

Yb³⁺ 和 Er³⁺ 共掺杂氟硼酸盐 玻璃材料光学跃迁及红外到可见上转换

陈宝玖, 王海宇, 秦伟平, 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)

(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130021)

摘要: 利用 J-O 理论和吸收光谱实验数据计算了 Er³⁺ 掺杂的氟硼酸盐玻璃材料的光学跃迁参数, 从而得到了一些能级间跃迁的振子强度、跃迁几率、分支比、及寿命等数据。在室温下观察到了在 970nm LD 激发下红色和绿色上转换发光, 讨论了红色上转换发光强度与 LD 电流的关系。

关键词: Er³⁺; 硼酸盐玻璃; J-O 理论; 上转换

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1000-7032(2000)01-0038-05

1 引 言

通过实验测量稀土掺杂材料的吸收光谱或发射光谱、折射率等数据, 可以计算出稀土离子的 J-O 参数, 进一步获得电偶极跃迁的几率、分支比、寿命等数据, 这一理论即 J-O 理论^[1,2]。利用 J-O 理论计算稀土离子掺杂材料的光学性质被许多研究者所采用^[3-7], J-O 理论是研究稀土离子掺杂材料的光学性质的重要理论方法之一。在此, 对文中所涉及的一些内容作简单的描述。

实验振子强度由下式计算

$$f_{ex} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \sigma(\nu) d\nu \quad (1)$$

其中

$$\sigma(\nu) = \frac{\ln[I_0(\nu)/I(\nu)]}{t} \quad (2)$$

式中 m 、 e 为电子的质量和电量, c 为真空中光速, N 为每立方厘米内稀土离子的数目, t 为样品厚度, $\sigma(\nu)$ 为用波数表示的微分吸收系数。

理论振子强度由下式给出

$$f_{th} = \frac{8\pi^2 m c \nu}{3(h2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \times \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} (\Psi J \ U^{\lambda} \ \Psi' J')^2 \quad (3)$$

其中 n 为样品的折射率, h 为普朗克常数, J 为发生跃迁能级的角动量量子数, Ω_{λ} 为 J-O 参数, $\Psi J \ U^{\lambda} \ \Psi' J'^2$ 为从态 $|\Psi J\rangle$ 到态 $|\Psi' J'\rangle$ 跃

迁的约化矩阵元平方。

跃迁几率用以下关系表示

$$A_{JJ'} = \frac{64\pi^4 e^2 \nu^3}{3h(2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \times \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} (\Psi J \ U^{\lambda} \ \Psi' J')^2 \quad (4)$$

能级 J 向能级 J' 跃迁分支比由下式计算

$$\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}}{\sum_{J''} A_{JJ''}} \quad (5)$$

能级 J 的辐射跃迁寿命可以由跃迁几率按下面关系求出

$$\tau_J = \frac{1}{\sum_{J'} A_{JJ'}} \quad (6)$$

2 实 验

实验所用的样品原材料均为分析纯, 配比为 30H₃BO₃-15AlF₃-19.5PbF₂-10BaF₂-10ZnF₂-10NaF-5Yb₂O₃-0.5Er₂O₃, 按此配比称量 10 克研磨混合均匀, 装入刚玉坩埚放入 muffle 炉中, 加热到 400 恒温 2 小时, 然后加热到 1000 恒温 15 分钟, 取出并倾倒在 100 左右的铁块上, 冷却到室温后进行抛光处理。样品吸收光谱是在岛津 UV-350 光谱仪上测量得到, 上转换发射光谱在岛津 RF-520 光谱仪上测量得到。

收稿日期: 1999-07-26; 修订日期: 1999-11-15

基金项目: "863"计划(863-715-003-0010); "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(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。

3 结果与讨论

3.1 Er³⁺ 离子在 MFB 玻璃材料中的光学跃迁

图 1 为测量得到的吸收光谱图, 测量范围为 350~700nm, 在这个范围内共观察到 7 个吸收峰, 它们分别对应从 Er³⁺ 的基态到⁴F_{9/2}、⁴S_{3/2}、²H_{11/2}、⁴F_{7/2}、⁴F_{5/2}、²H_{9/2}、⁴G_{11/2}的吸收跃迁, 吸收中心波长分别为 652、542、520、487、446、405 和 376nm, 在 350nm 附近基质的吸收已经非常强。

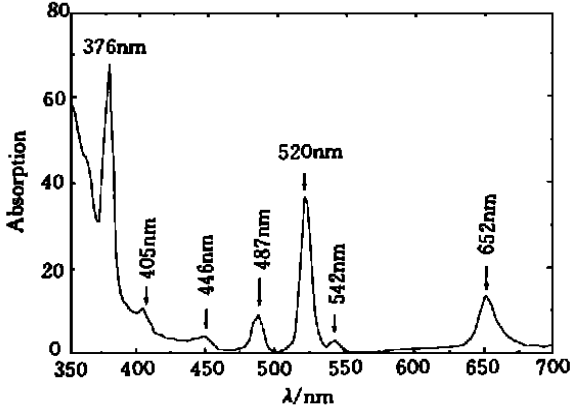


图 1 Er³⁺ 在 MFB 玻璃中的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of Er³⁺ in MFB glass.

