

doi:10.3969/j.issn.1672-4348.2016.01.010

# 基于速率方程的 $\text{Er}^{3+}$ :PLZT 陶瓷荧光特性分析

李小燕<sup>1,2</sup>, 罗培辉<sup>1,2</sup>

(1. 福建江夏学院 电子信息科学学院, 福建 福州 350108; 2. 有机光电子福建省高校工程研究中心, 福建 福州 350108)

**摘要:** 利用简化的速率方程研究不同激发波长条件下  $\text{Er}^{3+}$ :PLZT 陶瓷的 1 550 nm 荧光特性。分析荧光强度随激发光强度和  $\text{Er}^{3+}$  掺杂浓度的变化情况以及 ETU 和 ESA 对 1 550 nm 荧光发射的影响。结果表明, 掺  $\text{Er}^{3+}$  浓度增加需伴随较大的激发光强度才能得到较强的荧光强度, 且上转换对 1 550 nm 荧光有一定抑制作用。

**关键词:** PLZT 陶瓷;  $\text{Er}^{3+}$  掺杂; 速率方程; 荧光特性

**中图分类号:** O614.33; TB484.5    **文献标志码:** A    **文章编号:** 1672-4348(2016)01-0041-04

## Analysis of 1550nm fluorescence characteristics of $\text{Er}^{3+}$ doped PLZT ceramics based on rate equation

Li Xiaoyan<sup>1,2</sup>, Luo Peihui<sup>1,2</sup>

(1. College of Electronics and Information Science, Fujian Jiangxia University, Fuzhou 350108, China;  
2. Organic Optoelectronics Engineering Research Center of Fujian's Universities, Fuzhou 350108, China)

**Abstract:** The 1550nm fluorescence characteristics of  $\text{Er}^{3+}$ -doped lead lanthanum zirconate titanate (PLZT) ceramics excited at different wavelengths were investigated by simplified rate equation theory. The influence of fluorescence excitation intensity and  $\text{Er}^{3+}$ -doped concentration on the photoluminescence characteristics and the effects of energy transfer upconversion (ETU) and excited state absorption (ESA) on the photoluminescence were analysed. The results show that the 1550nm fluorescence intensity increases with  $\text{Er}^{3+}$ -doped concentration and excitation intensity and the upconversion has a certain inhibitory effect on the fluorescence of 1550 nm.

**Keywords:** lead lanthanum zirconate titanate (PLZT) ceramics;  $\text{Er}^{3+}$  doping; rate equation; fluorescence characteristics

$\text{Er}^{3+}$  离子能级丰富, 发射波长从可见至中红外波段, 掺铒材料的发光机理及发光特性一直是各国专家学者研究的热点<sup>[1-2]</sup>。锆钛酸铅镧 (lead lanthanum zirconate titanate, PLZT) 陶瓷是具有钛酸钡型钙钛矿结构的陶瓷, 由于其在光学等方面独特的优点<sup>[3]</sup>, 近年来人们对稀土掺杂的 PLZT 陶瓷的光学特性产生强烈的兴趣, 在  $\text{Nd}^{3+}$ 、

$\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  等离子掺杂 PLZT 的光谱特性及上转换特性方面做了很多工作<sup>[4-9]</sup>。其中  $\text{Er}^{3+}$  在激光激发下 (980 nm 或 1 480 nm), 粒子从  $^4\text{I}_{13/2}$  能级跃迁至基态  $^4\text{I}_{15/2}$  能级, 产生 1 550 nm 近红外荧光, 正好位于光通讯的最低损耗窗口。然而上转换发光对于 1 550 nm 波段的激光放大等器件来说是不利的, 它可以降低激发光的转换

收稿日期: 2016-01-13  
基金项目: 国家自然科学基金青年项目(51503036); 福建省中青年教师教育科研项目(JA15534); 福建江夏学院青年科研人才培育基金(JXZ2015001); 福建省属高校科研专项项目(JK2015056)  
第一作者简介: 李小燕(1982-), 女, 福建漳州人, 讲师, 硕士, 研究方向: 光电功能材料。

