

Tm, Yb 掺杂五磷酸盐非晶中的 上转换蓝光发射^{*}

郝 昭 陈晓波 侯延冰 宋 峰 王 虹¹⁾ 张光寅

(南开大学物理系, 天津 300071)

1)(天津教育学院物理系, 天津 300020)

(1996 年 7 月 5 日收到; 1996 年 8 月 23 日收到修改稿)

报道在室温下, 高浓度 Tm 和高浓度 Yb 掺杂的五磷酸盐非晶在 966 nm 半导体激光器激发下, Tm 的 1G_4 能级和 1F_4 能级分别产生峰位在 480 nm 波长较强的上转换蓝光发射和很强的近红外 780 nm 荧光发射. 这一荧光发射是由于 Yb 的 $^2F_{5/2}$ 能级对 966 nm 激光的强烈吸收, 以及对 Tm 的相应上转换能级较强的能量传递而产生的上转换过程, Tm 的浓度增大又使 Tm 的 3F_4 能级向 Yb 的反向能量传递和浓度猝灭作用增强而使得 Tm 的蓝光相对减弱. 另外, 五磷酸盐非晶中的声子能量为上转换过程中的不匹配能量过程的补偿给予了保证. 这种样品的常规荧光性质也由于高浓度掺杂产生了一些相应变化, 如离子间耦合交换作用导致的尖峰、能量传递导致的红移等.

PACC: 7855; 4255R; 7840

1 引 言

近年来, 三价稀土离子掺杂晶体和非晶中的频率上转换发光一直受到人们的重视并加以研究. 随着半导体激光技术的日趋成熟, 利用大功率半导体激光抽运的紧凑型固体激光器的发展令世人瞩目, 也使稀土离子如 Er, Tm 等在蓝、绿光激光方面展示出了诱人的前景. 尤其是最近几年, 对稀土离子掺杂的 $YLiF_4$ 等晶体和硅酸盐、磷酸盐、ZBLAN 等非晶光纤在低温、室温下实现激光输出的报道不断增多, 利用频率上转换实现蓝绿激光器已成为一个热点.

在稀土离子中, 由于 Tm 离子的 1D_2 , 1G_4 等荧光能级分别能够产生 355, 380, 450, 480 nm 等波长的紫外和蓝光, 而且其能级结构较为简单, 因此其紫外和蓝光的上转换发光一直引起人们的高度重视. 在脉冲 DCM 染料激光器 659.7 nm 的激光激发下, TmP_5O_{14} 晶体可以发出 450 和 360 nm 的上转换荧光^[1], 而 Tm 掺杂的五磷酸盐非晶($Tm_xLa_{1-x}P_5O_{14}$) 在同样条件激发下, 也曾获得紫外、暗蓝的上转换发光^[2]. 但是在更长波长的激光(如 966 nm 半导体激光)激发下, Tm 的五磷酸盐非晶的上转换效率极低. 在本文的实验研究中, 使用本实验室现有最灵敏的探测设备也无法得到存在上转换发光的证据. 迄今为止,

^{*} 国家自然科学基金及国家跨世纪人才基金资助的课题.

也未见这方面的报道。

由于 Yb 在 900—1000 nm 范围内有着强烈的光吸收, 从而布居能在其 $^2F_{5/2}$ 能级上大量聚集, 通过能量传递, 为使用单抽运源使其他稀土离子向更高能级上转换发光提供条件。近年来, 利用 Yb 敏化 Tm, Ho, Er, Pr 等多种稀土离子上转换发光的研究日益增多, 其中 Yb, Tm 共掺氟化物晶体在 780 nm 钛宝石激光器激发下, 可以产生 455 nm 和 480 nm 的荧光发射, 但在 960 nm 激发下, 由于 Tm 向 Yb 的较强的反向能量传递而使得 Tm 的蓝光发射无法实用化^[3]。这些研究表明, Yb 离子在敏化的同时也不可避免地带来猝灭机制, 从而使得 $Yb + RE^{3+}$ (稀土离子) 的多掺杂体系内在发光机制具有相当的复杂性, 而且在多数情况下, 其上转换通道不是单一的或单向的。正是由于这种复杂性的存在, 才使得对 Yb 的敏化、猝灭机制的研究显得格外重要。

2 实验装置

我们所用的样品为 $Yb_xTm_yLa_{1-x-y}P_5O_{14}$ 非晶 (Yb^{3+} 的摩尔浓度 x 为 18%, Tm^{3+} 的摩尔浓度 y 分别为 3.3% 和 10%), 为了更加深入地研究其内部发光机制, 又使用单掺杂的 $Tm_{0.1}La_{0.9}P_5O_{14}$ 非晶作对比实验。

