

(Pr³⁺, Yb³⁺) 共掺氟化物玻璃上转换敏化发光*

刘名扬[†] 孙维瑾

(装甲兵工程学院基础部, 北京 100072)

(2010年10月12日收到; 2010年11月5日收到修改稿)

实验中选用 Pr³⁺ 和 Yb³⁺:ZBLAN 玻璃作为频率上转换发光材料, 并详细说明了选用这种材料的原因; 分析了上转换发光强度与抽运光强度和离子掺杂浓度的关系, 从而得出了实现较清晰双频上转换三维立体图像的实验条件.

关键词: 上转换发光, Pr³⁺ 和 Yb³⁺ 离子, ZBLAN 玻璃, 吸收光谱

PACS: 78.55.-m, 42.70.-a

1. 引言

随着上转换材料研究的深入和激光技术的发展^[1-22], 人们逐渐将研究重点转移到拓宽其应用领域和将已有的研究成果转换成高科技产品上. 双频上转换三维立体显示^[8, 15-18]就是其中的新应用之一. 由于目前成熟的三维显示手段: 偏振光成像和全息成像及再现系统存在的问题, 人们一直在追求一种真实的自体视的三维立体显示方法. 多光子上转换技术的研究兴起后, 这种全新的显示技术才渐渐显示它的雏形. 双频上转换三维立体显示克服了已有的三维显示技术的更新频率低、动态显示困难、图形分辨率低、三维跟踪范围小的缺点, 是一种自体视的、全新的三维立体显示技术. 它不仅可以再现各种事物的立体图像, 而且还可以显示经计算机处理的高速运动物体的立体图像.

目前双频上转换三维立体显示的研究工作主要集中在上转换材料的选择与制备、光学抽运方案的优化、扫描系统的选择和数据处理等方面上. 本文实验中选用 Pr³⁺ 和 Yb³⁺:ZBLAN 玻璃作为频率上转换发光材料, 并详细说明了选用这种材料的原因; 分析了上转换发光强度与抽运光强度和离子掺杂浓度的关系, 从而得出了实现较清晰双频上转换三维立体图像的实验条件.

2. 实验及其结果分析

本文所用的实验样品是稀土离子掺杂的氟化物玻璃, 这种玻璃是由 ZrF₄, BaF₂, LaF₃, AlF₃, NaF, PrF₃ 和 YbF₃ 共熔后慢慢冷却得到的透明玻璃体, 这样的玻璃体经研磨、抛光后既成待用样品, 简称 ZBLAN: Pr, Yb 玻璃. 样品中 Pr³⁺ 离子的浓度是 0.5% mol, Yb³⁺ 离子的浓度是 (1.5—3.0)% mol. 所用的两束激光分别来自红外半导体激光器和可调谐掺 Ti 宝石激光器, 半导体激光器的波长是 960 nm; Ti 宝石激光器的输出波长是 820 nm, 将两束激光的交叉点作用于 ZBLAN: Pr, Yb 玻璃, 交叉点就是显示的寻址点, 寻址点的发光亮度由两束抽运激光强度来控制. 在实际操作中, 固定 960 nm 的激光强度, 通过改变 820 nm 的激光强度来实现寻址点的灰度控制. 荧光收集系统采用 SPEX 的 Fluorolog-2 型荧光分光光度计, 吸收光谱用 UV365 分光光度计测量. 不同样品的测量条件和测量状态完全相同, 以此来保证不同样品间测量结果具有可比性.

2.1. Pr³⁺ 和 Yb³⁺ 的吸收光谱和能级

图 1 和图 2 分别是 Pr³⁺ 离子和 Yb³⁺ 离子在 ZBLAN 玻璃中的吸收光谱和各吸收峰所对应的能级. 从图 1 中可以看出 Pr³⁺ 离子在 Ti 宝石激光器的激发范围内 (814—924 nm) 没有基态吸收. 由图 2

* 总装基础科学创新项目 (批准号: 2009ZB016) 资助的课题.