效率,提高器件的噪声指数<sup>[10]</sup>。因此,对于不同激发波段下材料荧光特性的分析须考虑上转换的影响。

研究了不同激发条件下  $\text{Er}^{3+}$  掺杂 PLZT 陶瓷的 1 550 nm 的荧光特性。通过分析  $\text{Er}^{3+}$  离子的能级结构,建立了  $\text{Er}^{3+}$ :PLZT 在 980 nm 以及 1 480 nm 激光激发下简化的速率方程。通过求解速率方程并进行一系列的模拟,分析了荧光强度随着激发光强度和  $\text{Er}^{3+}$  掺杂浓度的变化关系及上转换对荧光发射的影响。

## 1 速率方程

1 480 nm 激光激发下  $\text{Er}^{3+}$ :PLZT 陶瓷 1 550 nm 荧光发射涉及的主要能级如图 1,其中 1 到 4 代表 4 个能级,分别为  $^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^4\text{I}_{13/2}$ 、 $^4\text{I}_{11/2}$ 、 $^4\text{I}_{9/2}$ 。由于 1 480 nm 波长光子的能量与  $^4\text{I}_{13/2}$  和  $^4\text{I}_{9/2}$  间的能级差不匹配,故不考虑  $^4\text{I}_{13/2}$  能级的激发态吸收。相应的速率方程如式(1~5):

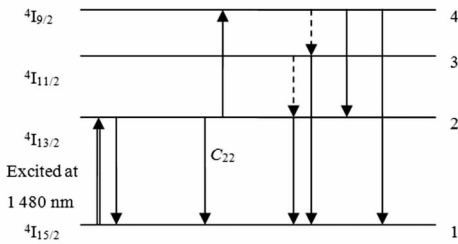


图 1 1 480 nm 激发时的相关能级

Fig. 1 Correlated energy levels excited at 1480 nm

$$\frac{dN_1}{dt} = -R_{12}N_1 + R_{21}N_2 + A_{21}N_2 + A_{31}N_3 + A_{41}N_4 + C_{22}N_2^2 \quad (1)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = R_{12}N_1 - R_{21}N_2 - A_{21}N_2 + A_{32}^{\text{NR}}N_3 + A_{42}N_4 - 2C_{22}N_2^2 \quad (2)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = -A_{31}N_3 - A_{32}^{\text{NR}}N_3 + A_{43}^{\text{NR}}N_4 \quad (3)$$

$$\frac{dN_4}{dt} = -A_{41}N_4 - A_{42}N_4 - A_{43}^{\text{NR}}N_4 + C_{22}N_2^2 \quad (4)$$

$$N_0 = N_1 + N_2 + N_3 + N_4 \quad (5)$$

其中,  $N_i$  表示第  $i$  ( $i = 1 \sim 4$ ) 能级上粒子数密度,  $N_0$  表示总的  $\text{Er}^{3+}$  离子数密度,  $R_{12}$ 、 $R_{21}$  代表基态吸收和发射速率,  $C_{22}$  为能量转移上转换系数,  $A_{ij}$  为辐射跃迁几率,  $A_{ij}^{\text{NR}}$  为无辐射跃迁几率。

980 nm 激发时  $\text{Er}^{3+}$  跃迁主要能级如图 2,其中 1 到 5 代表 5 个能级,分别为  $^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^4\text{I}_{13/2}$ 、 $^4\text{I}_{11/2}$ 、 $^4\text{I}_{9/2}$ 、 $^4\text{F}_{7/2}$ 。由于  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4\text{I}_{11/2}$  能级寿命较长,且与激发光能相匹配,故考虑了  $^4\text{I}_{11/2}$  能级至  $^4\text{F}_{7/2}$  能级的能量转移上转换 (energy transfer up-conversion, ETU) 及激发态吸收 (excited state absorption, ESA) 过程。相应的速率方程如式(6~10)。

