

文章编号: 1000-7032(1999)04-0290-05

# 新型 $Tm^{3+}$ 掺杂的 MFT 玻璃上转换发光特性

陈宝玖, 孔祥贵, 吕少哲, 秦伟平,  
王海宇, 唐 波, 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  $Tm^{3+}$  掺杂的以多种氟化物为调整剂的硝酸盐玻璃材料, 研究了  $Tm^{3+}$  离子上转换发光强度与掺杂浓度的关系, 测量不同波长的红光激发下  $Tm^{3+}$  离子的上转换发光, 及其在可见范围内的吸收光谱, 测量了上转换发光的斜率效率.

**关键词:** 上转换; 硝酸盐玻璃

**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<sup>[1~4]</sup>, 并且有的运转效率已经高达 20%<sup>[5]</sup>, 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、硝酸盐玻璃等)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量很高, 使氧化物玻璃材料中稀土离子的无辐射跃迁的几率较大, 这就降低了稀土离子上转换发光效率<sup>[6]</sup>. 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较高<sup>[7]</sup>.

我们设计制作了不同浓度  $Tm^{3+}$  掺杂的硝酸盐玻璃 MFT[其组份为  $50TeO_2-(20-x)PbF_2-10AlF_3-10BaF_2-10NaF-xTm_2O_3$ ,  $x=0.1, 0.2, 0.5, 0.6, 1.6, 2.0, 3.0, 4.0$ ], 其中  $TeO_2$  是玻璃形成体氧化物, 其它氟化物作为玻璃的调整剂, 这种玻璃具有较好的物理性能, 并且室温下可以浇铸成型, 而且玻璃内没有气泡, 透明度很好. 我们研究了

收稿日期: 1998-11-10; 修订日期: 1999-10-19

基金项目: “863”计划, “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

作者简介: 陈宝玖(1970-), 男, 辽宁阜新, 博士研究生, 主要从事稀土掺杂玻璃材料、激光光谱学研究.

这种玻璃材料中  $Tm^{3+}$  离子上转换荧光的浓度猝灭、激光选择激发光谱、上转换荧光强度与激发光功率的关系, 及其吸收光谱等特性。

## 2 实 验

样品氟化物原料及  $TcO_2$  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 muffle 炉温度升到 800 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 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。

吸收光谱的测量是采用透射法在 D330 双光栅光谱仪上进行的, 并且利用 R955 光电倍增管记录信号, 由 X-Y 记录仪输出。透射法测量吸收光谱是在确定范围先扫描灯辐射谱  $I_0(\lambda)$ , 然后放样品再扫描透过光谱  $I(\lambda)$ , 吸收光谱用下式计算

$$\delta(\lambda) = -\frac{\ln[I(\lambda)/I_0(\lambda)]}{l} \quad (1)$$

其中  $l$  为样品厚度。上转换荧光光谱、斜率效率等是在 J-Y Raman 谱仪上测量得到, 采用氩离子激光泵浦可调谐输出的 DCM 染料激光作为光源。

## 3 实验结果与讨论

Raman 散射结果表明, 这个基质材料的最强的 Raman 峰在  $750cm^{-1}$ , 在同类硝酸盐中是最低的。图 1 所示为含 0.2mol%  $Tm^{3+}$  样品的吸收光谱, 扫描范围为 300~850nm, 在这个范围内共有四个较强的吸收带, 分别对应于  $Tm^{3+}$  离子从基态  $^3H_6$  到  $^1D_2$ 、 $^1G_4$ 、 $^3F_3(^3F_2)$ 、 $^3F_4$  的吸收跃迁, 对应的吸收波长分别为 367、453、678、784nm。由于  $Tm^{3+}$  离子  $^3F_3(^3F_2)$  带的吸收对其在红光激发下的上转换发光是非常有利的, 激发  $Tm^{3+}$  离子的  $^3F_3(^3F_2)$  带是实现  $Tm^{3+}$  单掺材料上转换发光的一个有效途径<sup>[8]</sup>, 但这并非是采用  $^3F_3(^3F_2)$  带的中心波长激发可以获得最高的上转换发光效率。因为红光激发下  $Tm^{3+}$  单掺杂材料的上转换发光是激发态吸收过程, 如图 2 所示,  $Tm^{3+}$  的两个蓝色上转换发射  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  和  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  分别来源于  $^3F_4$  和  $^3H_4$  的激发态吸收。采用  $^3F_3(^3F_2)$  带的中心波长激发可获得中间态  $^3F_4$  较高的布居, 但中间态  $^3F_4$  和  $^3H_4$  的再吸收的波长与  $^3F_3(^3F_2)$  带的中心波长可能相差较大, 即是声子参与的非共振过程, 这与材料的声子振动模式有很大关系, 因此需要实验确定系统有效上转换激发波长。

