

$\text{Er}_x\text{Y}_{1-x}\text{AlO}_3$ 晶体的荧光动力学研究*

张思远 任金生

中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理开放研究实验室, 长春, 130022

1989 年 3 月 7 日收到

本文详细计算了辐射跃迁几率、无辐射跃迁几率、交叉弛豫几率和其他光谱参数, 并且在考虑上述三种辐射过程的情况下, 讨论了 Er^{3+} 离子的荧光动力学过程, 研究了荧光发射特征与 Er^{3+} 离子浓度的关系, 给出了它们的规律.

PACC: 7800; 4255; 4255B; 7890

一、引 言

Er^{3+} 离子在各种晶体中的光谱性质已有很多研究, 特别是近红外荧光引起了人们的极大兴趣. 在 1.54 和 2.94 μm 两个波段实现了激光输出. 目前人们正努力研究晶体材料, 改进其性质使其商品化. 但是由于 Er^{3+} 离子吸收小, 终态寿命过长等原因, 存在着激光效率低, 激光阈值高等缺点, 其应用受到限制. YAlO_3 晶体是 Er^{3+} 离子的理想基质之一. 关于 $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3$ 的光谱和激光行为已有若干研究工作^[1-3], 但还缺少完整的数据, 尤其是详细的荧光动力学过程尚未研究. 本文较详细地研究了辐射跃迁、无辐射跃迁和交叉弛豫过程, 在考虑这些过程的基础上分析 Er^{3+} 离子各能级上粒子数分布及随着 Er^{3+} 离子浓度改变的荧光变化规律, 为深入了解 $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3$ 晶体的荧光性质和激光行为提供基础数据.

二、辐 射 跃 迁

$\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3$ 晶体的振子强度参数 Q_2 已经求出^[4], 可利用辐射跃迁几率公式计算两能级间的辐射跃迁几率, 电偶极跃迁和磁偶极跃迁几率的公式为

$$A_{ed} = \frac{64\pi^4 e^2 \sigma^3 \chi_{ed}}{3h(2J+1)} \sum_{\lambda} Q_{\lambda} \langle \phi_J \| U^{\lambda} \| \phi_{J'} \rangle^2, \quad (1)$$

$$A_{md} = \frac{4\pi^2 e^2 h \sigma^3 \chi_{md}}{3m^2 c^2 (2J+1)} \langle \phi_J \| L + 2S \| \phi_{J'} \rangle^2. \quad (2)$$

式中

* 国家自然科学基金资助的课题.

表 1 Er^{3+} 离子的约化矩阵元 $\langle \phi_i \| U^k \| \phi_j \rangle^2$ 的值

U_2	${}^4\text{I}_{15/2}$	${}^4\text{I}_{13/2}$	${}^4\text{I}_{11/2}$	${}^4\text{I}_{9/2}$	${}^4\text{F}_{9/2}$	${}^4\text{S}_{3/2}$
${}^4\text{I}_{15/2}$	0.24728	0.01950	0.02536	0	0	0
${}^4\text{I}_{13/2}$		0.17261	0.03268	0.00031	0.00961	0
${}^4\text{I}_{11/2}$			0.08056	0.00158	0.06712	0
${}^4\text{I}_{9/2}$				0.00465	0.12000	0
${}^4\text{F}_{9/2}$					0.13688	0
${}^4\text{S}_{3/2}$						0.03291

注: $U_2 = \langle \phi_i \| U^2 \| \phi_j \rangle^2$.

U_4	${}^4\text{I}_{15/2}$	${}^4\text{I}_{13/2}$	${}^4\text{I}_{11/2}$	${}^4\text{I}_{9/2}$	${}^4\text{F}_{9/2}$	${}^4\text{S}_{3/2}$
${}^4\text{I}_{15/2}$	0.38088	0.11734	0.00012	0.15664	0.55336	0
${}^4\text{I}_{13/2}$		0.17313	0.16937	0.00844	0.15757	0
${}^4\text{I}_{11/2}$			0.03922	0.07211	0.00886	0.00379
${}^4\text{I}_{9/2}$				0.08208	0.00585	0.07292
${}^4\text{F}_{9/2}$					0.07983	0.00008
${}^4\text{S}_{3/2}$						0

注: $U_4 = \langle \phi_i \| U^4 \| \phi_j \rangle^2$.

