

# 方波激发下 $\text{Er}^{3+}$ 上转换绿光 发光动力学过程的研究\*

董力强<sup>1)</sup> 黄世华<sup>1)†</sup> 贾晓霞<sup>2)</sup> 陈宝玖<sup>3)</sup>

1) 北京交通大学光电子技术研究所, 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044)

2) 北京航空航天大学电子信息工程学院, 北京 100083)

3) 大连海事大学物理系, 大连 116026)

(2008 年 6 月 30 日收到, 2008 年 8 月 25 日收到修改稿)

用方波电源驱动 808 nm 980 nm 激光二极管(LD)激发  $\text{Er}^{3+}$  掺杂的亚硝酸盐氟氧化物玻璃, 测量<sup>2</sup>  $H_{11/2}$ , <sup>4</sup>  $S_{3/2}$  能级上转换发光的上升和衰减, 不同波长激发下的上升时间常数不同, 说明 808 nm LD 和 980 nm LD 激发下<sup>2</sup>  $H_{11/2}$ , <sup>4</sup>  $S_{3/2}$  能级上转换激发途径不同. 通过建立速率方程模型分析了<sup>4</sup>  $S_{3/2}$  能级的上升特性与中间能级寿命的关系, 从而确定了两种波长激发下上转换绿光的激发机理.

关键词: 上转换, 激发过程,  $\text{Er}^{3+}$ , 方波激发

PACC: 7855, 7820, 7840

## 1. 引 言

近年来, 由于半导体激光二极管(LD)迅速发展和商品化, 对稀土离子上转换发光的研究又出现了一个高潮.  $\text{Er}^{3+}$  在中红外到紫外波长范围内有丰富的能级, 它的基态和某些激发态能够吸收 980 nm, 810 nm 以及 650 nm 的光, 可能应用于光纤放大器和上转换激光器<sup>1-3]</sup>. 特别是在 808 nm 和 980 nm LD 抽运下, 已实现了室温下可见波段的受激发射<sup>4-10]</sup>.

很多文献仅依据上转换发光强度和红外激发光强度的幂次关系以及  $\text{Er}^{3+}$  能级图上的能量匹配分析上转换过程的激发机理. 由于  $\text{Er}^{3+}$  离子有丰富的  $4f^n$  能级, 在参与上转换激发的光子数目确定的前提下, 满足能量匹配的途径往往是很多的, 结果是只能罗列出各种可能的跃迁过程, 而不能唯一地确定其中哪种过程是主要的. 完全确定上转换的激发机理还需要补充更多的实验证据, 动力学过程的测量是其中重要的一类. 本文通过 808 nm LD 980 nm LD 方波光源激发样品, 观测<sup>2</sup>  $H_{11/2}$ , <sup>4</sup>  $S_{3/2}$  能级上转换发光的上升和衰减, 由上升过程时间常数的不同确定其

不同的中间能级, 从而确定两种波长激发下  $\text{Er}^{3+}$  离子上转换绿光激发过程.

## 2. 实验和测量

### 2.1. 实验装置

808 nm 980 nm 激光二极管(中国科学院半导体所)作抽运源, 利用方波电源驱动, 频率在 1 Hz—3 kHz 范围内可调. 由光谱仪(Jobin Yvon-Spex Fluorolog3)和光电倍增管(Hamamatsu R456)对发光信号进行探测, 用 TDS1012 数字存储示波器和计算机进行数据采集和记录.

### 2.2. 测量

样品的测量均在室温下进行. 实验中使用的样品为  $\text{Er}^{3+}$  掺杂的亚硝酸盐氟氧化物玻璃, 其摩尔组分是  $70\text{TeO}_2-20\text{ZnF}_2-10\text{PbF}_2-1\text{Er}_2\text{O}_3$ . 测量样品的上转换发射谱, 改变激发光功率, 测量上转换发光强度与抽运光功率的对数关系, 调整方波频率使激发的持续时间远大于上转换激发过程中所涉及能级的寿

\* 国家自然科学基金(批准号: 10434030, 10774012), 北京交通大学基金(批准号: 2006XM038, 2007XM048)资助的课题.

