

Er³⁺ 离子掺杂钡镓锗玻璃上转换发光机理研究^{*}

肖 凯^{1)†} 杨中民^{1)‡} 冯洲明^{1)‡}

1) (特种功能材料及其制备新技术教育部重点实验室, 广州 510641)

2) (华南理工大学光通信材料研究所, 广州 510641)

(2006 年 1 月 13 日收到, 2006 年 9 月 13 日收到修改稿)

研究了 Er³⁺ 离子掺杂钡镓锗玻璃的吸收光谱、拉曼光谱和上转换光谱, 分析了 Er³⁺ 离子在钡镓锗玻璃中的上转换发光机理. 结果表明, 玻璃的最大声子能量为 828 cm⁻¹, 紫外截止波长为 275 nm. 采用 800 nm 和 980 nmLD 激发玻璃样品, 在室温下观察到强烈的上转换绿光和红光发射. 随着 Er³⁺ 离子浓度的增加, 绿光发光强度先增加后减小, 而红光发光强度呈单调递增趋势. 能量分析表明, 800 nmLD 激发产生的绿光主要源于 Er³⁺ 离子⁴I_{3/2} 能级的激发态吸收过程, 红光发射主要源于 Er³⁺ 离子⁴I_{3/2} 能级与⁴I_{11/2} 能级之间的能量转移过程. 980nmLD 激发产生的绿光主要源于 Er³⁺ 离子⁴I_{11/2} 能级之间的能量转移过程, 而红光发射主要源于 Er³⁺ 离子⁴I_{3/2} 能级与⁴I_{11/2} 能级之间的能量转移过程和⁴I_{3/2} 能级的激发态吸收过程. 通过量子效率分析, 发现采用 800 nmLD 激发 Er³⁺ 离子掺杂浓度为 1 mol% 的样品时, 上转换绿光发光效率最高.

关键词: 上转换发光机理, Er³⁺ 离子掺杂, 钡镓锗玻璃

PACC: 0765, 3250, 4270C

1. 引 言

可见光或更短波长固体激光器在光数据传输、高密度光存储、激光打印、视频显示、光通信等领域有着重要的应用^[1-4]. 对于固体激光器, 获得蓝绿光发射的途径主要有: 1) 利用宽禁带半导体材料直接制作蓝绿光波段的半导体激光器; 2) 利用非线性频率变换技术对固体激光进行倍频; 3) 利用上转换技术在掺杂稀土离子的晶体或玻璃中实现蓝绿光输出. 与其他方法相比, 通过上转换技术实现短波长激光输出具有结构简单、成本低的特点, 因此成为研究热点. 与掺稀土晶体相比, 玻璃基质具有输出波长多、可调谐范围宽、成本低、易于加工、效率高等优点. 利用玻璃基质材料, 尤其是掺稀土玻璃光纤实现短波长激光输出更有利于制作结构简单、价格低廉小型激光器.

由于玻璃的上转换发光强度主要决定于玻璃基质的最大声子能量, 而玻璃的网络形成体是决定玻璃声子能量的主要因素^[5]. 因此为了获得更高的上

转换发光效率, 科研工作者在探索低声子能量玻璃形成体和降低玻璃最大声子能量方面做了大量的工作. 在众多的玻璃基质中, 低声子能量的氟化物玻璃受到了科研工作者的广泛关注^[6-8], 但是由于其化学稳定性差、强度低、存在色心吸收等因素^[9, 10], 使其在实际应用中受到了限制. 与氟化物玻璃相比, 氧化物玻璃, 如硝酸盐玻璃具有制备工艺简单、热稳定性和化学稳定性好等优点, 成为近年来研究的热点^[11-13]. 在氧化物玻璃中, 重金属氧化物玻璃具有相对低的最大声子能量^[14-17], 有利于上转换发光效率的提高. 但是, 重金属氧化物的引入使得玻璃的紫外吸收边发生红移, 一般为 350—400 nm^[10, 18], 使得可见光波段损耗增加, 不利于激光的形成与输出. 另外, 研究发现, 最大声子能量密度也是决定上转换发光强度的一个主要因素^[19, 20], 如钨酸盐玻璃的最大声子能量(900 cm⁻¹)大于硝酸盐玻璃(800 cm⁻¹), 但在钨酸盐玻璃中具有更高的上转换发光效率^[21, 22], 并且钨酸盐玻璃具有更短的紫外吸收边、更高的机械强度, 使其成为一种较好的上转换光纤材料.

本文作者在研究了众多上转换钨酸盐玻璃的基

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 60307004, 50402007), 广东省科技攻关项目(批准号: 2005A10602001, 2004A10602002), 广州市科技计划项目(批准号: 2006Z2-D0131)和教育部新世纪人才项目(批准号: NCET-04-0821)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: yangzm@scut.edu.cn

基础上^[23-27]通过比较、筛选,确定了一种紫外截止波长短、机械强度高且热稳定性良好的钽铍玻璃,并首次研究了玻璃的吸收光谱、拉曼光谱、上转换光谱以及Er³⁺离子掺杂浓度对上转换发光强度和荧光寿命的影响.采用800 nm和980 nmLD激发,分析了这两种抽运机理下的上转换发光机理.

