

掺 Er^{3+} 卤碲酸盐玻璃上转换能级寿命和 发光性能研究

温 磊 杨建虎 胡丽丽

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(2004 年 3 月 24 日收到 2004 年 6 月 8 日收到修改稿)

对不同激发条件下 Er^{3+} 离子在卤碲酸盐玻璃中的上转换能级寿命进行了测试. 上转换激发时, 由于 Er^{3+} 离子间以及 Er^{3+} 不同能级间能量转移的影响, 使得其寿命远大于直接激发条件下的值. 比较了碲酸盐玻璃和卤碲酸盐玻璃中 Er^{3+} 离子的上转换发光强度, 卤化物离子引入后引起发光强度的明显增加. 探讨了 Er^{3+} 离子在卤碲酸盐玻璃中的发光机制及上转换发光强度对抽运功率的依赖性.

关键词: 卤氧玻璃, 上转换发光, 激发条件

PACC: 7855, 4255R, 7840

1. 引 言

近年来, 由于 Er^{3+} 离子在光通信材料中的广泛应用而备受关注^[1,2]. Er^{3+} 离子可以产生应用在第三通信窗口(1.53 μm)的红外发光, 也可以产生能用于获得固体激光的可见发光. 另外, 在彩色显示、光存储、医学诊断、传感器、海底光通信等领域也有十分广阔的应用前景. 在激光二极管(LD)抽运下产生上转换发光, 越来越被认为是获得可见激光的很有前途的一种方案. 基质材料是获得高效上转换发光的重要影响因素. 低声子能量的基质材料可以降低多声子弛豫引起的能量损失, 增加上转换发光的强度. 国内外已经有很多报道讨论了不同基质玻璃中 Er^{3+} 离子的光谱性质^[3-7], 氟化物材料是目前研究的主要方向, 但由于较差的稳定性能、制备工艺复杂等缺点使其在实际应用方面遇到了很多困难, 当前研究的主要目标是获得一种发光效率和稳定性能俱佳的上转换发光基质材料. 卤氧玻璃材料被认为是一种行之有效的材料, 它兼有卤化物低声子能量和氧化物优良稳定性能两方面的优点, 但目前还少见有卤氧玻璃材料中上转换发光的报道.

稀土离子的激发态寿命是评价相应跃迁发光性质的一个重要参数^[8,9]. 研究激发态寿命, 通常采取以下两种激发方式: 直接激发和上转换激发. 由于这两种激发方式的机理不同, 得到的寿命值也有差异,

这样的现象在其他玻璃中也已经观察到^[10-12]. 激发态寿命对进一步讨论和解释两种激发方式的机理有十分重要的意义. 基于上述原因, 本文分别采用直接激发和上转换激发两种方式测试了 Er^{3+} 离子在卤碲酸盐玻璃中的上转换能级寿命, 讨论和解释了两种激发方式的机理以及两种激发方式下寿命值的差异. 同时还讨论了 Er^{3+} 离子在 980 nm 激发下上转换发光的机制和上转换发光强度对抽运功率的依赖性.

2. 实验方法

样品的组分(mol%)为 70 TeO_2 -25 ZnO -5 La_2O_3 (TZL), 70 TeO_2 -5 BaF_2 -10 ZnO -15 PbCl_2 (TFC), TeO_2 纯度为 99.999%, 其余原料为分析纯. Er_2O_3 的掺杂浓度为 0.5mol%. 为了提高 980 nm LD 光源的抽运效率, 在玻璃组分中加入了 1mol% 的 Yb_2O_3 (99.99%). 采用常规的熔制、退火方法制备^[13].

吸收光谱用 PERKIN-ELMER-LANBDA 900UV/VIS/NIR 型分光光度仪测试, 测量范围为 350—1800 nm, 上转换发光光谱用 TRIAX550 型荧光光谱仪测试. 采用了两种方法测量 Er^{3+} 离子激发态寿命, 激发光源分别采用 980 nm LD 和 Nd:YAG 三倍频激光(355 nm), 探测器采用 R456 光电倍增管, 寿命值经过指数衰减后从 Tektronix TDS 3052 数字示波器上读出.

所有测试均在室温下进行.

3. 结果与讨论

3.1. 上转换能级寿命

通常发射能级寿命 τ_{rad} 可以由吸收光谱通过 Judd-Ofelt 理论计算得到^[14,15], 理论计算公式为

$$\tau_{\text{rad}} = 1 / \sum A(J \rightarrow J'), \quad (1)$$

式中 A 是 J 态到 J' 态的辐射跃迁概率. 而寿命测试值可由荧光衰减曲线得到.

