

文章编号: 1000-7032(1999)04-0300-05

970nm LD 激发 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 掺杂的 MFT 玻璃材料 上转换发光的研究

陈宝玖, 孔祥贵, 曹望和, 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: 设计并制备了一种 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 共掺杂的多氟化物调整磷酸盐(MFT)玻璃材料, 其组分为 $50TeO_2-14.9PbF_2-10AlF_3-10BaF_2-10NaF-0.1Tm_2O_3-5Yb_2O_3$ 。测量了该玻璃系统的 Raman 散射光谱, 在 970nm LD 激发下肉眼可以观察到很强的蓝色荧光, 光谱测量证实这个蓝色发射(476nm)来源于 ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ 的跃迁, 同时, 还有两个较弱的红色发射源于 ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_4$ 和 ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ 跃迁, 测量并讨论了蓝色、红色上转换荧光强度与 LD 工作电流的关系, 这个关系表明蓝色上转换发射需要三个光子参与, 而红色(663nm)发射需要两个光子参与实现。

关键词: 上转换; MFT 玻璃**中图分类号:** O482.31 **文献标识码:** A

1 引 言

近年来由于半导体激光器的大功率高效率运转, 为稀土离子上转换激光器提供了可靠的泵浦源, 使稀土离子掺杂材料的上转换激光器的运转成为了可能; 另外, 稀土可掺杂的无机材料的研究进展也促进了稀土离子掺杂上转换激光器的研究, 这使很多研究者又开始致力于上转换激光器的研制工作。目前, 许多种稀土离子单掺杂及共掺杂材料上转换激光器已经实现了室温下的连续运转^[1~4], 并且有的运转效率已经高达 20%^[5], 这些稀土掺杂的上转换无机材料包括晶体、玻璃、陶瓷等, 特别是稀土掺杂玻璃材料可以拉制成光纤, 制成光纤激光器, 这样可以加大泵浦光与稀土离子的作用距离, 提高运转效率。人们对许多玻璃基质材料的研究表明, 氧化物玻璃(包括硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃、锆酸盐玻璃、磷酸盐玻璃等)的结构是靠氧原子和其它金属离子连接所形成的链型结构, 由于氧原子和其它金属离子之间的化学键很强, 因此材料中分子振动能级很高, 这使氧化物玻璃材料中稀土离子的无辐射跃迁的几率较大, 从而降低了稀土离子上转换发光效率^[6]。相对地, 稀土离子掺杂的重金属氟化物玻璃的分子振动能量很小, 稀土离子在其中的上转换发光效率很高^[7]。

制作的 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 掺杂以多种氟化物作为调整剂的磷酸盐玻璃(MFT)是一种生成能力很强, 性能优良的基质玻璃^[8], 它对稀土离子的溶解度很大, 室温下可以浇铸成型, 且玻璃内没有气泡, 透明度很好。其组分为 $50TeO_2-14.9PbF_2-10AlF_3-10BaF_2-10NaF-$

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-), 辽宁阜新人, 理学博士, 主要从事稀土掺杂的玻璃材料光谱性质的研究。

0.1 Tm_2O_3 -5 Yb_2O_3 , 其中 TeO_2 是玻璃形成体氧化物, 其它氟化物为玻璃的调整剂。

2 实 验

样品氟化物原料及 TeO_2 、 Yb_2O_3 (购于 USA) 采用分析纯, Tm_2O_3 是光谱纯, 按确定配比称量 10 克并研磨混合均匀后放入氧化铝坩锅中, 待马福炉温度升到 $800^{\circ}C$ 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 $100^{\circ}C$ 左右的铁板上, 待冷却到室温后经退火及抛光处理成厚度为 2mm 的样品。这个熔融温度选取在 $800^{\circ}C$ 是我们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。上转换发射光谱在岛津 RF-520 荧光谱仪上测量, 采用中科院北京半导体所研制的 970nm 激光二极管做激发光源, 数据由 X-Y 记录仪输出。

3 结果与讨论

为了提高上转换发光的效率应该尽量减小稀土离子某些能级间的无辐射跃迁几率, 而无辐射跃迁几率的大小与样品基质的声子能量有密切关系, 因此基质材料的分子振动模式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。通过测量 Raman 光谱可以获得样品中分子振动的信息。

图 1 所示为样品的 Raman 散射光谱, 可以看到共有 5 个明显的 Raman 散射峰, 能量分别在 222.8 、 351.2 、 432.2 、 531.6 、 $754.9cm^{-1}$, 其中带宽较宽的两个峰分别是 TeO_2 和 PbF_2 分子振动的 Raman 散射峰, 另外三个窄带是其它氟化物分子的 Raman 散射峰, 这些窄线宽的 Raman 散射峰的存在说明在样品中存在氟化物微晶。这个碲基玻璃材料的最大的分子振动能量为 $754.9cm^{-1}$, 是已见报导^[9]的碲基玻璃材料中最小的。