根据(1)式利用图 1 中吸收光谱可以计算得到相应吸收光谱中各跃迁的实验振子强度, 列在表 1 中。由这些实验振子强度值和(3)式利用最小二乘拟合可以得到 Er³⁺ 离子在 MFB 玻璃材料中的 J-O 参数, 结果如下:

$$\begin{aligned} \Omega_2 &= 1.2\text{E}-20(\text{cm}^2) \\ \Omega_4 &= 3.6\text{E}-20(\text{cm}^2) \\ \Omega_6 &= 7.7\text{E}-21(\text{cm}^2) \end{aligned} \quad (7)$$

在这种材料中三个 J-O 参数的关系是 $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$ 。

同时, 此拟合中可得 7 个吸收跃迁的理论振子强度, 也列在表 1 中, 从表 1 中电偶极跃迁的理论和实验振子强度的结果比较来看, 实验测量结果和理论计算结果基本上是一致的。误差按下式计算,

$$\delta = \frac{(\Delta f)^2}{(N_{\text{exp}} - N_{\text{cal}})} \quad (8)$$

这里 Δf 为某一跃迁的理论和实验振子强度差, N_{exp} 为测量跃迁的个数, N_{cal} 为计算参数的数目。有了 J-O 参数, 我们可以进一步计算其它一些能级跃迁的振子强度, 列在表 2 中, 表 2 中的跃迁几率、分支比及寿命分别利用(4)、(5)、(6)三式计算得到。为了更清楚地观察 Er³⁺ 离子在 MFB 玻璃材料中的跃迁情况, 我们把跃迁分支比比较大的跃迁画在 Er³⁺ 的能级图中, 如图 2 所示。

表 1 理论和实验振子强度

Table 1 Theoretical and experimental oscillator strength.

跃迁	跃迁波长 (nm)	实验振子强度 ($\times 10^{-6}$)	理论振子强度 ($\times 10^{-6}$)
⁴ I _{15/2} - ⁴ F _{9/2}	652	2.445	2.484
⁴ S _{3/2}	542	0.212	0.448
² H _{11/2}	520	3.115	4.857
⁴ F _{7/2}	487	1.395	1.146
⁴ F _{5/2}	446	0.396	0.520
² H _{9/2}	405	0.422	0.597
⁴ G _{11/2}	376	5.493	3.607
		$\delta = 1.30 \times 10^{-6}$	

表 2 一些能级跃迁的振子强度、跃迁几率、分支比及寿命

Table 2 Oscillator strengths, transition probabilities, branching ratios and lifetimes for some transitions.

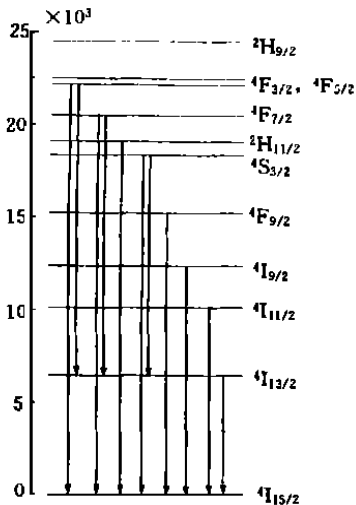
初始能级	终态能级	波数 (cm ⁻¹)	跃迁振子强度 (10 ⁻⁶)	跃迁几率 (s ⁻¹)	分支比 (%)	寿命 (ms)
⁴ F _{5/2}	⁴ F _{7/2}	1661	0.104	0.199	0.02	1.19
	² H _{11/2}	3039	0.194	1.242	0.15	
	⁴ S _{3/2}	3793	0.015	0.151	0.02	
	⁴ F _{9/2}	6921	1.402	46.548	5.53	
	⁴ I _{9/2}	9779	0.618	41.001	4.87	
	⁴ I _{11/2}	12030	0.781	78.362	9.31	
	⁴ I _{13/2}	15664	2.589	440.400	52.35	
	⁴ I _{15/2}	22159	0.686	233.387	27.74	