常规荧光光谱使用 SPEX 荧光光谱仪进行测量, 上转换荧光则由收集荧光系统, 微弱的荧光使用灵敏度较高的 OSMA 二极管面阵光谱仪测量。我们使用的激发光源是 966 nm 的大功率半导体激光器, 其最大输出功率为 500 mW, 在本实验中, 聚焦后的最大功率密度为 11.5 W/cm^2 。实验装置如图 1 所示, 半导体激光经聚焦后入射到抛光后的样品表面, 其表面

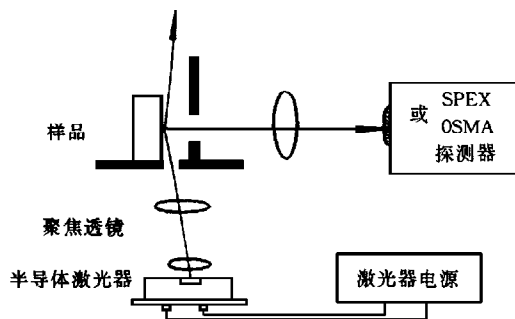


图 1 掺 Tm 五磷酸盐非晶上转换荧光测量装置示意图

荧光再次聚焦后由 SPEX 或 OSMA 系统收集, 得到其荧光光谱。这样设计实验是为了避免 Yb 对 966 nm 激光的较强吸收, 从而保证实验精度。

3 实验结果及分析

不同 Tm 掺杂浓度的掺 Yb 五磷酸盐非晶表面的常规荧光发射谱就有非常大的区别 (见图 2 所示)。在 SPEX 谱仪的氙灯光经单色仪产生的 467, 356 nm 光激发下, 浓度为 3.3% 的样品所有的荧光都比浓度为 10% 的样品要强。这表明了 Tm 的常规荧光的浓度猝灭。并且, 在 356 nm 光激发下, 所用的所有样品中 Tm 的 480 nm 荧光基本上完全猝灭。荧光光谱的谱峰尖锐化 (低浓度) 和红移 (高浓度) 是高浓度掺杂下离子间强烈的耦合交换作用导致的结果^[6]。

在半导体激光器的激发下, Yb^{3+} 的 $^2F_{5/2}$ 能级由于吸收较强而积聚了大量布居, 从而

通过能量传递为 Tm 的激发态提供上转换跃迁粒子, 因此, 在两块掺杂 Yb 的样品中均观察到了 Tm 的上转换现象 (见图 3). 实验测量了 Tm 的 475, 794 nm 上转换发光强度与激发发光强度的对应关系, 794 nm 的对数曲线为一斜率等于 2 的直线, 这说明其过程为双光

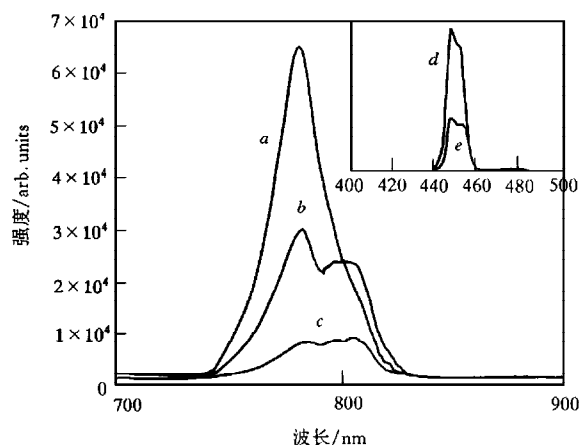


图 2 在 467 和 356 nm (小图) 激发下三种样品的常规荧光谱 图中 (467 nm) a 为 $\text{Tm}_{0.033}\text{Yb}_{0.18}\text{La}_{0.79}\text{P}_5\text{O}_{14}$, b 为 $\text{Tm}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{P}_5\text{O}_{14}$, c 为 $\text{Tm}_{0.1}\text{Yb}_{0.18}\text{La}_{0.72}\text{P}_5\text{O}_{14}$. 小图 (356 nm) 中 d 为 $\text{Tm}_{0.033}\text{Yb}_{0.18}\text{La}_{0.79}\text{P}_5\text{O}_{14}$, e 为 $\text{Tm}_{0.1}\text{Yb}_{0.18}\text{La}_{0.72}\text{P}_5\text{O}_{14}$