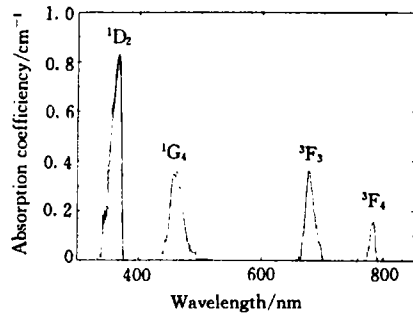


图 1  $Tm^{3+}$  含量为 0.2mol% 样品的吸收光谱  
Fig. 1 Absorption spectra for sample contained 0.2mol%  $Tm^{3+}$ .

图 3 为含 0.2mol%  $Tm^{3+}$  样品的上转换荧光选择激发光谱, 激发波长的变化范围为 640~670nm, 从图中可以看到:  $^1G_4$  的上转换发光随着激发波长的增加而逐渐增大,

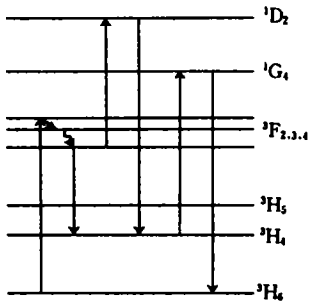


图 2 红光激发下  $Tm^{3+}$  在 MFT 玻璃中的上转换发光能级图

Fig. 2 The levels diagram of  $Tm^{3+}$  for upconversion process in MFT glasses under red light excitation.

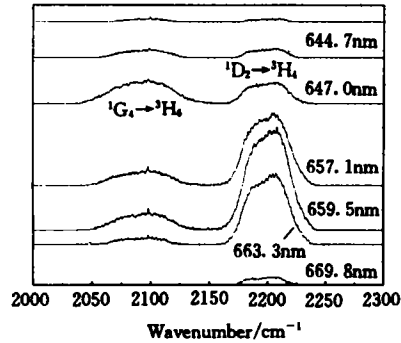


图 3 选择激发光谱

Fig. 3 The selective excitation spectra.

当波长为 650nm 附近时  $^1G_4$  的上转换发光达到最大, 当波长继续增加时上转换荧光强度逐渐变弱;  $^1D_2$  能级的上转换发光强度首先也随着激发波长的增大而增大, 当激发波长达到 659nm 附近时,  $^1D_2$  的上转换荧光强度达到最大值, 然后随着激发波长的增加上转换荧光强度逐渐减小, 当激发波长为 650nm 时,  $^1G_4$  和  $^1D_2$  的上转换发光强度相对值相差不多, 而这个波长恰好为 AlGaInP 二极管激光器的有效发射波长<sup>[9]</sup>, 这对实现小型全固体光纤激光器是非常合适。

图 4 是 MFT 材料中  $Tm^{3+}$  离子上转换发光的浓度猝灭曲线, 图中我们采用半对数坐标系. 上转换发光的激发波长为 650nm, 荧光强度用上转换发射光谱中的  $^1D_2$  (图中方块点) 和  $^1G_4$  (图中的倒三角形点) 的发射线型积分强度表示. 所制备的浓度系列样品上转换荧光的猝灭浓度大约为 0.6mol%, 与目前文献<sup>[9]</sup>报导的  $Tm^{3+}$  单掺杂材料猝灭浓度高约 3 倍。

图 5 为 MFT 玻璃中  $Tm^{3+}$  离子上转换发光的斜率效率曲线, 即是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  $^1D_2$  和  $^1G_4$  上转换荧光斜率效率曲线. 红光激发下,  $Tm^{3+}$  离子的  $^1D_2$  和  $^1G_4$  上转换发光都是双光子过程, 双光子过程中激发功率与发射强度有以下关系<sup>[10]</sup>:

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

其中  $I_i$  为上转换荧光强度,  $I$  为激发功率. 我们用 (2) 式形式的函数  $y = ax^b$  拟合实验点,  $b$  即代表上转换过程是几个光子过程, 图中实线是拟合曲线, 对于  $Tm^{3+}$  的两个蓝色上转换发射拟合得到  $b$  均接近 2, 可见实验与理论很好地符合。

## 4 结 论

本工作成功地设计了一种新型的上转换发光玻璃材料 MFT, 它是以  $TeO_2$  为主体, 以多种氟化物为调整剂的介于氧化物与氟化物玻璃之间的一种上转换发光材料, 该材料

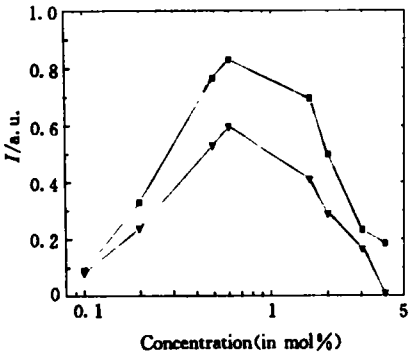


图4 在 MFT 玻璃中上转换荧光强度随  $Tm^{3+}$  浓度的变化

Fig. 4 Relationship between upconversion luminescence intensity and concentration of  $Tm^{3+}$ .

