

稀土离子掺杂的 AlF_3 基氟化物玻璃

张 龙 张军杰 祁长鸿 林凤英 胡和方

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(1999 年 11 月 11 日收到, 2000 年 2 月 18 日收到修改稿)

在 800 和 970 nm LD 激发下, 分别研究了 Er^{3+} 单掺和 Yb^{3+} , Tm^{3+} 共掺的 AlF_3 基(AZF, AYF)玻璃中上转换发光、能量传递和浓度猝灭. 在 Er^{3+} 掺杂的 AlF_3 基玻璃, 随着 Er^{3+} 掺杂量的增加, 红光与绿光上转换发光强度比 ($I_{\text{red}}/I_{\text{green}}$) 增加. 这被认为与两个 Er^{3+} 离子(一个在 $^4\text{I}_{9/2}$ 态, 另一个在 $^4\text{S}_{3/2}$ 态)的交叉弛豫过程有关. 在 Tm^{3+} - Yb^{3+} 共掺的 AlF_3 基玻璃中, 发现对于 Tm^{3+} 的浓度猝灭, 蓝光跃迁比近红外荧光跃迁表现更明显. 研究还发现 Yb^{3+} - Tm^{3+} 共掺 AYF 和 AZF 玻璃存在 Yb^{3+} 离子对上转换发光的猝灭现象, 这被认为可能是 $\text{Tm}^{3+}(^3\text{F}_4) \rightarrow \text{Yb}(^3\text{F}_{5/2})$ 反向能量传递的结果.

关键词: 稀土离子; 氟铝酸盐玻璃

PACC: 7855; 4255R; 7840

1 引 言

稀土离子掺杂的上转换现象自从 Auze^[1]首先提出和研究以来, 已经在许多材料中被广泛研究. 尤其是由于近年来近红外半导体二极管激光器的发展, 稀土离子掺杂玻璃的上转换发光就更加显示了其广阔的应用前景.

由于氟化物玻璃比氧化物玻璃有更小的声子能量, 掺杂在氟化物玻璃中的稀土离子就有更小的多声子弛豫速率和更大的荧光量子效率, 这些性能使得氟化物玻璃是一种合适的光纤激光器、光纤放大器以及红外-可见上转换激光器材料^[2]. 各种稀土离子掺杂的氟铝酸盐玻璃如 ZBLAN 都已被广泛研究, 并且有许多研究工作已在通信等系统中得以应用^[2-7]. AlF_3 玻璃也显示了 ZrF_4 基玻璃相似的应用潜力, 且许多性能方面超过 ZBLAN^[8], 氟铝玻璃 (AlF_3 - BaF_2 - SrF_2 - CaF_2 - MgF_2 - YF_3) 有着更高的玻璃转变温度、更好的化学稳定性和机械性能. 在许多方面可能是光学器件的更好基质材料. 我们最近研究也发现, 在高浓度 Er^{3+} 掺杂实现 1.5 μm 微片激光器方面氟铝玻璃也明显表现出好于 ZBLAN 玻璃的性能. 但对有关稀土离子在氟铝基玻璃中光谱性质的研究报道却相对较少, 对在氟铝基玻璃中 Yb^{3+} - Tm^{3+} 的光谱性质还未见有报道.

本文我们以 800 和 970 nm 的连续 laser diode

(缩写为 LD)作为激光源, 研究了 AYF, AZF 玻璃中高浓度 Er^{3+} (>3 mol%) 单掺和 Yb^{3+} - Tm^{3+} 共掺系统的能量转换与上转换性能与机理, 着重研究其上转换发光强度与掺杂浓度、发光强度与抽运功率的关系, 以及最佳的掺杂浓度. 同时将它们与在 ZBLAN 中的情况进行对比, 并对稀土离子在 AYF, AZF 中的发光性质做了进一步的分析.

