

文章编号: 1000-7032(1999)04-0295-05

# Tm<sup>3+</sup>掺杂的 MFT 玻璃上转换发光及光学增益

陈宝玖, 孔祥贵, 唐 波, 秦伟平,

王海宇, 许 武, 黄世华

(中国科学院激发态物理开放研究实验室, 吉林 长春 130021)

(中国科学院长春物理研究所, 吉林 长春 130021)

**摘要:** 报道了一种新型 MFT (Multi-Fluoride-Telluride) 玻璃材料 (组份为 50TeO<sub>2</sub>-19.7PbF<sub>2</sub>-10AlF<sub>3</sub>-10BaF<sub>2</sub>-10NaF-0.3Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 的制备方法, 测量了 650nm 激发下 Tm<sup>3+</sup> 离子掺杂在 MFT 玻璃材料中源于 <sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub> (453nm) 和 <sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub> (476nm) 跃迁的两组蓝色上转换发光研究了上转换发光强度随激发功率的变化关系, 并且首次应用 ASE (Amplified Spontaneous Emission) 技术测量了上转换光学增益系数, 对于 <sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub> 和 <sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub> 的发射其增益系数分别为 B<sub>D</sub>=1.79±0.16mm<sup>-1</sup> 和 B<sub>G</sub>=1.65±0.23mm<sup>-1</sup>.

**关键词:** 光学增益, 上转换

中图分类号: O482.31 文献标识码: A

## 1 引 言

上转换发光的研究近年来引起了许多学者的兴趣, 这是由于光学通讯、彩色激光打印、高密度光存储等领域对小型短波长全固体激光器的迫切需要的结果, 稀土掺杂材料的上转换激光器是实现紧凑的短波长全固体激光器的一个重要途径. 目前已用许多稀土掺杂的晶体材料和玻璃材料中实现了激光运转<sup>[1-4]</sup>, 特别是稀土离子掺杂的氟化物玻璃光纤激光器的运转效率已高达 20%<sup>[5]</sup>, 证明了稀土掺杂材料的上转换激光器实用化的可能.

研究了我們设计并制作的 MFT 玻璃材料中 Tm<sup>3+</sup> 离子在 650nm 激发下蓝色上转换发射, 并测量了该体系作为激光工作介质的增益系数.

## 2 实 验

样品氟化物原料及 TeO<sub>2</sub> 采用分析纯, Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是光谱纯, 按确定配比 (50TeO<sub>2</sub>-19.7PbF<sub>2</sub>-10AlF<sub>3</sub>-10BaF<sub>2</sub>-10NaF-0.3Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 称量 10 克并研磨混合均匀后放入氧化铝坩埚中, 待 muffle 炉温度升到 800℃ 时放入炉中, 恒温 15 分钟取出并迅速倾倒在一片温度大约为 100℃ 左右的铁板上, 待冷却到室温后经抛光处理成厚度为 2mm 的样品. 这个熔融温度选取在 800℃ 是在样品制备实验过程中摸索得到的, 它低于某些原料的熔点, 是由于熔态物质的助熔作用. 实验中上转换发射光谱是在 J-Y T800 激光 Raman 光谱仪

收稿日期: 1998-11-10; 修订日期: 1999-05-25

基金项目: “863” 计划项目资助 (863-715 003-010) 及 “973” 国家重点基础研究规划项目资助 (G1998061313, G1998061320)

作者简介: 陈宝玖 (1970-), 男, 辽宁阜新, 理学博士, 主要从事稀土掺杂的玻璃材料光谱性质的研究.