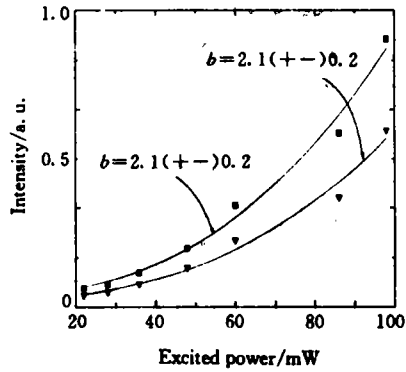


图5 上转换荧光斜率效率曲线

Fig. 5 The relationship between excited power and upconversion luminescence intensity.

的稀土离子溶解度高, 即使掺杂  $Tm_2O_3$  的浓度达到 4mol%, 也不会产生析晶, 并且它的制备简单, 无须气氛保护. 我们测量了该材料吸收光谱, 研究了  $^1D_2$  和  $^1G_4$  上转换发光强度对激发波长的依赖关系, 在波长从 640~670nm 的 DCM 染料激光激发下均观察到了上转换发光现象, 并且在 650nm 激发下上转换荧光的猝灭浓度高达 0.6mol%, 是目前已有报道值中最高的. 在 650 激发下测量了上转换发光的积分强度与激发功率的关系, 并拟合得到了上转换发光的斜率效率, 与理论结果很好地符合.

### 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 *et al.*, 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 B F. Opt. Lett., 1996, 21:348.
- [5] Sandrock T, Scheife H, Heuman E *et al.*, Opt. Lett., 1997, 22:808.
- [6] Collins J M, Di Bartolo B. J. Lumin., 1996, 69:335.
- [7] McCumber D E. Phys. Rev., 1964, 136:954.
- [8] Oomen E W J L, Lous E J, Philips J. Res., 1992, 46:157.
- [9] Tanaka T, Yanagisawa H, Kakibayashi H *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1991, 59:1943.
- [10] Zou Xuelu, Hisayoshi Tovatani. J. Non-Cryst. Solids, 1995, 181:87.

# A NEW MATERIAL FOR UPCONVERSION — $\text{Tm}^{3+}$ -DOPED MFT GLASSES

CHEN Baojiu, KONG Xianggui, LU Shaozhe, QIN Weiping,  
WAN Haiyu, TAMG Bo, 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, we have a designation and preparation of MFT glasses for upconversion, the glasses consisted of  $\text{TeO}_2$  and fluoride:  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{NaF}$  and the impurity  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . In this glassy system the oxide improve forming ability, the fluorides improve the microscopic environment around RE ions in glasses. In this glass host the content of  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  achieves to 4% molar and crystallization not occurred. The absorption spectra of the glass containing  $\text{Tm}^{3+}$  of 0.2% molar were measured and the transitions from ground state  $^3\text{H}_6$  to the different excited state  $^1\text{D}_2$ ,  $^1\text{G}_4$ ,  $^3\text{F}_3(^3\text{F}_2)$  and  $^3\text{H}_4$  were observed. The absorption band of  $^3\text{F}_3(^3\text{F}_2)$  is suiting for upconversion under red light excitation. In order to understand the dependence of excited wavelength on upconversion fluorescence intensity, the relationship between upconversion fluorescence intensity and excited wavelength were measured when the wavelength is various from 640nm to 670nm. We find that the excitation at 650nm is efficient for upconversion of transition from  $^1\text{G}_4$  to  $^3\text{H}_6$  and 670nm is efficient from  $^1\text{D}_2$  to  $^3\text{H}_4$ . The variation of upconversion luminescence intensity with concentration of  $\text{Tm}^{3+}$  in MFT glasses under 650nm excitation was observed, and the quenching concentration is 0.6% molar was obtained, the quenching concentration of  $\text{Tm}^{3+}$  was higher about 3 times than in other glasses observed by numerous author. At last, we have a study on the upconversion fluorescence slope efficiency, the relationship between upconversion luminescence intensity and excited power density was determined, and the 2-photon upconversion process was assigned by fitting experimental data.

**Key words:** upconversion; telluride glass