

用锥光纤微球研究 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺氟氧玻璃陶瓷的发光特性

黄婧¹⁾ 黄衍堂^{1)†} 吴天娇¹⁾ 黄玉¹⁾ 张培进¹⁾ 郭长磊²⁾

1) (福州大学物理与信息工程学院, 福州 350108)

2) (厦门大学信息科学与技术学院, 厦门 361005)

(2014年2月9日收到; 2014年3月9日收到修改稿)

采用高温煅烧法制备了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的氟氧玻璃陶瓷新材料 ($41.2\text{SiO}_2-29.4\text{Al}_2\text{O}_3-17.6\text{Na}_2\text{CO}_3-11.8\text{LaF}_3-0.5\text{ErF}_3-2.5\text{YbF}_3$), 并制作了透明带柄微球. 提出了用锥光纤微球耦合系统研究 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的氟氧玻璃陶瓷材料发光特性的新方法. 它具有所需激发功率低、制备简便和便于测试的特点. 用锥光纤作为耦合器将 976 nm 激光高效耦合入微球, 并将产生的荧光和激光耦合出微球输到光谱分析仪, 测量到了强的 522, 545 和 657 nm 上转换荧光, 也测到 Er^{3+} 产生的 1562 nm 激光振荡光谱图. 分析了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺氟氧玻璃陶瓷微球中 Er^{3+} 上转换发光的机理、发光效率高的机理, 分析了在氟氧玻璃陶瓷微球中产生激光振荡阈值比在 SiO_2 基质微球中高的机理.

关键词: 氟氧玻璃陶瓷, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺微球腔, 上转换荧光, 激光阈值

PACS: 78.55.-m, 42.55.Sa, 78.40.-q

DOI: 10.7498/aps.63.127802

1 引言

稀土离子掺杂的透明光学材料的上转换发光在上转换激光器、荧光医疗跟踪和彩色显示等方面有着广泛的应用, 成为国内外研究的热点^[1-4]. 基质材料声子能量是影响稀土离子上转换发光效率的关键因素之一, 低的声子能量能有效降低处于激发态稀土离子多声子弛豫造成的无辐射能量损失, 提高其处于中间亚稳态能级的寿命, 从而提高上转换发光效率^[5]. 在众多基质材料中, 透明氟氧玻璃陶瓷由于结合了氟化物玻璃低声子能量以及氧化物玻璃良好的化学稳定性和机械稳定性的优点, 成为理想的上转换发光材料, 近几年来逐渐被广泛研究^[6-8]. 玻璃陶瓷又称为微晶玻璃, 是在制得玻璃体后, 通过一系列复杂的热处理工艺 (包括晶体的形核及控制其晶粒大小) 而获得的一种既含有大量微晶又含有一

定量的玻璃相的固体材料^[9,10]. 1993年, Wang 和 Ohwaki^[11] 首次报道了具有 $\text{Pb}_x(\text{Cd})_{1-x}\text{F}_2$ 晶相的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的氟氧化物玻璃陶瓷, 其在激光抽运下比前驱玻璃具有更强的上转换发光. 1998年, Dejneka^[12] 制备了含 10—20 nm $\text{Eu}:\text{LaF}_3$ 微晶的透明铝硅酸盐玻璃陶瓷. 相比于含 $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ 纳米微晶的玻璃陶瓷, LaF_3 微晶在稀土离子的可溶性以及稳定性方面都有所提高, 因此 LaF_3 成为一种理想的基质. Chen 等^[13] 制备了一种包含 $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\beta\text{-YF}_3$ 纳米晶的透明玻璃陶瓷, 通过控制三种稀土离子不同的浓度来实现红、绿、蓝三原色的发射, 并在适当的配比下产生明亮的白光, 这在白光光源的应用中具有重要意义.

迄今为止, 很多稀土掺杂的氟氧玻璃陶瓷材料已经被成功制备^[14,15] 和研究, 对其进行发光特性测试时都是经过玻璃切割、研磨和抛光两大面, 加工成 2—3 mm 厚试样^[16], 接着在高功率激发光照射下采用分光光度仪, 光谱仪进行光谱测试. 我们

