

Sm³⁺ 掺杂 ZBLAN 玻璃中一种 上转换发光现象的分析*

陈晓波 张光寅 陈金铠**

(南开大学物理系, 天津, 300071)

摘要: 对 ZBLAN 氟化物玻璃中 Sm³⁺ 离子在脉冲 1.06 μm 激光激发下产生的上转换发光现象 (单光子吸收随后发生激发态双光子吸收) 进行了详细的计算和分析.

关键词: 上转换发光, Sm³⁺, ZBLAN 玻璃.

引言

ZBLAN 氟化物玻璃是一种良好的光纤材料, 与氧化物玻璃相比, 它具有声子能量低等一系列突出的特点^[1], 研究以其为基质的掺杂三价稀土离子的上转换发光对光通信有着重要的意义和应用价值^[2]. 本文对氟化物玻璃中 Sm³⁺ 离子的一种别致的上转换发光现象 (单光子吸收及随后发生激发态双光子吸收) 进行了详细的计算和分析. 证实了由于基态 ⁶H_{5/2} 能级对 1.06 μm 激光很强的单光子吸收, 造成在 ⁶F_{1/2} 能级上集聚了相当的布居, 随后发生 ⁶F_{1/2} → ⁶P_{3/2} 的双光子吸收, 由此形成了 ⁴G_{5/2} 能级发光.

1 实验

我们用调 Q 脉冲 YAG 基频 1.06 μm 激光 (脉宽 8 ns, 10 pps) 测量了 ZBLAN 氟化物玻璃中 Sm³⁺ 离子 (0.5% 质量数) 的上转换发光现象^[3]. 图 1 给出 Sm³⁺ 离子的能级结构示意图^[4]. 图 2 给出 1.06 μm 脉冲激光导致的上转换发光谱, 其中位于 560、595 和 640 nm 的 3 个荧光峰是 Sm³⁺ 离子 ⁴G_{5/2} → ⁶H_{5/2,7/2,9/2} 的特征谱线. 图 3 给出了 595 nm 荧光信号 F 随激光能量 P_0 的变化, 测得图 3 中 $\lg F - \lg P_0$ 的斜率 $\nu = 2.75 \pm 0.05$, 说明是 1.06 μm 激光导致的 Sm³⁺ 离子 ⁴G_{5/2} 能级的三光子荧光现象. 图 4 则给出了 954.9 nm 激光导致的 Sm³⁺ 离子近红外区斯托克斯荧光谱.

本文 1992 年 10 月 10 日收到, 修改稿 1993 年 2 月 12 日收到.

* 国家自然科学基金资助项目.

