

Tm³⁺ 掺杂的 PWG 玻璃材料上转换发光的研究*

陈宝玖 孔祥贵 鄂书林 秦伟平 许 武 黄世华

(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

(中国科学院激发态物理开放研究实验室, 长春 130021)

摘要 对 GeO₂-PbF₂-WO₃-Tm₂O₃ 不同配比的情况下玻璃样品的制备进行了研究, 测量了不同组份样品 PWG 玻璃系统的 Raman 光谱, 确定了 Tm³⁺ 在这个玻璃系统中蓝色上转换发光的有效泵浦波长为 650nm, 观察了在 650nm 激发下不同组份样品的室温上转换发光。

关键词 上转换发光

1 引 言

由于目前高密度光存储、彩色激光打印、三维显示等技术的提高迫切需要小型的全固体蓝色激光器, 使实现小型的全固体蓝色激光器的材料研究成为一个热门. 实现短波长全固体激光器有三种途径: 一是半导体激光器泵浦的 YAG 激光器, 二是半导体激光器泵浦的上转换激光器, 三是宽禁带半导体激光器. 由于 λ 族长波长二极管激光器功率的提高及实用化^[1-3], 为稀土掺杂材料的上转换激光器提供了有效的泵浦源. 几乎所有的稀土离子在晶体及玻璃材料中的上转换现象均被观察到, 并且在许多掺杂稀土离子的基质中实现了上转换激光运转^[4-6], 目前实现上转换激光器实用化的主要问题是提高运转效率, 这一问题的解决一方面依赖于寻找物理及其化学性质优良的基质材料, 另一方面是选择合适的泵浦途径. 另外, 把激光材料制作成波导型器件也有利于减小泵浦阈值和提高运转效率.

PWG 材料是性能优良的稀土掺杂基质材料^[7], 制作并研究了 Tm³⁺ 掺杂不同配比的 GeO₂-PbF₂-WO₃-Tm₂O₃ 玻璃系统的上转换发光, Raman 光谱, 对 PWG 玻璃系统上转换发光进行了详细的讨论. Tm³⁺ 离子掺杂材料的蓝色上转换发光有两个谱带, 分别对应 ¹D₂ - ³H₄ (450nm 附近) 和 ¹G₄ - ³H₆ (480nm 附近) 的跃迁. 这个上转换发光的泵浦途径有两条, 一是激发 ³F_i (i= 2, 3, 4) 能级, 如图1中实线所示过程^[8], 二是激发 ³H₅ 能级, 图1中虚线所示过程^[9]. 采用了第一种泵浦途径研究 PWG 材料中 Tm³⁺ 离子的上转换发光现象.

2 实 验

2.1 样品制备

实验中制备了如表1所列组份的样品

* '863' 计划及 '973' 国家重点基础研究规划- 稀土功能材料的基础研究资助项目

1998年8月1日收到

表1 PWG 玻璃样品的组份

Table. 1 Sample component of PWG glasses.

序号	样品组分
21 [#]	60GeO ₂ -30PbF ₂ -10W O ₃
22 [#]	40GeO ₂ -50PbF ₂ -9.9W O ₃ -0.1T m ₂ O ₃
23 [#]	50GeO ₂ -40PbF ₂ -9.9W O ₃ -0.1T m ₂ O ₃
24 [#]	60GeO ₂ -30PbF ₂ -9.9W O ₃ -0.1T m ₂ O ₃
25 [#]	70GeO ₂ -20PbF ₂ -9.9W O ₃ -0.1T m ₂ O ₃

按照表中各种配比各取原料10克,在玛瑙研钵中研磨使其充分混合均匀后装入氧化铝坩埚中,在茂福炉中加热到1100~1200,恒温15分钟,将熔融态液体取出倒在一个钢模具中,然后迅速用另一个钢板压在上面,待降到室温后取出.经过抛光切割处理成厚度为1mm的样品.在实验过程中发现23[#]配比的熔体倒在100左右的铁模具上仍能够形成厚度5mm以上的玻璃,而24[#]配比的熔体倒在室温的模具上只能形成厚度2mm的玻璃,25[#]配比由于熔体粘度太大,致使不能从坩埚内倒出,没有足够的冷却速度而没有得到玻璃.