† 通讯作者. E-mail: huangyantang@fzu.edu.cn

首次提出将稀土掺杂的氟氧玻璃陶瓷材料制备成微球, 通过双锥光纤将激发光高效地耦合入微球, 并将稀土离子产生的荧光和振荡激光通过锥光纤耦合出微球, 接入光谱分析仪测试. 这种微球具有纳米级光滑表面, 耦合入的激发光在其赤道内表面不断全反射形成回音壁模式(WGM), 这是一般Fabry-Perot谐振腔所没有的一些特殊优点^[17]. 微球腔的WGM光场为近场, 是局限于微球表面附近的倏逝波, 是一种非传播波, 光场的振幅在径向方向呈指数下降, 因此从球内透出到球外的平均能流为零. 极低损耗的微球表面使WGM腔模具有极高的功率密度和极小的模式体积^[18], 被广泛应用于量子光学^[19]、非线性光学^[20,21]、微小激光器^[22]、微传感器^[23]等领域的研究. 本文利用这个特点提出将双锥光纤与微球耦合系统用于稀土掺杂的氟氧化物玻璃陶瓷发光特性研究, 制备了一种新的Er³⁺/Yb³⁺共掺的氟氧玻璃陶瓷材料, 并制成微球, 研究其上转换发光和产生下转换激光振荡特性. 本文通过熔融法以及退火热处理来制备包含LaF₃纳米晶的氟氧玻璃陶瓷, LaF₃纳米晶具有稀土溶解度高的优点, 且制备的基质材料避免了其他文献^[11, 14]所用的有毒的PbF₂, CdF₂. 实验表明, 锥光纤微球耦合系统的使用与广泛采用的氟氧玻璃陶瓷块状材料相比, 加工简单, 极大降低了所用激发光的功率值, 光谱测试便捷, 提高了研究效率, 此方法可以推广到用于其他氟氧玻璃陶瓷材料以及氟化物、硅酸盐、碲酸盐、磷硅酸盐等稀土掺杂玻璃材料的发光特性研究.

2 实 验

实验中氟氧化物玻璃陶瓷前驱体原材料均为分析纯. 按摩尔比选取组分41.2SiO₂-29.4Al₂O₃-17.6Na₂CO₃-11.8LaF₃-0.5ErF₃-2.5YbF₃作为研究对象, 称取原料5 g, 将各种原料在研钵中混合研磨均匀, 然后放入带盖的刚玉坩埚中, 接着在1400 °C下放进型号为KSX(1600 °C)节能式快速升温电阻炉中加热熔融1 h. 待原料完全熔化后将坩埚取出, 用石英玻璃棒从坩埚内熔融的液体中向外迅速拉出玻璃细丝, 一般拉制出来的玻璃细丝直径约为20—100 μm. 将制得的玻璃细丝放入退火炉中进行退火热处理, 以10 °C/min的速率升温至600 °C保温3 h, 然后自然冷却至室温. 选取直径约为20—50 μm退火完的玻璃细丝, 将玻璃丝尾端靠近

稳定燃烧的丁烷火焰, 在加热熔融时玻璃细丝在液体表面张力作用下自然形成微小液滴, 冷却后形成带柄的小球. 我们尝试过用电极放电法约2000 °C高温烧制微球^[24], 由于电弧温度过高, 烧制的微球存在严重的结晶而不透明. 图1分别为两种方法烧制的微球. 本文使用的激发光源为由SDL Optics Inc.公司生产的976 nm半导体激光器, 用天津港东的型号为WGD-8A的光谱分析仪对上转换光谱进行扫描测量, 用日本AQ6370光谱分析仪测试微球的激光振荡光谱, 采用X/Pert Pro MPD射线衍射仪测量玻璃陶瓷材料的衍射光谱. 所有的测试均在室温下进行.

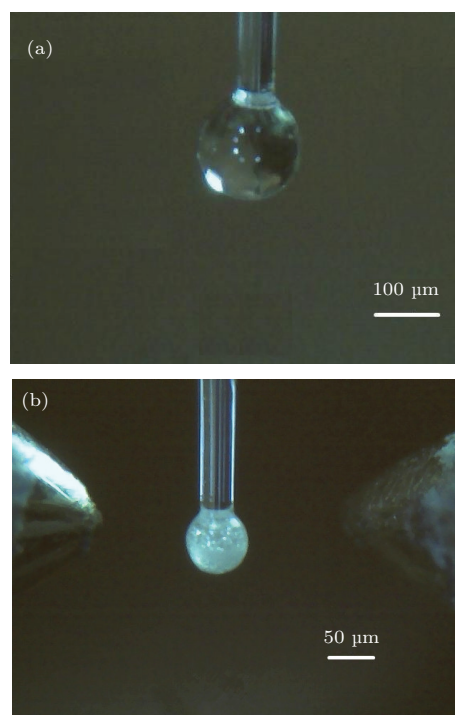


图1 (a)用丁烷火焰烧制的微球腔; (b)用电极放电法烧制的微球腔

实验中所用的双锥光纤采用氢气火焰加热法制备^[25]. 方法如下: 将光纤两端分别接入1310 nm激光光源和光功率计, 然后将初始损耗设定为0 dB, 步进电机拉伸速度设定为100 μm/s, 氢气火焰流速为100 mL/min左右, 步进电机拉伸的总长度控制在4—4.5 cm. 用此方法制备的双锥光纤细腰直径为1—3 μm, 损耗小于0.5 dB (忽略了光纤本身的损耗以及光纤接头损耗), 也可用稀HF溶液酸腐蚀法制备锥光纤^[26].

实验过程中使用的光纤锥与微球腔耦合如图2所示. 使用三维调整架调整微球的位置, 使其赤道位置与双锥光纤相切耦合, 调节过程使

用 CCD 显微镜 (400×) 进行实时监测. 双锥光纤有两端, 一端接入 976 nm LD, 另一端接入带有光电倍增管的 WGD-8A 光栅光谱仪 (测量范围 200—660 nm), 即可进行测试.