量子效率由下式给出^[16]:

$$\eta = \tau_{\text{mea}} / \tau_{\text{rad}}. \quad (2)$$

由 (2) 式可知, 量子效率的准确性取决于寿命测量值的准确性.

表 1 列出了玻璃中 Er^{3+} 离子 $^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级寿命的数据. 显而易见, $^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级寿命, 上转换激发比直接激发得到的值要大得多, 分别大 5 倍和 10 倍, 从而, 量子效率也是同样分别大 5 倍和 10 倍. 这种结果主要是由于在上转换激发过程中, 不同 Er^{3+} 离子之间的能量转移和同一个 Er^{3+} 离子的不同能级之间的能量转移而引起寿命大大延长^[10,11].

表 1 TZL 玻璃和 TFC 玻璃中 Er^{3+} 离子 $^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级寿命及量子效率

	$\tau_{\text{rad}} / \mu\text{s}$	$\tau(\text{EX}_{355\text{nm}}) / \mu\text{s}$	$\tau(\text{EX}_{980\text{nm}}) / \mu\text{s}$	$\eta_{355\text{nm}}$	$\eta_{980\text{nm}}$
TZL ($^4\text{S}_{3/2}$)	290	22	100	0.076	0.345
TFC ($^4\text{S}_{3/2}$)	230	27	140	0.117	0.609
TZL ($^4\text{F}_{9/2}$)	300	14	190	0.047	0.633
TFC ($^4\text{F}_{9/2}$)	260	17	230	0.065	0.885

图 1 所示为在 980 nm LD 光源激发下, Er^{3+} 离子从基态能级 $^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁到激发态能级 $^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$ 的能量转移过程. 绿光和红光的发光都至少包含了这两个过程^[13,17,18]. 绿光发光主要是由于合作上转换过程 (CTU) $^4\text{I}_{11/2} + ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{I}_{15/2}$ 和受激吸收过程 (ESA) $^4\text{I}_{11/2} + \gamma(\text{一个光子}) \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ 造成的, 而红光发光主要是由于交叉弛豫过程 (CR) $^4\text{I}_{11/2} + ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2} + ^4\text{F}_{9/2}$ 受激吸收过程 $^4\text{I}_{13/2} + \gamma \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和自 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级非辐射衰减过程造成的. 以上这些连续的激发过程使得发射能级 ($^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$) 上的粒子数不断积聚, 延迟了这些能级上的正常荧光衰减.

而在直接激发下, 只存在上能级快速无辐射弛

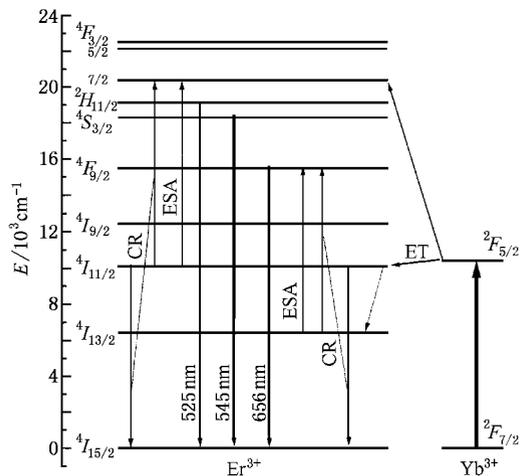


图 1 Er^{3+} 离子和 Yb^{3+} 离子的简化能级图

豫过程, 上述提到的能量交换过程对发射能级的贡献在这里可以忽略. 在直接激发下, 两种玻璃中 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级寿命比 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级寿命长, 而在上转换激发下, 则是后者比前者长. 这表明上转换激发对 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级粒子数积聚的影响要大于对 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的影响. 虽然在上转换激发下研究寿命会存在许多误差, 但是这些数据对于我们比较 Er^{3+} 离子在不同基质玻璃中的发光性能还是大有帮助的^[12]. 从表 1 还可以看出, TFC 玻璃的寿命值和量子效率要比 TZL 玻璃大得多, 这也表明 TFC 玻璃更容易产生强的上转换发光. 这可能与基质玻璃的低声子能量和由于掺入卤素离子而导致高频声子的能级密度降低有关^[19,20]. 这些因素也就是造成多声子弛豫概率降低, 进而使寿命与量子效率增大的原因.