2. 实验

选取玻璃组分(mol%)为30BaO-30Ga₂O₃-40GeO₂-xEr₂O₃,外掺Er₂O₃浓度分别为0.15,0.2,0.5,1.0,1.5和2.5 mol%.玻璃组分分别以BaCO₃(纯度3 N),Ga₂O₃(纯度4 N),GeO₂(纯度5 N)和Er₂O₃(纯度4 N)形式引入.称取混合料20 g,充分混合,搅拌均匀后,放入带盖的铂金坩埚中,在1400℃的硅钼炉中熔融20 min.待玻璃液澄清后,将玻璃液倒入预热的不锈钢模具中,成形后移入700℃的马弗炉中保温2 h,然后以10℃/h的速率冷却至室温.退火后的玻璃经研磨、抛光成15 mm×10 mm×2 mm的样品进行光谱测试.

吸收光谱采用Lambda 900UV/VIS/NIR分光光度计,测量波长范围为200—1700 nm.拉曼光谱采用RM2000型拉曼光谱仪,测量范围100—1500 cm⁻¹.上转换发光光谱采用法国JobinYvon公司的TRIA320型荧光光谱仪测试.上转换荧光寿命采用两种方法进行测试:(1)直接测试法,采用488 nm脉冲氙灯作为激发源.(2)间接测试法,采用980 nmLD作为激发源,用PMT作探测器.由于上转换过程存在能量转移,荧光衰减并不呈单一指数关系,利用

$$\bar{\tau} = \frac{\int t \times I(t) dt}{\int I(t) dt} \quad \text{公式}^{[28]}$$

其中I为发光强度,t为时间, $\bar{\tau}$ 为平均寿命,计算Er³⁺离子⁴S_{3/2}和⁴F_{9/2}能级的平均寿命,Er³⁺离子⁴I_{11/2}和⁴I_{13/2}能级的荧光寿命,采用800 nm和980 nmLD作为激发光源,用InGaAs作探测器,通过单一指数函数拟合衰减曲线测得.

以上所有测试均在室温下进行.

3. 结果与讨论

3.1. 吸收光谱

图1为30BaO-30Ga₂O₃-40GeO₂-xEr₂O₃玻璃的吸收光谱.在300—1700 nm波长范围内共有12个吸

收峰,中心波长依次为1533,978,799,651,544,521,488,452,442,407,378,365 nm,分别对应于Er³⁺离子从基态⁴I_{15/2}到激发态⁴I_{13/2},⁴I_{11/2},⁴I_{9/2},⁴F_{9/2},⁴S_{3/2},²H_{11/2},⁴F_{7/2},⁴F_{5/2},⁴F_{3/2},⁴H_{9/2},⁴G_{11/2},²G_{9/2}能级的跃迁.随着Er₂O₃含量的增加,Er³⁺离子的吸收峰值波长和玻璃的紫外截止吸收边没有发生明显变化,但对光的吸收能力增强.由玻璃的吸收光谱测得:紫外截止波长为275 nm,远小于蓝绿光发射波长,可满足蓝绿上转换发光的应用要求.