[†] E-mail: lmy771204@126.com

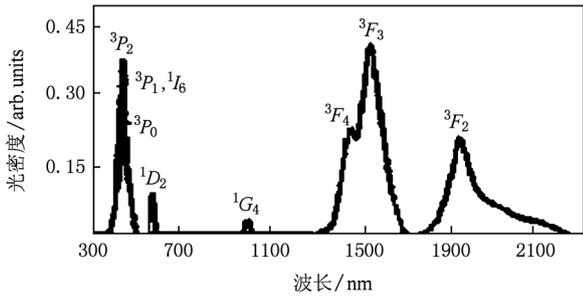


图1 Pr³⁺ 离子的吸收光谱

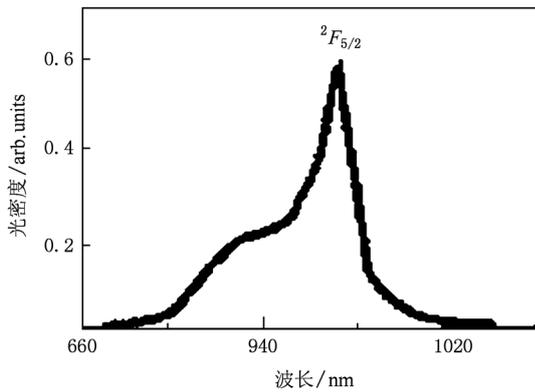


图2 Yb³⁺ 离子的吸收光谱

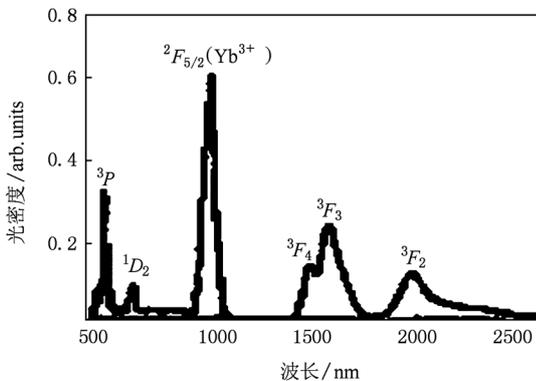


图3 Pr³⁺/Yb³⁺ 共掺离子的吸收光谱

可知, Yb³⁺ 离子在 810—1072 nm 这一红外波段内有一根很长的吸收峰, 吸收峰的宽度很大, 并且除了这一吸收峰(即能级²F_{5/2})外, Yb³⁺ 离子其他的能级都处在紫外区域, 因此在激光作用下, Yb³⁺ 离子不存在激发态吸收. 同时图 3 给出了 ZBLAN 玻璃中共掺 Pr³⁺/Yb³⁺ 离子的吸收光谱. 与图 1 和图 2 比较, 我们可以很容易的分辨出各吸收峰所对应的能级. 图 4 是根据吸收光谱得出的 Pr³⁺ 离子和 Yb³⁺ 离子的能级图. 从图 4 可以看出, Yb³⁺ 离子的²F_{5/2} 能

级和 Pr³⁺ 离子¹G₄ 能级能量相当, 两能级之间可以发生相互作用, 产生能量的传递, 因此 Yb³⁺ 离子对 Pr³⁺ 离子具有增敏作用. 由于 Yb³⁺ 离子具有结构简单的能级, 离子相互作用过程很简单, 所以增敏作用效果很好. 从图 1 可以看出, Pr³⁺ 离子的³P₂, ³P₁, ³P₀ 的吸收峰是重叠的, 它们的能量很接近, 所以下面统称为³P 能级.