图 2 是在 970nm 激光二极管激发下, Yb^{3+} 离子敏化 Tm^{3+} 离子的蓝色和红色上转换发射光谱, 扫描范围是从 $400\sim 740nm$, 图 2 中右侧的图是在 $475\sim 740nm$ 范围内放大 10 倍后的结果。在 $400\sim 740nm$ 范围内观察到了三个上转换发射峰, 中心波长分别在 $476nm$ 、 $663nm$ 和 $699nm$, 分别对应于 Tm^{3+} 离子的 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 、 $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$ 、 $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ 的跃迁, 并且 $476nm$ 蓝色荧光强度比 $663nm$ 红色荧光强大大约一个数量级。

这个过程可以用图 3 表示: 首先 Yb^{3+} 离子吸收一个 970nm 光子跃迁到 $^2F_{5/2}$ 态, 然

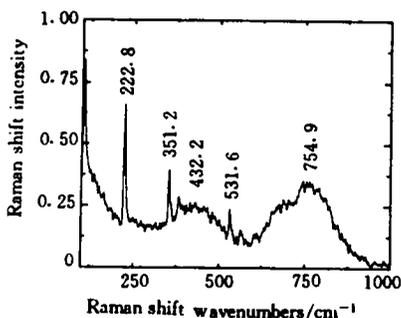


图 1 MFT 玻璃样品的 Raman 散射谱
Fig.1 Raman spectra of MFT glass sample.

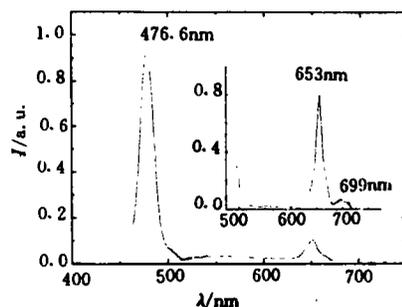


图 2 在 970nm 激发下上转换荧光
Fig.2 Upconversion luminescence under 970nm LD excitation.

后通过能量传递使 Tm^{3+} 离子跃迁到 3H_5 态, 3H_5 又经过无辐射跃迁到 3H_4 , 3H_4 再接受一个处于激发态的 Yb^{3+} 离子的能量跃迁到 3F_2 (3F_3) 态, 3F_2 (3F_3) 态又无辐射跃迁到 3F_4 态, 3F_4 态又接受一个处于 $^2F_{5/2}$ 态的 Yb^{3+} 离子能量跃迁到 1G_4 , 这个 1G_4 态的布居增加是一个三光子过程. 这样我们就能够观察到 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$, $^3F_3 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁, 在实验中没有观察到 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 跃迁的发射线.

图 4 和图 5 中分别给出了蓝色 (476nm)、红色 (663nm) 上转换荧光相对强度随着 LD 的工作电流的变化关系, 这个横轴表示 LD 的工作电流, 单位为 mA, 纵轴表示上转换荧光强度, 它是用上转换荧光光谱线型的积分来表示, 是相对值. 我们知道这个蓝色和红色上转换过程分别是三光子过程和二光子过程, LD 的输出功率与其工作电流是非常好的线性关系, 这个关系可以表示为

$$I_l = \alpha(I_e - I_{e0}) \quad (1)$$

其中 I_l 、 I_e 和 I_{e0} 分别为激光发射功率, LD 工作电流及阈值电流. 上转换发光过程是需要多光子参与的过程, 知道上转换荧光强度与激发光的强度满足如下关系^[9]

$$I_{lum.} \propto I_{ex.}^n \quad (2)$$

其中 $I_{lum.}$ 为上转换荧光强度, $I_{ex.}$ 为激发光强度, n 为上转换过程需要的激发光光子数. 因此可以用下式进行拟合图 4 和图 5 中测量得到实验点曲线.

$$y = a(x - b)^c \quad (3)$$

红色上转换过程为双光子过程 ($n=2$) 拟合得到 $c=2.06$, 蓝色上转换的三光子过程 ($n=3$) 拟合得到 $c=3.14$, 可见实验值与理论值很好地一致.