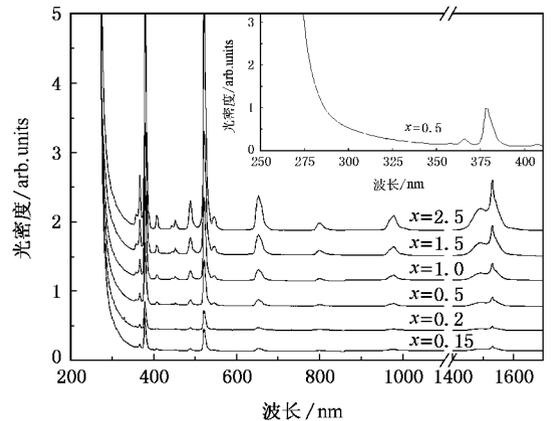


图1 30BaO-30Ga₂O₃-40GeO₂-xEr₂O₃(x=0.15,0.2,0.5,1.0,1.5,2.5 mol%)玻璃的吸收光谱

3.2. 拉曼光谱

图2为未掺杂稀土离子(mol%)30BaO-30Ga₂O₃-40GeO₂玻璃的拉曼光谱.玻璃在100—1200 cm⁻¹频率范围内具有3个明显的散射峰,267 cm⁻¹处对应于网络空隙中修饰体阳离子的振动模式,524 cm⁻¹处对应于Ge-O-Ge和Ga-O-Ga键的弯曲振动,828 cm⁻¹处对应于Ge-O以及Ga-O键的伸缩振动^[29].玻璃的最大声子能量为828 cm⁻¹.Layne^[30]等人讨论了稀土离子在氧化物玻璃中的多声子弛豫.各种氧化物玻璃的最大声子能量大约为:硼酸盐玻璃1350 cm⁻¹,磷酸盐玻璃1100 cm⁻¹,硅酸盐玻璃1000 cm⁻¹,锗酸盐玻璃900 cm⁻¹,碲酸盐玻璃800 cm⁻¹.测得3000 cm⁻¹能级隙的无辐射弛豫概率大约为:硼酸盐玻璃3×10⁷ s⁻¹,磷酸盐玻璃5×10⁶ s⁻¹,硅酸盐玻璃1×10⁶ s⁻¹,锗酸盐玻璃2×10⁵ s⁻¹,碲酸盐玻璃7×10⁴ s⁻¹.可以看出钽铍玻璃的最大声子能量小于纯锗酸盐玻璃,接近于碲酸盐玻璃的最大声子能量.所以钽铍玻璃的无辐射弛豫概率小于硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃、硅酸盐玻璃和

锗酸盐玻璃,上转换发光效率也将高于这四种氧化物玻璃.通过吸收光谱的分析,钡镓锗玻璃中 Er^{3+} 离子 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级与 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的能隙约为 3020 cm^{-1} ,可以预见在 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级会有强烈的绿光发射.

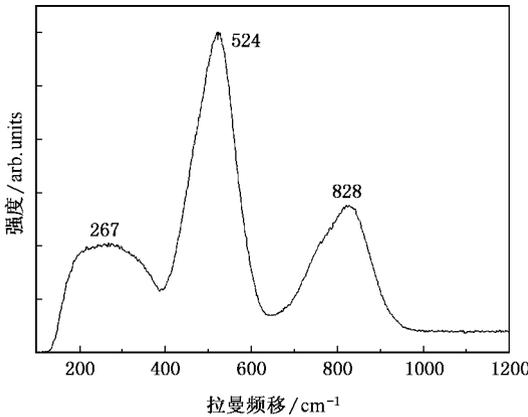


图 2 30BaO-30Ga₂O₃-40GeO₂ (mol%) 玻璃的拉曼光谱

3.3. 上转换发光机理

用 800 nm 和 980 nmLD 激发玻璃样品,在室温下观察到强烈的上转换绿光(525 nm 和 548 nm)和红光(660 nm)发射,其分别对应于 Er^{3+} 离子的 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁.图 3 和图 4 为 800 nm 和 980 nmLD 激发, Er^{3+} 离子掺杂浓度对上转换发光强度的影响.随着 Er^{3+} 离子浓度的增加,上转换绿光发射强度先增大后减小,而上转换红光发射强度单调递增.依据能量匹配原则和 Er^{3+} 离子能级图(如图 5 所示),对 Er^{3+} 离子的上转换发光机理分析如下:

