

970nm 抽运下 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺碲酸盐玻璃的发光特性^{*}

戴世勋^{1,2)} 杨建虎¹⁾ 柳祝平¹⁾ 温 磊¹⁾ 胡丽丽¹⁾ 姜中宏^{1,2)}

¹⁾ 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

²⁾ 华南理工大学光通讯材料研究所, 广州 510641)

(2002 年 6 月 7 日收到, 2002 年 8 月 14 日收到修改稿)

研究了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺、 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺、 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺碲酸盐玻璃在 970nm 抽运下的荧光光谱和上转换光谱性质, 测试了 Er^{3+} 离子的 $^4\text{I}_{11/2}$ 和 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级荧光寿命变化情况. 结果发现 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺碲酸盐玻璃的常规荧光谱线在 1450—1700nm 区域明显加宽, 并在 1630nm 有一荧光峰, 可能是 $\text{Tm}^{3+}: ^4\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_2$ 跃迁产生. 上转换发光研究表明, 由于碲酸盐玻璃声子能量低的缘故, 三种共掺系统下都存在上转换发光现象. 在 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺中, 上转换机理受 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 之间、 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 之间、 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 之间三者共同相互作用影响, 其中 Er^{3+} 与 Tm^{3+} 离子之间存在的交叉弛豫过程降低了 Er^{3+} 离子在可见光范围的上转换强度.

关键词: $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺, 碲酸盐玻璃, 荧光, 上转换光谱

PACC: 7855, 4255R, 7840

1. 引 言

目前, 以碲酸盐玻璃为基质的掺铒或掺铊玻璃主动光纤由于其增益带宽宽, 能满足宽带放大器需求, 已成为光纤材料研究的热点^[1-5]. 一些著名的光纤材料研究单位纷纷将碲酸盐基质的掺铒或掺铊光纤作为研究重点. 例如 Southampton 大学光电子研究中心和 NTT 公司专门成立了宽带放大器用的碲酸盐玻璃基质掺铒、掺铊光纤研究小组. 目前宽带玻璃主动光纤基础研究主要集中在两个方面: 一是如何在碲酸盐玻璃中提高掺 Er^{3+} 在 $1.55\mu\text{m}$ ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$)^[6,7] 或掺 Tm^{3+} 在 $1.47\mu\text{m}$ ($^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$)^[8,9] 荧光带宽和发光效率; 二是如何降低由于碲酸盐玻璃声子能量低而引发的 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 离子上转换现象^[10,11].

本文研究了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 三掺碲酸盐玻璃光谱性质以及上转换机理. 目的是为了验证一种新的想法, 即能否在碲酸盐玻璃中通过 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 三种稀土离子共掺方式, 在 wavelength division multiplexing (简称 WDM) 系统的通信波段实现更宽波段

增益放大; 另一方面, 碲酸盐玻璃声子能量低, 是 Er^{3+} 和 Tm^{3+} 离子上转换发光材料有力候选基质, 但较少对三掺碲酸盐玻璃上转换发光进行系统研究. 本工作还有助于深入研究三掺碲酸盐上转换材料.

2. 实 验

为了更加深入地研究 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 三掺碲酸盐玻璃发光基质, 使用了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 离子共掺 ErYb1 样品和 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 离子共掺 TmYb1 样品作对比实验. 表 1 列出具体编号及相应组成情况. 玻璃熔制实验用纯度 $\geq 99.9\%$ 的 Te_2O_3 , ZnO , La_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Er_2O_3 作为原料, 按配方精确称取原料约 30g 放入 50ml 的铂金坩埚中, 于 900℃ 左右的硅碳棒电炉中熔化 30—35min, 然后经搅拌、澄清后, 浇注在铁模上, 移入预热到一定温度 (T_g 以上 30℃ 左右) 的马弗炉中退火. 将玻璃加工成尺寸为 10mm × 10mm × 1.5mm 两大面抛光以供测试用.

^{*} 国家自然科学基金(批准号 60207006)及上海市科学技术委员会光科技项目(批准号 22261046)资助的课题.

[†] E-mail: daisx@mail.shenc.ac.cn

表 1 玻璃组成

编号	玻璃组成/mol%
ErYb1	70TeO ₂ -24.5ZnO-5La ₂ O ₃ -5Yb ₂ O ₃ -0.5Er ₂ O ₃
TmYb1	70TeO ₂ -24.5ZnO-5La ₂ O ₃ -5Yb ₂ O ₃ -0.5Tm ₂ O ₃
ErYbTm1	70TeO ₂ -24ZnO-5La ₂ O ₃ -5Yb ₂ O ₃ -0.5Er ₂ O ₃ -0.5Tm ₂ O ₃
ErYbTm2	70TeO ₂ -23ZnO-5La ₂ O ₃ -5Yb ₂ O ₃ -0.5Er ₂ O ₃ -1.5Tm ₂ O ₃