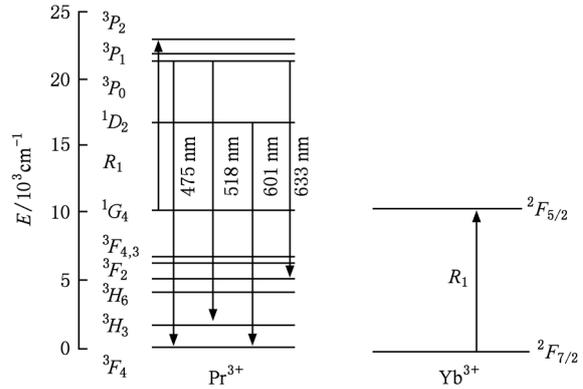


图4 Pr³⁺ 离子和 Yb³⁺ 离子的能级结构图

2.2. 上转换发光

ZBLAN 玻璃中的 Pr³⁺ 离子和 Yb³⁺ 离子的双频上转换过程如图 5 所示. 由上面的吸收谱可知, 在两束抽运激光作用下, Pr³⁺ 离子的基态吸收很弱, 基态吸收主要是 Yb³⁺ 离子产生的. Yb³⁺ 离子吸收第一束抽运激光——波长为 960 nm 的半导体激光的能量跃迁到²F_{5/2} 能级, Yb³⁺ 离子的²F_{5/2} 能级与 Pr³⁺ 离子¹G₄ 能级能量差不多, 它们之间发生相互作用, 产生能量传递, Yb³⁺ 离子将能量传递给 Pr³⁺ 离子, Pr³⁺ 离子获得能量跃迁到¹G₄ 能级, 又由于³P 能级和¹G₄ 能级之间的能量差与第二束激光的能量相匹配, 所以, 在第二束激光——Ti 宝石激光的作用下, 处于¹G₄ 能级的 Pr³⁺ 离子产生激发态吸收, 跃迁到³P 能级. 处于³P 能级的 Pr³⁺ 离子向下辐射, 就产生了上转换发光. 图 6 给出了 ZBLAN: Pr, Yb 玻璃在 960 nm 和 820 nm 激光抽运下的上转换发光光谱.

2.3. 上转换荧光强度和激发光功率的关系

要深入了解 Pr³⁺, Yb³⁺: ZBLAN: 玻璃中 Pr³⁺ 上转换荧光产生的动力学过程, 则需要建立描述系统动力学过程的速率方程.

对于图 5 描述的整个上转换过程, 可以用下面

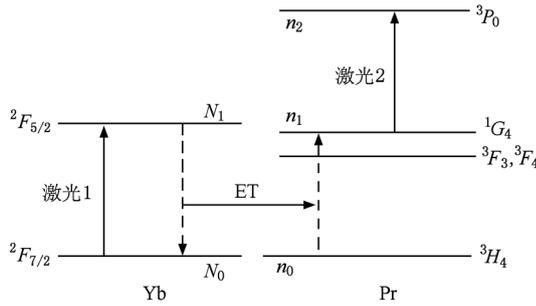


图5 Pr³⁺和Yb³⁺的双激光抽运上转换激发过程

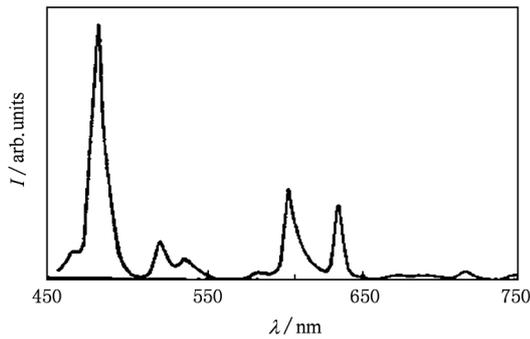


图6 960 nm和820 nm双激光抽运下ZBLAN: Pr, Yb上转换发光光谱

一组简单的速率方程模型来描述:

$$\begin{aligned} \frac{dN_0}{dt} &= -R_1 N_0 + N_1 P + TN_1 n_0, \\ \frac{dn_0}{dt} &= n_1 q_{10} + n_2 q_{20} - TN_1 n_0, \\ \frac{dn_1}{dt} &= -n_1 q_{10} - R_2 n_1 + n_2 q_{21} + TN_1 n_0, \\ \frac{dn_2}{dt} &= R_2 n_1 - n_2 q_2 \end{aligned} \quad (1)$$

$$N_0 + N_1 = N, \quad n_0 + n_1 + n_2 = n,$$

其中, R_1, R_2 是两抽运激光抽运速率; P 是 N_1 能级的布居衰减率; q_{ij} 是从能级 i 到能级 j 的布居衰减率; q_i 是能级 i 全衰减率; T 是 $\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 之间的能量传递率.

根据速率方程模型(1)可以得到稳态速率方程为

$$\begin{aligned} -I_1 \alpha N_0 + N_1 P + TN_1 n_0 &= 0, \\ n_1 q_{10} + n_2 q_{20} - TN_1 n_0 &= 0, \\ -n_1 q_{10} - \beta I_2 n_1 + n_2 q_{21} + TN_1 n_0 &= 0, \\ \beta I_2 n_1 - n_2 q_2 &= 0, \\ N_0 + N_1 &= N. \end{aligned} \quad (2)$$