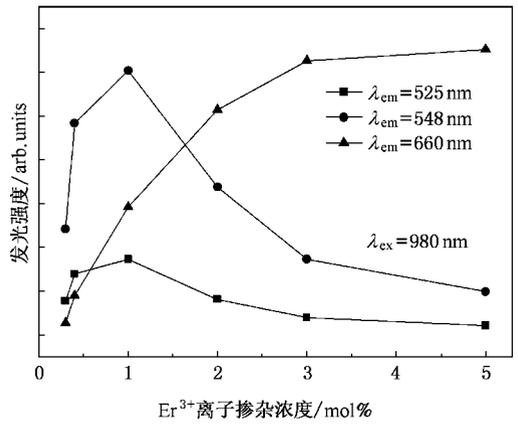


图 4 980 nmLD 激发, Er^{3+} 离子掺杂浓度对上转换发光强度的影响

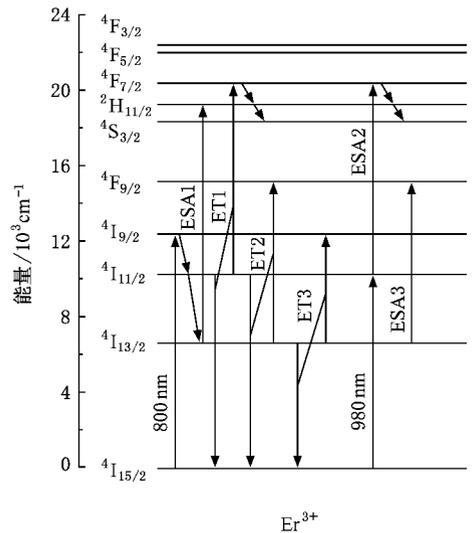


图 5 Er^{3+} 离子的能级图以及上转换发光机理

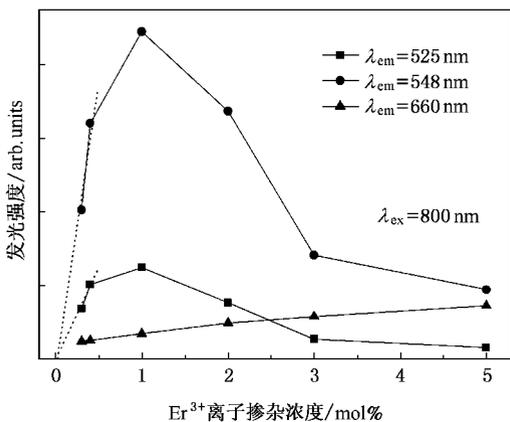


图 3 800 nmLD 激发, Er^{3+} 离子掺杂浓度对上转换发光强度的影响. λ_{ex} 表示激发光波长, λ_{em} 表示发射光波长,下同

1) 对于上转换绿光发射:800 nmLD 激发,基态离子被直接抽运至 $^4\text{I}_{9/2}$ 能级,然后无辐射弛豫至 $^4\text{I}_{11/2}$ 和 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级. $^4\text{I}_{13/2}$ 能级具有较长的寿命, $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ 跃迁所需的能量又与抽运光能量相匹配, $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的激发态吸收过程(ESA) ($^4\text{I}_{13/2} + \text{一个光子} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$, ESA1)过程是上转换绿光发射的重要通道. $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级上离子的布居是一个热平衡振动过程^[31],形成 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的上转换绿光发射. Er^{3+} 离子浓度小于 0.5 mol% 时,上转换绿光发射强度与 Er^{3+} 离子浓度成线性关系,如图 3 中虚线所示.说明在较低浓度时, $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的 ESA 过程是上转换绿光发射的主要机理.随着 Er^{3+} 离子浓度的增加,在玻璃中还存在多种能量转移过程(ET) (如表 1 所示).能量

转移过程的能量失配为^[32]

$$\Delta\nu_g = (\nu_{1h} - \nu_{1g}) - (\nu_{2g} - \nu_{2L}), \quad (1)$$

ν_{1h} 和 ν_{2L} 分别为参与能量转移过程的两初始能级的能量, ν_{1g} 和 ν_{2g} 分别为参与能量转移过程的两终态能级的能量. 声子辅助非共振能量转移过程的概率 R 为

$$R = W_0 \exp(-|\Delta\nu_g/\nu_n|) N_{1h} N_{2L}, \quad (2)$$

N_{1h} 和 N_{2L} 分别为参与能量转移过程的两初始能级的离子布居数量. W_0 为共振能量转移过程的能量转移概率, ν_n 为基质材料的声子能量.

能级间的多声子无辐射弛豫概率表示为^[33]

$$W_{MP} = C e^{-\alpha\Delta E}, \quad (3)$$

ΔE 为发生无辐射弛豫的两个能级的能量差, C 和 α 为与基质有关的常数.

表 1 800 nmLD 和 980 nmLD 激发时, Er³⁺ 离子掺杂钽镱锗玻璃的能量转移过程

能量转移过程		能量失配 $\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$
${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	531
${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	1410
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$	-223
${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$	656
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$	-656
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$	125
${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$	656
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$	-656
${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$	-155
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$	-155
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$	-41
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$	838
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$	838
${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$	19

当采用 800 nmLD 激发时, 基态离子被直接抽运至 ${}^4\text{I}_{9/2}$ 能级, 然后无辐射弛豫至 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 和 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 能级. 而 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 能级的离子布居主要源于能量转移过程, ${}^4\text{F}_{9/2}$ 能级的离子布居数量较少, ${}^4\text{F}_{9/2}$ 能级参与的能量转移过程可忽略. 因此, 800 nmLD 激发时, 对上转换绿光发射强度具有重要影响的是以下六种能量转移过程:

$$\text{ET1 } ({}^4\text{I}_{11/2}, {}^4\text{I}_{11/2}) \rightarrow ({}^4\text{F}_{7/2}, {}^4\text{I}_{15/2}),$$

$$\text{ET2 } ({}^4\text{I}_{11/2}, {}^4\text{I}_{13/2}) \rightarrow ({}^4\text{F}_{9/2}, {}^4\text{I}_{15/2}),$$

$$\text{ET3 } ({}^4\text{I}_{13/2}, {}^4\text{I}_{13/2}) \rightarrow ({}^4\text{I}_{9/2}, {}^4\text{I}_{15/2}),$$

$$\text{ET4 } ({}^4\text{I}_{9/2}, {}^4\text{I}_{9/2}) \rightarrow ({}^4\text{S}_{3/2}, {}^4\text{I}_{13/2}),$$

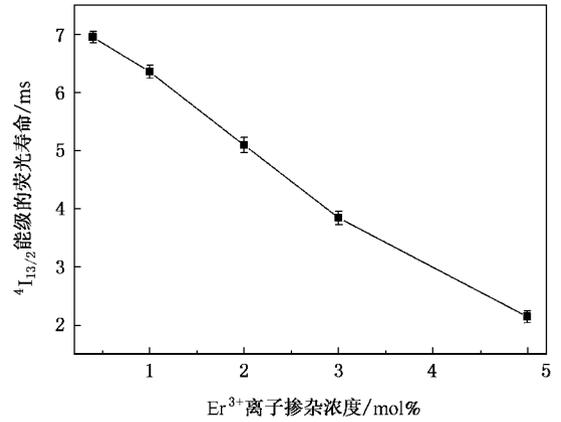


图 6 Er³⁺ 离子掺杂浓度对 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 能级的荧光寿命的影响