U_6	${}^4\text{I}_{15/2}$	${}^4\text{I}_{13/2}$	${}^4\text{I}_{11/2}$	${}^4\text{I}_{9/2}$	${}^4\text{F}_{9/2}$	${}^4\text{S}_{3/2}$
${}^4\text{I}_{15/2}$	1.85712	1.43163	0.39961	0.00662	0.46835	0.22780
${}^4\text{I}_{13/2}$		0.22948	1.09615	0.71238	0.08701	0.34754
${}^4\text{I}_{11/2}$			0.02882	0.16323	1.25737	0.07954
${}^4\text{I}_{9/2}$				0.79891	0.01865	0.25613
${}^4\text{F}_{9/2}$					0.04932	0.02268
${}^4\text{S}_{3/2}$						0

注: $U_6 = \langle \phi_i \| U^6 \| \phi_j \rangle^2$.

$$\chi_d = \frac{1}{9} n(n^2 + 2)^2$$

$$\chi_m = n^3.$$

式中 σ 为两个能级的能量差, 单位为波数. n 为折射率, (1) 式中的约化矩阵元. 我们利用中间耦合波函数^[4], 进行了计算, 结果列于表 1. 利用(1)和(2)式, 计算了 Er^{3+} 离子的 ${}^4\text{S}_{3/2}$, ${}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^4\text{I}_{13/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2}$ 能级间的辐射跃迁几率、寿命和荧光分支比, 结果列于表 2.

三、无辐射跃迁

Er^{3+} 离子能级很丰富, 彼此相距较近. 由于和基质的声子耦合作用, 邻近能级间可以产生无辐射弛豫过程. 无辐射弛豫几率的大小依赖于能级间隔, 一般可表为如下形式:

$$w_{ij} = w(0)e^{-\alpha\Delta E_{ij}}. \quad (3)$$

式中 $w(0)$, α 为常数, ΔE_{ij} 为两个能级的能量差, 单位为波数. Weber 曾拟合过稀土离子在 YAlO_3 中 77K 时的参数, $w(0) = 5 \times 10^9 \text{s}^{-1}$, $\alpha = 4.6 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$. 他得到的无辐

表 2 $\text{Er}_x\text{Y}_{1-x}\text{AlO}_3$ 晶体中 Er^{3+} 离子的光谱参数

	$\Delta E(\text{cm}^{-1})$	$A_{ed}(\text{s}^{-1})$	$A_m(\text{s}^{-1})$	$\beta(\%)$	$\tau_r(\text{ms})$	$\tau_i(\text{ms})$	$w_{ij}(\text{s}^{-1})77\text{K}$	$w_{ij}(\text{s}^{-1})$ 室温
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	3101	0.69		~ 0			3.6×10^3	6.2×10^3
	$^4\text{I}_{9/2}$	5873	101.85	4.9				
	$^4\text{I}_{11/2}$	8102	49.18	2.3				
	$^4\text{I}_{13/2}$	11714	559.48	26.8				
	$^4\text{I}_{15/2}$	18191	1373.39	65.9				
		2084.59			0.48	0.12		
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	2770	1.72	4.25	0.2			4.9×10^4	9.6×10^4
	$^4\text{I}_{11/2}$	4999	69.00	11.01				
	$^4\text{I}_{13/2}$	8611	161.50	4.7				
	$^4\text{I}_{15/2}$	15088	3211.83	92.8				
	3	3444.05	15.26		0.29	0.1		
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	2229	1.65	2.58	1.0				4.6×10^3
	$^4\text{I}_{13/2}$	5841	53.80	12.7				
	$^4\text{I}_{15/2}$	12318	364.02	86.3				
		419.47	2.58		2.37	0.02		
$^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	3612	26.93	16.04	22.4			5.9×10^2	1.1×10^3
	$^4\text{I}_{15/2}$	10089	148.95	77.6				
		175.88	16.04		5.21	0.75		
$^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	6477	144.14	80.77	100	4.45	5.8		

注: A_{ed} 为电偶极辐射跃迁几率; A_{md} 为磁偶极辐射跃迁几率; w_{ij} 为无辐射跃迁几率; β 为荧光分支比; τ_r 为辐射寿命; τ_i 为测量寿命.