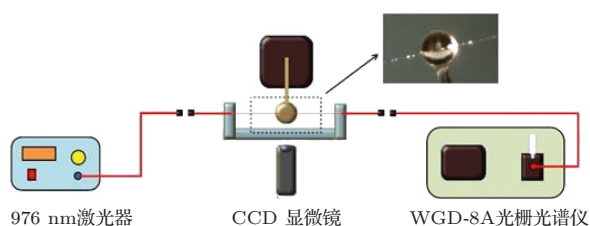


图2 微球腔与锥光纤耦合测试光路图

3 结果与分析

3.1 X射线衍射(XRD)测试与透射电镜(TEM)图像分析

对退火热处理后的样品进行了 XRD 谱的测量. 氟氧化物玻璃材料经过退火热处理后在原玻璃基质中形成了氟化物微晶. 从图 3(a) 中可以看出, 样品在退火之前的 XRD 谱峰呈波包状, 没有明显的衍射峰, 而经过退火热处理后, 明显地有了尖锐的衍射峰, 这说明样品中出现了晶化现象. 图 3(b) 为 LaF₃ 粉末标准 XRD 图谱, 经过对比可知热处理后样品 2θ 为 28.2°, 28.9°, 32.2°, 51.2°, 52.5°, 59.4°, 61.8° 位置的峰, 依次与 LaF₃ 晶相的 (002), (110), (111), (300), (113), (302) 和 (221) 面符合得很好, 这表明热处理后的样品中生成了 LaF₃ 晶相. 根据 XRD 图中衍射峰半高宽 (FWHM), 利用 Scherrer 公式 $D = K\lambda/(\beta \cos \theta)$ (D 为垂直于晶面方向的晶粒尺寸, K 为常数取 0.89, λ 为 X 射线波长, β 为衍射峰半高宽, θ 为入射 X 射线与晶面的掠射角) 计算得到所制备的玻璃陶瓷的晶粒尺寸的大小约为 30 nm. 退火的温度以及时间对玻璃陶瓷的透明度有一定影响, 所以要控制好晶体的成核温度和时间, 来保证热处理后的样品保持较高的透明度. 经过测试, 样品在 600—650 °C 下保温 3 h 还是透明的, 但是当在 700 °C 下保温 3 h, 热处理过的样品出现了失透现象.

图 4 为氟氧玻璃样品在 600 °C 热处理后的 TEM 图. 先将热处理后的样品研磨到足够细的粉末状, 并分散于酒精中超声 30 min, 然后取样滴于铜网上进行透射检测. 从图 4 中可以看出, 热处理后的样品生成了 LaF₃ 晶相, 较均匀地分布在基质

中. 图中观测到晶粒尺寸的大小大约为 30—35 nm, 这与之前的 XRD 分析结果大致对应.

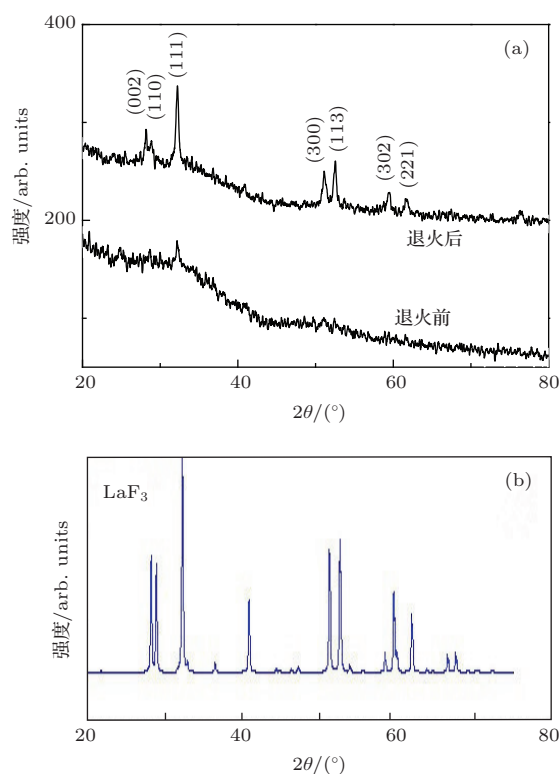


图3 (a) Er³⁺/Yb³⁺ 共掺氟氧玻璃退火热处理前后的 XRD 图; (b) LaF₃ 粉末 X 射线衍射谱

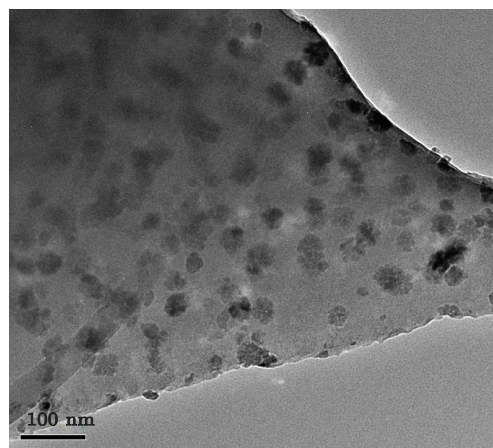


图4 600 °C 热处理后样品的 TEM 图

3.2 上转换发光光谱

图 5 为 976 nm 半导体激光激发下, 组分为 41.2 SiO₂-29.4 Al₂O₃-17.6 Na₂CO₃-11.8 LaF₃-0.5 ErF₃-2.5YbF₃ 的氟氧玻璃陶瓷微球的上转换荧光光谱图. 用于测试微球的直径为 146 μm, 所用的锥光纤的细腰直径约为 1.6 μm, 插入损耗为 0.36 dB. 从图中看出, 样品在 976 nm 激光激发下产生 522 nm