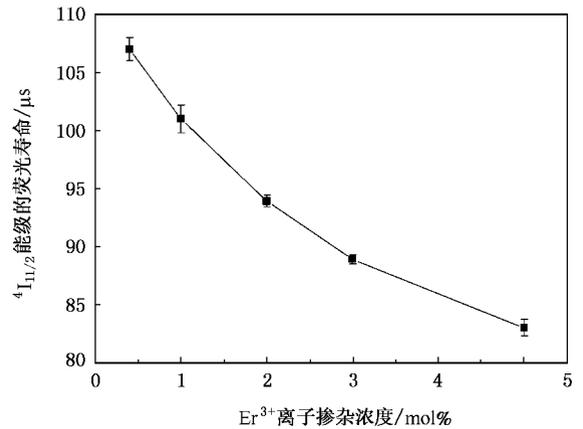


图 7 Er³⁺ 离子掺杂浓度对 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 能级的荧光寿命的影响

$$\text{ET5 } ({}^4\text{I}_{13/2}, {}^4\text{I}_{9/2}) \rightarrow ({}^4\text{S}_{3/2}, {}^4\text{I}_{15/2}),$$

$$\text{ET6 } ({}^4\text{I}_{9/2}, {}^4\text{I}_{13/2}) \rightarrow ({}^4\text{S}_{3/2}, {}^4\text{I}_{15/2}),$$

ET1, ET4, ET5 和 ET6 过程是增强上转换绿光发射的过程, ET2 是增强上转换红光发射的过程, ET3 是降低上转换绿光和红光发射的过程. 由于 ${}^4\text{I}_{9/2}$ 与 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 能级间能量差较小, 由 (3) 式可知存在强烈的无辐射弛豫过程, 且发生能量转移过程的能量失配较大, 综合结果使得 ${}^4\text{I}_{9/2}$ 能级参与的 ET4, ET5 和 ET6 过程具有较低的能量转移概率. 而 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 与 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 能级的能量差大于 ${}^4\text{I}_{9/2}$ 与 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 能级的能量差, 则 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 能级的无辐射弛豫概率小于 ${}^4\text{I}_{9/2}$ 能级的无辐射弛豫概率, ${}^4\text{I}_{11/2}$ 能级的离子布居大于 ${}^4\text{I}_{9/2}$ 能级. 又 ET1 过程的能量失配较小, 由 (2) 式可知相比于 ET4, ET5 和 ET6 过程, ET1 过程具有较高的能量转移概率. 如表 1 所示, 相比于 ET1 过程, ET2 和 ET3 过程具有较大的能量失配. 但 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 能级的无辐射弛豫概率远小于 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 能级, 且实验

结果表明 $^4I_{13/2}$ 能级寿命远大于 $^4I_{11/2}$ 能级寿命(如图6,7所示),因此 $^4I_{13/2}$ 能级参与的ET2和ET3强于 $^4I_{11/2}$ 能级参与的ET1过程.当 Er^{3+} 离子浓度大于0.5 mol%时,随着 Er^{3+} 离子浓度的增加,ET1,ET2,ET3以及ESA1过程都会加剧. $^4I_{13/2}$ 能级的淬灭效应(如图6所示)使得 $^4I_{13/2}$ 能级的ESA1过程减弱.所以随着 Er^{3+} 离子浓度的增加,绿光发射强度出现峰值.