吸收光谱用 PERKIN-ELMER 公司 LANBDA 900UV/VIS/NIR 型分光光度仪测得. 常规荧光光谱和上转换荧光光谱测试采用了一台功率为 2W、工作波长为 970nm 的激光二极管(LD)作为抽运源, 荧光由 Jobin-Yvon 公司的 TRIAX550 型光谱仪记录. Er³⁺ 离子⁴I_{11/2}能级和⁴I_{13/2}能级寿命测量分别采用 800 和 970nm 的 LD 激发, 发光信号经探测器、单色仪和光电倍增管放大后, 传递到示波器, 通过荧光衰减曲线

确定荧光寿命. 以上所有样品测试都在室温同一条件下进行.

3. 实验与结果

图 1 给出 ErYbTm1 样品的吸收光谱. 从图 1 可见, Er³⁺, Yb³⁺, Tm³⁺ 三掺硝酸盐玻璃在紫外区到近红外范围内存在多处吸收, 由于硝酸盐基质玻璃的紫外吸收截止波长约位于 350nm 附近, 所以 Er³⁺ 离子或者 Tm³⁺ 离子由基态向更高能级(例如: Er³⁺ 离子的⁴G_{9/2}, Tm³⁺ 离子的¹D₂ 等)的跃迁无法在吸收光谱中显示. 各吸收峰所对应的稀土离子及能级在图 1 中标出. 表 2 列出 Er³⁺, Yb³⁺ 和 Tm³⁺ 离子具体能级对应的峰值波长以及相应的波数. 根据表 2 确定的 Er³⁺, Yb³⁺ 和 Tm³⁺ 离子的能级结构如图 2 所示.

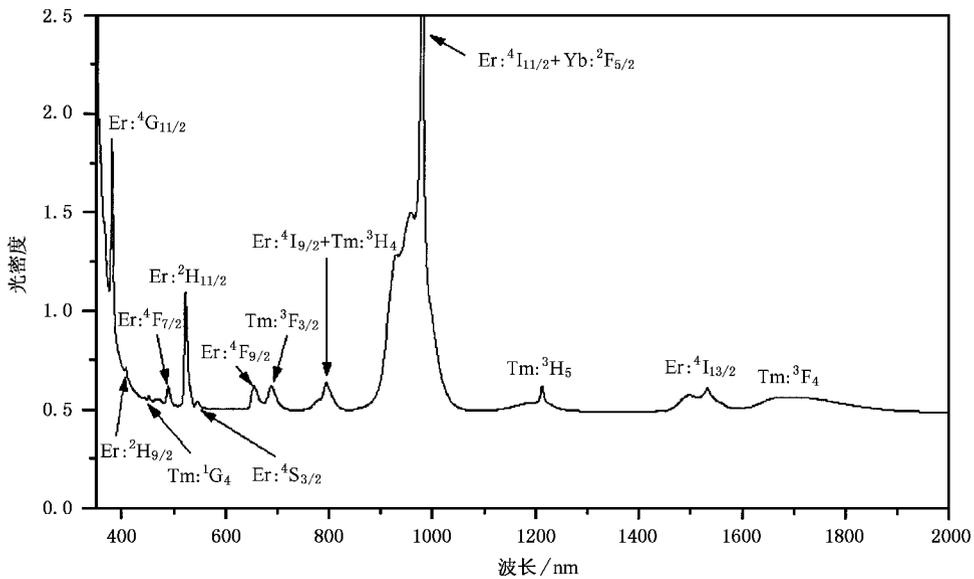


图 1 ErYbTm1 玻璃的吸收光谱

表 2 ErYbTm 三掺硝酸盐玻璃的吸收峰位

	Er ³⁺ 离子			Tm ³⁺ 离子			Yb ³⁺ 离子		
	吸收能级	峰值波长 /nm	对应波数 /cm ⁻¹	吸收能级	峰值波长 /nm	对应波数 /cm ⁻¹	吸收能级	峰值波长 /nm	对应波数 /cm ⁻¹
1	⁴ I _{13/2}	1530	6536	³ F ₄	1700	5617	² F _{5/2}	974	10267
2	⁴ I _{11/2}	976	10246	³ H ₅	1213	8403			
3	⁴ I _{9/2}	800	12500	³ H ₄	793	12610			
4	⁴ F _{9/2}	652	15337	³ F ₃	689	14355			
5	⁴ S _{3/2}	545	18349	³ F ₂	663	15083			
6	² H _{11/2}	521	19194	¹ G ₄	465	21210			
7	⁴ F _{7/2}	488	20492						
8	⁴ F _{5/2}	451	22173						
9	² H _{9/2}	407	24570						
10	⁴ G _{11/2}	378	26455						