射跃迁几率也列于表 2. 在室温下, 根据 Er^{3+} 离子在 YAlO_3 基质中实验测得的能级寿命^[2], 我们利用下式求出相应的无辐射跃迁几率:

$$\frac{1}{\tau_i} = \sum_j (A_{ij} + w_{ij}). \quad (4)$$

式中 A_{ij} 为辐射跃迁几率, τ_i 为第 i 个能级的测量寿命. 从(3)式知道, 随着能级间隔的增大, 无辐射跃迁几率将下降得很快, 因此, 我们只考虑邻近能级的弛豫过程. 计算结果也列于表 2, 从结果看出, 室温下的值比 77K 的值大, 从物理的角度看是合理的.

四、交叉弛豫过程

能级差相近的两组能级对, 在多极矩-多极矩相互作用下产生很强的交叉弛豫, Er^{3+} 离子有两组匹配的能级对, $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ 和 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$. 根据 Dexter 理论, 电偶极-电偶极相互作用和电偶极-电四极相互作用是主要项, 交叉弛豫几率的表达式为^[5]

$$P_{dd} = \frac{8\pi^2 e^4 \chi}{3h^2 c g_i g_k R^5} \langle \psi_i | r | \psi_i \rangle^2 \langle \psi_k | r | \psi_k \rangle^2 \cdot S, \quad (5)$$

$$P_{dq} = \frac{9 \times 1.266 \pi^2 e^4 \chi}{h^2 c g_i g_k R^3} \left\langle \psi_k \left| \sum_i r_i r_i \right| \psi_i \right\rangle^2 \langle \psi_k | r | \psi_k \rangle^2 \cdot S. \quad (6)$$

式中

$$\langle \psi_i | r | \psi_j \rangle^2 = \sum_k Q_k \langle \psi_i | U^k | \psi_j \rangle^2, \quad (7)$$

$$\left\langle \psi_i \left| \sum_i r_i r_i \right| \psi_j \right\rangle^2 = \frac{4}{9} \{ (f \| c^2 \| f) \langle r^2 \rangle \langle \psi_i | U^2 | \psi_j \rangle \}^2, \quad (8)$$

$$\chi = \left[\frac{(n^2 + 2)}{3n} \right]^4. \quad (9)$$

S 为重迭积分, 它可表示为

$$S = \int g(\sigma) h(\sigma) d\sigma.$$

式中 g_i, g_k 为 ψ_i 和 ψ_k 态的简并度, R 为 Er^{3+} 离子间的距离, $g(\sigma), h(\sigma)$ 为吸收和发射的归一线型函数. 计算中取 $Q_2 = 1.06 \times 10^{-20} \text{cm}^2$, $Q_4 = 2.63 \times 10^{-20} \text{cm}^2$, $Q_6 = 0.78 \times 10^{-20} \text{cm}^2$, $\langle r^2 \rangle = 0.7111$ 原子单位^[6]. 计算结果为对于 ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 和 ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ 能级对

$$\begin{aligned} P_{dd}(1) &= 4.35 \times 10^{-40} / R^6 = 4.57 \times 10^4 \times x^2, \\ P_{dq}(1) &= 2.04 \times 10^{-54} / R^3 = 1.02 \times 10^5 \times x^{3/2}. \end{aligned} \quad (10)$$

对于 ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ 和 ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ 能级对

$$\begin{aligned} P_{dd}(2) &= 9.02 \times 10^{-40} / R^6 = 9.47 \times 10^4 \times x^2, \\ P_{dq}(2) &= 0. \end{aligned} \quad (11)$$

上式中假设单位体积中可被 Er^{3+} 离子取代的阳离子格位为 N_0 , 实际掺杂的 Er^{3+} 离子浓度为 N , 则 $N = N_0 x$, x 为相对浓度.