(绿光)、545 nm (绿光) 以及 657 nm (红光) 荧光, 分别对应 Er^{3+} 离子的 ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 以及 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 的能级跃迁 [27], 但光谱与文献 [27] 不同. 在测试状态下由于红光较弱, 肉眼可以看到微球发射强的绿光. 图 5 中插图为氟氧玻璃陶瓷微球与双锥光纤相切耦合发出的强绿光的实物图. 测试时 WGD-8A 光谱分析仪参数设置: 倍增管所加电压为 650 V、增益为 4. 激发光功率约为 526 μW 时便可用光谱仪测得上转换发光光谱, 且随着激发功率增大, 上转换荧光的强度逐渐增强. 当激发功率只有 15.08 μW 时, 可用肉眼观察到微球上弱的绿光. 而在相同情况下, 这比在 SiO_2 微球中单掺铒得到的上转换绿光强很多 [26], 当只单掺铒时, 在相同测试情况下, 肉眼仅看到微弱的绿光, 用光谱分析测不到光谱. 以上说明 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的氟氧玻璃陶瓷能有效地提高 Er^{3+} 离子对 976 nm 激光的上转换效率, 将其制作成微球, 能有效降低产生上转换荧光的激发光功率值, 与块状材料相比有新特点.

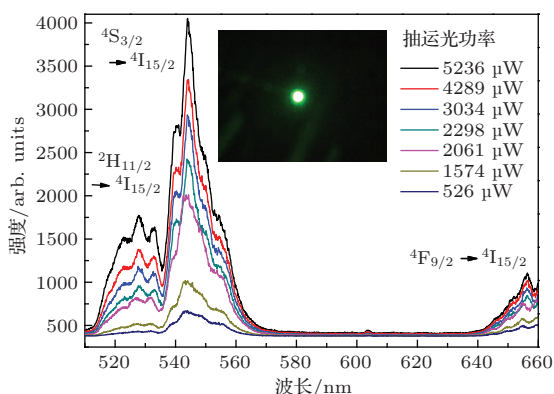


图 5 (网刊彩色) 直径为 146 μm 的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺氟氧玻璃陶瓷微球腔上转换发光光谱图; 插图为氟氧玻璃陶瓷微球与双锥光纤相切耦合发出的强绿光的实物图

图 6 为退火热处理前后的玻璃细丝制备成的直径为 162 μm 的氟氧玻璃陶瓷微球绿光上转换发光光谱图. 从图中可以看出, 热处理前和热处理后的样品, 都能测到上转换光谱, 但热处理后的微球在相同功率激发光下, 上转换绿光强度比热处理前的样品提高了大约 3 倍. 玻璃陶瓷是由玻璃基质和热处理后获得的微晶组成的, 文献 [28, 29] 结果表明在热处理的非均匀成核过程中, 稀土离子主要富集在氟化物微晶中, 并被氧化物玻璃基质包围, 使退火热处理后的样品结合了氟化物玻璃以及氧化物玻璃两者的优点, 在提高玻璃稳定性的同时大大降低了其声子能量, 减小了非辐射跃迁概

率, 提高了稀土离子激发态能级寿命, 使上转换发光效率比热处理前样品提高了许多. 由 Miyakawa-Dexter 理论可知 [30], 多声子跃迁概率 W_p 表示为: $W_p = W_0 \exp(-\alpha \Delta E / (\hbar\omega))$, 其中 W_0 为 $T = 0 \text{ K}$ 时的多声子跃迁概率, α 是以介质材料有关的参数, $\hbar\omega$ 为声子能量, ΔE 为与下一个能级的能量间隔. 因此当声子能量 $\hbar\omega$ 减小时, 将会导致 W_p 也随之减小, 从而致使上转换强度的增大.