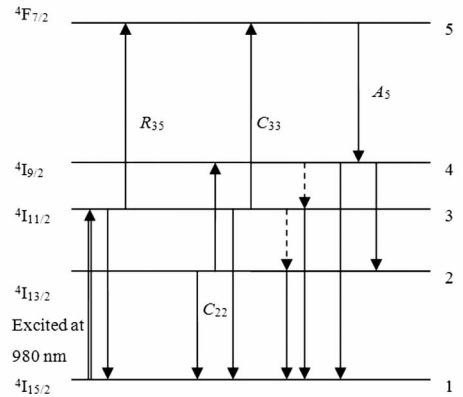


图 2 980 nm 激发时的相关能级

Fig. 2 Correlated energy levels excited at 980 nm

$$\frac{dN_1}{dt} = -R_{13}N_1 + R_{31}N_3 + A_{21}N_2 + A_{31}N_3 + A_{41}N_4 + C_{22}N_2^2 + C_{33}N_3^2 \quad (6)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 + A_{32}^{\text{NR}}N_3 + A_{42}N_4 - 2C_{22}N_2^2 \quad (7)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = R_{13}N_1 - R_{31}N_3 - R_{35}N_3 - A_{31}N_3 - A_{32}^{\text{NR}}N_3 + A_{43}^{\text{NR}}N_4 - 2C_{33}N_3^2 \quad (8)$$

$$\frac{dN_4}{dt} = -A_{41}N_4 - A_{42}N_4 - A_{43}^{\text{NR}}N_4 + C_{22}N_2^2 \quad (9)$$

$$N_0 = N_1 + N_2 + N_3 + N_4 \quad (10)$$

其中,  $R_{ij}$  参数为受激吸收或发射几率,与离子的吸收或发射截面的关系为:  $R_{ij} = \frac{I_p \sigma_{ij}}{h\nu}$ , 其中  $I_p$  为激发光强度,  $h\nu$  为激发光子能量,  $\sigma_{ij}$  为 1 480 nm 及 980 nm 激发下  $\text{Er}^{3+}$  离子的基态吸收截面以及激发态吸收截面或激发态发射截面<sup>[11]</sup>。  $C_{33}$  为能量转移上转换系数,考虑到该系数与稀土离子掺杂浓度有关,因此在模拟计算荧光强度随掺杂浓度变化时做了相应的修正。以上速率方程中所用的参数参照文献[8],联系方程组并令  $\frac{dN_i}{dt} = 0$  可

得 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的粒子数  $N_2$  的稳态解。荧光强度  $I$  与粒子数  $N_2$  的关系为  $I \propto \frac{N_2 A_{\text{ed}} hc}{\lambda}$ , 其中  $A_{\text{ed}}$  为辐射跃迁几率,  $h$  为普朗克常量,  $c$  为光速,  $\lambda$  为荧光发射波长<sup>[12]</sup>。通过以上速率方程所求的稳态解, 可模拟得出  $\text{Er}^{3+}$  在 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的粒子数布居随激发光强度和掺杂浓度的变化曲线, 从而分析  $\text{Er}^{3+}$ :PLZT 陶瓷 1 550 nm 荧光强度随激发光强度和掺杂浓度的变化关系, 以及分析上转换对 1 550 nm 荧光发射的影响。

### 3 荧光特性分析

1 480 nm 以及 980nm 激发下不同掺杂浓度时  $\text{Er}^{3+}$ :PLZT 陶瓷  $^4\text{I}_{13/2}$  能级粒子数布居随激发光强度变化情况如图 3、4, 实线  $a$ 、点虚线  $b$  和虚线  $c$  各为当掺杂的  $\text{Er}^{3+}$  离子数为  $5.486 \times 10^{20}$ 、 $2.793 \times 10^{20}$  和  $1 \times 10^{20}$  ions/cm<sup>3</sup> 时理论模拟的变化曲线。从图中可看出, 在一定的激发光强度下, 随着掺  $\text{Er}^{3+}$  浓度增大, 相应得到的 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级上的粒子数布居增多。当激发光强度增大, 不同掺杂浓度下  $\text{Er}^{3+}$ :PLZT 陶瓷  $^4\text{I}_{13/2}$  能级粒子数布居分别趋于一定的稳定值。另外, 在某一掺杂浓度下, 随激发光强度增加, 荧光强度趋于饱和。掺  $\text{Er}^{3+}$  浓度增加需伴随较大的激发光强度才能得到较大的荧光强度, 因为掺  $\text{Er}^{3+}$  浓度的增加意味着基态粒子数的增多, 就需要更多的光子才能激发足够的粒子到发光能级。