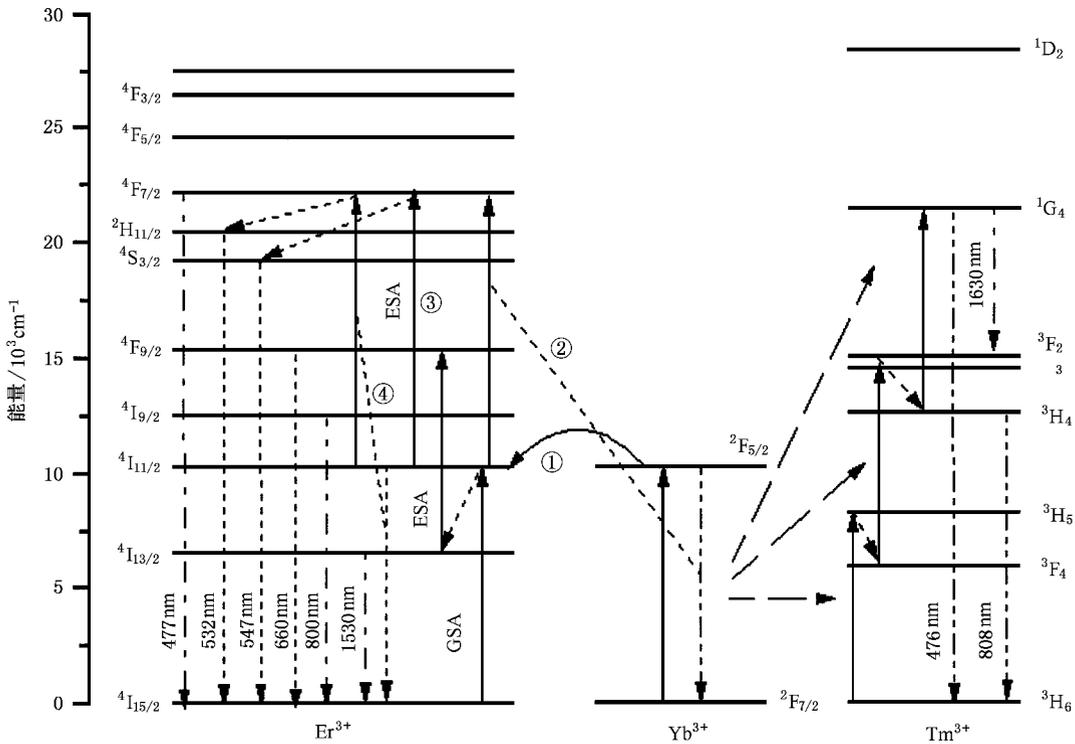


图 2 Er^{3+} , Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 离子能级结构及 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺、 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺上转换过程示意图

从图 1 和图 2 可以看出, Er^{3+} $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ 跃迁与 Tm^{3+} $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 跃迁在 800nm 波长附近重叠, 同时 Yb^{3+} $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ 跃迁吸收和 Er^{3+} $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 跃迁吸收在 975nm 附近重叠, 采用波长为 970nm LD 抽运正好与此吸收波段耦合, 可有效提高抽运效率。

图 3 为 970nm 抽运下 ErYb1 , ErYbTm1 和 ErYbTm2 玻璃的荧光光谱。对不含 Tm^{3+} 离子的 ErYb1 样品而言, 荧光峰中心波长位于 1530nm 附近, 荧光半高宽 (FWHM) 约为 55nm, 高于硅酸盐玻璃基质中两倍左右^[12], 荧光半高宽对应的波长范围为 1511—1566nm, 覆盖了 WDM 通讯系统中部分 S 波段 (1490—1530nm) 和整个 C 波段 (1530—1560nm)。 ErYbTm1 和 ErYbTm2 样品的荧光光谱与 ErYb1 相比, 有两个特点, 一是荧光谱线带宽宽, 并且出现了两个荧光峰, 分别位于 1530 和 1630nm, 这是非常独特的现象, 在 1530nm 处荧光半高宽为 55nm, 在 1630nm 处荧光半高宽为 53nm, 后者范围位于 WDM 系统中超 L 波段 (1610—1640nm) 区域; 二是 ErYbTm1 和 ErYbTm2 , 荧光强度只有 ErYb1 的 1/10 左右, 说明引入 Tm^{3+} 离子后, Er^{3+} 与 Tm^{3+} 离子之间发生了能量转移, 导致 Er^{3+} $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁效率急剧下降。 ErYbTm1 和 ErYbTm2 荧光形状一样, 但后者