† E-mail: shhuang@bjtu.edu.cn

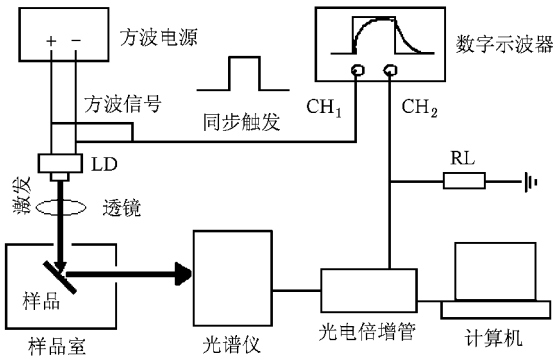


图 1 实验装置

命, 测量 $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ 能级发光的上升和衰减曲线.

### 3. 结果与讨论

根据  $Er^{3+}$  能级图得出  $^4I_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  位于  $12380\text{ cm}^{-1}$  ( $807.8\text{ nm}$ ),  $^4I_{5/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  位于  $10129\text{ cm}^{-1}$  ( $987.3\text{ nm}$ ). 半导体激光器的激光波长与  $Er^{3+}$  离子基态  $^4I_{5/2}$  到激发态  $^4I_{9/2}$ ,  $^4I_{11/2}$  的吸收跃迁相符合. 用  $808\text{ nm}$  LD 激发样品, 室温下可以观察到样品发出肉眼明显可见的较强的绿光. 峰值为  $538\text{ nm}$ ,  $555\text{ nm}$  的上转换发光光谱如图 2 所示, 发射来自  $Er^{3+}$  的  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  辐射跃迁.

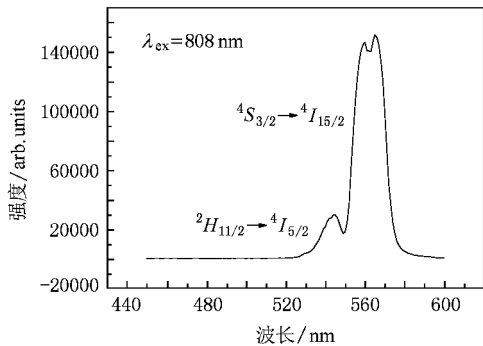


图 2 808 nm LD 激发下  $Er^{3+}$  掺杂的亚硝酸盐氟氧化物玻璃上转换荧光光谱

为了研究  $Er^{3+}$  上转换发光动力学过程, 测量样品在  $808\text{ nm}$  激发下上转换荧光强度与抽运光功率的关系(图 3), 图中的点是实验值, 曲线是对实验数据的拟合. 上转换荧光强度与激发光功率的关系可表示为  $I_{up} \propto P_{ex}^n$ , 式中  $n$  表示上转换发光过程中发射一个可见光子所吸收的红外光子数, 是双对数坐标中两者线性关系的斜率. 由图 3 可得到  $808\text{ nm}$  激发下  $538\text{ nm}$ ,  $555\text{ nm}$  上转换发光的  $\log I_{up}$  和  $\log P_{ex}$  呈

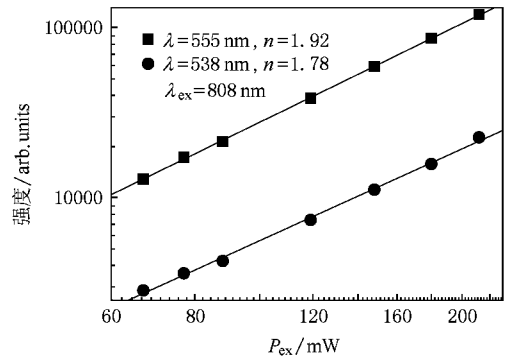


图 3 808 nm LD 激发下上转换绿光发光强度与激发功率的对数关系

现很好的线性关系, 斜率分别为 1.78 和 1.92. 这表明  $Er^{3+}$  的绿光上转换过程是双光子过程. 尽管如此, 由于能量匹配的能级组合很多, 仅根据所获得上转换发射谱和  $n$  值并不能完全确定上转换发光的激发过程.