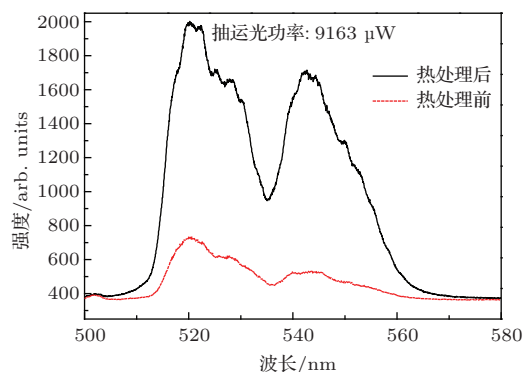


图 6 退火热处理前后制备的样品在 976 nm 激光抽运下的上转换发光光谱

3.3 高效上转换发光机理分析

$\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺氟氧玻璃陶瓷微球中, 稀土离子间的相互作用主要有 3 种: 1) Yb^{3+} 对 Er^{3+} 的能量传递 ET_1 ; 2) Er^{3+} 离子间的交叉弛豫 CR ; 3) Er^{3+} 对 Yb^{3+} 的能量传递 ET_2 . 本文中 Yb^{3+} 与 Er^{3+} 的摩尔比为 5 : 1, 当 Yb^{3+} 离子浓度远大于 Er^{3+} 离子浓度时, ET_1 作用较强, ET_2 作用很弱可忽略. 陈晓波等在文献 [27] 中从能量匹配的角度分析出 Er^{3+} 离子步进双光子吸收上转换导致的上转换荧光与由 Er^{3+} , Yb^{3+} 离子间能量传递上转换导致的上转换荧光相比是非常小的. 由于 Yb^{3+} 离子在 976 nm 光附近的吸收截面大, 对 976 nm 光子吸收比 Er^{3+} 离子强很多 (Er^{3+} 的光吸收截面非常小, 只有 10^{-20} cm^2 [31]), 所以在上转换作用中, Yb^{3+} 离子充当敏化离子的角色, Yb^{3+} 本身并不发光. 通过 $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ 离子之间的共振能量传递, 大大地提高了 Er^{3+} 对 976 nm 光子的上转换发光效率. 实验中这种材料单掺铒时上转换绿光非常微弱, 原因就是 Er^{3+} 对 976 nm 光吸收截面非常小.

图 7 为 Er^{3+} , Yb^{3+} 离子能级结构和上转换过程示意图, 本文中上转换发光机理主要以能量转移 (ET) 以及交叉弛豫 (CR) 为主. 根据能量匹配情况以及抽运功率的依赖关系, 我们基于图 7 的能级图

讨论上转换发光机理. 在 976 nm 激光抽运源的激发下, 对于绿光上转换主要有以下两种途径.

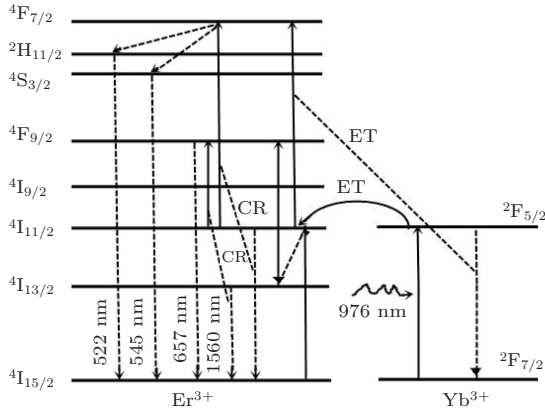
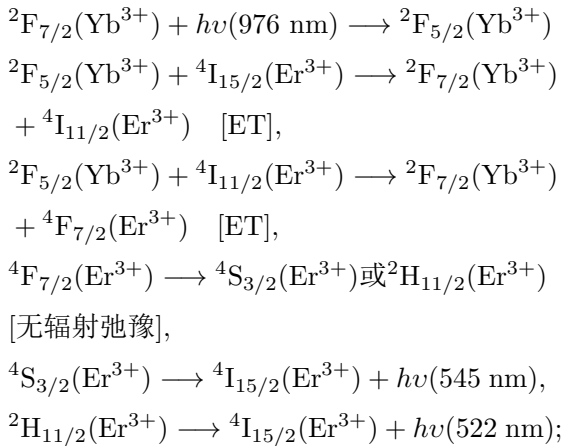
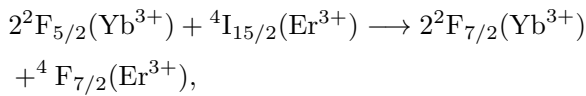


图7 Er³⁺, Yb³⁺ 能级结构和上转换过程示意图

第一, 处于激发态的 Yb³⁺ 离子将能量转移给 Er³⁺ 离子实现上转换过程. 这个过程也分为两类. 一类是双光子吸收过程:

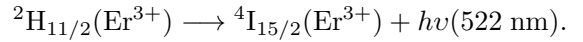
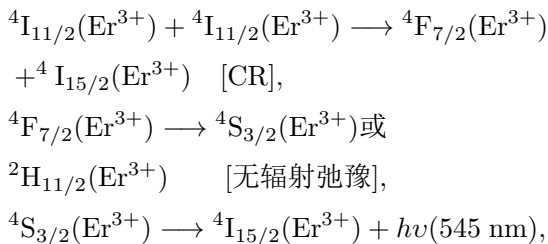


另一类是合作敏化过程



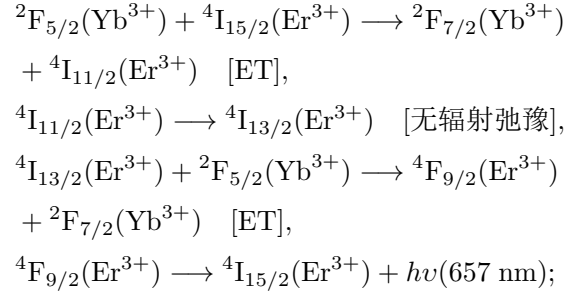
然后 4F_{7/2} 能级上的 Er³⁺ 离子迅速无辐射弛豫至 4S_{3/2} 或 2H_{11/2} 能级上, 再跃迁至基态, 产生上转换绿光.