比前者的荧光强度略低。另外需要说明, 实验中测试 TmYb1 样品, 在 1400—1800nm 之间没有观察到荧光。表 3 列出 ErYb1 , ErYbTm1 和 ErYbTm2 中的 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{11/2}$ 和 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级荧光寿命, 可以看出在 ErYb 共掺中引入 Tm^{3+} 离子明显地降低了 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级荧光寿命, 并且随着 Tm^{3+} 离子含量增加, Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级荧光寿命由 2.8ms 缩短到 1.30ms, 但是 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{11/2}$ 寿命却保持在 45 μs 左右变化不大。

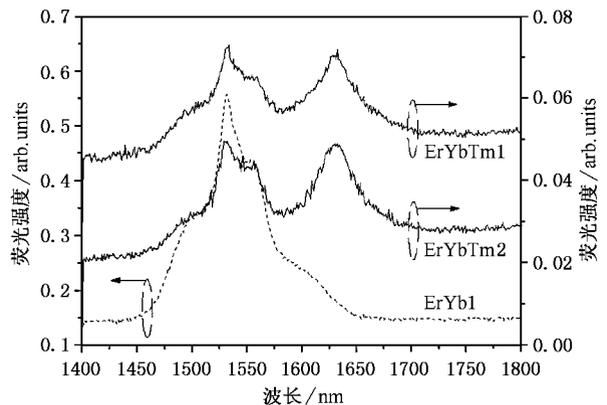


图 3 ErYb1 , ErYbTm1 和 ErYbTm2 玻璃的荧光光谱

表 3 Er^{3+} 离子的 $^4\text{I}_{11/2}$ 和 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级荧光寿命

	ErYb1	ErYbTm1	ErYbTm2
$\tau^4\text{I}_{13/2}/\mu\text{s}$ [970nm 激发]	2.8	1.45	1.30
$\tau^4\text{I}_{11/2}/\mu\text{s}$ [800nm 激发]	45	43	44

图 4 为 ErYb1 和 TmYb1 样品在 970nm 抽运下的上转换荧光谱. 对 ErYb1 而言, 在 400—900nm 之间主要共有 5 处上转换荧光, 按照波长由大到小的顺序依次为 800, 660, 547, 532, 477nm, 对照图 2, 容易辨认依次分别对应于 $\text{Er}^{3+}: ^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $\text{Er}^{3+}: ^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $\text{Er}^{3+}: ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $\text{Er}^{3+}: ^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $\text{Er}^{3+}: ^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁, 其中 550nm 绿光和 650nm 红光上转换谱线强, 与实验中肉眼明显观察到强的红绿色上转换现象一致.

对 TmYb1 而言, 在 400—900nm 之间主要有两处上转换荧光, 分别位于 475 和 808nm, 与 ErYb1 上转换正好在 477 和 800nm 波段重合, 实验中也观测到了蓝色上转换发光. 为进一步验证其上转换跃迁机理, 测试了 475 和 808nm 上转换谱线强度与抽运功率之间对应关系 (见图 5), 其中荧光谱线强度用各荧光带的积分面积表示, 结果显示 808nm 的对数曲线斜率为 2, 475nm 对数曲线为 2.8 的直线.

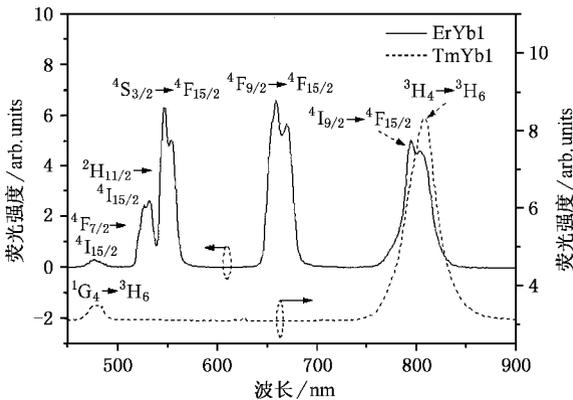


图 4 ErYb1 和 TmYb1 玻璃上转换发光

根据上述 ErYb1 和 TmYb1 上转换发光情况, 再加上 Tm^{3+} 离子在 970nm 没有吸收, 可以预测 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 三掺碲酸盐玻璃中不会出现新的上转换荧光峰. 图 6 为样品 ErYbTm1 和 ErYbTm2 的上转换荧光谱, 正如前面所预测的那样, 引入 Tm^{3+} 离子后, 在 400—900nm 之间没有出现新的上转换荧光峰, 但上转换各荧光谱线强度发生了变化. 另外, ErYbTm1 和 ErYbTm2 的上转换荧光谱线形状和强度都很相似.