为了进一步研究  $808\text{ nm}$  激发下  $Er^{3+}$  离子的上转换发光机理, 用  $808\text{ nm}$  和  $980\text{ nm}$  的方波激光激发  $Er^{3+}$  离子, 在  $538\text{ nm}$ ,  $555\text{ nm}$  波段测量其上转换荧光的上升和衰减曲线(图 4, 5, 6 和 7). 用单指数函数对实验所测的上升和衰减曲线进行拟合, 得到

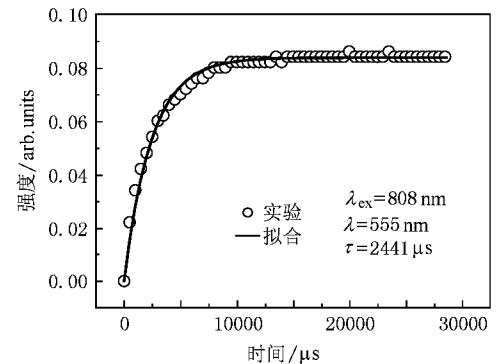
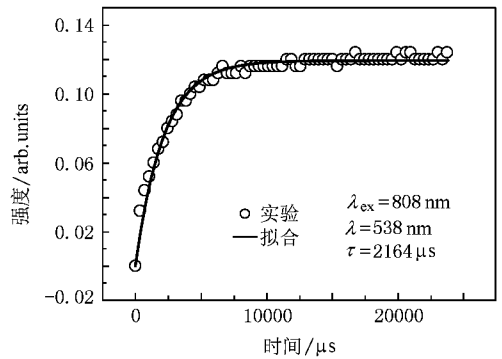


图 4 808 nm 方波激发下  $538\text{ nm}$ ,  $555\text{ nm}$  上转换荧光上升曲线的拟合( $\lambda_{ex}$  为激发波长)

不同情况下上升和衰减的时间常数如表 1 所示(产生误差的原因 : 一是实验测量误差 ; 二是弱信号近似简化了表达式造成的误差 ). 808 nm 和 980 nm 方波

激发下上升时间近 10 倍的差别说明两种波长激发下的上转换绿光有不同的激发机理 .

$\text{Er}^{3+}$  离子的上转换发光机理如图 8 表示 . 在 980

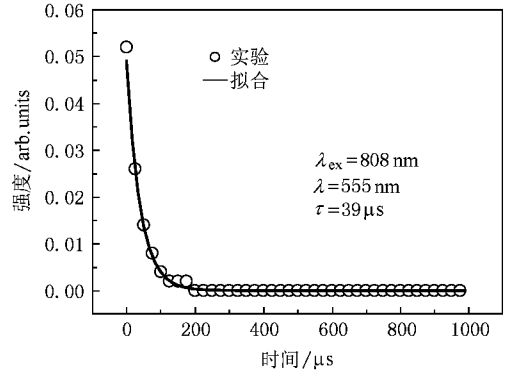
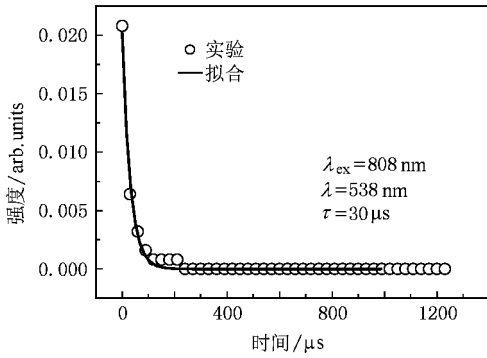


图 5 808 nm 方波激发下 538 nm , 555 nm 上转换荧光衰减曲线的拟合 ( $\lambda_{\text{ex}}$  为激发波长 )