2 实 验

2.1 样品制备

本实验中玻璃样品的基本成分为 10MgF_2 - 20CaF_2 - 10SrF_2 - 10BaF_2 -(15-x-y-z) YF_3 -x ErF_3 -y YbF_3 -z TmF_3 -35 AlF_3 (AYF 系统), 9.44MgF_2 - 18.89CaF_2 - 9.44SrF_2 - 9.44BaF_2 -(15-x-y-z) YF_3 -x ErF_3 -y YbF_3 -z TmF_3 -23.61 AlF_3 -14.17 ZrF_4 (AZF 系统)和(52-z) ZrF_4 -20 BaF_2 -(5-x-y) LaF_3 -3 AlF_3 -20 NaF -x ErF_3 -y YbF_3 -z TmF_3 . 将 40 g 由高纯原料配制的玻璃配合料装入白金坩埚内, 在 900°C—1000°C 下熔制 60 min, 倒入经预热的铝模内, 然后在接近 T_g 温度下退火 10 min 后, 随炉冷却(约为 2°C/min)至室温. 最后将熔制得到的玻璃加工成 20 mm × 15 mm × 3 mm 两面抛光的光学测试样品.

2.2 物理化学性能测试

玻璃密度用排液失重法测定. 折射率用阿贝折射仪测定. 膨胀系数用差动膨胀仪测定, 升温速率为 $3.5^\circ\text{C}/\text{min}$. 弹性模量 E 用复合振子法测定. 玻璃转变温度 T_g 用差热分析法在氮气氛中测定, 升温速率为 $6^\circ\text{C}/\text{min}$. 玻璃在 $4000\text{—}200\text{ cm}^{-1}$ 范围的红外透射光谱和振动光谱是用 Perkin-Elmer580 型双光路红外分光光度计测得. $45000\text{—}4000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的透射光谱是用 SP-700 双光路分光光度计记录的. 化学稳定性以表面细磨的块状样品在一定温度的蒸馏水中的单位表面积失重来表示.

2.3 光学性能测试

样品的吸收光谱是在 Perkin-Elmbda9 型分光光度计上测量, 上转换发光光谱是以连续的 800 和 970 nm LD 作为激发源, 经过准直后, 良好地聚焦表面抛光的样品上, 然后以 90° 角在 Hitachi650-60 型荧光光度计接收荧光.

3 实验结果

3.1 氟铝基玻璃物理化学性能

AYF 玻璃在抗水性能方面明显优于 ZBLAN 玻璃, 以在 50°C 蒸馏水中浸泡 8 h 为例, AYF 玻璃的单位面积失重为 $0.84\text{ mg}/\text{cm}^2$, 而 ZBLAN 玻璃则为 $7.20\text{ mg}/\text{cm}^2$. 红外透射光谱也进一步证实了这一点. ZBLAN 玻璃在 30°C 浸泡 0.5 h 后在 2.9 和 6.1 μm 附近就有明显的 OH 和 H_2O 引起的吸收带. 表明这些玻璃已与水发生明显的反应, 同时表面白色水解产物的形成使玻璃在其他波段的透过率也明显降低. 而 ZAF 玻璃则无明显变化. 表 1 列出了 AYF 玻璃和 ZBLAN 玻璃的物理性质, 可以看出 AYF 氟铝酸盐玻璃较 ZBLAN 氟锆酸盐玻璃有更高的玻璃转变温度, 更好的机械性能, 是一种在许多方面都优于 ZBLAN 玻璃的氟化物玻璃体系.

3.2 Er^{3+} 掺杂氟铝基氟化物玻璃系统

在 800 nm 的抽运光激发下, 掺 Er^{3+} 的氟化物玻璃样品的上转换荧光光谱如图 1 所示, 它由 3 个带所组成: 在 500 nm 附近的强绿光带, 525 nm 的边带和 667 nm 的弱红光带. 它们分别对应与 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow$

表 1 AYF 玻璃与 ZBLAN 玻璃物理性质

	AYF	ZBLAN
透光范围/ μm	0.23—7.0	0.24—7.5
密度 $d/(\text{g}/\text{cm}^3)$	3.87	4.62
折射率 n_D	1.427	1.519
玻璃转变温度 $T_g/^\circ\text{C}$	425	300
杨氏模量 $E/(\text{kg}/\text{cm}^2)$	7.16	5.53
膨胀系数 $\alpha/10^{-7}^\circ\text{C}^{-1}$	149	157
声子能量 E_p^*/cm^{-1}	630	506

* 声子能量从红外光谱的 Fourier 转变计算得到, AYF 玻璃声子能量为 625 cm^{-1} .