3.2. 上转换发光机制

图 2 所示为在 980 nm LD 光源激发下掺 Er^{3+} 离子的 TZL 和 TFC 玻璃的上转换发光光谱. 图 2 中三个强的发光峰 525, 545, 656 nm, 分别对应于基态能级 $^4\text{I}_{15/2}$ 到激发态能级 $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$ 的跃迁. 从图 2 还可以看出, TFC 玻璃的 656 nm 红光强度要比 545 nm 绿光强度弱, 但是要比 525 nm 绿光的强度大一倍左右. 与 TZL 玻璃的上转换发光相比较, TFC 玻璃的发光强度显然要大得多, 这就说明具有低声子能量的卤素离子在提高上转换发光强度方面具有非常明显的作用^[21]. 这可能是由于卤素离子的加入增加了配位场的聚集程度, 导致声子振动能量和多声子弛豫概率的降低.

图 3 所示为在 980 nm LD 光源激发下 TFC 玻璃

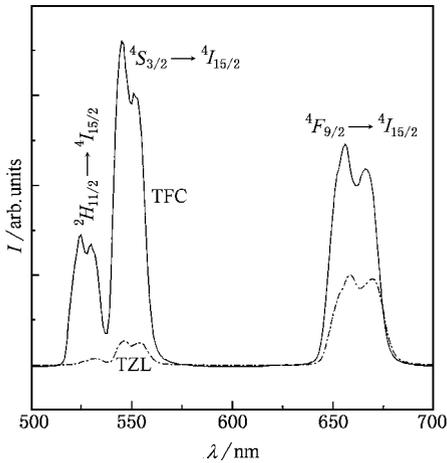


图2 980 nm LD光源激发下的掺 Er^{3+} 离子的 TFC 玻璃和 TZL 玻璃的上转换发光光谱

上转换绿光(525, 545 nm)和红光(656 nm)对抽运功率的依赖关系,可以看出绿光和红光发光均为双光子吸收过程.

下面根据能量匹配条件和对抽运功率平方的依赖关系,结合 Er^{3+} 离子的能级图(图1)讨论上转换发光的机制.

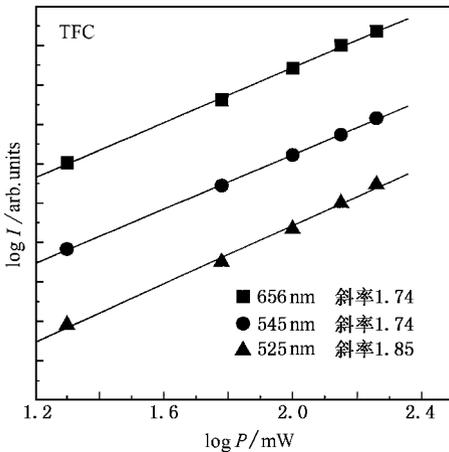


图3 上转换发光强度 I 与 980 nm LD 光源抽运功率 P 的对数依赖关系

绿光的发光机制.在 980 nm LD 光源激发下,

Yb^{3+} 离子到 Er^{3+} 离子发生能量转移(ET)过程,能量转移到被直接激发到 $^4I_{11/2}$ 的 Er^{3+} 离子.由于 Yb^{3+} 离子在 980 nm 光源激发下的吸收截面要比 Er^{3+} 离子的吸收截面大得多,所以上述能量转移过程在其中占主导地位.长寿命的 $^4I_{11/2}$ 能级会激发多个能量转移过程,这些过程又导致了以下过程的发生:交叉弛豫过程 $^4I_{11/2} + ^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2} + ^4I_{15/2}$, Er^{3+} 离子由 $^4I_{11/2}$ 能级被激发到 $^4F_{7/2}$ 能级;受激吸收过程 $^4I_{11/2} + \gamma \rightarrow ^4F_{7/2}$; Yb^{3+} 离子到 Er^{3+} 离子能量转移过程 $^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4F_{7/2}(\text{Er}^{3+})$.在 $^4F_{7/2}$ 能级积聚的 Er^{3+} 离子迅速通过弛豫过程无辐射跃迁至低能级 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$.无论 $^4S_{3/2}$ 能级是否被激发,总可以观察到 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的发光,这是由于 $^4S_{3/2}$ 与 $^2H_{11/2}$ 两个能级间会快速达到粒子数平衡.