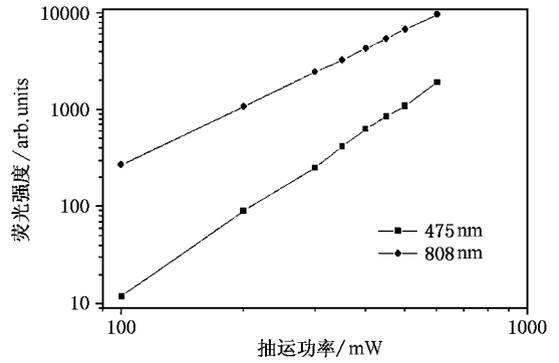


图 5 TmYb1 荧光谱线强度随抽运功率变化

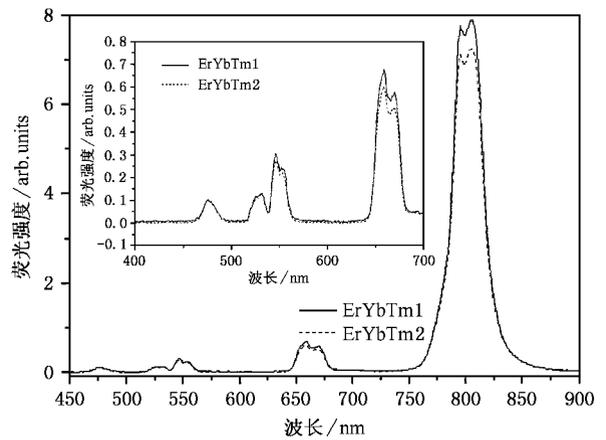


图 6 ErYbTm1 和 ErYbTm2 玻璃上转换发光光谱

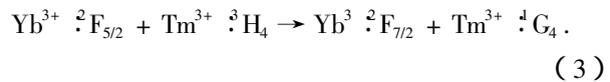
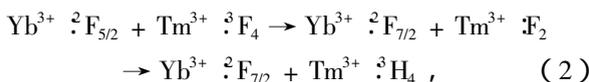
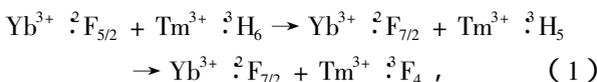
4. 分 析

$\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺^[13-15]系统在 970nm 波长抽运下的上转换发光已有许多研究工作. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺碲酸盐玻璃的上转换机理如图 2 所示, 主要是由 4 个过程共同作用导致 Er^{3+} 离子被激发到 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级, 它们是: 1) Yb^{3+} 与 Er^{3+} 离子之间的能量共振转移, Er^{3+} 离子吸收一个激发光子从基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁到 $^4\text{I}_{11/2}$ (基态吸收 (GSA)), 另外, 由于 Yb^{3+} 离子掺杂浓度较高 (为 Er^{3+} 离子的 10 左右), Yb^{3+} 离子对 970nm 抽运光有较大吸收, 大量的 Yb^{3+} 离子从基态被激发到 $^2\text{F}_{5/2}$ 态, Yb^{3+} 离子的 $^2\text{F}_{5/2}$ 与 Er^{3+} 离子的 $^4\text{I}_{11/2}$ 之间能量相当, 两者之间易发生共振能量转移; 2) Yb^{3+} 与 Er^{3+} 离子之间的交叉弛豫作用, 其过程可表示为 $\text{Er}^{3+}: ^2\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$, $\text{Yb}^{3+}: ^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$, 即处在激发态 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级上的 Yb^{3+} 离子跃迁到基态时, 释放一个光子被处在 $^2\text{I}_{11/2}$

能级上的 Er^{3+} 离子吸收后跃迁到 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级 3) 在 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级上的 Er^{3+} 离子激发态吸收 (ESA), 由于 Er^{3+} 离子的 $^4\text{F}_{7/2}$ 态能量差不多是 $^4\text{I}_{11/2}$ 的两倍, 另外, $^4\text{I}_{11/2}$ 能级与 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级间隔约为 3600cm^{-1} , 由于磷酸盐玻璃其声子能量较低 (约为 700cm^{-1}), 两能级之间的声子阶数较高 (约为 $\Delta E/h\omega$, 其中 ΔE 为相邻两能级之间间距, $h\omega$ 为基质声子能量), 导致无辐射跃迁几率小, 相应地在 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级停留时间长, 容易产生激发态吸收, 处于激发态 $^4\text{I}_{11/2}$ 的 Er^{3+} 离子可再吸收一个激发光子, 跃迁到 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级 4) 在 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级上的 Er^{3+} 离子合作上转换过程, 即 $\text{Er}^{3+} (^4\text{I}_{11/2}) + \text{Er}^{3+} (^4\text{I}_{11/2}) \rightarrow \text{Er}^{3+} (^4\text{F}_{7/2}) + \text{Er}^{3+} (^4\text{I}_{5/2})$. 这 4 个过程最终使 Er^{3+} 离子跃迁到 $^4\text{F}_{7/2}$ 态, $^4\text{F}_{7/2}$ 能级上离子一部分直接以自发辐射跃迁方式到基态, 发射出 477nm 光, 一部分快速弛豫到 $^2\text{H}_{11/2}$ 态, 然后辐射跃迁到基态, 发射出 532nm 光, 一部分以无辐射跃迁方式到 $^4\text{S}_{3/2}$ 态, 然后辐射跃迁到基态, 发射出 547nm 左右绿光, 而 660nm 红光来源于 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的 Er^{3+} 离子的激发态吸收收到 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级, 再跃迁到基态时所产生的 800nm 光对应 Er^{3+} 离子从 $^4\text{I}_{9/2}$ 态到基态跃迁.