解稳态速率方程(2)可以得到 Pr^{3+} 离子的 3P_0 能级

的布居 n_2 和上转换发光强度与抽运激光强度之间的关系:

$$n_2 = \frac{TNn\alpha\beta I_1 I_2 q_2}{a + bI_1 + cI_2 + dI_1 I_2}, \quad (3)$$

$$L = \frac{\alpha\beta T q_2 q_{20} I_1 I_2}{a + bI_1 + cI_2 + dI_1 I_2}, \quad (4)$$

$$a = q_{10} q_2^2 (p + nT),$$

$$b = \alpha q_{10} q_2^2,$$

$$c = \beta q_2 (q_2 - q_{21}) (p + nT),$$

$$d = \alpha\beta q_2 (q_2 - q_1).$$

根据方程(4)理论分析结果得知:当激光强度很小时,上转换荧光强度将随着两抽运激光强度的增加而线性增加,即

$$L \propto I_1 I_2. \quad (5)$$

根据(5)式可知,为了增加上转换荧光强度,可以通过增加两束激光强度来实现.

图7和图8分别是寻址点的发光强度和820 nm激光功率的关系及960 nm激光单频上转换发光引起的非寻址点暗亮和激光功率之间的关系.

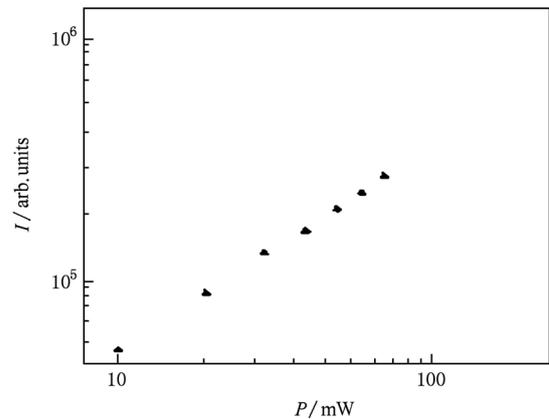


图7 寻址点的发光强度和820 nm激光功率之间的关系

从图7可以看出,寻址点的发光强度和820 nm的激光强度关系是线性的,当820 nm的激光强度增强时,寻址点的发光亮度增强,反之,寻址点的发光亮度减小;这与理论分析得出的(5)式是一致的.实验结果还表明,当抽运激光很强时,这种线性关系被打破,出现饱和现象.

从图8可以看出,960 nm激光单频双光子上转换发光引起的非寻址点的暗亮和960 nm的激光强度也成线性关系,非寻址点暗亮也随着960 nm激光强度的增加而变亮.在实验中,通过降低960 nm激光强度克服960 nm激光在ZBLAN: Pr, Yb玻璃中

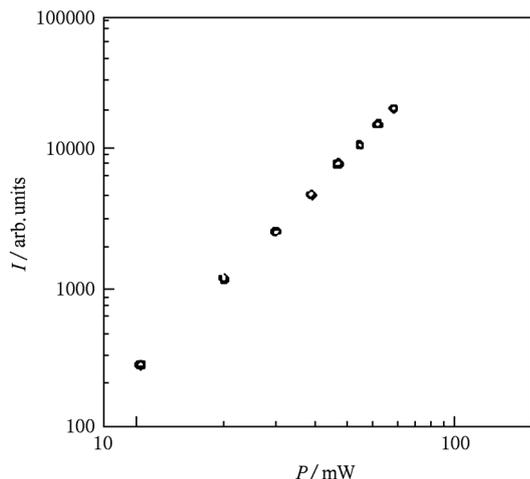
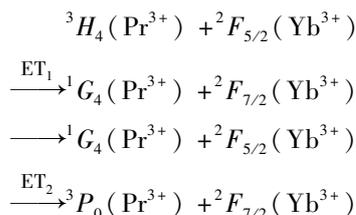


图8 960 nm 激光单频上转换发光引起的非寻址点暗亮和激光功率之间的关系

的单频上转换发光,来增加图像的清晰度.