五、粒子数分布与浓度关系

现在考虑 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 以下能级的情况, 激光过程与它们有关. 假定 ${}^4\text{S}_{3/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^4\text{I}_{13/2}$ 和 ${}^4\text{I}_{15/2}$ 分别为 6, 5, 4, 3, 2, 1 六个能级, 具体情况见图 1. A_{ij} 表示从第 i 个能级到第 j 个能级的辐射跃迁几率, w_{ij} 表示无辐射跃迁几率, W 表示激发光把 Er^{3+} 离子从基态激发到 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 态的几率, $P(i)$ 表示交叉弛豫几率. 我们考虑了辐射跃迁、无辐射跃迁、交叉弛豫过程三种情况, 建立了动力学过程的速率方程组

$$\frac{dN_6}{dt} = N_1 W - N_6 (Q_6 + P(2)),$$

$$\frac{dN_5}{dt} = N_6 Q_{65} - N_5 Q_{54},$$

$$\frac{dN_4}{dt} = N_6 (A_{64} + P(2)) + N_5 Q_{54}$$

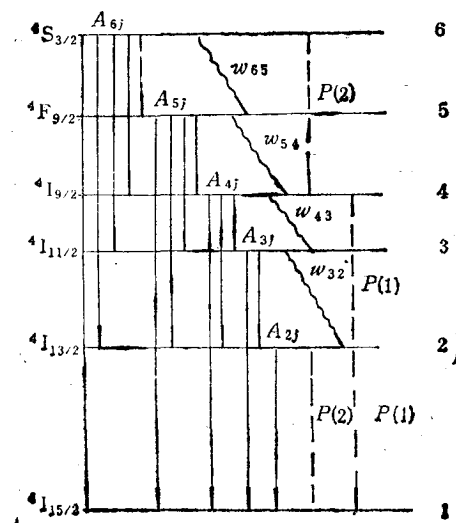


图 1 Er^{3+} 离子的跃迁过程图

$$-N_4Q_4 + N_2P(1),$$

$$\frac{dN_3}{dt} = N_6A_{63} + N_5A_{53} + N_4Q_{43} - N_3Q_3, \quad (12)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = N_6A_{62} + N_5A_{52} + N_4A_{42} + N_3Q_{32} - N_2(A_2 + 2P(1)) + N_1P(2),$$

$$N = N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5 + N_6.$$

其中

$$Q_{i,i-1} = A_{ii-1} + w_{ii-1}, \quad (13)$$

$$Q_i = \sum_j A_{ij} + w_{ii-1}, \quad (14)$$

$$P(i) = P_{ad}(i) + P_{aq}(i). \quad (15)$$

解方程组求得定态解为

$$N_6 = \left\{ \frac{Q_3Q_5B_{10}}{(Q_{43}B_1 + B_2Q_3)} - \frac{Q_5(B_1B_9 - B_3B_{10})}{(B_1B_6 - B_2B_5)} \right\} / \left\{ \frac{Q_{65}(A_{53}B_1 + B_3Q_3)}{(Q_{43}B_1 + B_2Q_3)} - \frac{Q_{65}(B_1B_7 - B_3B_5)}{(B_1B_6 - B_2B_5)} + \frac{Q_5(A_{63}B_1 + B_4Q_3)}{(Q_{43}B_1 + B_2Q_3)} - \frac{Q_5(B_1B_8 - B_4B_5)}{(B_1B_6 - B_2B_5)} \right\}, \quad (16)$$

$$N_5 = \frac{Q_{65}}{Q_5} N_6, \quad (17)$$

$$N_4 = \frac{(B_1B_9 - B_3B_{10}) - (B_1B_7 - B_3B_5)N_5 - (B_1B_8 - B_4B_5)N_6}{(B_1B_6 - B_2B_5)}, \quad (18)$$

$$N_3 = \frac{1}{B_1} (B_{10} - B_2N_4 - B_3N_5 - B_4N_6), \quad (19)$$

$$N_2 = \frac{-1}{B_0} [P(2)N + (Q_{32} - P(2))N_3 + (A_{42} - P(2))N_4 + (A_{52} - P(2)) + (A_{62} - P(2))N_6], \quad (20)$$