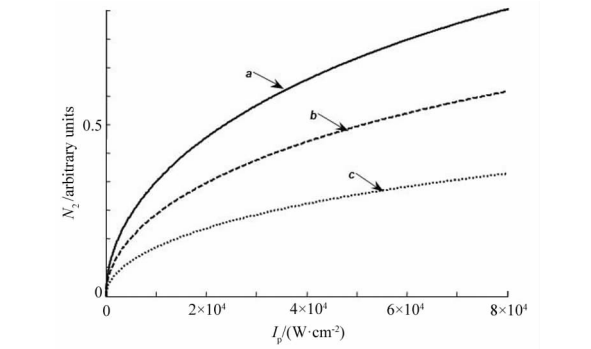


图 3 1 480nm 激发下, 不同掺杂浓度时 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级粒子数布居随激发光强变化曲线

Fig.3 Population probability of  $\text{Er}^{3+}$  in  $^4\text{I}_{13/2}$  energy level excited at 1480 nm under different doping concentrations

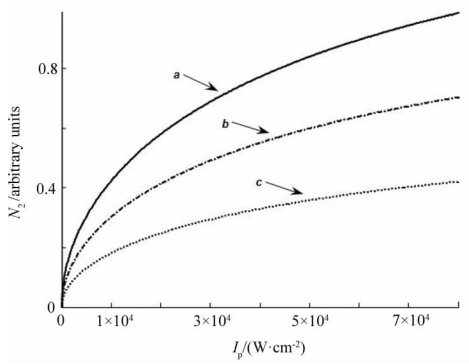
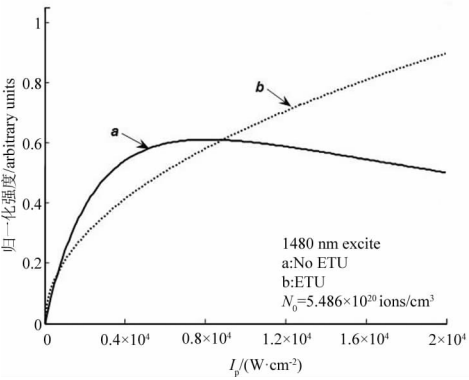


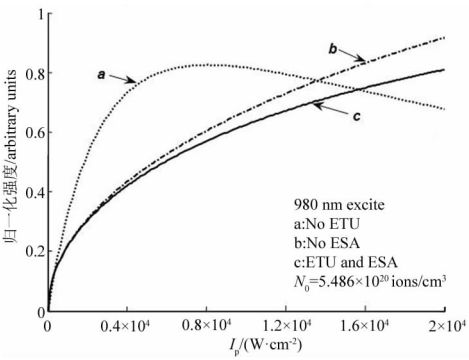
图 4 980nm 激发下不同掺杂浓度时 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级粒子数随激发光强度变化曲线

Fig.4 Population probability of  $\text{Er}^{3+}$  in  $^4\text{I}_{13/2}$  energy level excited at 980 nm under different doping concentrations

转移上转换 (ETU) 和激发态吸收 (ESA) 影响时, 1 550 nm 荧光强度与激发光强度和掺杂浓度的关系。从图 5(a)、(b) 中可看出, 在较低激发光强度下, ETU 对荧光发射影响较大, 随着激发光强度增加, ESA 比 ETU 对 1 550 nm 荧光发射影响大, 这是由于 ESA 速率与激发光强度成正比, 高激发光强度时 ESA 的影响较明显。图 5(c)、(d)