(续表)

(续表 2)

初始能级	终态能级	波数 (cm^{-1})	跃迁振子强度 (10^{-6})	跃迁几率 (s^{-1})	分支比(%)	寿命 (ms)
$4F_{7/2}$	$2H_{11/2}$	1378	0.096	0.126	0.01	0.77
	$4S_{3/2}$	2132	0.006	0.018	0.00	
	$4F_{9/2}$	5260	0.112	2.151	0.17	
	$4I_{9/2}$	8118	0.768	35.102	2.72	
	$4I_{11/2}$	10369	1.525	113.725	8.81	
	$4I_{13/2}$	14003	2.337	317.712	24.62	
	$4I_{15/2}$	20498	2.810	821.532	63.67	
$2H_{11/2}$	$4S_{3/2}$	754	0.050	0.0197	0.00	0.88
	$4F_{9/2}$	3882	0.185	1.937	0.17	
	$4I_{9/2}$	6740	0.415	13.078	1.15	
	$4I_{11/2}$	8991	0.465	26.061	2.30	
	$4I_{13/2}$	12625	0.332	36.745	3.25	
	$4I_{15/2}$	19120	4.161	1054.713	93.12	
	$4S_{3/2}$	$4F_{9/2}$	3128	0.015	0.103	
$4I_{9/2}$		5986	0.772	19.173	6.19	
$4I_{11/2}$		8237	0.170	8.012	2.59	
$4I_{13/2}$		11871	0.848	82.857	26.74	
$4I_{15/2}$		18366	0.854	199.683	64.45	
$4F_{9/2}$		2858	0.130	0.791	0.05	0.61
$4I_{11/2}$	5109	0.240	4.516	0.27		
$4I_{13/2}$	8743	1.500	79.488	4.81		
$4I_{15/2}$	15238	9.731	1566.710	94.87		
$4I_{9/2}$	$4I_{11/2}$	2251	0.090	0.317	0.34	10.85
	$4I_{13/2}$	5885	0.370	8.875	9.63	
	$4I_{15/2}$	12380	0.780	82.938	90.02	
$4I_{11/2}$	$4I_{13/2}$	3634	0.492	4.507	17.05	37.83
	$4I_{15/2}$	10129	0.308	21.926	82.95	
$4I_{13/2}$	$4I_{15/2}$	6495	0.781	22.838	100.00	43.78

图 2 中所标出的所有跃迁分支比都大于 25% , 并且实线所标出的跃迁分支比在 50% 以

图 2 Er^{3+} 在 MFB 玻璃中的能级及跃迁Fig. 2 The levels and transitions of Er^{3+} in MFB glass.

上。从图中我们可以看出, Er^{3+} 离子在 MFB 玻璃材料中, $4F_{5/2}$ 、 $4F_{7/2}$ 、 $2H_{11/2}$ 、 $4S_{3/2}$ 、 $4F_{9/2}$ 、 $4I_{9/2}$ 、 $4I_{11/2}$ 和 $4I_{13/2}$ 能级跃迁终态主要在 $4I_{13/2}$ 和 $4I_{15/2}$ 。并且除 $4F_{5/2}$ 外, 其它能级向基态的跃迁分支比都在 50% 以上。

3.2 970nm LD 激发 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 共掺杂 MFB 玻璃中的红外到可见上转换机理

在所有的稀土离子中人们对 Er^{3+} 离子的上转换发光现象研究得最多, 这主要是由 Er^{3+} 离子的下列特点所决定的: (1) Er^{3+} 离子的能级十分丰富, 并且能级分布均匀, 这样的能级特点对于单光束泵浦上转换发光非常有利; (2) Er^{3+} 离子的绿色跃迁几率最大; (3) Er^{3+} 的绿色荧光具有较高的猝灭浓度, 有报道猝灭浓度可达 25% mol; (4) 具有较多的上转换发光泵浦途径, 在 1.06 μm 、1.5 μm 、808nm、970nm 和 650nm 激发下都可以观察到绿色上转换发光。