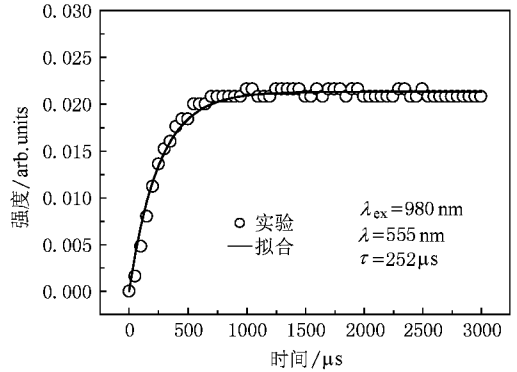
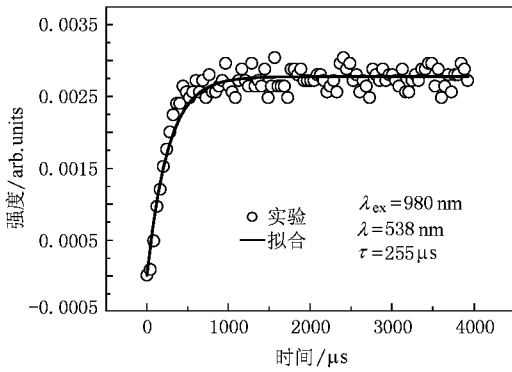


图 6 980 nm 方波激发下 538 nm , 555 nm 上转换荧光上升曲线的拟合 ( $\lambda_{\text{ex}}$  为激发波长 )

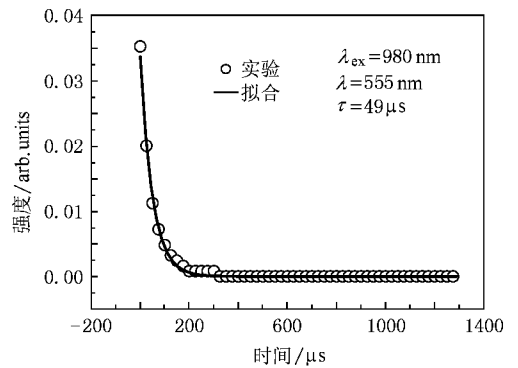
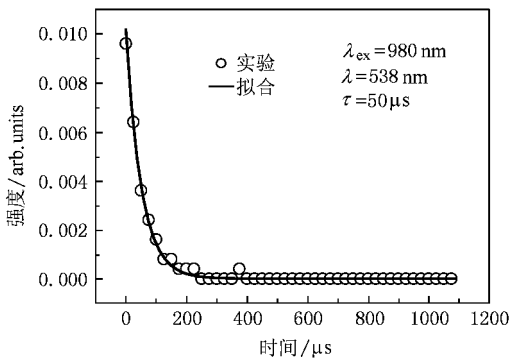


图 7 980 nm 方波激发下 538 nm , 555 nm 上转换荧光衰减曲线的拟合 ( $\lambda_{\text{ex}}$  为激发波长 )

表 1  $^2H_{11/2}$  ,  $^4S_{3/2}$  能级上升和衰减的时间常数 ( $\mu_s$  )

能级		$^2H_{11/2}$	$^4S_{3/2}$		$^2H_{11/2}$	$^4S_{3/2}$
激发波长 808 nm	上升	2164	2441	激发波长 980 nm	上升	255
	衰减	30	39		衰减	50