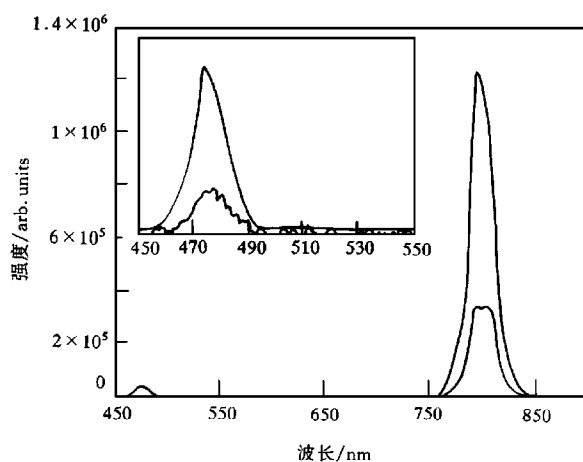


图 3 在 966 nm 半导体激光器激发下, 掺 Yb 和 Tm 的五磷酸盐非晶的上转换发光谱 (图中较强的荧光发射是 $\text{Tm}_{0.033}\text{Yb}_{0.18}\text{La}_{0.79}\text{P}_5\text{O}_{14}$, 小图中谱线的纵轴比例不一)

子过程, 由于能量传递过程相当强烈, 以致其双光子上转换所导致的 794 nm 发光极强. 而 475 nm 对数曲线为一斜率等于 2.87 的直线 (见图 4), 这证实了三光子过程的存在. 经分析, 这一过程主要是一个三光子合作上转换过程, 可以表述为

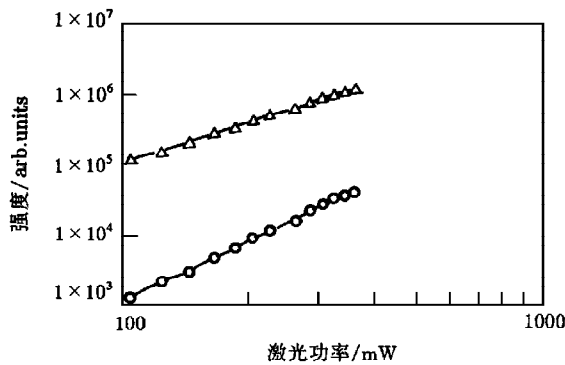
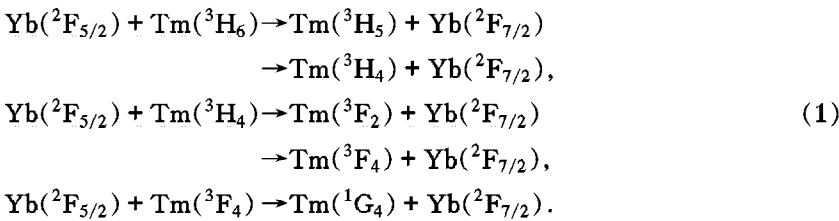


图 4 在半导体激光器激发下, $\text{Tm}_{0.033}\text{Yb}_{0.18}\text{La}_{0.79}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 样品的 475 和 794 nm 荧光强度对数($\ln I$)与激发功率对数($\ln P$)的关系曲线 —△— 为 475 nm, —○— 为 794 nm

由 UV-365 测得的吸收谱证实, 在这一过程中, 能级是匹配的. 由于 $\text{Tm}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 材料在 966 nm 激发下未发现任何上转换(包括 794 nm 的荧光发射)的迹象, 这就充分地证实了在所示上转换过程中前两步的正确性, 并且也间接说明了其单离子步进上转换过程是极其微弱的. 为了验证第三步的正确性, 我们对另外的可能通道作实验研究. 根据能级图(图 5)不难看出, 这里存在这样的可能: Tm 通过 ($^3\text{F}_4$ - $^3\text{H}_6$) 和 ($^3\text{H}_4$ - $^1\text{G}_4$) 的交叉弛豫实现向 $^1\text{G}_4$ 的跃迁.

我们使用 Ti 宝石激光器, 在 790—820 nm 范围内对这三种样品做了 480 和 980 nm 的激发谱. 实验证明, 800 nm 激光并未产生 480 或 455 nm 等蓝光发射(这在 Tm, Yb 掺杂的 YLF 晶体中曾有报道), 说明在本实验所用样品的浓度情况下, Tm 的 $^3\text{F}_4$ 能级向 Yb 的 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级的能量传递主要通过荧光发射(而不是交叉弛豫)的形式到达 Yb 的基态 $^2\text{F}_{7/2}$, 这在 980 nm 的激发谱图中可以很明显地看出. 实验还证

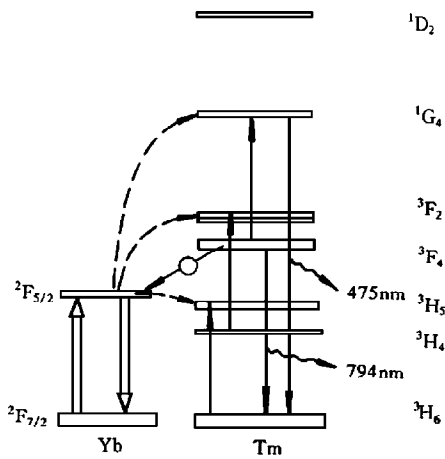


图 5 Yb 对 Tm 的上转换过程敏化的能级示意图 实线所示的箭头为 Tm 的能级跃迁过程(其中向下的为上转换荧光发射), 双线所示箭头为 Yb 的能级跃迁过程, 虚线所示的箭头为 Yb 向 Tm 的能量传递, 带圆环的箭头为 Tm 向 Yb 的反向能量传递过程