通过上面的实验和理论分析可知,为了使图像清晰,可以加大波长为 820 nm 的 Ti 宝石激光器的激光强度同时减小波长为 960 nm 的半导体激光器的激光强度.但是减小波长为 960 nm 的半导体激光器的激光强度一方面可以降低非寻址点的暗亮;另一方面,根据(5)式知这会引起双频上转换荧光强度的减小,使图像的亮度降低,这里可通过选用声子能量低的基质材料来保证图像清晰度.由前面的能级图可以知道,Pr³⁺ 离子¹G₄ 能级和³P₀ 能级间隔与 Yb³⁺ 离子的²F_{5/2} 能级和²F_{7/2} 能级间隔的失配率 ΔE 约为 1200 cm⁻¹,所以在能量传递过程



中要有声子参与 ET2 能量传递过程,声子辅助的能量传递概率 $P \propto \exp\left(\frac{-\Delta E}{h\omega}\right)$. 当声子能量降低时, P 也要跟着降低. ZBLAN 玻璃有非常好的声子光谱(截止声子频率 < 580 cm⁻¹),当单频上转换在 ZBLAN 玻璃中发生时,需要有三个声子参与上转换过程,双频上转换强度将明显高于单频上转换强度.选用声子能量较小的 ZBLAN 玻璃,再适当地降低 960 nm 抽运激光的强度,可以大大降低单频上转换发光的强度.这种方法对提高信噪比具有实用价值.

2.4. 稀土离子的掺杂浓度对上转换荧光强度的影响

Pr³⁺ 离子和 Yb³⁺ 离子之间的能量传递主要由离子之间的相互作用来完成的.因为 Yb³⁺ 离子²F_{5/2} 能级和 Pr³⁺ 离子¹G₄ 能级的能量很匹配,它们之间的能量传递方式是一种能量的共振转移.离子间要发生相互作用,离子之间的距离就很重要了.在均质玻璃中,稀土离子之间的距离主要由离子的浓度来决定.因此稀土离子的掺杂浓度会对双频上转换荧光强度产生一定的影响.由图 9 可以知道,在 ZBLAN 玻璃中 Pr³⁺ 离子的最佳掺杂浓度为 0.5 mol%.在此基础上,图 10 给出了 Yb³⁺ 离子的掺杂浓度与双频上转换荧光强度之间的关系.由图 10 可以看出,随着 Yb³⁺ 离子的浓度的增加,荧光强度开始增大,说明 Yb³⁺ 离子浓度的增高使稀土离子之间的能量传递作用增强.当 Yb³⁺ 离子浓度降低时,离子之间的距离太远,不能产生有效的能量转移;Pr³⁺ 离子和 Yb³⁺ 离子之间的能量传递有很多种形式,当 Yb³⁺ 离子得浓度超过 1.5 mol% 时,荧光强度随 Yb³⁺ 离子的增加反而减小.

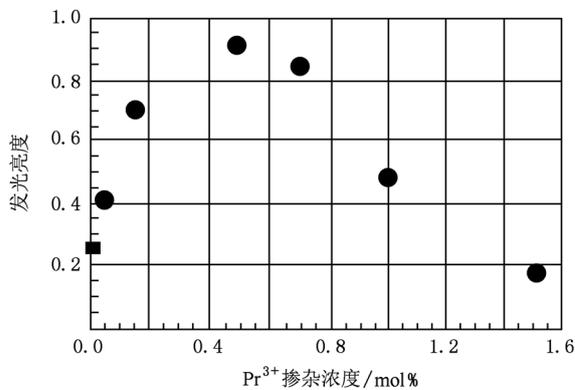


图9 寻址点的发光亮度与 Pr³⁺ 的掺杂浓度之间的关系

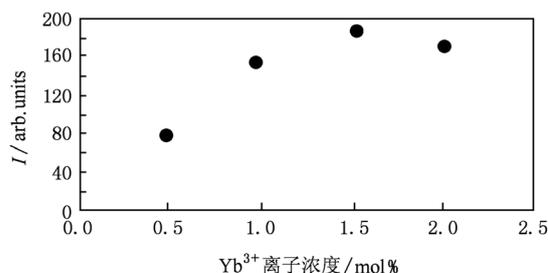
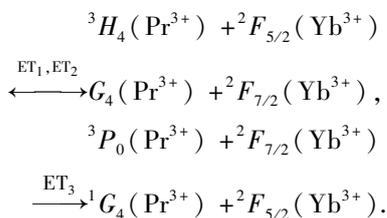


图10 Yb³⁺ 离子的掺杂浓度与双频上转换荧光强度之间的关系

1991年, Allain 等人深入地研究了 Pr^{3+} 离子和 Yb^{3+} 离子之间的能量传递方式, Allain 介绍了五种能够发生在这两种离子之间的能量传递, 图 11 给出了其中三种:



当 Yb^{3+} 离子的浓度太高时, 会使反向能量传递 ET2 和另外的能量传递 ET3 出现, ET2 的出现使得 Pr^{3+} 离子的 1G_4 能级的布居数减少, 上转换荧光强度也随之减小; 能量传递 ET3 的出现, 也同样会减小需要的荧光强度. 另外, Yb^{3+} 离子的浓度太高, 也会使 Yb^{3+} 离子之间的相互作用增强, Yb^{3+} 离子激发态的寿命减小, 从而减小了 Yb^{3+} 离子对 Pr^{3+} 离子的能量传递作用.