第二, Er³⁺ 离子间通过交叉弛豫实现上转换过程

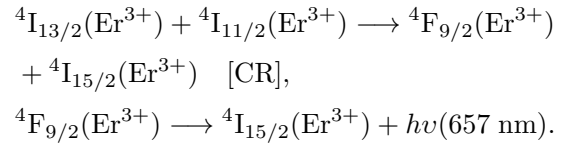


对于红光上转换通道同样也有两种:

第一, 处于激发态的 Yb³⁺ 离子将能量转移给 Er³⁺ 离子实现上转换过程



第二, Er³⁺ 离子间通过交叉弛豫实现上转换过程



由于 Yb³⁺ 离子摩尔浓度较高, 所以我们认为合作敏化上转换的概率相对较高, 从而 4F_{7/2}(Er³⁺) 能级的粒子数较多. 相对地从基态跃迁至 4I_{11/2}(Er³⁺) 激发态的能量传输概率就有所减小, 因此实现红光上转换的概率也就比实现绿光的小, 所以测量出来的红光强度相对绿光也就较弱.

上转换发光强度 I 与激发光功率 P 的关系如下: $I \propto P^n$, 其中 n 表示发射一个可见光子所吸收的抽运光子数目^[32]. 根据测得的数据得到的双对数 $\lg I - \lg P$ 曲线如图 8 所示. 经过线性拟合后, 得到的斜率为 n 值. 从图中拟合的结果, 可以看出 522 和 545 nm 的绿光斜率分别为 1.96, 2.13, 657 nm 处的红光斜率为 1.33. 这些都证明了绿光和红光上转换均为双光子吸收过程.

微球表面的回廊模功率密度极高是致使氟氧玻璃陶瓷微球低激发功率的根本原因. 输入锥光纤中的光高效地耦合入微球腔赤道内表面, 不断地全内反射形成环绕的回廊模. 回廊模的模式体积小, 极小的耦合入功率就能达到极高的光功率密度, 使此区域的稀土离子受激而集中发光, 也就是将小的激发功率集中到小区域中, 使稀土离子集中发光而可测到.

激发光能达到高效上转换发光机理分析如下: 这是由于氟氧玻璃陶瓷材料中的 Yb³⁺, Er³⁺ 更优先富集于低声子的 LaF₃ 纳米微晶中, 为稀土离子

提供了低声子能量基质, 降低了激发态 Yb^{3+} , Er^{3+} 离子多声子无辐射跃迁的概率. 在这种材料微球腔中, 抽运光子被 Yb^{3+} 吸收后, Yb^{3+} 跃迁到上能级 ${}^2\text{F}_{5/2}$, 处于激发态的 Yb^{3+} 较少产生辐射跃迁而是通过谐振能量转移使 Er^{3+} 激发到高能级, 并在 LaF_3 微晶低声子能量环境中大多数 Er^{3+} 离子非辐射跃迁概率较小, 大多停留在高能级激发态, 这样高能级激发态粒子数明显多于低能级 (${}^4\text{I}_{13/2}$) 激发态的粒子数, 向低能级跃迁时发出荧光, 这样相对少的光损失于无辐射跃迁, 较多的光子用于上转换发光.

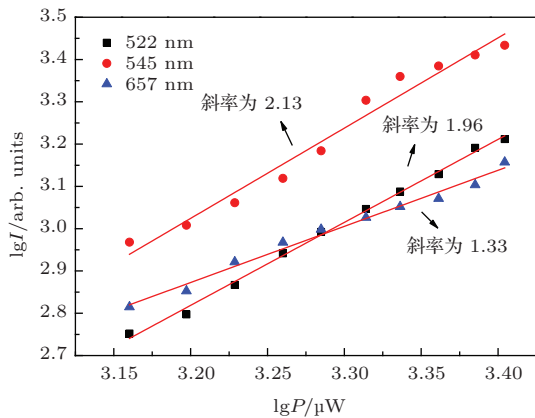


图8 不同波长光的发光强度与抽运光功率的关系

3.4 微球振荡激光及比在 SiO_2 微球中抽运功率阈值高的机理分析

实验中还测到了氟氧玻璃陶瓷微球的 976 nm 激光抽运的下转换激光振荡光谱, 如图 9 主图所示. 所用直径为 152 μm 的掺杂微球, 在 976 nm 激发光功率为 8.928 mW 时, 测到了中心波长为 1562 nm 的单纵模激光, 对应于 Er^{3+} 离子的 ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 的能级跃迁. 处于基态的 Er^{3+} 离子在 976 nm 激发光抽运下跃迁至 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 能级, 然后迅速无辐射弛豫跃迁至 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 能级上, 再跃迁到基态, 产生 1560 nm 附近的谐振激光. 随着激发光功率的增加, 谐振激光强度也逐渐增强. 图 9 中插图 of 12.88 mW 激发光功率下获得的单纵模 (中心波长为 1562.2 nm, 峰值为 -42.39 dBm). 我们分别测量了退火前后的微球的 976 nm 激光抽运的下转换谐振激光光谱, 发现退火热处理过程对下转换的激光特性没有较大影响, 激光强度并没有因为经过热处理而明显增强. 在实验中发现, 相同的抽运功率下氟氧玻璃陶瓷微球的下转换激光强度比在声子能量较高的材料 (如 SiO_2 玻璃) 中弱, 所需的抽运功率阈值也相