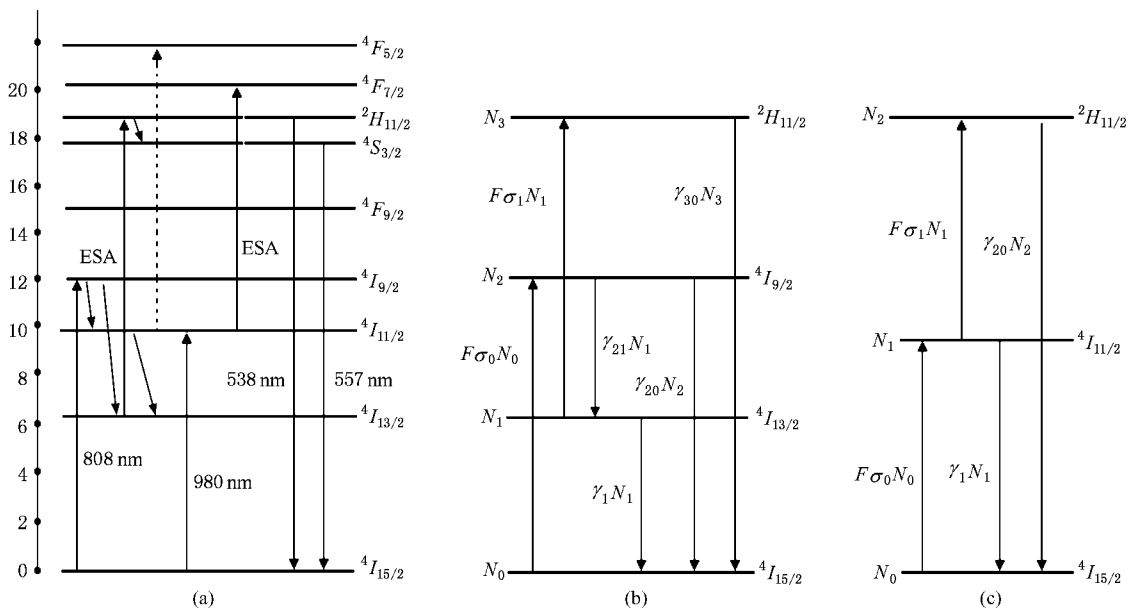


图 8  $\text{Er}^{3+}$  能级结构示意图 (a) 上转换跃迁机理 (b) 808 nm LD 激发下吸收截面和相关能级跃迁速率 ;(c) 980 nm LD 激发下吸收截面和相关能级跃迁速率

nm LD 激发下绿光上转换发光的中间能级只能是  $^4I_{11/2}$  的激发态吸收或两个处于  $^4I_{11/2}$  能级的离子间的交叉弛豫,交叉弛豫上转换绿光的上升在弱激发下可近似写为  $A[1 - \exp(-t/\tau)]$  用此表达式拟合实验上测得的绿光上转换的上升曲线误差较大,并且交叉弛豫在低浓度情况下可忽略.由以上分析可知 980 nm LD 激发下  $\text{Er}^{3+}$  离子从基态  $^4I_{15/2}$  被直接激发至  $^4I_{11/2}$  能级,  $^4I_{11/2}$  能级吸收第二光子跃迁到  $^4F_{7/2}$  能级,从  $^4F_{7/2}$  能级无辐射跃迁到  $^2H_{11/2}$  和  $^4S_{3/2}$  态,  $^2H_{11/2}$  和  $^4S_{3/2}$  能级的辐射跃迁产生绿光.而在 808 nm LD 激发下,  $\text{Er}^{3+}$  离子从基态  $^4I_{15/2}$  被直接激发至  $^4I_{9/2}$  能级,从  $^4I_{9/2}$  能级弛豫到  $^4I_{11/2}$  或  $^4I_{13/2}$ ,  $^4I_{11/2}$  进一步辐射或无辐射跃迁到  $^4I_{13/2}$ , 文献 [11] 中列出了  $^4I_{13/2}$  能级吸收第二个光子跃迁到  $^2H_{11/2}$  或  $^4I_{11/2}$  吸收第二个光子跃迁到  $^4F_{5/2}$  两种可能的过程,而没有进一步用实验验证.本文的实验表明,如果  $^4I_{11/2}$  起主要作用, 808 nm 激发和 980 nm 激发下上转换绿光应有相似的上升时间常数,但实验测量结果显示两种波长激发下上升时间不同,也就是两种波长激发下上转换发光的激发过程不同,与 980 nm 激发下  $^4I_{11/2}$  能级吸收第二光子跃迁到  $^4F_{7/2}$  能级不同, 808 nm 激发下  $^4I_{13/2}$  能级吸收第二个光子跃迁到  $^2H_{11/2}$  起主要作用.为了进一步论证这一点,计算了这两种过程吸收截面的比值.