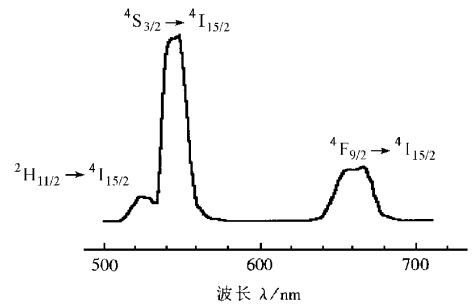


图 1 800 nm LD 激发下掺 Er^{3+} 的 AYF 玻璃上转换发光图

$^4\text{I}_{15/2}$ (550 nm), $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (525 nm), $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (667 nm)^[3].

随着玻璃成分及 Er^{3+} 含量的不同, 其上转换发光强度有明显的不同, 红光与绿光发光强度的比率 ($I_{\text{red}}/I_{\text{green}}$) 也有所不同(见表 2). 从表 2 可以看出在 AYF, AZF, ZBLAN 这三种玻璃中, $I_{\text{red}}/I_{\text{green}}$ 值依次减小, 而且随着 Er^{3+} 掺杂量的增加, 这三种玻璃的 $I_{\text{red}}/I_{\text{green}}$ 值都随之增加.

图 2 表示了 AYF, AZF 玻璃绿光上转换发光强度随 Er^{3+} 浓度的变化, 可以看出对于 AYF 玻璃, 其最大绿光上转换发光强度所对应的 ErF_3 掺杂量约

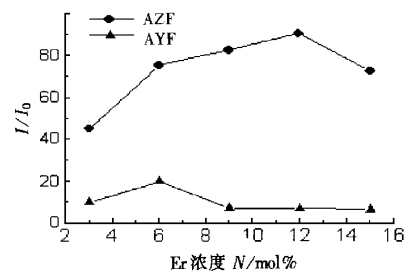


图 2 800 nm 激发下 AYF, AZF 玻璃绿光上转换发光强度与 ErF_3 浓度 N 的关系

为 6 mol% ,而 AZF 玻璃则约为 12 mol%(均小于 ZBLAN 的 15 mol%^[9]).

表 2 ErF₃ 浓度对 AYZ, AZY, ZBLAN 等氟化物玻璃红绿光发射强度比值(I_{red}/I_{green})的影响

ErF ₃ 浓度 $N/mol\%$	I_{red}/I_{green}		
	AZF	AZF	ZBLAN
3	0.213	0.115	0.036
6	0.293	0.163	
9	0.374	0.190	0.120 ^[4]
12	0.392	0.213	
15	0.400	0.242	

图 3 表示了 在 800 nm 抽运光激发下, 6 mol% Er³⁺ 掺杂的 AYZ 和 AZF 玻璃绿光及红光上转换发光强度与激发功率 P_{ex} 的关系, 可以看出这两种玻璃的绿光发射强度与激发功率呈二次方关系, 而对于 667 nm 的上转换红光, 其发光强度随 (P_{ex})^{0.6} 增加.

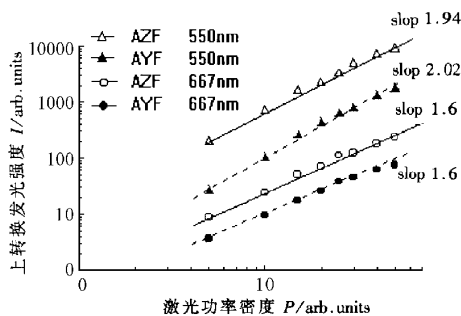


图 3 800 nm 激发下 AYZ, AZF 玻璃绿光上转换发光强度与 ErF₃ 浓度的关系

3.3 Tm³⁺, Yb³⁺ 共掺氟铝基氟化物玻璃

Tm³⁺, Yb³⁺ 共掺氟化物玻璃在聚焦良好的 970 nm LD 激光照射下, 能看到较为明亮的蓝、红色荧光(如图 4). 主要的荧光发射集中在近红外的 793 nm 和蓝色的 476 nm, 它们分别对应³F₄→³H₆ 和¹G₄