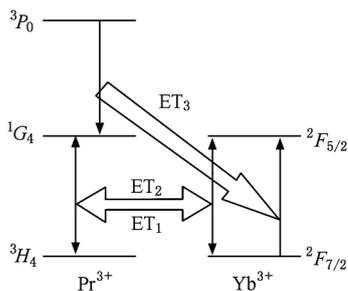


图 11 Pr^{3+} 和 Yb^{3+} 之间的能量传递

通过上面的实验和分析, 得到 ZBLAN 玻璃中 Pr^{3+} 离子和 Yb^{3+} 离子的最佳掺杂浓度是 0.5 mol% 和 1.5 mol%. 图 12 给出了几种不同样品在 960 nm 和 820 nm 共同激发下交叉点的荧光光谱的对比. 进一步证明了前面得出的 ZBLAN 玻璃中 Pr^{3+} 离子和 Yb^{3+} 离子的最佳掺杂浓度的正确性.

3. 结 论

通过对基于 ZBLAN: Pr, Yb 玻璃的双频上转换的研究, 得出下面几个结论:

1. 选择组分为 ZBLAN 玻璃为双频上转换三维立体显示的基质材料. 主要是由于其有非常好的声子光谱(截止声子频率 $< 580 \text{ cm}^{-1}$), 当单频上转换在 ZBLAN 玻璃中发生时, 需要三个声子参与上转换过程, 于是双频上转换将明显高于单频上转换强

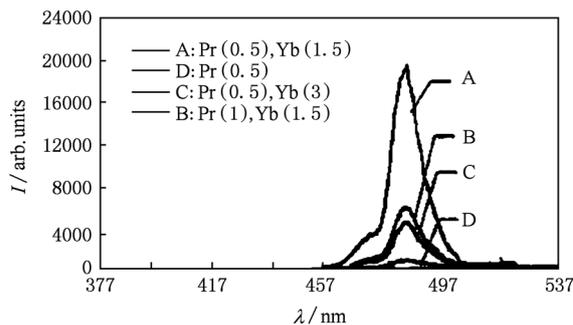


图 12 几种不同样品在 960 nm 和 820 nm 共同激发下交叉点的荧光光谱的对比

度, 且可以有效提高信噪比.

2. 在 ZBLAN 玻璃中双掺杂 Yb^{3+} 和 Pr^{3+} 代替 Pr^{3+} , 通过 Yb^{3+} 离子对 Pr^{3+} 离子的增敏作用, 可以有效增加 Pr^{3+} 离子 1G_4 能级的布居, 提高上转换发光的强度. 从实验中可以看出, ZBLAN: Pr, Yb 的荧光强度是 ZBLAN: Pr 的荧光强度的 25 倍之多

3. 通过建立速率方程模型可知, 当激光强度很小时, 上转换荧光强度将随着两抽运激光强度的增加而线性增加, 即 $L \propto I_1 I_2$.

实验研究进一步表明, 寻址点的发光强度和 820 nm 的激光强度关系是线性的, 当 820 nm 的激光强度增加时, 寻址点的发光亮度增加, 反之, 寻址点的发光亮度减小; 但 960 nm 激光单频双光子上转换发光引起的非寻址点的暗亮和 960 nm 的激光强度也呈线性关系, 非寻址点暗亮同样随着 960 nm 激光强度的增加而变亮. 为了增加图像的清晰度, 可以加大波长为 820 nm 的 Ti 宝石激光器的激光强度同时适当减小波长为 960 nm 半导体激光器的激光强度. 注意, 过多的减小波长为 960 nm 半导体激光器的激光强度会使得上转换荧光强度降低.