吸收截面定义  $\sigma(\nu) = \alpha(\nu)/N$ ,  $\alpha(\nu)$  为频率  $\nu$  处的吸收系数,  $N$  为单位体积中稀土离子的数目,若吸收是由电偶极跃迁过程引起的,则  $\sigma(\nu)$  与跃迁强度  $S^{(\text{ED})}$  的关系为

$$\int \sigma(\nu) d\nu = \frac{2\pi^2\nu}{3\epsilon_0 hc} \left[ \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{1}{n} \right] \frac{1}{g_i} S^{(\text{ED})}$$

$$S^{(\text{ED})}(ij) = e^2 \sum_{i=2,4,6} \Omega_i (f^N \gamma_j S_j L_j J_j \parallel U^{(1)} \parallel f^N \gamma_i S_i L_i J_i)^2$$

$n$  为样品折射率.在亚硝酸盐氟氧化物玻璃中, Judd-Olfelt 参数  $\Omega_2 = 4.41 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 1.07 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_6 = 4.41 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  [12].  $^4I_{13/2}$  和  $^2H_{11/2}$  间  $t = 2, 4$  和  $6$  的约化矩阵元平方的值分别为  $0.0235$ ,  $0.0621$   $0.0502$ ; 而  $^4I_{11/2}$  和  $^4F_{5/2}$  间分别为  $0$ ,  $0.0984$ ,  $0.0028$  [13]. 代入上式计算得到  $^4I_{13/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$  与  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$  吸收截面比值为  $2.02$ ,  $^4I_{13/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$  的吸收截面比  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$  的吸收截面大,且  $^4I_{13/2}$  的能级寿命比  $^4I_{11/2}$  的能级寿命长,连续光或持续时间长的脉冲激发下  $^4I_{13/2}$  能级积聚的粒子数多,能够更有效地发生激发态吸收.从实验和计算两方面确定 808 nm 连续光或持续时间长的方波激发下,  $^4I_{13/2}$  能级对于绿光上转换荧光过程起着重要作用,也就是  $^4I_{13/2}$  吸收第二个光子跃迁到  $^2H_{11/2}$  占主要地位,是上转换绿光的重要通道.

$\text{Er}^{3+}$  离子的  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  两个激发态能级间距约为  $754 \text{ cm}^{-1}$ ,在固体基质的声子能量范围内,两能级

处于热平衡中,具有相同的荧光寿命.虽然 $^2H_{11/2}$ 上的粒子数较少,但由于 $^2H_{11/2}$ 的辐射跃迁概率比 $^4S_{3/2}$ 的大 $^{[14]}$ , $^4S_{3/2}$ 上的电子热激发到 $^2H_{11/2}$ 然后辐射跃迁也是这个热平衡体系去激发的一个主要途径.随着温度升高, $^2H_{11/2}$ 发光的相对强度增大,荧光寿命变短.

为了深入研究  $\text{Er}^{3+}$  掺杂亚硫酸盐氟氧化物玻璃的绿光上转换动力学过程,在弱激发下建立描述系统动力学过程的速率方程模型.由图 8(b),在 808 nm LD 激发下我们得到 $^2H_{11/2}$ , $^4I_{9/2}$ , $^4I_{13/2}$ 发光上升阶段的速率方程

$$\frac{dN_3}{dt} = F\sigma_1 N_1 - \gamma_3 N_3, \quad (1)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = F\sigma_0 N_0 - \gamma_2 N_2, \quad (2)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \gamma_{21} N_2 - (\gamma_1 + F\sigma_1) N_1, \quad (3)$$

$N_i$  表示能级  $i$  的粒子数,  $N = N_0 + N_1 + N_2 + N_3$ ;  $\gamma_i$  是能级  $i$  的跃迁速率;  $\gamma_{ij}$  是能级  $i$  到  $j$  的跃迁速率,  $\gamma_i = \sum \gamma_{ij}$ ;  $F$  表示激发光的光子流密度;  $\sigma_i$  是吸收截面,如图 8(b)所示.表 1 结果表明  $\gamma_3 \gg \gamma_1$ ,  $\gamma_3 > \gamma_2 > \gamma_1$ , 弱激发下  $F\sigma_1 \ll \gamma_1$ , 方程(3)中可以忽略  $F\sigma_1$ . 在这些条件下,方程(1)–(3)的近似解为

$$N_1 = \frac{\gamma_{21} F\sigma_0 N_0}{\gamma_1 \gamma_2} (1 - e^{-\gamma_1 t}), \quad (4)$$

$$N_2 = \frac{F\sigma_0 N_0}{\gamma_2} (1 - e^{-\gamma_2 t}), \quad (5)$$

$$N_3 = \frac{\gamma_{21} F^2 \sigma_0 \sigma_1 N_0}{\gamma_1 \gamma_2 \gamma_3} (1 - e^{-\gamma_1 t}). \quad (6)$$