上测量得到,采用  $\text{Ar}^+$  离子泵浦的输出可调谐的 DCM 染料激光作为光源,输出调谐在 650nm; 数据由计算机采集、存储、输出。

增益和增益系数是激光器的一个很重要的参量,它是分析激光的放大、振动条件及输出功率的基础。采用由 Shaklee 等人提出<sup>[5]</sup>的 ASE (Amplified Spontaneous Emission) 方法进行测量,与其它一些方法相比具有实验光路简单、测量方便等优点。

如图 1 所示,把一束激光通过柱面棱镜后变成一束光强均匀分布的波面为条状的激光束,然后使其通过一个狭缝宽度可调的光阑垂直入射到样品的侧面,测量发射从样品的端面处垂直入射光方向测量。改变狭缝的长度,即改变了发射的几率,这样在不同激发长度下测量样品的发射光谱。根据测量得到的实验数据就可以计算出样品在这个激光波长激发下的增益系数。公式如下<sup>[6]</sup>:

$$I(l) = (I_s A/g) [\exp(gl) - 1] \quad (1)$$

式中  $I_s$  是单位体积的自发辐射速率;  $A$  是激发区域的横截面积;  $g$  是净光学增益系数。由所测得的  $I(l)$  和上式(1)可以计算出在不同发射波长处的净光学增益系数  $g$ 。

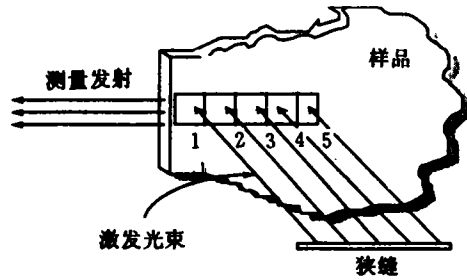


图 1 增益系数测量的原理图

Fig. 1 The principle picture for measure of gain.

### 3 实验结果与讨论

图 2 为 650nm 激发下  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂 MFT 玻璃材料的上转换荧光光谱,这个上转换发射在蓝光区共有两个发射峰,中心波长分别为 453.1nm 和 476.6nm,对应于  $\text{Tm}^{3+}$  离子的  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  和  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  的跃迁,它们的半高全宽分别为  $359\text{cm}^{-1}$  和  $525\text{cm}^{-1}$ 。  $\text{Tm}^{3+}$  离子在 MFT 玻璃材料中的宽带上转换发射,证明了  $\text{Tm}^{3+}$  离子在这种材料中的局域环境的复杂性,同时也说明了材料的非晶特性。以前的工作<sup>[6]</sup>研究了  $\text{Tm}^{3+}$  离子在这种材料中上转换发光的猝灭浓度高达 0.6%mol。稀土离子在该玻璃材料中的溶解度大,即使  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  掺杂的浓度增加到 4%mol,也不会产生析晶现象。该体系的成玻能力很强,自然冷却的条件下熔体倾倒在 100℃ 的铁板上仍能形成玻璃。这些事实证明了该材料的优良特性。

图 3 为 MFT 玻璃中  $\text{Tm}^{3+}$  离子上转换荧光强度随着激发光的功率变化曲线,其中正方形点和三角形点分别为实验测量得到的  $^1\text{D}_2$  和  $^1\text{G}_4$  上转换荧光强度与激发光的功率变化关系。我们知道,红光激发下,  $\text{Tm}^{3+}$  离子的  $^1\text{D}_2$  和  $^1\text{G}_4$  上转换发光过程都是双光子过程,双光子过程中激发功率与发射强度有以下关系

$$I_i \propto I^2 \quad (2)$$

其中  $I_i$  为上转换荧光积分强度,  $I$  为激发功率,用  $y = ax^b$  函数形式拟合实验点,图中曲线是拟合曲线,拟合结果分别标在图中,可见实验与理论很好地符合。

根据前面介绍的实验方法我们测量了在 650nm 激光激发下  $\text{Tm}^{3+}$  离子在 MFT 玻璃

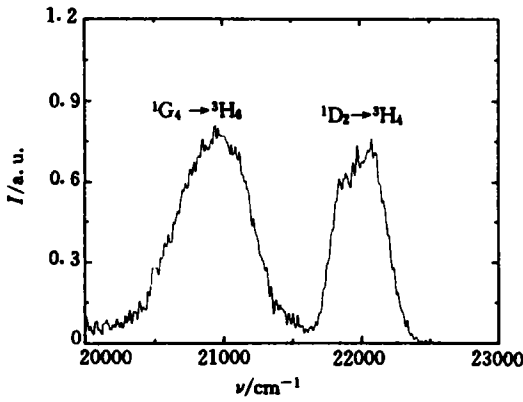


图2 650nm 激发下 Tm<sup>3+</sup> 上转换荧光光谱

Fig.2 The upconversion luminescence spectrum of Tm<sup>3+</sup> under 650nm excitation.