$$N_1 = \frac{Q_6 + P(2)}{W} N_6. \quad (21)$$

其中

$$B_0 = -(A_2 + 2P(1) + P(2)), \quad (22)$$

$$B_1 = W[(Q_{32} - P(2))/B_0 - 1], \quad (23)$$

$$B_2 = W[(A_{42} - P(2))/B_0 - 1], \quad (24)$$

$$B_3 = W[(A_{52} - P(2))/B_0 - 1], \quad (25)$$

$$B_4 = W[(A_{62} - P(2))/B_0 - 1] - (Q_6 + P(2)), \quad (26)$$

$$B_5 = -(Q_{32} - P(2))P(1)/B_0, \quad (27)$$

$$B_6 = -(A_{42} - P(2))P(1)/B_0 - Q_4, \quad (28)$$

$$B_7 = -(A_{52} - P(2))P(1)/B_0 + Q_{54}, \quad (29)$$

$$B_8 = -(A_{62} - P(2))P(1)/B_0 + A_{64} + P(2), \quad (30)$$

$$B_9 = NP(2)P(1)/B_0, \quad (31)$$

$$B_{10} = -WN(1 + P(2))/B_0. \quad (32)$$

上述解由于 $N = N_0x$, $P(i)$ 为 x 的函数, 其他量为已知量, 所以它们只依赖于 x 和 W . 为直观起见, 把这种关系用图表示出来(见图 2). 图 2 中纵坐标 $\beta = N_i/N_0$, 横坐标为浓度 x . 从图 2 可见, 能级 $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$ 上集居的粒子数较少, 能级 $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ 上集居的粒子数较多, 这种分布状况与能级寿命及交叉弛豫过程有关. 对能级 $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$ 来说, 它们的荧光发射存在着最佳浓度. 它随着激发光强度增加而增加, 如 $W = 10^2\text{s}^{-1}$ 时, $x = 0.12$; $W = 10^3\text{s}^{-1}$ 时, $x = 0.16$; $W = 10^4\text{s}^{-1}$ 时, $x = 0.23$. 能级 $^4\text{I}_{13/2}$ 也有最佳浓度, 然而它随着激发光强度增加而减少, 如 $W = 10^2\text{s}^{-1}$ 时, $x = 0.16$; $W = 10^3\text{s}^{-1}$ 时, $x = 0.14$; $W = 10^4\text{s}^{-1}$ 时, $x = 0.09$. 能级 $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ 的集居数随着浓度增加而增加. 我们还注意到能级 $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ 和 $^4\text{I}_{13/2}$ 的集居数几乎与 W 无关, 而能级 $^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$ 将随着 W 增加而增加.