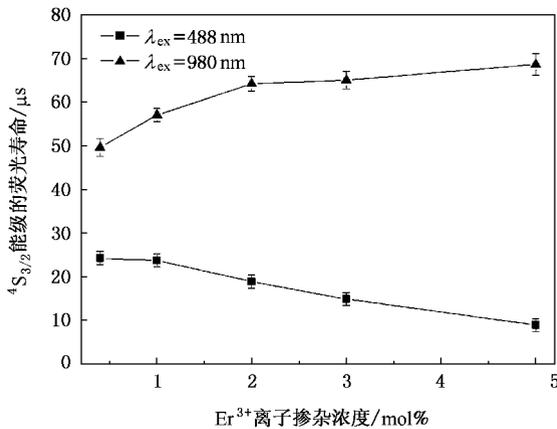


图8 488 nm和980 nm激发, Er^{3+} 离子掺杂浓度对 $^4S_{3/2}$ 能级的荧光寿命的影响

对于980 nmLD激发,基态离子被直接抽运至 $^4I_{11/2}$ 能级, $^4I_{11/2}$ 能级的激发态吸收过程($^4I_{11/2} + \text{一个光子} \rightarrow ^4F_{7/2}$,ESA2)和合作上转换过程ET1都对上转换绿光发射有贡献.寿命测试结果(如图8)显示,980 nmLD间接激发, $^4S_{3/2}$ 能级的荧光寿命大于488 nm直接激发获得的荧光寿命.说明 Er^{3+} 离子间存在能量转移过程.随着 Er^{3+} 离子浓度的增加,980 nmLD激发获得的荧光寿命增加,而488 nm激发获得的荧光寿命减小.说明 Er^{3+} 离子之间的能量转移过程加剧^[34,35].980 nmLD激发时,基态离子被直接抽运至 $^4I_{11/2}$ 能级, $^4I_{9/2}$ 与 $^4F_{9/2}$ 能级的离子布居数量较低,涉及 $^4I_{9/2}$ 与 $^4F_{9/2}$ 能级的能量转移过程可忽略.对上转换绿光发射强度具有重要影响的同样是ET1,ET2和ET3过程.当 Er^{3+} 离子浓度大于0.5 mol%时,随着 Er^{3+} 离子浓度的增加,ET1,ET2,ET3和ESA2过程都会加剧.由于 $^4I_{13/2}$ 能级的ET2过程强于 $^4I_{11/2}$ 能级的ET1过程, $^4I_{11/2}$ 能级的浓度淬灭效应(如图7所示)使得 $^4I_{11/2}$ 能级的ESA2和ET1过程减弱,上转换绿光发射强度降低.所以随着 Er^{3+} 离子浓度的增加,绿光发射强度出现峰值.

2) 对于上转换红光发射:800 nm和980 nmLD

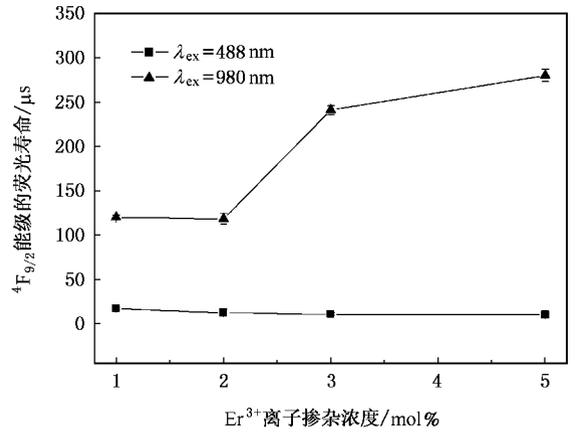


图9 488 nm和980 nm激发, Er^{3+} 离子掺杂浓度对 $^4F_{9/2}$ 能级的荧光寿命的影响

激发时,红光发射强度随着 Er^{3+} 离子浓度的增加单调递增,与绿光发射强度的变化趋势明显不同,如图3和图4所示.说明上能级的无辐射弛豫过程并不是红光发射的主要机理.800 nmLD激发产生的上转换红光发射主要源于 $^4I_{13/2}$ 能级的ET2过程.随着 Er^{3+} 离子浓度的增加,ET2过程加剧,红光发射强度单调递增.而对于980 nmLD激发产生的上转换红光发射主要源于 $^4I_{13/2}$ 能级的ET2和激发态吸收($^4I_{13/2} + \text{一个光子} \rightarrow ^4F_{9/2}$,ESA3)过程.980 nmLD激发, $^4F_{9/2}$ 能级的荧光寿命大于488 nm直接激发获得的荧光寿命.随着 Er^{3+} 离子浓度的增加,980 nmLD激发测得的荧光寿命增加(如图9所示).说明 $^4I_{13/2}$ 能级的ET2过程加剧,红光发射增强,另一方面 $^4I_{13/2}$ 能级的ESA3过程对红光发射的贡献也会增强.

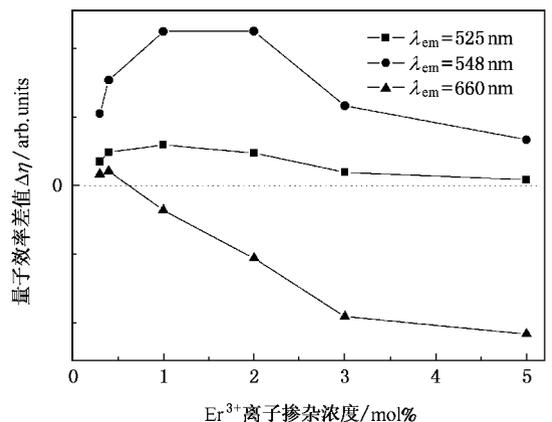


图10 800 nm和980 nm激发,量子效率的差值与 Er^{3+} 离子掺杂浓度的关系

3.4. 量子效率

为了更好的评价不同频率激发光激发试验样品时的上转换发光效率,定义量子效率 η 为

$$\eta = \frac{I_{\text{emit}}/h\nu_{\text{emit}}}{P_{\text{abs}}/h\nu_{\text{abs}}S} = \frac{I_{\text{emit}}S}{P_{\text{abs}}}\left(\frac{\nu_{\text{abs}}}{\nu_{\text{emit}}}\right), \quad (4)$$