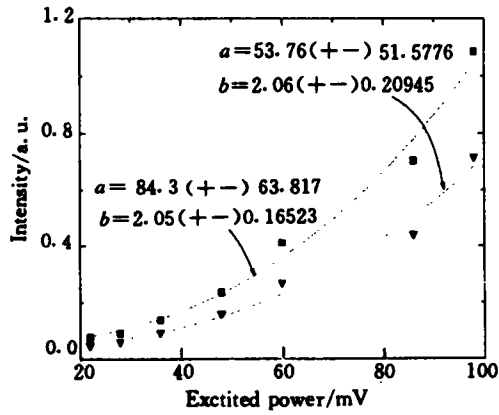


图3 上转换荧光斜率效率曲线

Fig.3 The relationship between excited power and upconversion luminescence intensity.

材料中的受激发射的增益系数. 首先, 把染料激光调谐在输出波长为 650nm, 所以用这一波长激发是因为它与 AlGaInP 二极管激光器<sup>[3]</sup>的输出波长一致. 用这个波长测得的增益系数对于用 Tm<sup>3+</sup>掺杂的 MFT 玻璃材料制作二极管泵浦的小型全固体上转换激光器具有直接的意义. 图 4 为不同的激发长度时蓝色上转换发射荧光光谱, 激发长度在图中已经标出. 从图中可以看出随着激发长度的改变, 两个蓝色上转换荧光强度并不是线性地增加, 这说明随着激发长度的变长, 探测的辐射增加. 图 5 给出了波长分别为 453.1nm 和 476.6nm 发射强度与激发长度的变化关系, 其中三角形点和正方形点分别表示 453.1nm 和 476.6nm 波长发射的强度, 点线是根据式(1)用下式

$$Y = A(\exp(B \cdot X) - 1) \quad (3)$$

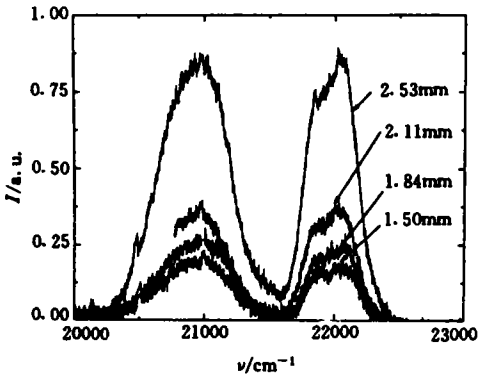


图4 不同激发长度下 Tm<sup>3+</sup> 的上转换发射光谱

Fig.4 Tm<sup>3+</sup> upconversion emission spectra for varied excited length.

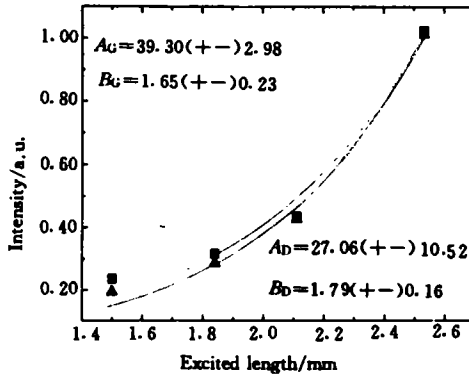


图5 增益系数拟合曲线

Fig.5 The fitting curve of gain.

拟合得到的曲线, 拟合结果记录在图中.  $A_D$ 、 $B_D$  和  $A_G$ 、 $B_G$  分别表示  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  (453.1nm) 及  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  (476.6nm) 的跃迁的拟合系数,  $B_D = 1.79 \pm 0.16 \text{mm}^{-1}$  和  $B_G = 1.65 \pm$

0.23mm<sup>-1</sup>分别为这两个发射的增益系数.可以看出实验点能够很好地被公式(3)拟合,说明理论和实验很好地符合,这种方法对于测量上转换受激发射的增益系数是有效的.