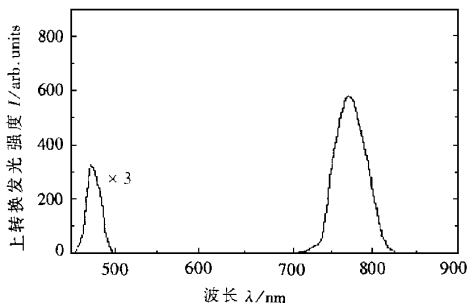


图 4 970 nm LD 激发下 Tm³⁺, Yb³⁺ 共掺 AYZ 玻璃上转换光谱

→³H₆ 跃迁, ZBLAN 玻璃还能看到 649 nm 的¹G₄→³H₄ 跃迁. 与 Er³⁺ 掺杂相似, 无论是近红外的 793 nm 还是蓝色的 476 nm 都是 ZBLAN 最强, AZF 玻璃次之, AYZ 玻璃最弱.

我们测量了氟铝基(AYZ, AZF)玻璃的上转换发光强度随入射功率的变化, 其变化规律与 ZBLAN 类似^[5]. 图 5 表示了 AYZ 玻璃的变化规律, 在对数坐标下, 对应 476 和 793 nm 的斜率分别为 2.56 和 1.85, 表明它们分别为三光子和二光子的上转换过程.

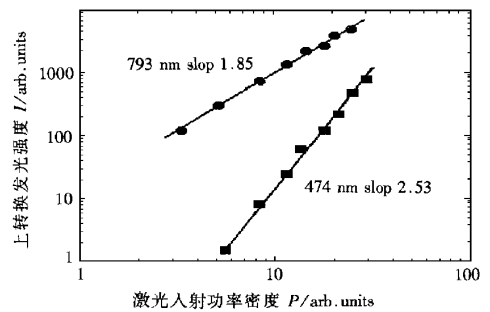


图 5 970 nm 激发下 Tm³⁺, Yb³⁺ 共掺 AYZ 玻璃上转换发光强度与激发功率 P 的关系

图 6 和图 7 表示了 AYZ 和 AZF 玻璃在 970 nm 激发下上转换发光强度与稀土离子 Tm³⁺ 和 Yb³⁺ 浓度的关系. 随着 Tm³⁺ 和 Yb³⁺ 浓度的增加, 荧光

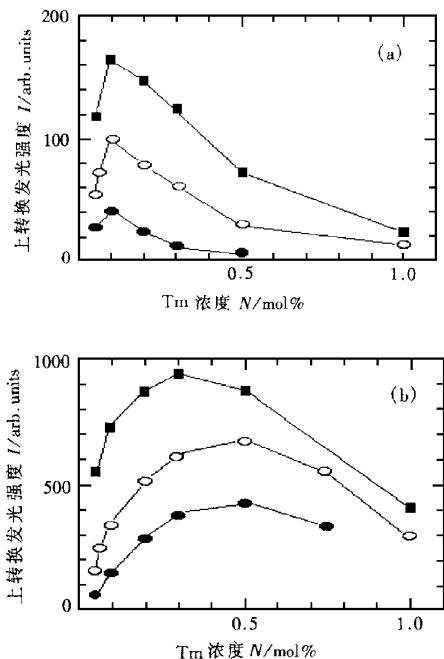


图 6 970 nm 激发 Tm³⁺, Yb³⁺ 共掺的 AYZ 和 AZF 玻璃上转换荧光强度与 Tm³⁺ 浓度的关系
○ 为 5 mol% Yb AYZ; ● 为 10 mol% Yb AYZ;
■ 为 10 mol% Yb AZF