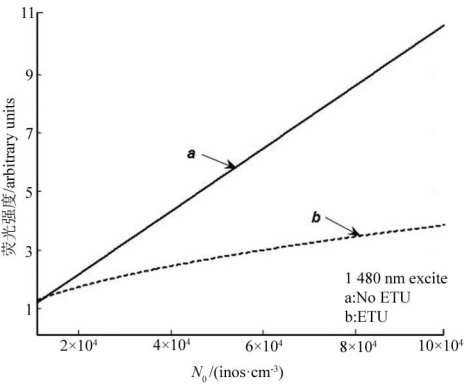


(a) 1 480 nm 激发下 ETU 的影响

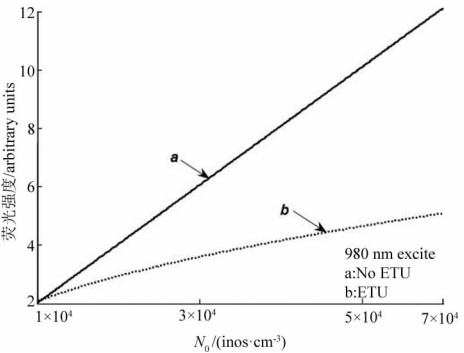


(b) 980 nm 激发下 ETU 和 ESA 的影响

图 5 是两种波长激发下考虑与未考虑能量



(c) 1 480 nm 激发不同掺杂浓度下 ETU 的影响



(d) 980 nm 激发不同掺杂浓度下 ETU 的影响

图 5 ETU 和 ESA 对 1 550 nm 荧光发射的影响

Fig.5 Effects of ETU and ESA on the fluorescence luminescence of 1550 nm

分别为考虑和未考虑 ETU 影响时 1 480 nm 和 980 nm 激发下 1 550 nm 荧光强度与  $\text{Er}^{3+}$  掺杂浓度的关系。从图中可看出,当掺杂浓度增加时,ETU 对 1 550 nm 荧光发射的影响增强。

图 6 为  $\text{Er}^{3+}$ :PLZT 陶瓷在 980 nm 和 1 480 nm 激发下  $^4\text{I}_{13/2}$  能级粒子数布居随激发光强度的变化曲线。从图 6 可看出,在同样考虑了 ETU 影响的情况下,对应于同一激发光强度下 980 nm 激发时

1 550 nm 荧光的效率高于 1 480 nm 激发时的荧光效率,说明在同等条件下,980 nm 激发为  $\text{Er}^{3+}$ :PLZT 陶瓷较佳的激发光。

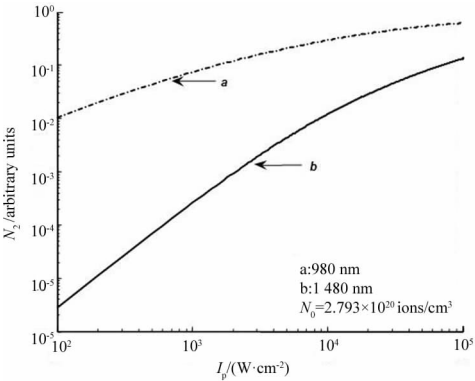


图 6  $\text{Er}^{3+}$ :PLZT 陶瓷在 980 nm 和 1 480 nm 激发下  $^4\text{I}_{13/2}$  能级粒子数布居随激发光强度的变化曲线

Fig.6 Curve of population probability of  $\text{Er}^{3+}$  ions in the  $^4\text{I}_{13/2}$  energy level vs excitation intensity for  $\text{Er}^{3+}$ :PLZT. Curve a: excited under 980 nm and curve b: excited under 1480 nm

4 结论

利用速率方程理论研究了不同激发波长条件下  $\text{Er}^{3+}$  掺杂 PLZT 陶瓷 1 550nm 的荧光特性。通过求解简化的速率方程,分析了  $\text{Er}^{3+}$ :PLZT 陶瓷在不同激发光强度和稀土离子掺杂浓度条件下 1 550 nm 的荧光特性;并且考虑了 ETU 和 ESA 对 1 550 nm 荧光发射的影响。结果表明,掺  $\text{Er}^{3+}$  浓度增加需伴随较大的激发强度才能得到较强的荧光强度;在高掺杂浓度条件下,ETU 对荧光的影响较大,而在高激发光强度时,ESA 对荧光的影响较为明显。分析结果为在应用中选择合适的激发光源及掺杂浓度提供了一定的理论依据。

参考文献:

[1] Sun Haiqin, Zhang Qiwei, Wang Xusheng, et al. Green and red upconversion luminescence of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  ceramics[J]. Ceram Int,2014,40 (2):2581 – 2584.

[2] Aseev V A, Varaksa Y A, Kolobkova E V, et al. Application of projection on latent structures for determining temperature of erbium-doped lead fluoride nano-glass-ceramics from upconversion fluorescence spectra[J]. Opt Spect,2015,118 (5): 727 – 728.

[3] Haertling G H. PLZT electrooptic materials and applications-a review[J]. Ferroelectrics,1987,75(1):25 – 55.

[4] Ballato J, Esmacher R, Schwartz R, et al. Phonon sideband spectroscopy and 1550nm luminescence from  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$ -doped ferroelectric PLZT for active electro-optic applications[J]. J Lumin,2000,86(2):101 – 105.