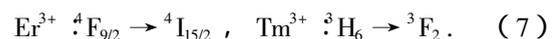
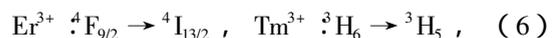
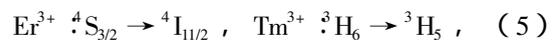
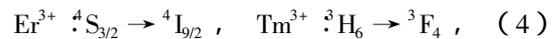
从图 4 可以看出, Er^{3+} 离子在磷酸盐玻璃中的上转换现象很强烈, 这主要是由于磷酸盐玻璃基质的声子能量低的缘故, 上转换发光对光纤放大器非常有害, 如何降低 Er^{3+} 离子在磷酸盐玻璃中上转换发光是很值得研究的一个重要问题.

通过对 TmYb1 样品上转换发光的研究, 发现 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺磷酸盐玻璃在 970nm 抽运下也存在较强的上转换现象, 图 5 测试的上转换荧光随抽运功率的曲线斜率结果表明 476nm 光为三光子过程, 对应于 $\text{Tm}^{3+} : ^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁, 正好与 $\text{Er}^{3+} : ^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 在 474nm 附近重合, 而 808nm 光为二光子过程, 对应于 $\text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁, 正好与 $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^3\text{H}_6$ 在 800nm 附近重合. 郝昭^[15,16]和张龙^[17]等人分别详细研究了 974nm 抽运下 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺在非晶五磷酸盐玻璃和氟化物玻璃中的上转换发光, 认为 Tm^{3+} 离子上转换是通过 Yb^{3+} 离子对 Tm^{3+} 离子激活中心的多步能量传递, 最终再将 Tm^{3+} 离子激发到高能级而产生上转换荧光, 具体过程如下^[16,18,19]:



Yb^{3+} 离子首先吸收激发能量由基态被激发到 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级, 处在激发态的 Yb^{3+} 离子把能量传递给 Tm^{3+} 离子, 从而将基态的 Tm^{3+} 离子激发到 $^3\text{H}_5$ 能级, 然后快速弛豫到 $^3\text{H}_4$ 能级, 接着 Yb^{3+} 离子继续向 Tm^{3+} 离子传递能量, 并使之由 $^3\text{H}_4$ 激发到 $^3\text{F}_2$, 然后迅速弛豫到 $^3\text{F}_4$ 能级, 再一次接收 Yb^{3+} 离子传递的能量后, Tm^{3+} 离子被激发到 $^1\text{G}_4$ 能级. 整个过程中 Yb^{3+} 离子充当了直接敏化的作用, TmYb1 上转换机理同样可以用上述过程解释, 磷酸盐声子能量低, 更易于产生上转换现象.

ErYbTm1 和 ErYbTm2 上转换荧光在谱线形状上与 ErYb1 相同, 但在各上转换荧光谱线强度上很不一样, ErYb1 中上转换荧光 $800/660/547/532/477\text{nm}$, 五者相当强度比值为 $24.2/31.7/30.2/12.6/1.3$, 而 ErYbTm1 比值为 $86.8/7.4/3.3/1.4/1.1$, 可见在 ErYb1 基础上引入 $0.5\text{mol}\%$ Tm_2O_3 的 ErYbTm1 , 800nm 上转换光强度急剧增强, 这主要是 Tm^{3+} 离子上转换 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁效应产生的缘故, 另外, $547/532\text{nm}$ 绿光和 660nm 红光强度减弱, 其机理可以解释如下: 当 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Ym}^{3+}$ 三种离子共掺时, 可以想像, 一部分 Yb^{3+} 与 Er^{3+} 离子之间以 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺上转换机理相互作用, 一部分 Yb^{3+} 与 Tm^{3+} 离子之间以 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺上转换机理相互作用, 而 Er^{3+} 离子上转换现象的减弱, 一方面是因为 Tm^{3+} 离子引入“抢夺”了一部分 Yb^{3+} 离子与之作用, 另一方面也是因为 Er^{3+} 与 Tm^{3+} 离子之间发生了能量转移, 表 3 中 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级荧光寿命随 Tm_2O_3 含量增加而降低, 也说明了 Er^{3+} 离子向 Tm^{3+} 离子进行能量传递, 从图 2 可以看出 $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2}$ 能级易将能量传递给 $\text{Tm}^{3+} : ^3\text{F}_4$ 能级. 另外, 仔细分析表 2 数据和图 2 能级, 可以发现 Er^{3+} 与 Tm^{3+} 离子之间可能存在以下几种交叉弛豫过程^[20] (见图 7):