强度都经历了先增加然后再减小的过程. 对¹G₄→³H₆ 蓝光跃迁, AYF 和 AZF 玻璃 Tm³⁺ 最佳掺杂浓度都为 0.1 mol% (如图 6(a)); 对³F₄→³H₆ 近红外跃迁, AYF 玻璃 Tm³⁺ 最佳掺杂浓度为 0.5 mol%, AZF 玻璃 Tm³⁺ 最佳掺杂浓度为 0.3 mol% (如图 6(b) 所示). 表明在 Yb³⁺-Tm³⁺ 共掺的 AYF, AZF 玻璃中, 对于 Tm³⁺ 浓度猝灭, 蓝光的¹G₄→³H₆ 跃迁比近红外的³F₄→³H₆ 跃迁表现更为明显. 从图 7 可以看出, AYF 玻璃的这二个荧光的 Yb³⁺ 最佳掺杂浓度都约为 5 mol%, AZF 玻璃则都约为 (8—10) mol%.

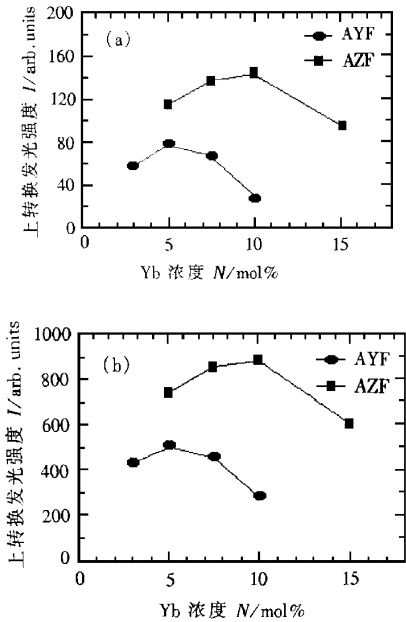


图 7 970 nm 激发 Tm³⁺ (Tm 浓度 N 为 0.2 mol%), Yb³⁺ 共掺的 AYF 和 AZF 玻璃上转换荧光强度与 Tb³⁺ 浓度 N 的关系
 -○- 为 5 mol% Yb AYF; ●- 为 10 mol% Yb AYF; ■- 为 10 mol% Yb AZF

⁴I_{9/2}, 一个 Er³⁺ (acceptor) 通过多声子弛豫至⁴I_{11/2} 和⁴I_{13/2} 后, 接收来自另一个 Er³⁺ 离子 (donor) 交换的能量而跃迁到⁴F_{3/2} 和²H_{11/2}, 然后通过多声子弛豫过程至⁴S_{3/2}. 处于激发态的⁴S_{3/2} 离子辐射跃迁至基态⁴I_{15/2} 产生 550 nm 的绿光, 这是一个两光子过程, 因此绿光上转换荧光强度 $I_{green} \propto P_{ex}^2$ (如图 3 所示). 同时也有部分⁴S_{3/2} 离子经无辐射弛豫过程至⁴F_{9/2} (如图 9 的过程 I), ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} 跃迁产生 667 nm 的红光. 这是一个两光子过程, 而实验中斜率为 1.6, 即 $I_{red} \propto P_{ex}^{1.6}$, 这较大的偏差说明必有其他机理控制着红光上转换发射.

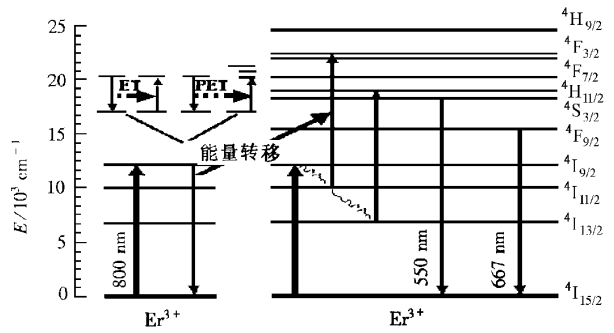


图 8 800 nm 激发下 Er³⁺ 掺杂的氟化物玻璃上转换过程

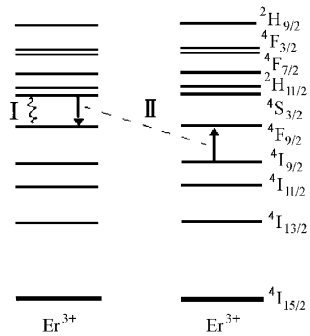


图 9 红光发射的两种可能过程

⁴F_{9/2} 布居也可以通过处于⁴S_{3/2} 的 Er³⁺ 和⁴I_{9/2} 的 Er³⁺ 的交叉弛豫过程来完成. 即图 9 的 II 过程, $Er^{3+}(^4S_{3/2}) + Er^{3+}(^4I_{9/2}) \rightarrow 2Er^{3+}(^4F_{9/2})$. (1) 在偶极-偶极相互作用下, 交叉弛豫过程概率 P_{CR} 可表示为^[11]