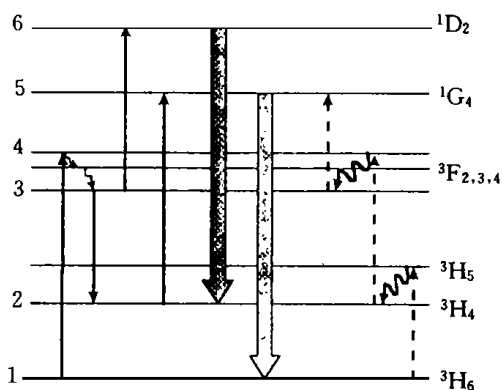
2.2 光谱测量

样品的 Raman 光谱和上转换发射光谱在 JY-T 800 Raman 光谱仪上测量,测量 Raman 光谱采用 Ar⁺ 离子激光器输出的488nm 激光照射样品,上转换发射光谱采用 Ar⁺ 离子激光泵浦连续可调染料激光作为泵浦光源,通过一个光栅单色仪后聚焦在样品上,并且在垂直泵浦光的方向上探测上转换发光.

3 实验结果与讨论

3.1 分子振动的 Raman 散射分析

稀土离子上转换发光过程中,中间能级的寿命是影响发光效率的重要因素.基质材料的声子能量越高,使 Tm^{3+} 离子的中间能级的寿命越短,上转换效率越低,因此基质材料的分子振动能量分析对于上转换发光材料的研究具有重要意义. Raman 光谱是用来分析物质结构的重要手段.当一束单色光照射到样品上后会产生散射光,在散射光中除了与入射光同频率的弹性散射光(瑞利散射)外,还有对称分布在瑞利线两侧的 Raman 散射光. Raman 散射光的频率随着入射光的变化而变化,对于确定的样品这个变化的差值不随入射光的频率变化,它与样品中分子的振动及转动能级有关.通过测量 Raman 光谱可以获得样品中分子振动的信息.图2为实验测得的21[#]-24[#]样品的 Raman 光谱图.从

图1 Tm^{3+} 的能级图Fig. 1 Simple energy levels diagram of Tm^{3+} .

图中可以看到, PWG 玻璃系统中几个振动模式分别为 440cm^{-1} , 800cm^{-1} , 930cm^{-1} 的振动, 对于 $21^{\#}$ - $24^{\#}$ 样品这几个振动模式都存在, 并且强度相差不多. 研究表明^[10], 这几个振动模式对应 Pb-F、W-O、Ge-O 等化学键的振动. 对于在 $21^{\#}$ - $24^{\#}$ 样品中声子能量区别较小的情况下, 由于 $23^{\#}$ 样品的玻璃生成能力优于其它配比的样品, 将选择这个配比作为进一步的优化参考组份.

3.2 有效泵浦波长的确定及其上转换发光

调节染料激光器的输出波长, 从 $640 \sim 660\text{nm}$ 区间每次改变 $2 \sim 4\text{nm}$, 保持输出功率不变, 观察在不同波长的激光激发下 $23^{\#}$ 样品的上转换发光, 发现在 650nm 激发下上转换发光的强度最大, 如图3所示, 其中光谱1的激发波长为 648nm ; 光谱2的激发波长

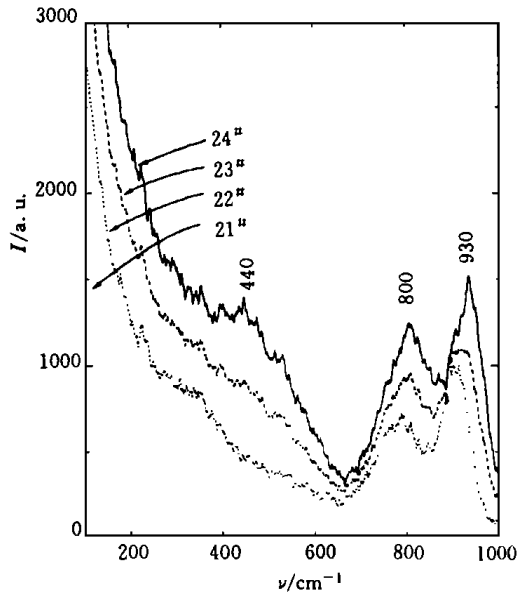


图2 $21^{\#}$ - $24^{\#}$ 样品的 Raman 光谱

Fig. 2 Raman shift spectra for $21^{\#}$ - $24^{\#}$ sample.

