Dexter D L 1970 *Phys. Rev.* **B 1** 2961
- [5] Kushidab T 1973 *J. Phys. Soc. Jpn.* **34** 1318
- [6] Soules T F, Duke C B 1971 *Phys. Rev.* **B 3** 262
- [7] Bron W E, Wagner M 1965 *Phys. Rev.* **139** 233
- [8] Sturge M D 1973 *Phys. Rev.* **B 8** 6
- [9] Auzel F 1976 *Phys. Rev.* **B 13** 2809
- [10] Silva C J, Gouveia E A 2000 *Appl. Phys.* **B 70** 185
- [11] Wang C, Chen X B, Gregory J S, Naruhito S 2010 *Commun. Comput. Phys.* **7** 580
- [12] Reisfeld R 1977 *Lasers and Excited States of Rare-Earth* (New York: Springer-Verlag)
- [13] Chen X B, Wang C, Gregory J S, Naruhito S 2009 *Chin. Phys. B* **18** 5523
- [14] Chen X B, Liao H B 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5091 (in Chinese) [陈晓波、廖红波 2010 物理学报 **59** 5091]
- [15] Chen X B, Wu J G 2009 *Opt. Lett.* **34** 887

# Influence of improved anti-Stokes energy transfer between rare earth ions in $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$ noncrystal on dynamic study\*

Chen Ying Chen Xiao-Bo<sup>†</sup> Zhang Hui-Min Xu Xiao-Ling Wang Ce

(Applied Optics Beijing Area Major Laboratory, Analytical and Testing Center, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

(Received 18 August 2010; revised manuscript received 29 September 2010)

## Abstract

Since the visible quantum cutting in  $\text{Eu}^{3+} - \text{Gd}^{3+}$  material was reported, the importance, the application, and the significance of the quantum cutting phenomenon have been widely recognized. The rate equations which describe the luminescence dynamic processes for different concentrations of  $(\text{Er}_x\text{La}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14})$  noncrystal are established in this paper. The coefficients  $\exp\{h\bar{\nu}_k/kT\}$  is introduced in to the calculation of anti-Stokes energy transfer rate to distinguish Stokes energy transfer. All dynamic processes have been simulated separately with and without considering this coefficient for the energy transfer rate of  $\text{Er}_{0.01}\text{La}_{0.99}\text{P}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{Er}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{P}_5\text{O}_{14}$  and  $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$  noncrystals when their  ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4I_{9/2}$  and  ${}^4I_{11/2}$  levels are excited. The results show that it is essential to take the coefficient into calculation particularly for  $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$  noncrystal where energy transfer plays a key role. There is no influence though the distance between rare earth ions is larger. And it is found that infrared quantum cutting exists in  $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$  noncrystal excited by visible light. The relative nonradiative relaxation rate, the spontaneous emission rate and the energy transfer rate are calculated particularly, The relative energy transfer dynamics is analyzed. It is found that the  $\{{}^4H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}\}$  energy transfer with a rate of  $239500\text{s}^{-1}$ , is the main reason for  ${}^2H_{11/2}$  energy level to have the infrared quantum cutting, Which is meaningful for finding high-efficiency solar cell materials.

**Keywords:** the improved coefficient of anti-Stokes energy transfer rate, dynamic process, pentaphosphate noncrystal, infrared quantum cutting

**PACS:** 78.47.N-, 42.72.Ai, 78.20.Bh

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10674019).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: xbchen@bnu.edu.cn