## 4 结 论

制备了一种 Tm<sup>3+</sup>掺杂的以氧化物为玻璃形成体以多种氟化物为调整剂的 MFT 玻璃,在 650nm 激发下观察到了来源于 <sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub>(453.1nm)及 <sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>(476.6nm)跃迁的上转换发光.上转换荧光强度与激发光强度的关系的测量结果与理论值很好地一致.采用 ASE 技术在 650nm 激发下观察了该材料的增益特性,并测量了对于跃迁 <sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub> 及 <sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub> 的增益系数分别为  $B_D=1.79\pm 0.16\text{mm}^{-1}$  和  $B_G=1.65\pm 0.23\text{mm}^{-1}$ .

## 参 考 文 献

- [1] Mober P E A, Heumann E, Huber G. *Opt. Lett.*, 1997, **22**:1412.
- [2] Gomes A S L, Boyer G R, Demouchy G, Mysyrowicz A. *Opt. Comm.* 1993, **95**:246.
- [3] Tropper A C, Carter J N, Lader R D T. *J. Opt. Soc. Am.*, 1994, **B11**: 886.
- [4] Booth Ian J, Archambault Jean-Luc, Ventrudo Brian F. *Opt. Lett.*, 1996, **21**:348.
- [5] Sandrock T, Scheife H, Heuman E, Huber G. *Opt. Lett.*, 1997, **22**:808.
- [6] Shaklee K L, Leheny R F. *Appl. Phys. Lett.*, 1971, **18**:475.
- [7] Zhou Fangce, Qin Weiping, Jin Chunming, Huang Shihua. *J. Lumin.*, 1994, **60/61**:353.
- [8] Cheng Baojiu, Kong Xianggui, Lu Shaozhe *et al.*, *Chin. J. Lumin.*, 1999,**20**(4):290 (in Chinese).
- [9] Tanaka T, Yanagisawa H, Kakibayashi H, Minagawa S. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**:1943.

# UPCONVERSION LUMINESCENCE AND OPTICAL GAIN OF Tm<sup>3+</sup>-DOPED MFT GLASS UNDER 650nm EXCITATION

CHEN Baojiu, KONG Xianggui, TANG Bo, QIN Weiping,  
WANG Haiyu, XU Wu, HUANG Shihua

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

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

## Abstract

Demonstrations of upconversion pumped by solid state lasers have enhanced the interest in excitation mechanisms that result in emission with wavelengths shorter than that of the pump light. Efficient upconversion is possible in rare earth-doped materials with metastable, intermediate levels that can act as a storage reservoir for the pump energy. Subsequent emission from higher lying state, can be induced by excited state absorption of pump photons, or by energy transfer processes. The aim of this work is

give a method for study on the optical gain of upconversion luminescence. We have a study for optical gain of upconversion of  $Tm^{3+}$  in MFT glass under 650nm excitation, and in our experimental conditions the gain coefficient of the blue upconversion luminescence of  $Tm^{3+}$  were obtained by ASE techniques.

In this paper, the preparation of new glass material MFT (components with  $50TeO_2-19.7PbF_2-10AlF_3-10BaF_2-10NaF-0.3Tm_2O_3$ ) has been reported. Two blue upconversion luminescence from  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  (453nm) and  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  (476nm) transitions of  $Tm^{3+}$ -doped in MFT glass under 650nm excitation has been observed. The relationship between upconversion luminescence intensity and the intensity of excitation light has been discussed. The optical gains of blue upconversion of  $Tm^{3+}$  in MFT were measured using ASE technique for the first time. The values of optical gain coefficient is  $B_D = 1.79 \pm 0.16 mm^{-1}$  and  $B_G = 1.65 \pm 0.23 mm^{-1}$  for  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  and  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  emissions respectively.

**Key words:** optical gain; upconversion