** 福建师范大学实验中心, 福建, 福州, 350007.

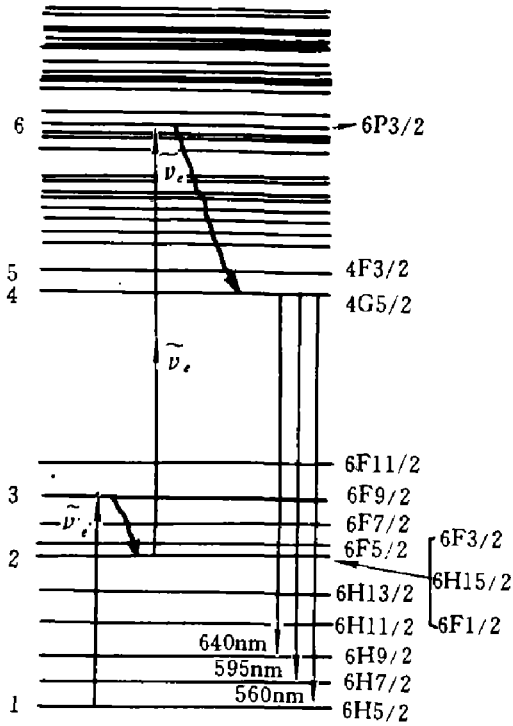


图 1 Sm³⁺ 离子能级结构示意图
Fig. 1 The schematic diagram of energy levels of Sm³⁺ ion

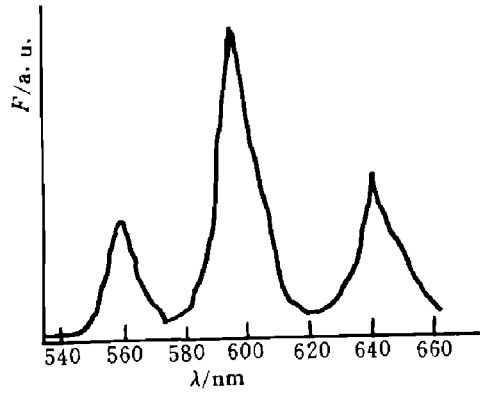


图 2 1.06 μm 脉冲激光导致的 Sm³⁺ 离子上转换发光谱
Fig. 2 The up-conversion luminescence spectrum of Sm³⁺ ion induced by 1.06 μm pulsed laser

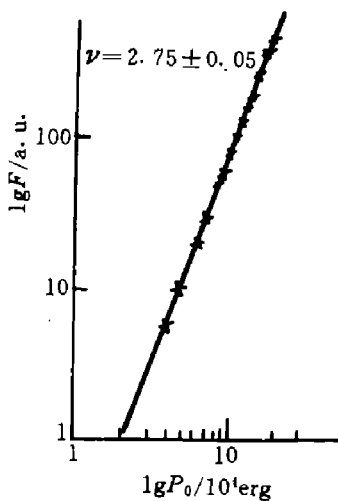


图 3 595 nm 荧光信号 F 随激光能量 P_0 的变化
Fig. 3 The dependence of fluorescence signal F at 595 nm on the laser energy P_0

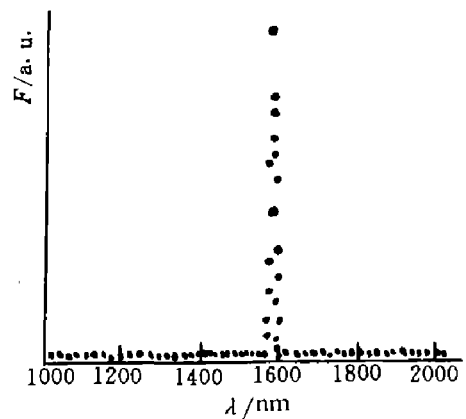


图 4 954.9 nm 脉冲激光导致的 Sm³⁺ 离子近红外区斯托克斯荧光谱
Fig. 4 The near-infrared spectrum of Stokes luminescence of Sm³⁺ ion induced by 954.9 nm pulsed laser

2 讨论

由稀土单光子吸收的 J-O 理论^[5]和双光子吸收的 J-O-Axe 理论^[6]可知, i 、 j 两能级间的单光子吸收谱线强度 S_{ij}^s 为

$$S_{ij}^s = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle i \| U^{(\lambda)} \| j \rangle|^2, \quad (1)$$

双光子吸收谱线强度 S_{ij}^d 为

$$S_{ij}^d \propto |\langle i \| U^{(2)} \| j \rangle|^2, \quad (2)$$

式中 $\langle - \| U^{(\lambda)} \| - \rangle$ 为有关能级间电偶极跃迁的约化矩阵元, 上标 s 、 d 分别代表单光子跃迁和双光子跃迁.

由文献 [4] 可知:

$$|\langle {}^6F_{9/2} \| U^{(\lambda)} \| {}^4F_{3/2} \rangle|^2 = (0, 0, 0, 0), \quad (3)$$

$$|\langle {}^6H_{5/2} \| U^{(\lambda)} \| {}^6F_{9/2} \rangle|^2 = (0, 0.0206, 0.3413), \quad \lambda = 2, 4, 6, \quad (4)$$

$$|\langle {}^6H_{5/2} \| U^{(2)} \| {}^4F_{3/2} \rangle|^2 = 0.0003, \quad (5)$$

$$|\langle {}^6F_{1/2} \| U^{(2)} \| {}^6P_{3/2} \rangle|^2 = 0.1920, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} |\langle {}^2H_{7/2} \| U^{(2)} \| {}^4G_{7/2} \rangle|^2 &= |\langle {}^2H_{9/2} \| U^{(2)} \| {}^4I_{11/2} \rangle|^2 \\ &= |\langle {}^2H_{11/2} \| U^{(2)} \| {}^4F_{5/2} \rangle|^2 = |\langle {}^2H_{11/2} \| U^{(2)} \| {}^4M_{17/2} \rangle|^2 \\ &= |\langle {}^2H_{13/2} \| U^{(2)} \| {}^6P_{5/2} \rangle|^2 = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