红光的发光机制, $^4F_{9/2}$ 能级上的粒子数积聚主要是由于以下过程的共同作用:受激吸收过程 $^4I_{13/2} + \gamma \rightarrow ^4F_{9/2}$; Er^{3+} 离子间的交叉弛豫过程 $^4I_{13/2} + ^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2} + ^4F_{9/2}$; Yb^{3+} 离子到 Er^{3+} 离子能量转移过程 $\text{Yb}^{3+} : ^2F_{5/2} + \text{Er}^{3+} : ^4I_{13/2} \rightarrow \text{Yb}^{3+} : ^2F_{7/2} + \text{Er}^{3+} : ^4F_{9/2}$; 以及由以上过程造成的 $^4S_{3/2}$ 能级粒子数积聚而发生的无辐射跃迁过程.

4. 结 论

在直接激发和上转换激发两种情况下 Er^{3+} 离子上转换能级寿命具有明显的差别.在上转换激发下,由于连续的上转换能量转移过程的发生,大大延长了寿命值.另外,上转换激发对 $^4F_{9/2}$ 能级的影响要比对 $^4S_{3/2}$ 能级的影响大.采用上转换激发,对研究 Er^{3+} 离子在不同基质玻璃中的发光性能有很大帮助.文中还分析了在 980 nm LD 光源激发下, Er^{3+} 在卤碲酸盐玻璃中的上转换发光机制,同时研究了上转换发光强度对抽运功率平方的依赖关系.由于在短波长激光方面的应用前景,卤碲酸盐玻璃将会受到越来越多的关注.

- [1] Smart R G, Zyskind J L, DiGiovanni D J 1993 *IEEE Photo. Tech. Lett.* **5** 770
- [2] Feofilov P P, Ovsyankin V V 1967 *Appl. Opt.* **6** 1828
- [3] Vetrone F, Boyer J C, Capobianco J A et al 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1752

- [4] Hwang B C, Jiang S, Luo T et al 2000 *J. Opt. Soc. Am. B* **17** 833
- [5] Hehlen M P, Cockroft N J, Gosnell T R et al 1997 *Opt. Lett.* **22** 772
- [6] Tanabe S, Yoshii S, Hirao K et al 1992 *Phys. Rev. B* **45** 4620

- [7] Higuchi H , Takahashi M , Kawamoto Y *et al* 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 19
- [8] Yang J H , Dai S X , Dai N L *et al* 2003 *J. Opt. Soc. Am. B* **20** 810
- [9] Wen L , Li S G , Huang G S *et al* 2004 *Chin. Phys.* **13** 258
- [10] Zhang X , Pita K , Buddhudu S *et al* 2002 *Opt. Mater.* **20** 21
- [11] Balda R , Oleaga A , Fernandez J *et al* 2003 *Opt. Mater.* **24** 83
- [12] Tanabe S 1999 *J. Non-cryst. Solids* **256—257** 282
- [13] Yang J H , Dai N L , Dai S X *et al* 2003 *Chem. Phys. Lett.* **376** 67
- [14] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [15] Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511
- [16] Layne C B , Lowdermilk W H , Weber M J 1976 *Phys. Rev. B* **16** 10
- [17] Auzel F 1990 *J. Lumin.* **45** 341
- [18] Joubert M F 1999 *Opt. Mater.* **11** 181
- [19] Silva M A P , Messaddeq Y , Briois V *et al* 2002 *J. Phys. Chem. Solids* **63** 605
- [20] Sidebottom D L , Hruschka M A , Potter B G *et al* 1997 *J. Non-cryst. Solids* **222** 282
- [21] Yang J H , Zhang L Y , Wen L *et al* 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 6

Determination of upconversion state lifetime and upconversion mechanisms of Er^{3+} in tellurite glasses

Wen Lei Yang Jian-Hu Hu Li-Li

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

(Received 24 March 2004 ; revised manuscript received 8 June 2004)

Abstract

We compared the lifetime values of the upconversion state for Er^{3+} -doped tellurite glass with and without halide ions as determined by direct excitation mechanism , with the results measured by upconversion excitation method. The results indicate that upconversion excitation lengthens the lifetime value largely compared with the direct excitation. The intensity of the upconversion fluorescence of the two kinds of glasses was discussed , which showed that it becomes stronger with the addition of the halide ions than that without the halide ions. The upconversion mechanisms and power-dependent intensities were also determined and explained.

Keywords : halide tellurite glass , upconversion fluorescence , excitation mechanism

PACC : 7855 , 4255R , 7840