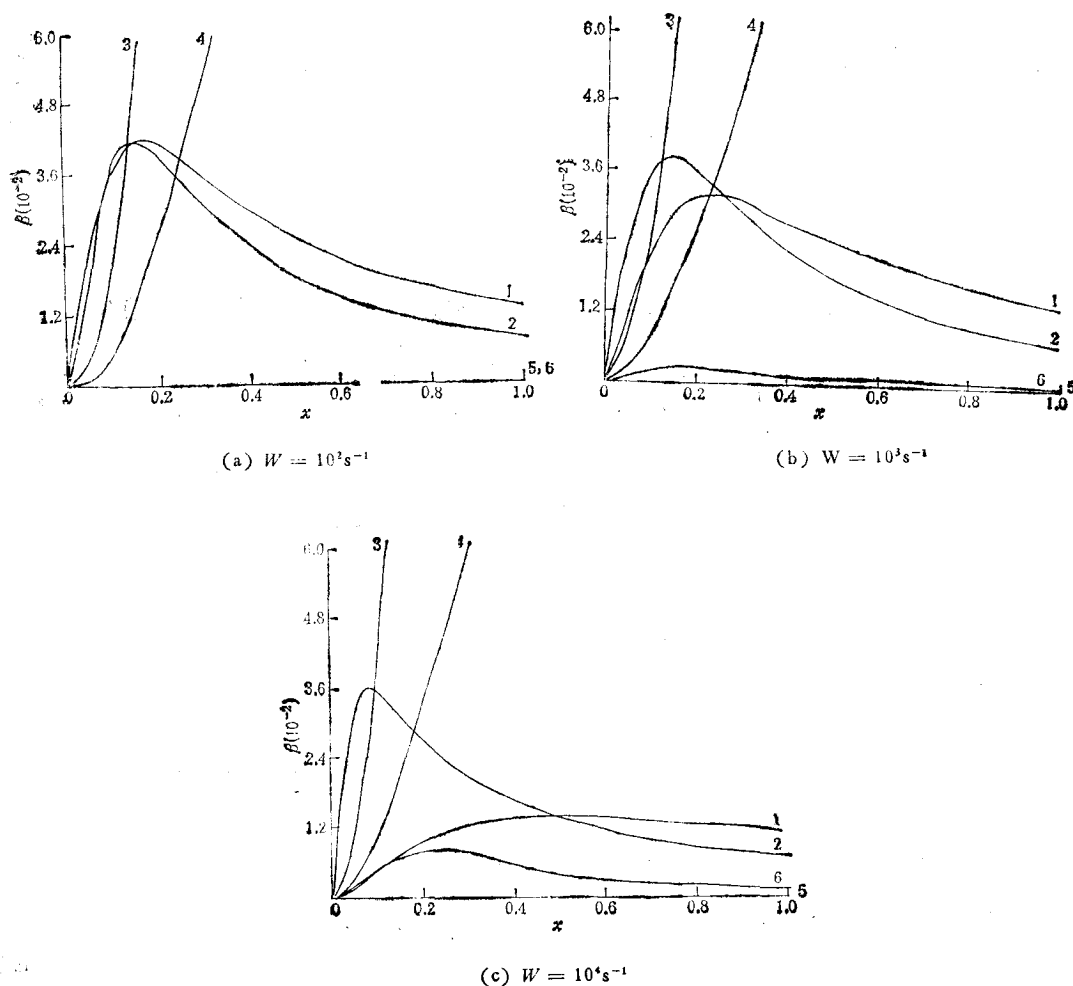


图 2 各能级粒子数与浓度关系

六、讨 论

大家知道, Er^{3+} 离子为近红外激光波段的重要激活离子. 它的主要发射为 ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 和 ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, 前者在 $1.5-1.6\mu\text{m}$, 后者在 $2.7-3.0\mu\text{m}$. 它们随着基质不同略有差异. 做为激光发射还要求粒子数反转, 从上面的结果可以看出, 对 ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 的发射来说, $N_2 - N_1$ 随着 W 增加而增加. $W = 10^3\text{s}^{-1}$ 时, $N_2 - N_1$ 近似为零; $W > 10^3\text{s}^{-1}$ 时, $N_2 - N_1$ 才大于零. 这说明激光阈值较高, 同时还可从图 2 中见到, $\text{Er}_x\text{Y}_{1-x}\text{AlO}_3$ 晶体的最佳浓度约为 8%, 一般低浓度可以实现反转, 高浓度时不能产生反转, 所以对于这个波段的激光材料, 不能掺杂高浓度的 Er^{3+} 离子. ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ 的发射, 与 ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 的发射的情况相反, 低浓度下不能实现反转, 浓度至少大于 10% 才有利于集居的粒子数反转和激光发射, 浓度越大越有利, 即使 W 很小时, 也能满足激光发射的要求, 说明这个波段将有较低的阈值和较高效率的可能.

- [1] M. J. Weber, *Phys. Rev.*, **B8** (1973), 47.
- [2] M. J. Weber, M. Bass and G. A. Mearns, *J. Appl. Phys.*, **42**(1971), 301.
- [3] M. J. Weber, *Phys. Rev.*, **B8** (1973), 54.
- [4] M. J. Weber, *Phys. Rev.*, **157** (1967), 263.
- [5] 张思远、王庆元、武士学、白云起, 物理学报 **33**(1984), 874.
- [6] A. J. Freeman and J. P. Desclaux, *J. Mag. Mag. Mat.*, **12**(1979), 11.

INVESTIGATION OF FLUORESCENT DYNAMICS ON $\text{Er}_x\text{Y}_{1-x}\text{AlO}_3$ CRYSTALS

ZHANG SI-YUAN REN JIN-SHENG

*Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Academia Sinica, Changchun, 130022*

(Received 7 March 1989)

ABSTRACT

In this paper, the radiative transition probability, non-radiative transition probability, cross relaxation probability and other spectral parameters are calculated in detail. By considering three kinds of radiative processes, the fluorescent dynamic process is discussed, the relations between the fluorescent character and the concentrations of Er^{3+} ions are studied, and their laws are given.

PACC: 7800; 4255; 4255B; 7890