明, 800 nm 激光并未产生 480 或 455 nm 等蓝光发射(这在 Tm, Yb 掺杂的 YLF 晶体中曾有报道), 说明在本实验所用样品的浓度情况下, Tm 的 $^3\text{F}_4$ 能级向 Yb 的 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级的能量传递主要通过荧光发射(而不是交叉弛豫)的形式到达 Yb 的基态 $^2\text{F}_{7/2}$, 这在 980 nm 的激发谱图中可以很明显地看出. 实验还证

实,在纯 Tm 的样品中,800 nm 的激发也不能产生 480 nm 的上转换过程.所以,利用交叉弛豫过程实现蓝光上转换至少在本样品浓度情况下是不可能的.

通过材料的能级图不难看出,在上转换过程中,由于 anti-Stokes 过程要比 Stokes 过程微弱,Yb 离子向 Tm 离子的能量传递主要通过放出声子来弥补过程中的能量不匹配.在整个过程中声子发挥了巨大的作用得以保证上转换发光的实现.也就是说,在上述的第一步过程中,Yb 的 $^2F_{5/2}$ 能级要放出若干声子将能量传递至 Tm 的 3H_5 能级.同时,Tm 的 3F_4 能级也通过释放声子而将能量向 Yb 离子传递,这一过程也可由样品在 800 nm 激发下的 Yb 离子 980 nm 较强的下转换过程间接得到证实.反向能量传递导致了在 Tm 的浓度提高到 10% 时,Tm 的 480 nm 蓝光减弱.在可比情况下,以及激光束密度为 11.5 W/cm^2 (最大功率密度)时,测量两种浓度样品发光,Tm 浓度为 3.3% 的上转换 475 nm 发光强度是 10% 浓度发光的 57.9 倍左右,这一发光强度是相当高的,而其 794 nm 发光为 3.5 倍左右.这说明掺杂浓度对上转换敏化成功与否有很大的影响.我们知道,在短程序作用下,非晶中的分子团凝聚一起形成极小的微晶,其特点是重金属离子在磷酸根离子的包络中存在,而稀土离子的电子波函数在无序态下展开很大,因此处在同一包络中的离子相互作用很大.然而在只有 Tm 离子掺杂的情况下,大多数 Tm 离子间有磷酸根离子相隔,只有高浓度 Yb 掺杂其中并较好地打破这一包络时,稀土离子相互作用的可能才被增大.然而由于析晶度较大,在 ZBLAN 等非晶玻璃中掺杂较高浓度的稀土离子是相当困难的,在五磷酸盐中实现高浓度掺杂相对而言就要容易得多,这对提高粒子数密度从而利用掺杂稀土离子玻璃实现上转换激光器有着非常重要的意义.

向保证 UV-365, SPEX 谱仪正常工作并提供良好工作环境的张万林、崔玉芬老师表示衷心感谢.

- [1] Chen Xiaobo, Zhang Guangyin, *Opt. Commun.*, **102**(1993), 293.
- [2] 陈晓波、张光寅、刘言滨等, *发光学报*, **15**(1994), 285.
- [3] X. X. Zhang, P. Hong, M. Bass *et al.*, *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 9298.
- [4] T. Hebert, R. Wannemacher, R. M. Macfarlane *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 2592.
- [5] R. J. Thrash, L. F. Johnson, *J. Opt. Soc. Am.*, **B11**(1994), 881.
- [6] W. M. Yen and P. M. Selzer, *Laser Spectroscopy of Solids* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981), p. 189.

BLUE UPCONVERSION EMISSION IN Yb, Tm-DOPED PENTAPHOSPHATE GLASSES

HAO ZHAO CHEN XIAO-BO HOU YAN-BING SONG FENG WANG HONG^{a)} ZHANG GUANG-YIN

(*Department of Physics, Nankai University, Tianjin 300071*)

a) (*Department of Physics, Tianjin Educational College, Tianjin 300020*)

(Received 5 July 1996; revised manuscript received 23 August 1996)

ABSTRACT

Much stronger blue emission have been observed in phosphate non-crystals at room temperature, co-doped with Yb^{3+} and Tm^{3+} when excited into the $\text{Yb}^{3+} {}^2\text{F}_{7/2}$ state and the excited states of Tm^{3+} at 966 nm by laser diode. Energy transfer and back transfer between the two rare earth ions, participation of phonons were demonstrated to be responsible for the upconversion process.

PACC: 7855; 4255R; 7840