在室温下我们采用 970nm LD 激发该材料, 观察到了它的绿色和红色荧光如图 3 所示, 共观察到了三个发射峰, 其中两个绿色发射波长分别为 527nm 和 546nm, 红色发射波长为 657nm, 从 Er³⁺ 离子的能级图 2 可以看出它们分别来源于 ²H_{11/2}、⁴S_{3/2} 及 ⁴F_{9/2} 到基态的跃迁。对于 Er³⁺ 单掺杂及 Yb³⁺ 和 Er³⁺ 共掺杂的系统的上转换发光过程有许多研究者进行了系统地研究^[8-10], 这个上转换发光过程的机理如图 4 所示。由于 Yb³⁺ 离子对 970nm 红外光有较大的吸收截面, 而 Yb³⁺ 的 ²F_{5/2} 能级和 Er³⁺ 离子的 ⁴I_{11/2} 能级非常接近, 并且 Er³⁺ 离子的 ⁴F_{7/2} 差不多有 ⁴I_{11/2} 两倍的能量, 所以存在 Yb³⁺ 到 Er³⁺ 的能量传递上转换, 同时也存在 Er³⁺ 离子间的能量传递上转换; 处在激发态 ⁴I_{11/2} 的 Er³⁺ 离子也可能再吸收一个激发光子, 实现激发态吸收过程的上转换; 这三个过程最终都使 Er³⁺ 离子跃迁到 ⁴F_{7/2} 态, 该态主要通过无辐射跃迁到 ²H_{11/2} 和 ⁴S_{3/2}, ²H_{11/2} 和 ⁴S_{3/2} 向基态跃迁产生绿色发光。源于 ⁴F_{9/2} 的红色上转换发光主要由 ⁴I_{13/2} 能级的激发态吸收导致, 并且与其他材料的上转换发光过程不同, 这个红色上转换荧光比绿色上转换要强。

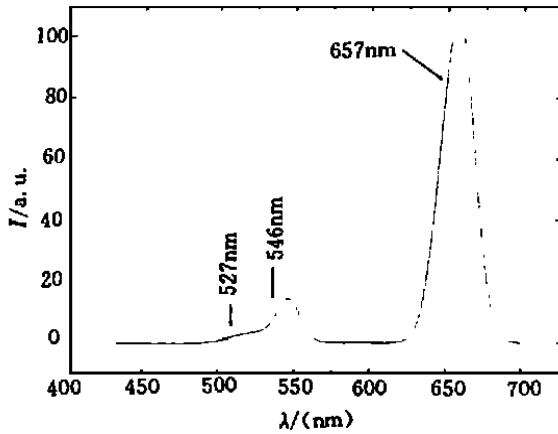


图 3 Er³⁺ 在 MFB 玻璃中的绿色和红色上转换
Fig.3 Green and red upconversion of Er³⁺ and Yb³⁺ co-doped MFB glass.

3.3 上转换发光强度与二极管工作电流的关系

图 5 为测量得到的红色上转换荧光强度与二极管工作电流的关系, 在测量过程中保持测量系

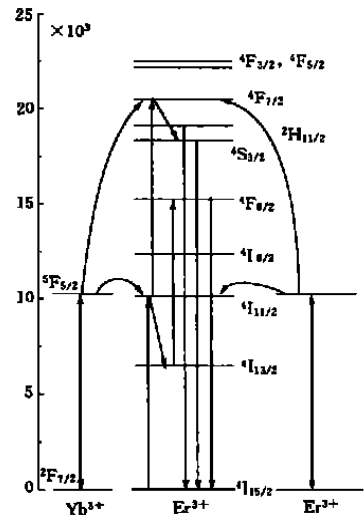


图 4 Er³⁺ 和 Yb³⁺ 共掺杂 MFB 玻璃的上转换机理
Fig.4 Mechanism of upconversion in MFB glass co-doped with Er³⁺ and Yb³⁺.

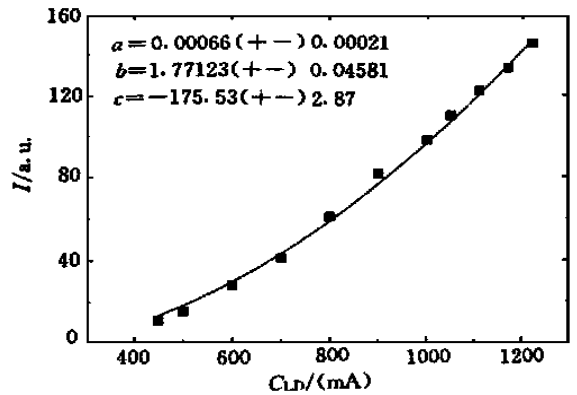


图 5 上转换荧光强度与 LD 工作电流的关系
Fig.5 Relationship between LD current and intensity of upconversion luminescence.