$\text{Er}^{3+} : ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ 跃迁能量为 5849cm^{-1} , 而 $\text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 跃迁能量为 5882cm^{-1} , 两者仅相差 33cm^{-1} , 所以 (4) 式交叉弛豫过程完全可能发生. 同样, $\text{Er}^{3+} : ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 跃迁能量为 8103cm^{-1} , 而 $\text{Tm}^{3+} :$

${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ 跃迁能量为 8403cm^{-1} , 两者相差 300cm^{-1} , 所以(5)式的交叉弛豫也是可能的. 由于(4)和(5)式两种交叉弛豫存在, 导致 Er^{3+} 离子 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 能级上的粒子数降低, 从而上转换绿光强度减弱. 同理(6)和(7)式中两种交叉弛豫导致 Er^{3+} 离子 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 能级上的粒子数降低, 从而上转换红光强度减弱. 总而言之, 由于 Er^{3+} 与 Tm^{3+} 离子之间存在交叉弛豫现象, 使 Tm^{3+} 离子起到了猝灭 Er^{3+} 离子上转换作用, 导致 Er^{3+} 离子在可见光范围上转换强度减弱.

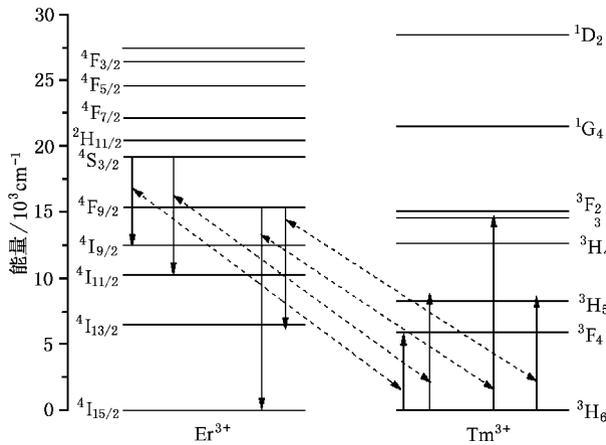


图7 Er^{3+} 与 Tm^{3+} 交叉弛豫作用

图3显示引入 Tm^{3+} 离子导致 $\text{Er}^{3+} : {}^2\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^2\text{I}_{15/2}$ 跃迁强度降低, 是因为 Tm^{3+} 离子通过能量转移由 $\text{Er}^{3+} : {}^4\text{I}_{13/2}$ 能级到 $\text{Tm}^{3+} : {}^3\text{F}_4$ 能级, 破坏了 Er^{3+} 离子 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 与 ${}^4\text{I}_{15/2}$ 之间的粒子反转数情况, 表3 Er^{3+} 离子的 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 能级荧光寿命降低也说明这一点. 最有意思的是 ErYbTm1 和 ErYbTm2 常规荧光在 1630nm 附近多出一个荧光峰, 我们推断该荧光峰不是 Er^{3+} 离子引起, 因为尽管 Er^{3+} 离子在 1630nm 有荧光, 但 $\text{Er}^{3+} : {}^2\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^2\text{I}_{15/2}$ 跃迁的中心位置在 1530nm , 如果是由于

Er^{3+} 离子在硝酸盐玻璃中非均匀性谱线增宽引起, 但不会导致 $1530, 1630\text{nm}$ 两处荧光峰强度一样, 所以我们认为 1630nm 荧光峰是 Tm^{3+} 离子跃迁引起, 通过表2数据估算能级间各种跃迁的波长值, 经分析最有可能是由 ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ 跃迁产生, 而不是 $\text{Tm}^{3+} : {}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (1700nm) 和 $\text{Tm}^{3+} : {}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ (1430nm) 跃迁导致, 其机理有可能为: Yb^{3+} 离子对 Tm^{3+} 离子直接敏化, 通过对激活中心 Tm^{3+} 离子的三步能量传递, 最终将 Tm^{3+} 离子激发到 ${}^1\text{G}_4$ 态, 然后跃迁到 ${}^3\text{F}_2$ 态, 产生 1630nm 荧光.