式中 I_{emit} 为上转换发光强度, h 为普朗克常数, ν_{abs} 和 ν_{emit} 分别为激发光和发射光的中心频率, P_{abs} 为激发光吸收功率, S 为激发光源辐照到样品表面的光斑面积. η 表示吸收一个激发光光子能量所能发射出红光或绿光光子的个数. 图 10 为 800 nm 和 980 nmLD 激发, Er³⁺ 离子掺杂浓度对量子效率的影响. 对于上转换绿光发射, 800 nm 和 980 nmLD 激发, 量子效率的差值 ($\Delta\eta = \eta_{800\text{nm}} - \eta_{980\text{nm}}$) 大于 0, 并且随着 Er³⁺ 离子浓度的增加, $\Delta\eta$ 先增大后减小. 说明在相同条件下, 采用 800 nm 抽运方案, 对提高上转换绿光发射更为有效. 并且在用 800 nm 激发 Er³⁺ 离子浓度为 1 mol% 的样品时, 可获得最高的上转换绿光效率. 随着 Er³⁺ 离子浓度的增加, ⁴I_{13/2} 能级发生的浓度淬灭效应, 使得 800 nm 和 980 nm 抽运的量子效率同时降低. 对于上转换红光发射, Er³⁺ 离子浓度较低时 $\Delta\eta$ 略大于 0; Er³⁺ 离子浓度大于 1 mol% 时, $\Delta\eta$ 小于 0, 并且 $|\Delta\eta|$ 随着 Er³⁺ 离子浓度的增加而增大.

说明 Er³⁺ 离子高浓度掺杂时, 采用 980 nm 抽运对提高上转换红光发射更为有效.

4. 结 论

利用 800 nm 和 980 nmLD 激发 Er³⁺ 离子掺杂钡镓锗玻璃, 在室温下观察到强烈的上转换绿光 (525 nm 和 548 nm) 和红光 (660 nm) 发射, 其分别对应于 Er³⁺ 离子的 ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2}, ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} 和 ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} 跃迁. 随着 Er³⁺ 离子浓度的增加, 上转换绿光发射强度先增加后减小, 当 Er³⁺ 离子浓度达到 1 mol% 时绿光发射强度最大, 而红光发射强度呈单调递增趋势. 800 nmLD 激发产生的绿光发射主要源于 ⁴I_{13/2} 能级的激发态吸收过程; 红光发射主要源于 ⁴I_{13/2} 能级与 ⁴I_{11/2} 能级之间的能量转移过程. 980 nmLD 激发产生的绿光发射主要源于 ⁴I_{11/2} 能级之间的能量转移过程; 红光发射主要源于 ⁴I_{13/2} 能级与 ⁴I_{11/2} 能级之间的能量转移过程和 ⁴I_{13/2} 能级的激发态吸收过程. 通过量子效率分析, 发现采用 800 nmLD 激发 1 mol% Er³⁺ 离子掺杂浓度的钡镓锗玻璃时, 上转换绿光发射效率最高. 而 980 nmLD 激发, 更有利于提高上转换红光发光效率.

- [1] Xu S Q, Zhang J J, Dai S X, Hu L L, Jiang Z H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1840 (in Chinese) [徐时清、张军杰、戴世勋、胡丽丽、姜中宏 2004 物理学报 **53** 1840]
- [2] Wen L, Yang J H, Hu L L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4378 (in Chinese) [温磊、杨建虎、胡丽丽 2004 物理学报 **53** 4378]
- [3] Su F N, Den Z D 2006 *Chin. Phys.* **15** 1096
- [4] Zhao Y X, Fleming S, Poole S 1995 *Optics Communication* **114** 285
- [5] Weber M J 1968 *Phys. Rev.* **171** 283
- [6] Maciel G S, de Araújo C B, Messaddeq Y, Aegerter M A 1997 *Phys. Rev. B* **55** 6335
- [7] Catunda T, Nunes L A O, Florez A, Messaddeq Y, Aegerter M A 1996 *Phys. Rev. B* **53** 6065
- [8] Rakov N, Maciel G S, de Araújo C B, Messaddeq Y 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 1272
- [9] Pan Z, Morgan S H, Dyer K, Ueda A 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 8906
- [10] Lin H, Meredith G, Jiang S B, Peng X, Luo T, Peyghambarian N, Pun E Y B 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 186
- [11] Tanabe S 1999 *J. Non-Cryst. Solids.* **256** 282
- [12] Yang J H, Zhang L Y, Wen L, Dai S X, Hu L L, Jiang Z H 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3020
- [13] Boyer J C, Vetrone F, Capobianco J A, Speghini A, Bettinelli M 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 9460
- [14] Balda R, Fernández J, Sanz M, de Pablos A, Fdez-Navarro J M, Mugnier J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 3384
- [15] Pan Z, Morgan S H, Loper A, King V, Long B H, Collins W E 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 4688
- [16] Yamada H, Kojima K 1999 *J. Non-Cryst. Solids.* **259** 57
- [17] Oliveira A S, De Araujo M T, Gouveia-Neto A S, Sombra A S B, Medeiros Neto J A, Aranha N 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 604
- [18] Xu S Q, Yang Z M, Wang G N, Dai S X, Zhang J J, Hu L L, Jiang Z H 2004 *J. alloys Compd.* **377** 253
- [19] Yang Z M, Zhang Q Y, Liu Y H, Jiang Z H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2013 (in Chinese) [杨中民、张勤远、刘粤惠、姜中宏 2005 物理学报 **54** 2013]
- [20] Yang Z M, Jiang Z H 2004 *Chin. Sci. Bull.* **49** 2572
- [21] Tsang W S, Yu W M, Mak C L, Tsui W L, Wong K H, Hui H K 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 1871
- [22] Kishimoto S, Hirao K 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 1965
- [23] Yang Z M, Xu S Q, Hu L L, Jiang Z H 2004 *J. alloys Compd.* **370** 94
- [24] Yang Z M, Jiang Z H 2006 *J. Lumin.* **121** 149