由式 (1)、(3) 可知 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ 的步进双光子吸收几率为零, 并且 ${}^6F_{9/2}$ 的存在也不会造成 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ 直接双光子吸收的共振增强效应.

由图 4 的实验结果可以看出, 以 954.9 nm 激光激发 Sm^{3+} 离子的 ${}^6F_{11/2}$ 能级, 并未看到 ${}^6F_{9/2}$ 、 ${}^6F_{7/2}$ 、 ${}^6F_{5/2}$ 、 ${}^6F_{3/2}$ 和 ${}^6H_{15/2}$ 5 个能级的荧光, 只有位于 $1.58 \mu\text{m}$ 的 ${}^6F_{1/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ 的荧光, 说明这 5 个能级距下能级的能隙太小. 由于玻璃态中电声子耦合作用较强, 致使存在较强的多声子无辐射弛豫, 使这 5 个能级全都荧光淬灭.

由式 (2)、(5)、(6)、(7) 可知, 对于 ${}^6F_{1/2}$ 及其以下共 6 个能级, 失配较小的直接双光子吸收通道有 7 条, 但只有 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ 和 ${}^6F_{1/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$ 这 2 个通道的直接双光子吸收是不为零的, 其余通道均为零. 只要 ${}^6F_{1/2}$ 能级集聚足够多的布居, 起始于 ${}^6F_{1/2}$ 的激发态双光子吸收导致的 ${}^4G_{5/2}$ 的发光就可能超过起始于 ${}^6H_{5/2}$ 基态的双光子吸收对 ${}^4G_{5/2}$ 能级发光的影响.

上述过程可由速率方程进行近似分析. 假设: (1) ${}^6P_{3/2}$ 、 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ 的无辐射弛豫速率很大, 布居弛豫到 ${}^4G_{5/2}$ 的效率 $\eta \approx 1$; (2) ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$ 等下能级的无辐射弛豫速率很小, 近似为零, 则有:

$$\frac{dN_6}{dt} = Q_{26}^d P_0^2 \cdot N_2 - W_{64} N_6, \quad (8a)$$

$$\frac{dN_5}{dt} = Q_{15}^d P_0^2 \cdot N_1 - W_{54} N_5, \quad (8b)$$

$$\frac{dN_4}{dt} = W_{64} N_6 + W_{54} N_5 - A_4 N_4, \quad (8c)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = Q_{13}^s P_0 \cdot N_1 - W_{32} N_3 - Q_{31}^s P_0 N_3, \quad (8d)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = W_{32} N_3 - Q_{26}^d P_0^2 N_2 Q_2 N_2, \quad (8e)$$

$$\sum_{i=1}^6 N_i = N_0. \quad (8f)$$

式中角标 1~6 分别代表 ${}^6H_{5/2}$ 、 ${}^6F_{1/2}$ 、 ${}^6F_{9/2}$ 、 ${}^4G_{5/2}$ 、 ${}^4F_{3/2}$ 和 ${}^6P_{3/2}$ 6 个能级, $N_1, N_2, N_3, N_4, N_5, N_6$ 分别为 6 个能级的布居数, N_0 为总粒子数, $Q_{26}^d P_0^2$ 为 ${}^6F_{1/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$ 的受激双光子跃迁速率, $Q_{15}^d P_0^2$ 为 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ 的受激双光子跃迁速率, $Q_{13}^s P_0$ 为 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ 的受激单光子跃迁速率, Q_2 是 ${}^6F_{1/2}$ 能级的能量弛豫速率, W_{ij} 是 i, j 能级间的无辐射弛豫速率, A_4 是 ${}^4G_{5/2}$ 能级的自发辐射跃迁速率.