统的条件不变, 改变二极管的工作电流, 其中的上转换荧光强度用红色发射的积分面积表示, 是个相对值, 二极管的工作电流以 mA 为单位, 测量结果用实心方形点画在图中。图中的虚线是用式 $I_{\text{lumin}}(i - i_0)^2$ 形式的函数 $y = a \cdot (x + c)^b$ 拟合得到, 拟合结果标明在图中, 这里 i 和 i_0 为二极管的工作电流和阈值电流, I_{lumin} 为上转换荧光强度, 从这个拟合结果 ($b = 1.77$) 可以看出这个上转换过程是个双光子过程。

参 考 文 献

[1] Judd B R. Optical absorption intensities of rare earth ions [J]. *Phys. Rev.*, 1962, **127**:750.
[2] Ofelt G S. Intensities of crystal spectra of rare earth ions [J]. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**:511.
[3] Devi A R, Jayasankar C K. Optical Properties of Er³⁺ ions in Lithium borate glasses and comparative energy level analyses of Er³⁺ ions in various glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solid*, 1996, **197**:111.

- [4] Shinn M D, Sibley W A, Drexhage M G, *et al.* Optical transitions of Er^{3+} Ions in fluorozirconate glass [J]. *Physical Review B*, 1983, **27**: 6635.
- [5] Pan Z, Morgan S. H. Optical transitions of Er^{3+} in lead-tellurium-germanate glasses [J]. *J. Lumin.*, 1997, **75**: 301.
- [6] Reisfeld R, Katz G, Spector N, *et al.* Optical transition probabilities of Er^{3+} in fluoride glasses [J]. *J. Solid State Chem.*, 1982, **41**: 253.
- [7] Ye C C, Hewak D W, Hempstead M, *et al.* Spectral properties of Er^{3+} -doped gallium lanthanum sulphide Glass [J]. *J. Non-Cryst. Solid*, 1996, **208**: 56.
- [8] Soga K, Tsuda M, Sakuragi S, *et al.* Effects of chloride introduction on the optical properties and the upconversion emission with 980-nm excitation of Er^{3+} in ZBLAN fluoride glasses [J]. *J. Non-cryst. Solid*, 1997, **222**: 272.
- [9] Zou Xuelu, Izumitani Teturo. Spectroscopic properties and mechanisms of excited state absorption and energy transfer upconversion for Er^{3+} -doped glasses [J]. *J. Non-cryst. Solid*, 1993, **162**: 68.
- [10] Reiche R, Nunes L A O, Carvalho C C, *et al.* Blue and Green Upconversion in Er^{3+} -Doped Fluorinate Glasses [J]. *Sol. Stat. Commun.*, 1993, **85**: 773.

Optical Transitions and the Upconversion from IR to Visible of Yb^{3+} and Er^{3+} Co-doped Fluoroborate Glass

CHEN Bao-jiu, WANG Hai-yu, QIN Wei-ping, XU Wu, HUANG Shi-hua

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

(Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China)

Abstract

Fluoroborate glasses have been the subject of several spectroscopic investigations due to their potential as laser host matrix. In recent letters infrared conversion to visible and ultraviolet by $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ and $\text{Yb}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$ ions in some glasses host has been reported. In this paper, the aim is to find suitable host for upconversion luminescence, and a fluoroborate glass co-doped with Yb^{3+} and Er^{3+} was designed. The optical transition properties and upconversion under 970nm LD excitation were discussed for this glass sample. The fluoroborate glass with component $30\text{H}_3\text{BO}_3-15\text{AlF}_3-19.5\text{PbF}_2-10\text{BaF}_2-10\text{ZnF}_2-10\text{NaF}-5\text{Yb}_2\text{O}_3-0.5\text{Er}_2\text{O}_3$ was prepared. The absorption spectrum was measured in visible range from 350nm to 700nm. The J-O theory was used to calculate the optical properties of Er^{3+} and Yb^{3+} codoped in fluoroborate glass. The J-O parameters were obtained, $\Omega_2 = 1.2\text{E}-20(\text{cm}^2)$, $\Omega_4 = 3.6\text{E}-20(\text{cm}^2)$, $\Omega_6 = 7.7\text{E}-21(\text{cm}^2)$. The transition probabilities, the oscillator strengths, branching ratios and the radioactive lifetimes were obtained. The red ($^4\text{F}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$) and green ($^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$) upconversion luminescence under 970nm LD excitation was observed, the upconversion mechanism was discussed. In this system the upconversion luminescence by energy transfer from Yb^{3+} to Er^{3+} and from Er^{3+} to Er^{3+} and excited state absorption of Er^{3+} was proposed. The relationship between LD working current and intensity of upconversion luminescence was discussed. The results confirmed that the upconversion process is consisted by two photons.

Key words: Er^{3+} ; fluoroborate glass; J-O theory; upconversion