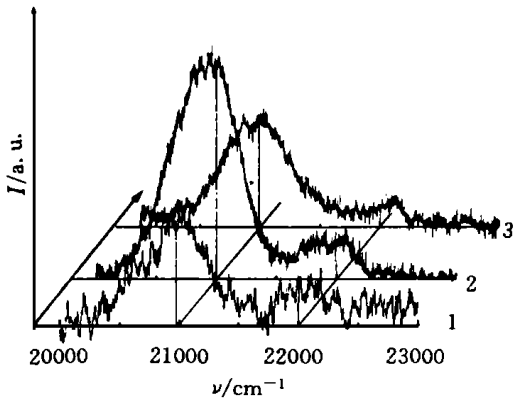


图3 不同波长激发上转换发光

Fig. 3 Upconversion under different excited wavenumber.

为 650nm ; 光谱3的激发波长为 653nm . 图4为在测量系统的条件保持不变的情况下, 使染料激光输出调谐在 650nm , 激发 $22^{\#}$ - $24^{\#}$ 样品测量它们的上转换发光的光谱. 可以看出不同配比的样品的上转换荧光光谱差别不大, 这说明在 PWG 材料中 GeO_2 及 PbF_2 的含量的变化对 Tm^{3+} 的上转换发光的影响不大.

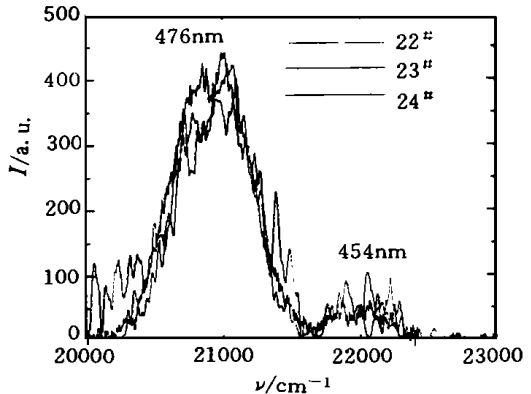


图4 在 650nm 激发下 $22^{\#}$ - $24^{\#}$ 样品上转换发光

Fig. 4 Upconversion luminescence of $22^{\#}$ - $24^{\#}$ sample under 650nm excitation.

参 考 文 献

[1] Ikeda M, Toda A, Mori Y *et al*, Appl. Phys. Lett., 1987, **50**: 1033.
 [2] Kawata S, Kobayashi K, Fujii H *et al*, Electron Lett., 1988, **24**: 1489.

- [3] Tanaka T, Yanagisawa H, Kakiboyashi H *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1991, **59**: 1943.
[4] Thrash R J, Johnson L F. J. Opt. Soc. Am., 1994, **B11**: 881.
[5] Sandrock T, Sebeife H, Heumann E *et al.* Opt. Lett., 1997, **22**: 808.
[6] Quimby S Richard. A ppl. Opt., 1991, **30**: 2546.
[7] Auzel F. Santa-Cruz P A, de Sa G F. Rev. Phys. Appl., 1987, **20**: 273.
[8] Shoichi Kishimoto, Kazuyuki Hirao. J. Appl. Phys., 1996, **80**: 1965.
[9] Xu Wu, Huang Shihua, Kong Xianggui *et al.*, Chin. J. Lumin., 1997, **18**: 298.
[10] Kong Xianggui *et al.*, Chin. J. Lumin., in press.

STUDY OF UPCONVERSION LUMINESCENCE IN Tm^{3+} Doped PWG GLASSES

Chen Baojiu Kong Xianggui E Shulin Q in Weiping

Xu Wu Huang Shihua

(Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021)

(Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021)

Abstract

In this paper, fabrications of $GeO_2-PbF_2-WO_3-Tm_2O_3$ glasses were studied. The Raman spectra of different samples have been measured. In this system an efficient pumped wavelength for upconversion emission was confirmed, and their upconversion emissions by 650nm pumped by 650nm were observed at room temperature.

Key word upconversion

iiiiiiiiii