由于双光子吸收是很小的, 因此可以由经典理论来计算直接双光子受激跃迁速率 $Q_{ij}^d P_0^2$. 易推得:

$$Q_{ij}^d P_0^2 \propto \frac{1}{2J_i + 1} g_{ij}(\tilde{\nu}_e) |\langle i \| U^{(2)} \| j \rangle|^2 P_0^2, \quad (9)$$

$$g_{ij}(\tilde{\nu}_e) = \frac{2}{\Gamma} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \left\{ \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\tilde{\nu}_{ij} - \tilde{\nu}_e}{\Gamma} \right)^2 \right] \right\}. \quad (10)$$

式中 $g_{ij}(\tilde{\nu}_e)$ 是吸收线型, Γ 是半宽, $\tilde{\nu}_e$ 是激光频率. 因此, ${}^6F_{1/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$ 与 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ 的直接双光子受激吸收跃迁速率之比为

$$\frac{Q_{26}^d}{Q_{15}^d + 15} = 0.52 \times 10^4. \quad (11)$$

对于 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}$ 的单光子吸收, 在我们的实验条件下, 很强的近共振激光将导致很强的单光子吸收. 因此, 我们采用半经典理论的二能级系统的一级拉比解来求解单光子受激跃迁速率^[7]. 为便于计算, 暂不考虑阻尼项, 并且只考虑与激光共振的 $g_{13}(\tilde{\nu}_e) \Delta \tilde{\nu}_e$ 处的布居情况. 则有: 在 $t=0$ 时刻, 布居全处在 ${}^6H_{5/2}$ 能级系统, $|C_1(0)|^2 = 1, |C_3(0)|^2 = 0$; 在 t 时刻, 处在 ${}^6F_{9/2}$ 能级的几率为

$$|C_3(t)|^2 = \frac{\pi}{n^2} \frac{S_{13}^s e^2}{\hbar^2} \rho(\tilde{\nu}_e) \Delta \tilde{\nu}_e t^2 g_{ij}(\tilde{\nu}_e), \quad (12)$$

$$\rho(\tilde{\nu}_e) = \frac{n P_0}{C \Delta T \Delta S}. \quad (13)$$

式中, $\rho(\tilde{\nu}_e)$ 是单位频率间隔的激光能量密度, $\Delta\tilde{\nu}_e$ 是激光线宽, ΔT 是激光脉宽, ΔS 是激光光斑面积.

在激光的脉宽 ΔT 内, 平均处在 ${}^6F_{9/2}$ 能级的几率为

$$|\overline{C_3(t)}|^2 = \frac{1}{3} \frac{\pi S_{13}^s e^2}{n^2 \hbar^2} \rho(\tilde{\nu}_e) \Delta\tilde{\nu}_e (\Delta T)^2 g_{ij}(\tilde{\nu}_e). \quad (14)$$

平均受激吸收跃迁速率为

$$Q_{13}^s P_0 = \frac{\pi S_{13}^s e^2}{n^2 \hbar^2} \rho_{13}(\tilde{\nu}_e) \Delta\tilde{\nu}_e \Delta T g_{ij}(\tilde{\nu}_e). \quad (15)$$

在我们的实验条件下, $\Delta T = 8 \text{ ns}$, $\Delta\tilde{\nu}_e = 0.2 \text{ cm}^{-1}$, $P_0 \approx 10^4 \sim 10^5 \text{ erg}$, 易推得

$$|\overline{C_3(t)}|^2 = 5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2} \ll 1.$$

因此, 一级拉比解是近似成立的, 由式 (15) 可知, ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}$ 的单光子受激吸收跃迁速率为

$$Q_{13}^s P_0 \approx 1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7 \quad (\text{s}^{-1}). \quad (16)$$