通过解方程获得了  $N_i$  粒子数的上升特性,从  $N_3$  粒子数上升特性可知  $N_1$  能级的寿命,即从 $^2H_{11/2}$ 的上升曲线可以得到 $^4I_{13/2}$ 能级的寿命.同理,由图 8(c)在 980 nm LD 激发下我们得到 $^2H_{11/2}$ , $^4I_{11/2}$ 发光上升阶段的速率方程

$$\frac{dN_2}{dt} = F\sigma_1 N_1 - \gamma_2 N_2, \quad (7)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = F\sigma_0 N_0 - (\gamma_1 + F\sigma_1) N_1. \quad (8)$$

在弱激发情况下,得到方程(7)(8)的近似解为

$$N_1 = \frac{F\sigma_0 N_0}{\gamma_1} (1 - e^{-\gamma_1 t}), \quad (9)$$

$$N_2 = \frac{F^2 \sigma_0 \sigma_1 N_0}{\gamma_1 \gamma_2} (1 - e^{-\gamma_1 t}). \quad (10)$$

从  $N_2$  粒子数上升特性可知  $N_1$  能级的寿命,即从 $^2H_{11/2}$ 的上升曲线可以得到 $^4I_{11/2}$ 能级的寿命.由 808 nm 和 980 nm LD 激发样品的上升时间不同可知两种情况下有不同的中间能级,也就是有不同的激发途径.

在衰减阶段,  $F = 0$ , 方程(1)–(3)近似解为

$$N_1 = \frac{\gamma_{21} F\sigma_0 N_0}{\gamma_1 \gamma_2} e^{-\gamma_1 t}, \quad (11)$$

$$N_2 = \frac{F\sigma_0 N_0}{\gamma_2} e^{-\gamma_2 t}, \quad (12)$$

$$N_3 = \frac{\gamma_{21} F^2 \sigma_0 \sigma_1 N_0}{\gamma_1 \gamma_2 \gamma_3} e^{-\gamma_1 t}. \quad (13)$$

同理可知(7)(8)式在衰减阶段的近似解.由  $N_i$  的衰减特性可知能级  $i$  的寿命.因此,用方波激发样品测量上转换发光的上升和衰减曲线,不仅从衰减的时间常数确定发光能级 $^2H_{11/2}$ , $^4S_{3/2}$ 的寿命,也可以从上升部分的时间常数得到位于红外区域的能级 $^4I_{11/2}$ , $^4I_{13/2}$ 的寿命.不同的上升过程也反映了不同波长激发下上转换绿光的不同激发途径.

## 4. 结 论

利用不同波长的方波红外光源激发样品,测量 $^2H_{11/2}$ , $^4S_{3/2}$ 能级上转换发光的上升和衰减.808 nm 和 980 nm 激发下上转换绿光的不同上升时间常数,表明两个波长激发下上转换绿光有不同的激发途径.在 980 nm 激发下,主要是通过激发态 $^4I_{11/2}$ 的吸收,而在 808 nm 激发下,主要是通过激发态 $^4I_{13/2}$ 的吸收.动力学过程的分析表明由方波激发下上转换绿光上升阶段的时间常数,可以得到位于红外区的中间能级 $^4I_{11/2}$ , $^4I_{13/2}$ 的寿命.