$$P_{CR} = \text{constant} \times (\Pi \times S) \mathcal{Y} R^6. \quad (2)$$

这里 R 是处于⁴S_{3/2} 态的 Er³⁺ 离子与⁴I_{9/2} 态的 Er³⁺ 间的距离, S 是一个线型重叠量, 主要由⁴S_{3/2}→⁴F_{9/2} 和⁴I_{9/2}→⁴F_{9/2} 跃迁之间的能量失配度 ΔE 来决定,

4 分析与讨论

4.1 Er³⁺ 掺杂铝基氟化物玻璃系统

上转换过程是由基态吸收 (GSA) 激发态吸收 (ESA) 辐射跃迁、多声子弛豫和 4f 态间的能量转换 (ET) 等过程所组成^[6], 其中 ESA 和 ET 尤为重要. 在 800 nm 抽运光的激发下的高浓度 Er³⁺ 掺杂氟化物玻璃系统中, Er³⁺ 的 550 nm 的上转换发光的可能机理示于图 8, 它可能是声子辅助的能量转换 (PET) 方式^[10]. 首先两个 Er³⁺ 离子都被激发到

Π 是这两个跃迁的电偶极概率的乘积. 在高掺杂下, R 变小, 这种交叉弛豫作用就变得非常重要. 按照此交叉弛豫机理, 红光上转换发光强度 $I \propto (P_{ex})^{3/4+1}$ 这就较好地解释了在高掺杂下 Er^{3+} : AYF 玻璃中 667 nm 红光发射强度 $I \propto (P_{ex})^6$, 这也说明了在 ErF_3 高掺杂下, 这种弛豫机理对红光的上转换发射起主要作用. 这种交叉弛豫增加了处于 $^4F_{9/2}$ 态的离子数目. 随着 Er^{3+} 离子浓度的增加, 此交叉弛豫作用增强, 因此相应地 I_{red}/I_{green} 也就增大 (如表 2 所示). 同时这种交叉弛豫也降低了绿光上转换效率, 与浓度猝灭效应一起使得在更高掺杂下绿光上转换荧光强度反而下降 (例如在 AYF 玻璃中, 约大于 6 mol% Er^{3+} 绿光上转换荧光强度开始减小).

由于 ZBLAN, AZF, AYF 玻璃的声子能量依次增加, 这使得 AYF 玻璃较 ZBLAN 玻璃有着更大的无辐射弛豫速率. 这就使更多的 $^4S_{3/2}$ 能级离子通过多声子弛豫过程跃迁到 $^4F_{9/2}$ 能级和其他能级. 因此在这三种玻璃中, 绿光发射强度依次减小, 红绿光荧光强度比 I_{red}/I_{green} 依次增加 (如表 2).