- [25] Yang Z M , Xu S Q , Hu L L , Jiang Z H 2004 *J. Mater. Sci.* **39** 2223
- [26] Yang Z M , Xu S Q , Hu L L , Jiang Z H 2004 *J. Opt. Soc. Am. B* **21** 951
- [27] Yang Z M , Feng Z M , Jiang Z H 2005 *J. Phys. D : App. Phys.* **38** 1629
- [28] Inokuti M , Hirayama F 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 1978
- [29] McKeown D A , Merzbacher C I 1995 *J. Non-Cryst. Solids.* **183** 61
- [30] Layne C B , Lowdermilk W H , Weber M J 1977 *Phys. Rev. B* **16** 10
- [31] Shinn M D , Sibley W A , Drexhage M G , Brown R N 1983 *Phys. Rev. B* **27** 6635
- [32] Chen X B , Song Z F , Nie Y X 1999 *Acta Phys. Sin. (Overseas Ed.)* **8** 216
- [33] Chen X B , He C J , Du W M , Song Z F , Li M X 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 3425
- [34] Takahashi M , Shojiya M , Kanno R , Kawamoto Y , Kadono K , Ohtsuki T , Peyghambarian N 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 2940
- [35] Dexter D L 1953 *J. Chem. Phys.* **21** 836

Upconversion luminescence mechanisms of Er³⁺-doped barium gallogermanate glasses^{*}

Xiao Kai^{1,2)} Yang Zhong-Min^{1,2)†} Feng Zhou-Ming^{1,2)}

¹ *Key Laboratory of Special Functional Materials and Advanced Manufacturing Technology, Ministry of Education, Guangzhou 510641, China*

² *Institute of Optical Communication Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China*

(Received 13 January 2006 ; revised manuscript received 13 September 2006)

Abstract

The absorption, Raman and upconversion luminescence spectra of Er³⁺-doped barium gallogermanate glasses have been measured and the upconversion mechanisms of Er³⁺-doped barium gallogermanate glasses have been analyzed. The absorption and Raman spectra show that barium gallogermanate glasses have the ultraviolet absorption edge of 275 nm and the maximum vibrational energy of 828 cm⁻¹, respectively. Intense green and red emissions, excited by 800 nm and 980 nm laser diode, were observed at room temperature. With increasing Er³⁺ ion concentration, the green emission increases initially and then decreases, while the red emissions increases monotonically. Under the excitation of 800 nm laser diode, the green emission is mainly attributed to the excited state absorption from the ⁴I_{13/2} level and the red emission to the energy transfer between the ⁴I_{13/2} level and the ⁴I_{11/2} level. Under the 980 nm laser diode excitation, the green emission mainly originates from the energy transfer between the ⁴I_{11/2} levels and the red emission from the energy transfer between the ⁴I_{13/2} and ⁴I_{11/2} levels as well as the excited state absorption of the ⁴I_{13/2} level. The calculation results of quantum efficiency for different pumping wavelengths show that the upconversion efficiency of the green emission in barium gallogermanate glass with 1 mol% Er³⁺ ions reaches a maximum value under the excitation of 800 nm laser diode.

Keywords : upconversion mechanisms, Er³⁺-doped, barium gallogermanate glasses

PACC : 0765, 3250, 4270C

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60307004, 50402007), the Guangdong Science and Technology Program (Grant Nos. 2005A10602001, 2004A10602002), the Guangzhou Science and Technology Program (Grant No. 2006Z2-D0131) and the Program for New Century Excellent Talents of the Ministry of Education of China (Grant No. NCET-04-0821).

[†] Corresponding author. E-mail : yangzm@scut.edu.cn