对较高 [25,26]. 这与上转换效率高相关, 由于 Er^{3+} 处于高能级激发态粒子数多于低能级 (${}^4\text{I}_{13/2}$) 激发态的粒子数, 用于下转换产生激光振荡的粒子就少了; 另一方面, Er^{3+} 对 976 nm 光的吸收截面非常小, 所以下转换发光的强度也就弱了. 由于更多的抽运光被用于上转换发光, 产生激光的抽运光功率阈值也较高了.

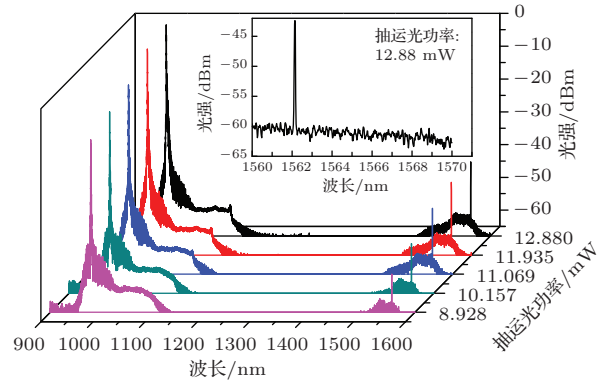


图9 (网刊彩色) 直径为 152 μm 的氟氧玻璃陶瓷微球的振荡激光光谱; 插图为 12.88 mW 激发光功率下获得的单纵模

4 结 论

制备了一种 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的具有 LaF_3 纳米微晶的氟氧玻璃陶瓷材料, 晶粒尺寸大小约为 30 nm. 将其制成几十至 200 μm 的微球, 用双锥光纤作为耦合器将 976 nm 激发光近场耦合入微球赤道内表面形成回廊模光场, 此高功率密度光被掺入微球中的 Yb^{3+} 吸收后通过谐振能量转移传递给 Er^{3+} , 使其电子跃迁到高激发态能级, 当电子回到基态时辐射出光子. 观测到了双光子吸收产生的强的上转换绿色和红色荧光, 所需低的上转换激发光功率值为 15.08 μW . 讨论了上转换发光机理, 在此过程中 Yb^{3+} 起到光子能量搬运作用, 并没有跃迁发光, 这与在 SiO_2 基质材料中有不同. 另外, 还测到了中心波长为 1562 nm 的单纵模振荡激光, 这是块状玻璃测试法中没有得到的. 本文介绍的稀土掺杂氟氧玻璃陶瓷微球制作方便、成本低、可重复性高、并且比块状玻璃更便于测量, 且有利于集成化, 在上转换激光器方面具有潜在应用.

参考文献

[1] Yan F P, Wei H, Fu Y J, Wang L, Zheng K, Mao X Q, Liu P, Peng J, Liu L S, Jian S S 2009 *Acta Phys. Sin.* **58**