利用式 (11) 和 (16) 的结果, 就可利用稳态来近似求解式 (8). 由于双光子跃迁速率相对于 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}$ 的单光子跃迁速率是很小的, 因此式 (8f) 可简化为

$$N_1 + N_2 + N_3 = N_0. \quad (17)$$

利用 $W_{32} \gg Q_2$, $Q_{26}^d \gg Q_{15}^d$, 易推得

$$N_4 = \frac{N_0 P_0^2}{A_4} \left[\frac{Q_{26}^d Q_{13}^s P_0 + Q_{15}^d Q_2}{Q_2 + Q_{13}^s P_0} \right]. \quad (18)$$

由于 ${}^6F_{1/2}$ 与下能级的能隙只有 1300 cm^{-1} , 虽然由图 4 得知它并未完全荧光淬灭, 但可以相信它的寿命仍是较短的, 估计为

$$Q_2 \approx 10^8 \sim 10^9 \quad (\text{s}^{-1}). \quad (19)$$

由式 (11)、(16) 和 (19) 容易得到

$$\frac{Q_2}{Q_{13}^s P_0} \approx 1 \times 10^2, \quad (20)$$

$$\frac{Q_{26}^d Q_{13}^s P_0}{Q_{15}^d Q_2} \approx 1 \times 10^2. \quad (21)$$

因此, 式 (18) 可简化为

$$N_4 = \frac{N_0 Q_{26}^d Q_{13}^s}{A_4 Q_2} P_0^3 \propto P_0^3. \quad (22)$$

式(22)说明了在我们的实验条件下,较强的 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}$ 的单光子吸收导致在 ${}^6F_{1/2}$ 上集聚了较大布居,使得 ${}^6F_{1/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$ 的激发态双光子吸收导致的 ${}^4G_{5/2}$ 的三光子荧光强度超过其它过程的影响,使得我们观察到的是 ${}^4G_{5/2}$ 能级的三光子荧光现象.

事实上,式(19)、(20)和(21)的估算并不是严格成立的,即式(18)中的 $Q_{13}^s P_0$ 和 $Q_{15}^d Q_2$ 两项的影响并不能完全忽略. ${}^4G_{5/2}$ 能级的发光并不象式(22)所确定的对 $1.06\mu\text{m}$ 激光能量有严格的立方关系,而是具有略小于三次方的随激光能量的变化关系,这与图3的实验结果是相吻合的.其简单的物理图像是:在激光能量较小时, ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ 的双光子吸收对 ${}^4G_{5/2}$ 发光的影响较大,使 ${}^4G_{5/2}$ 的发光偏离对激光能量的立方依赖关系;在激光能量较大时, ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}$ 的单光子吸收开始出现饱和现象,致使 ${}^4G_{5/2}$ 的发光也偏离激光能量的立方依赖关系.

参考文献

- 1 Gan Fuxi, Zheng HaiXing. *J. Non. Cryst. Solids*, 1987,95&96:771
- 2 郑海兴, 干福熹. *光学学报*, 1985,5:833
- 3 陈金铠, 陈晓波. *发光学报*, 1992,13(2):111
- 4 Cartnall W T, Fields P R, Rajnak K. *J. Chem. Phys.*, 1968,49(10):4424
- 5 Judd B R. *Phys. Rev.*, 1962,127:750
- 6 Axe J D Jr. *Phys. Rev.*, 1964,136:A42
- 7 Sargnent M III. *Laser Physics*, Read Mass: Addison-Wesley, 1974

ANALYSIS OF A PHENOMENON OF SPECIAL UP-CONVERSION LUMINESCENCE OF Sm^{3+} -DOPED ZBLAN GLASS*

CHEN XIAOBO, ZHANG GUANGYIN, CHEN JINKAI**

(Department of Physics, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: This paper gives an analysis and calculation of a special up-conversion luminescence phenomenon of Sm^{3+} -doped ZBLAN fluoride glass induced by the pulsed $1.06\mu\text{m}$ laser, i.e. the phenomenon of single-photon absorption followed by two-photon absorption.

Key words: up-conversion luminescence, Sm^{3+} ion, ZBLAN fluoride glass.

*The project supported by the National Natural Science Foundation of China.

**Experiment Center of Fujian Normal University, Fuzhou, Fujian 350007, China.