味着台湾地区农业 FDI 是推动闽台农产品贸易的重要动因。

### 3 结语

借助 VAR 模型技术分析台商在闽农业 FDI 与闽台农产品贸易二者之间的关系,可得到如下结论:首先,台商在闽农业 FDI 与闽台农产品贸易具有长期均衡关系。其次,台湾地区在闽农业 FDI 是福建对台湾地区出口和自台湾地区进口农产品的格兰粟原因。台商在闽农业 FDI 对于福建农产品出口台湾地区具有促进效应,而对于福建自台湾地区进口农产品在短期内具有负向影响,在长期具有促进效应。

以上研究结论展示了闽台农业合作的必要性。首先,鉴于投资合作对于闽台农产品贸易增长的显著作用,未来双方应当致力于消除投资障碍,提高投资效率,促进生产要素和商品在两岸之间的自由流动,增强其经济增长效应。其次,福建省政府应加大引资力度,完善区域政策,促进农业台资的区域均衡利用;引导台资进入农产品深加工和生物科技领域。未来对台商在福建农业投资应从“量”的关注转向“质”的审视,应从单纯追求投资额的扩大转向注重推动其原料采购、技术研发和产品销售本地化的趋势,构建台资农业与当地企业的产销合作通路,切实发挥其技术与管理的溢出效应,实现台资农业与当地经济的良性耦合。

### 参考文献:

- [1] 刘深魁. 去年我省累计批办台资农业项目 2456 个[N]. 福建日报,2016-01-25(6).
- [2] 张传国. 台商对祖国大陆直接投资的地域分异与成因分析[J]. 世界经济,2003(10):28-36.
- [3] 李保明,刘震涛. 台商投资的贸易效应实证分析[J]. 经济科学,2004(3):106-112.
- [4] 曾寅初,陈忠毅. 海峡两岸农产品贸易与直接投资的关系分析[J]. 管理世界,2004(1):96-106.
- [5] 李非,吴凤娇. 海峡两岸农产品产业内贸易及其影响因素的实证研究[J]. 国际经贸探索,2010,26(1):69-74.
- [6] 董微,庄佩芬,陈燕煌,等. 台湾农产品贸易的影响因素分析——基于台湾农业对外直接投资视角[J]. 福建农林大学学报(哲学社会科学版),2014,17(6):1-4.

(责任编辑:肖锡湘)

(上接第 44 页)

- [5] Murakami S, Herren M, Morita M, et al. Photoluminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  codoped PLZT ceramics involving energy-transfer processes[J]. J Lumin,1995,66(95):294-298.
- [6] de Camargo A S S, Botero É R, Andreetta É R M, et al. 2.8 and 1.55  $\mu\text{m}$  emission from diode-pumped  $\text{Er}^{3+}$ -doped and  $\text{Yb}^{3+}$  co-doped lead lanthanum zirconate titanate transparent ferroelectric ceramic[J]. Appl Phys Lett,2005,86(24):241112-241112-3.
- [7] Zhao H, Zhang K, Xu L, et al. Optical amplification in disordered electrooptic  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  codoped lanthanummodified lead zirconate titanate ceramics and study of spectroscopy and communication between cations[J]. J Appl Phys,2014,115(7):073101-073101-7.
- [8] 李小燕,郑志强,冯卓宏,等. 掺钕锆钛酸铅陶瓷的上转换动力学分析[J]. 物理学报,2008,57(5):3244-3248.
- [9] Zheng Zhi qiang, Li Xiaoyan, Liu Jing, et al. Optical properties of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped transparent PLZT[J]. Physica B, 2008,403(1):44-49.
- [10] Soderlund M, Tammela S, Poyhonen P, et al. Amplified spontaneous emission in cladding-pumped L-band erbium-doped fiber amplifiers[J]. IEEE Photo Tech Lett,2001,13(1):22-24.
- [11] Kadono K, Yazawa T, Jiang S, et al. Rate equation analysis and energy transfer of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2 - \text{La}_2\text{S}_3$  glasses[J]. J Non-Cryst Solids,2003,331:79-90.
- [12] Van den Hoven G N, Snoeks E, Polman A. Upconversion in Er-implanted  $\text{Al}_2\text{O}_3$  waveguides[J]. J Appl Phys,1996,79(3):1258-1266.

(责任编辑:陈雯)