- 6300 (in Chinese) [延凤平, 魏准, 傅永军, 王琳, 郑凯, 毛向桥, 刘鹏, 彭健, 刘利松, 简水生 2009 物理学报 **58** 6300]
- [2] Maciel G S, Rakov N, de Araújo, Cid B, Messaddeq Y 1999 *J. Opt. Soc. Am. B* **16** 1995
- [3] Downing E, Desselink L, Ralston J, Macfarlane R 1996 *Science* **273** 1185
- [4] Yang D L, Hou Y Y, Zhao X, Liu G S, Lin H, Liu K, Edwin Y B P 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4304 (in Chinese) [杨殿来, 侯嫣嫣, 赵昕, 刘贵山, 林海, 刘克, Edwin Yue-Bun Pun 2006 物理学报 **55** 4304]
- [5] Mortier M, Goldner P, Chateau C, Genotelle M 2001 *J. Alloys Comp.* **323-324** 245
- [6] Zhao S L, Zheng F, Xu S Q, Wang H P, Wang B L 2009 *Chin. Opt. Lett.* **7** 416
- [7] Chen D Q, Yu Y L, Huang P, Weng F Y, Lin H, Wang Y S 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 041909
- [8] Hu Y B, Qiu J B, Zhou D C, Song Z G, Yang Z W, Wang R F, Jiao Q, Zhou D L 2014 *Chin. Phys. B* **23** 024205
- [9] Meng J, Zhao L J, Yu H, Tang L Q, Liang Q, Yu X Y, Tang B Q, Su J, Xu J J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1442 (in Chinese) [孟婕, 赵丽娟, 余华, 唐莉勤, 梁沁, 禹宣伊, 唐柏权, 苏静, 许京军 2005 物理学报 **54** 1442]
- [10] Kuang F H, Yan Q Z, Wang S M, Ge C C 2009 *Mater. Rev.* **13** 44 (in Chinese) [旷峰华, 燕青芝, 王树明, 葛昌纯 2009 材料导报 **13** 44]
- [11] Wang Y, Ohwaki J 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 3268
- [12] Dejneka M J 1998 *J. Non-Cryst. Solids* **239** 149
- [13] Chen D Q, Wang Y S, Zheng K L, Guo T L, Yu Y L, Huang P 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 251903
- [14] Xiao S G, Yang X L, Yang L W, Yang Y M, Liu Z W 2002 *J. Mater. Sci. Lett.* **21** 1139
- [15] Gan Z S, Yu H, Li Y M, Wang Y N, Chen H, Zhao L J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5699 (in Chinese) [甘棕松, 余华, 李妍明, 王亚楠, 陈晖, 赵丽娟 2008 物理学报 **57** 5699]
- [16] Xiao S C, Zheng T, Sang Q, Lü J W 2012 *Chin. J. Luminescence* **33** 275 (in Chinese) [肖生春, 郑涛, 桑琦, 吕景文 2012 发光学报 **33** 275]
- [17] Liu C, Kaiser T, Lange S, Schweiger G 1995 *Opt. Commun.* **117** 521
- [18] Spillane S M, Kippenberg T J, Vahala K J 2002 *Nature* **415** 621
- [19] Spillane S M, Kippenberg T J, Painter O J, Vahala K J 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 043902
- [20] Zhang P J, Huang Y, Guo C L, Huang Y T 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 224207 (in Chinese) [张培进, 黄玉, 郭长磊, 黄衍堂 2013 物理学报 **62** 224207]
- [21] Huang Y, Zhang P J, Guo C L, Huang Y T 2013 *IEEE Photon. Technol. Lett.* **25** 1385
- [22] Kalkman J, Tchebotareva A, Polman A, Kippenberg T J, Min B, Vahala K J 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 083103
- [23] Armani A M, Armani D K, Min B, Vahala K J, Spillane S M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 151118
- [24] Huang Y T, Huang Y, Zhang P J, Guo C L 2014 *Aip Adv.* **4** 027113
- [25] Guo C L, Huang Y, Zhang P J, Huang Y T 2012 *Chin. J. Lasers* **40** 0302004 (in Chinese) [郭长磊, 黄玉, 张培进, 黄衍堂 2012 中国激光 **40** 0302004]
- [26] Huang Y T, Zhang P J, Huang Y, Guo C L 2013 *J. Modern Phys.* **4** 1622
- [27] Chen X B, Li M X, Sawanobori N, Zeng Z, Nie Y X 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2482 (in Chinese) [陈晓波, 李美仙, Sawanobori N, 曾哲, 聂玉昕 2000 物理学报 **49** 2482]
- [28] Dantelle G, Mortier M, Vivien D 2005 *J. Mater. Res.* **20** 472
- [29] Hu Z J, Wang Y S, Ma E, Chen D Q, Bao F 2007 *Mater. Chem. Phys.* **101** 234
- [30] Miyakawa T, Dexter D L 1970 *Phys. Rev. B* **1** 2961
- [31] Shin J H, Serna R, van den Hoven G N, Polman A, van Sark W G J H M, Vredenberg A M 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 997
- [32] Tanabe S, Ohyagi T, Soga N, Hanada T 1992 *Phys. Rev. B* **46** 3305

Luminescent properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped oxyfluoride glass ceramic microsphere with the tapered fiber-microsphere coupling system

Huang Jing¹⁾ Huang Yan-Tang^{1)†} Wu Tian-Jiao¹⁾ Huang Yu¹⁾
Zhang Pei-Jin¹⁾ Guo Chang-Lei²⁾

1) (College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

2) (School of Information Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

(Received 9 February 2014; revised manuscript received 9 March 2014)

Abstract

We prepare $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped oxyfluoride glass ceramic samples by high temperature calcination method ($41.2\text{SiO}_2\text{-}29.4\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}17.6\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}11.8\text{LaF}_3\text{-}0.5\text{ErF}_3\text{-}2.5\text{YbF}_3$), and also fabricate transparent microspheres each with a handle. We propose a new method of studying the luminescent properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped oxyfluoride glass ceramic with the tapered fiber-microsphere coupling system. The method has characteristics such as low excitation optical power, easy preparation and testing. We couple the 976 nm laser into the microspheres with the coupler of optical tapered fiber, then the fluorescence and laser are connected to spectrum analyzer with the optical tapered fiber. The strong up-conversion fluorescences at 522, 545 and 657 nm are obtained, and the laser oscillation spectra generated by Er^{3+} ions at 1562 nm are also measured. The up-conversion luminescence mechanism of Er^{3+} , the mechanism of high luminescence efficiency in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped oxyfluoride glass ceramic microsphere, and the mechanism of higher laser oscillation threshold in the oxyfluoride glass ceramic microsphere than in the SiO_2 matrix microsphere are all analyzed.

Keywords: oxyfluoride glass ceramic, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped microsphere, up-conversion luminescence, laser threshold

PACS: 78.55.-m, 42.55.Sa, 78.40.-q

DOI: 10.7498/aps.63.127802

† Corresponding author. E-mail: huangyantang@fzu.edu.cn