4. 稀土离子的掺杂浓度对双频上转换荧光强度产生一定的影响. 浓度很低时, 离子之间的距离太远, 不能产生有效的能量转移; 浓度太高时, 会使反向能量传递 ET2 和另外的能量传递 ET3 出现, ET2 的出现使得 Pr^{3+} 离子 1G_4 能级的布居数减少, 上转换荧光强度也随之减小. 因此, ZBLAN 玻璃中 Pr^{3+} 离子和 Yb^{3+} 离子的最佳掺杂浓度是 0.5 mol% 和 1.5 mol%.

在写本文过程中, 从北京师范大学陈晓波教授论文中得到很多有益的启示, 与张瑞萍, 刘新, 彭江亭进行了诸多讨论, 在此谨向他们表示衷心的感谢.

- [1] Hewes R A, Saver J F 1969 *Phys. Rev.* **182** 427
- [2] Inokuti M, Hiragana F 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 1978
- [3] Sniter E, Woodcock R 2005 *Appl. Phys. Lett.* **6** 45
- [4] Miyakawa T, Dexter D L 1970 *Phys. Rev. B* **1** 70
- [5] Allain J Y, Moneria M, Poignant H 1992 *Electron. Lett.* **28** 111
- [6] Zhao Y X, Fleming S, Poole S 1995 *Opt. Comm.* **114** 285
- [7] Miyakawa T, Dexter D L 1970 *Phys. Rev. B* **1** 2961
- [8] Downing E A, Hesselink L, Ralston J, Macfarlane R 1996 *Science* **273** 1185
- [9] Xu H L, Kroll S 2005 *J. Lumine.* **111** 191
- [10] Qin G S, Qin W P, Hang S H 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 6936
- [11] Yang H G, Dai Z W, Shi T 2006 *J. Rare. Earth* **24** 519
- [12] Li J F, Wang X L, Yang H G, Jiang Z K 2007 *Phys. B* **392** 251
- [13] Chen X B, Meng C 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1176 (in Chinese) [陈晓波、孟超 2000 物理学报 **49** 1176]
- [14] Chen X B, Liu K 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 690 (in Chinese) [陈晓波、刘凯 2002 物理学报 **51** 690]
- [15] Chen X B, Li M X 2003 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **23** 431 (in Chinese) [陈晓波、李美仙 2003 光谱学与光谱分析 **23** 431]
- [16] Chen X B 1998 *SPIE* **3560** 122
- [17] Downing E A, Hesselink L, Macfarlane R M 1996 *CLEO* **96** 89
- [18] Liu K, Chen X B 2001 *J. Beijing Normal University (Natural Science)*. **37** 638 (in Chinese) [刘凯、陈晓波 2001 北京师范大学学报(自然科学版) **37** 638]
- [19] Ding Q L, Xiao S G, Zhang X H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5140 (in Chinese) [丁庆磊、肖思国、张向华 2006 物理学报 **55** 5140]
- [20] Luo J Q, Sun D L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7712 (in Chinese) [罗建乔、孙敦陆 2008 物理学报 **57** 7712]
- [21] Jin Z, Nie Q H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2261 (in Chinese) [金哲、聂秋华 2007 物理学报 **56** 2261]
- [22] Gan Z S, Yu H, Li Y M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5699 (in Chinese) [甘棕松、余华、李妍明 2008 物理学报 **57** 5699]

Up-conversion sensitization luminescence in Pr^{3+} and Yb^{3+} co-doped fluoride glasses*

Liu Ming-Yang[†] Sun Wei-Jin

(Department of Fundamental Courses, Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072, China)

(Received 12 October 2010; revised manuscript received 5 November 2010)

Abstract

In experiment, $\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{ZBLAN}$ glass is chosen as a frequency up-conversion fluorescence material, and detailed reasons for choosing ZBLAN glass as a material are given. In this paper we also analyze the relations between up-conversion fluorescence intensity and pump light intensity and between up-conversion fluorescence intensity and ions doped concentration. Therefore we obtain experimental conditions to realize a clear two-frequency up-conversion 3-D display.

Keywords: up-conversion fluorescence, Pr^{3+} and Yb^{3+} ions, ZBLAN glass, absorption spectrum

PACS: 78.55.-m, 42.70.-a

* Project supported by the Program for Basic Science Innovation of Ministry of General Equipment (Grant No. 2009ZB016).

[†] E-mail: lmy771204@126.com