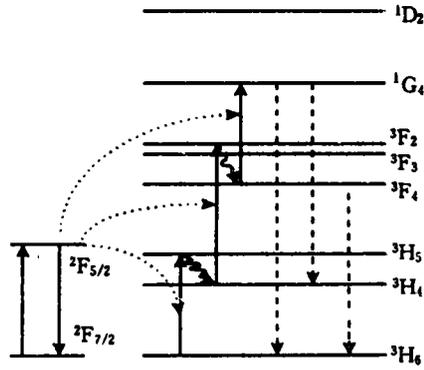


图 3 Tm^{3+}/Yb^{3+} 在 MFT 玻璃中能级
Fig. 3 The energy level diagram of Tm^{3+}, Yb^{3+} in MFT glass.

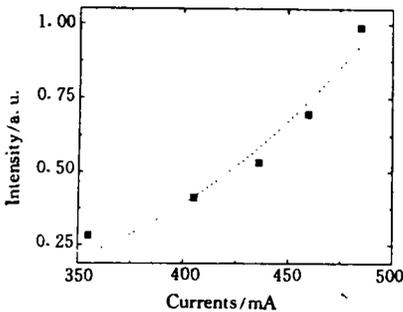


图 4 476nm 上转换荧光的斜率效率

Fig. 4 The slope efficiency for 476nm upconversion luminescence.

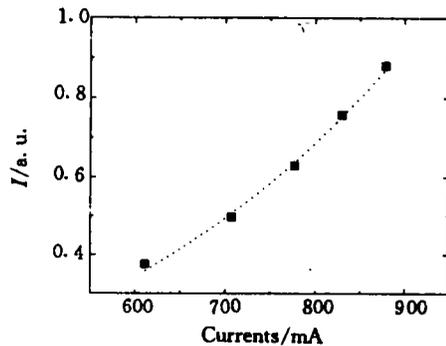


图 5 650nm 上转换荧光的斜率效率

Fig. 5 The slope efficiency for 650nm upconversion luminescence.

4 结 论

Raman 散射实验获得组份为 $50TeO_2-14.9PbF_2-10AlF_3-10BaF_2-10NaF-0.1Tm_2O_3-5Yb_2O_3$ 的 MFT 玻璃材料的最大的分子振动能量为 $754.9cm^{-1}$ 。该材料在 970nm LD 激发下肉眼就可观察到很强的蓝色上转换荧光, 而红色上转换发光相对较弱, 蓝色上转换发光过程需要三个光子参与实现, 而红色上转换发光需要两个光子参与实现。

参 考 文 献

- [1] Möbert 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] Collins J M, Bartolo B Di. *J. Lumin.*, 1996, **69**:335.
- [7] McCumber D E. *Phys. Rev.*, 1964, **136**:954.
- [8] Chen Baojiu, Kong Xianggui, Huang Shihua *et al.*, *Chin. J. Lumin.*, 1999, **20**(4): 290 (in Chinese).
- [9] Huang Shihua, Lai Shui T, Lou Liren *et al.*, *Phys. Rev.*, 1981, **B24**:59.

A STUDY ON THE UPCONVERSION OF Tm^{3+} AND Yb^{3+} CODOPED IN MFT GLASS

CHEN Baojiu, KONG Xianggui, 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

In this work, a glass host doped with Tm^{3+} and Yb^{3+} for IR to visible upconversion was designed; and the Raman scattering method was used to analysis of structure properties, and the process and properties of blue and red upconversion under 970nm LD excitation was discussed.

The Multi-Fluoride-Telluride glass material co-doped with Tm^{3+} and Yb^{3+} have been designed and prepared by melting method in muffle furnace at 800°C. The glass sample components are $50TeO_2-14.9PbF_2-10AlF_3-10BaF_2-10NaF-0.1Tm_2O_3-5Yb_2O_3$. The Raman shift spectrum was measured with JY-T 800 Raman spectrometer under 488nm of Ar^+ laser. We observe the maximum phonon energy is $755cm^{-1}$ in the studied glass. Some vibrative models with narrow line width in Raman scattering spectra show

that the micro-crystals presented in the glass sample. The spectra of upconversion luminescence of Tm^{3+} by Yb^{3+} sensitization in the glass sample were measured with Shimadzu RF-520 fluorescence spectrometer. The very intense blue upconversion luminescence was observed by naked eyes under 970nm LD excitation. We have proved that the blue upconversion luminescence from $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ transition of Tm^{3+} , with wavelength of 476.6nm. The wavelength of the red upconversion luminescence originated from $^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_6$ and $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ transitions are of Tm^{3+} 699nm and 663nm, respectively. The both red upconversion emissions are weaker versus blue upconversion luminescence. A study on relationship between the LD working current and intensity of red and blue upconversion luminescence was confirmed. The relationship directs that, the blue upconversion process needs three photons, and the red one needs two photons.

Key words: upconversion; MFT glass