5. 结 论

对 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺、 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺、 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺硝酸盐玻璃在 970nm 抽运下发光特性研究表明, 在硝酸盐玻璃中以 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺方式, 可以在 $1450\text{—}1700\text{nm}$ WDM 通讯波段区域内, 实现荧光谱线更为宽的增益. 另外, 在 1630nm 有一荧光峰, 可能是 $\text{Tm}^{3+} : {}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ 跃迁产生. 另外, 由于硝酸盐玻璃声子能量低的缘故, 三种共掺方式下都存在上转换发光现象, 在 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺中, 从可见光到近红外波段范围内存在 $800, 660, 547, 532, 477\text{nm}$ 5 处上转换荧光, 依次分别对应于 $\text{Er}^{3+} : {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}, \text{Er}^{3+} : {}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}, \text{Er}^{3+} : {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}, \text{Er}^{3+} : {}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}, \text{Er}^{3+} : {}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁; 在 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺中, 在可见光到近红外波段存在 $475, 808\text{nm}$ 两处上转换荧光, 分别为三光子和二光子过程, 对应于 $\text{Tm}^{3+} : {}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 和 $\text{Tm}^{3+} : {}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 跃迁. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺上转换机理受 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 之间、 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 之间、 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 之间三者相互作用影响, 尤其是 Er^{3+} 与 Tm^{3+} 离子之间存在的交叉弛豫明显降低了 Er^{3+} 离子在可见光范围的上转换强度.

[1] Mori A, Ohishi Y and Sudo S 1997 *Electron. Lett.* **33** 863
 [2] Mori A and Ohishi Y 1998 *Optical Fiber Communication Conference* Paper WA1 97
 [3] Mori A et al 2000 *Electron. Lett.* **36** 621
 [4] Hu E S et al 2002 *Optical Fiber Communication Conference* Paper ThR3 513
 [5] Naftaly M et al 2000 *Appl. Opt.* **39** 4979
 [6] Neindre L L et al 1999 *J. Non-cryst. Solids* **255** 97
 [7] Ding Y et al 2000 *Opt. Mater.* **15** 123

[8] Cho D H, Choi Y G and Kim K H 2000 *Chem. Phys. Lett.* **322** 263
 [9] Choi Y G, Cho D H and Kim K H 2000 *J. Non-cryst. Solids* **276** 1
 [10] Tanabe S, Hirao K and Soga N 1990 *J. Non-cryst. Solids* **122** 79
 [11] Hu Y et al 2001 *Proc. SPIE* **4282** 57
 [12] Miniscalco W 1991 *J. Lightwave Technol.* **9** 234
 [13] Chen X B et al 2001 *Spectrosc. Spect. Anal.* **21** 271 (in Chinese)
 [陈晓波等 2001 光谱学与光谱分析 **21** 271]

- [14] Chen X B *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2482 (in Chinese) [陈晓波等 2000 物理学报 **49** 2482]
- [15] Yang J H *et al* *Acta Opt. Sin.* (to be published) (in Chinese) [杨建虎等 光学学报 待发表]
- [16] Hao Z *et al* 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1206 (in Chinese) [郝 昭等 1997 物理学报 **46** 1206]
- [17] Zhang L *et al* 2001 *Chin. Phys.* **10** 58
- [18] Feng Y *et al* 1998 *Spectros. Spect. Anal.* **18** 390 (in Chinese) [冯 衍等 1998 光谱学与光谱分析 **18** 390]
- [19] Schuster K *et al* 1999 *Proc. SPIE* **3849** 116
- [20] Yeh D C *et al* 1989 *Phys. Rev. B* **39** 80

The luminescence of Er^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+} -codoped tellurite glass pumped at 970nm^{*}

Dai Shi-Xun^{1,2)} Yang Jian-Hu¹⁾ Liu Zhu-Ping¹⁾ Wen Lei¹⁾ Hu Li-Li¹⁾ Jiang Zhong-Hong^{1,2)}

¹⁾ *Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*

²⁾ *Laboratory of Materials Research for Optics and Communication, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China*

(Received 7 June 2002 ; revised manuscript received 14 August 2002)

Abstract

The fluorescence and up-conversion spectrum of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -codoped tellurite glasses pumped by a 970nm laser diode has been studied. The lifetimes of $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{11/2}$ and $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2}$ levels have been measured. It is found that the fluorescence width in the range of 1450—1700nm in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -codoped tellurite glass has been broadened clearly. There is a fluorescence peak at 1630nm which is probably due to $\text{Tm}^{3+} : ^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_2$ transitions in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -codoped tellurite glass. Up-conversion phenomena exist in all the three kinds coped tellurite glasses because of its lower phonon energy of host. The addition of Tm^{3+} in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped tellurite glasses quenches the up-conversion efficiency of $\text{Er}^{3+} : ^4\text{S}_{3/2}$ green and $\text{Er}^{3+} : ^4\text{F}_{9/2}$ red emissions. The quenching effect is due to the energy transfer between Er^{3+} and Tm^{3+} , especially the cross-relaxation process among them.

Keywords : $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ codoped, tellurite glasses, fluorescence, up-conversion spectrum

PACC : 7855 4255R, 7840

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60207006), and the Light Technology Program from the Shanghai Science and Technology Commission, China (Grant No. 22261046).