[1] Takahashi M, Shojiya M, Kanno R, Kawamoto Y 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 2940

[2] Dos Santos P V, Gouveia E A, De Araujo M T, Gouveia-Neto A S 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 3607

[3] Vetrone F, Boyer J C, Capobianco J A, Speghini A, Bettinelli M 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1752

[4] Soga K, Tsuda M, Sakuragi S, Inoue H, Inoue S, Makishima A 1997 *Non Cryst. Solids* **222** 272

- [ 5 ] Patel D N , Reddy R B , Nash-stevenson S K 1998 *Applied Optics* **37** 7805
- [ 6 ] Chen B J , Wang H Y , Qin W P , Cao W H , Xu W , Huang S H 2000 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **20** 257 ( in Chinese ) [ 陈宝玖、王海宇、秦伟平、曹望和、许武、黄世华 2000 光谱学与光谱分析 **20** 257 ]
- [ 7 ] Shojiya M , Takahashi M , Kanno R , Kawamoto Y , Kadono K 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 6259
- [ 8 ] Zhao S L , Xu Z , Hou Y B , Pei X J , Xu X R 2001 *Journal of the Chinese Rare Earth Society* **19** 518 ( in Chinese ) [ 赵谔玲、徐征、候延冰、裴晓将、徐叙 2001 中国稀土学报 **19** 518 ]
- [ 9 ] Chen B J , Zhou W , Qin W P , Wang H Y , E S L , Xu W , Huang S H 2001 *Chinese Journal of Luminescence* **22** 43 ( in Chinese ) [ 陈宝玖、周伟、秦伟平、王海宇、鄂书林、许武、黄世华 2001 发光学报 **22** 43 ]
- [ 10 ] Chen X B , Li M X , Sawanobori N , Zeng Z , Nie Y X 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2482 ( in Chinese ) [ 陈晓波、李美仙、Sawanobori N、曾哲、聂玉昕 2000 物理学报 **49** 2482 ]
- [ 11 ] Huang Y L , Seo H J , Yang Y , Zhang J 2005 *Materials Chemistry and Physics* **91** 424
- [ 12 ] Ren G Z , Chen B J , Yang Y M , Lv S Z , Wang X J 2006 *Chinese Journal of Luminescence* **27** 325 ( in Chinese ) [ 任国仲、陈宝玖、杨艳民、吕少哲、王晓君 2006 发光学报 **27** 325 ]
- [ 13 ] Carnall W T , Hannah Crosswhite , Crosswhite H M 1978 *Argonne National Laboratory Report* No. 60439
- [ 14 ] Yang Z C , Huang S H , Lv S Z , Chen B J 2004 *Journal of the Chinese Rare Earth Society* **22** 307 ( in Chinese ) [ 杨棧茨、黄世华、吕少哲、陈宝玖 2004 中国稀土学报 **22** 307 ]

## Studies on the dynamic process of up-conversion green emission from $\text{Er}^{3+}$ under square wave excitation\*

Dong Li-Qiang<sup>1)</sup> Huang Shi-Hua<sup>1)†</sup> Jia Xiao-Xia<sup>2)</sup> Chen Bao-Jiu<sup>3)</sup>

1) *Key Laboratory of Luminescence and Optical Information ( Ministry of Education ) , Institute of Optoelectronic Technology , Beijing Jiaotong University , Beijing 100044 , China )*

2) *Electronic Information Engineering , Beihang University , Beijing 100083 , China )*

3) *Department of Physics , Dalian Maritime University , Dalian 116026 , China )*

( Received 30 June 2008 ; revised manuscript received 25 August 2008 )

### Abstract

The rise and decay curves of  $\text{Er}^{3+} {}^2H_{11/2}$  and  ${}^4S_{3/2}$  upconversion emission in oxyfluoride tellurite glass were measured under the excitation of 808 nm and 980 nm light from laser diodes driven by square wave. Different rise times under 808 nm and 980 nm excitation reveals different excitation paths. Relationship between build-up process of the upconversion emission and lifetime of the intermediate state was analyzed with the rate equations. Excitation processes of the green upconversion emission under 808 nm and 980 nm excitation were confirmed. Square wave excited upconversion emission may also be used for measuring lifetimes of infrared energy levels with a conventional photomultiplier tube.

**Keywords :** upconversion , excitation process ,  $\text{Er}^{3+}$  , square wave excitation

**PACC :** 7855 , 7820 , 7840

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Gran Nos. 10434030 , 10774012 ) , the Beijing Jiaotong University Program ( Gran Nos. 2006XM038 , 2007XM048 ) .

† E-mail : shhuang@bjtu.edu.cn