4.2 Tm^{3+} , Yb^{3+} 共掺氟铝基氟化物玻璃

Yb^{3+} 离子敏化 Tm^{3+} 离子是由它们特定的能

级结构所决定的. 图 10 所示的吸收光谱和能级结构中可以看出, Tm^{3+} 离子不存在 970 nm 的基态吸收 (GSA), 但这一波长却正位于 Yb^{3+} 离子 $^2F_{5/2}$ 能级上, 对 970 nm 附近有着很强的吸收. 在 970 nm LD 激发光的作用下, Yb^{3+} 离子被激发至 $^2F_{5/2}$ 能级, 之后通过多步的能量传递把 Tm^{3+} 离子抽运至 3F_4 , 1G_4 能级. 这种机理首先是由 Auzelet^[1] 提出的, 它可以这样来描述: 首先, 入射的红外光子将 Yb^{3+} 离子激发至 $^2F_{5/2}$ 能级, 处于激发态的 Yb^{3+} 离子通过能量传递把附近的 Tm^{3+} 离子激发至 3H_5 能级, 由于该能级寿命很短, 很快就无辐射弛豫到 3H_4 能级; 同一个或另一个附近的 Yb^{3+} 离子吸收第二个红外光子后将能量传递给该 Tm^{3+} 离子, 将 Tm^{3+} 离子从 3H_4 能级激发至 3F_2 能级, 同样经 3F_3 能级很快衰减至 3F_4 能级; 再一步的能量传递把 Tm^{3+} 离子激发到 1G_4 能级. 图 5 所表示的上转换发光强度与入射功率的关系也证实了这种二光子和三光子过程.

这三步能量传递 (即图 10 中的 PET1, PET2 和 PET3) 的效率是由相关跃迁的能量失配度 ΔE 所决定的. 从表 3 中可以看出, 这三步能量传递的能量失配度都不是很大. 同时由于稀土离子在玻璃中, 尤其

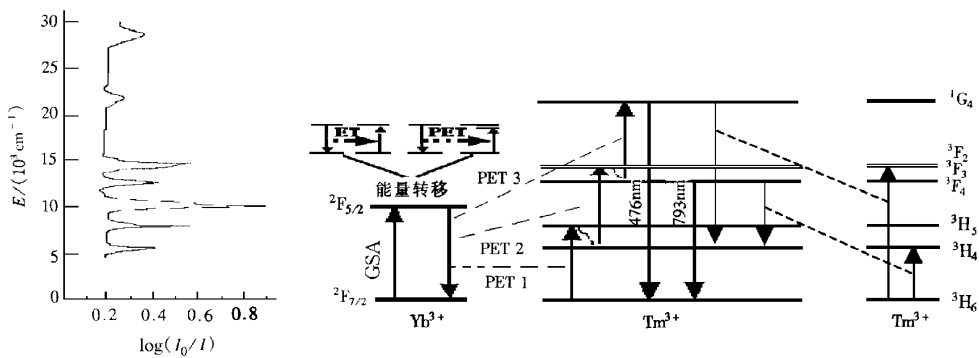


图 10 Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 在 AYF 玻璃中的吸收光谱和能级结构, 及 Yb^{3+} 离子敏化 Tm^{3+} 离子的上转换发光过程和一些交叉弛豫过程. 吸收光谱中实线表示 Tm^{3+} 吸收光谱, 虚线表示 Yb^{3+} 吸收光谱

表 3 AYF 玻璃中各步上转换能量传递和交叉弛豫的能量失配度 ΔE^*

上转换能量传递	$\Delta E/cm^{-1}$	交叉弛豫	$\Delta E/cm^{-1}$
PET1: $Yb(^2F_{5/2}) + Tm(^3H_6) \rightarrow Yb(^2F_{7/2}) + Tm(^3H_5)$	1906	$^1G_4 + ^3H_6 \rightarrow ^3H_4 + ^3F_2$	-163**
PET2: $Yb(^2F_{5/2}) + Tm(^3H_4) \rightarrow Yb(^2F_{7/2}) + Tm(^3F_2)$	624	$^1G_4 + ^3H_6 \rightarrow ^3H_4 + ^3F_3$	523
PET3: $Yb(^2F_{5/2}) + Tm(^3F_4) \rightarrow Yb(^2F_{7/2}) + Tm(^1G_4)$	1466	$^1G_4 + ^3H_6 \rightarrow ^3H_5 + ^3F_4$	402
PET4: $Tm(^3F_4) + Yb(^2F_{7/2}) \rightarrow Tm(^3H_6) + Yb(^2F_{5/2})$	2500	$^3G_4 + ^3H_6 \rightarrow ^2^3H_4$	500

* 跃迁能量失配度是这样计算的: 从初始能级吸收峰的波长方向半宽处至终止能级吸收最大处.

** 负号表示 Antistokes 过程.

在氟化物玻璃中结构无序性较大,导致有较大的 Stark 分裂值^[12].因此 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 离子在 AYF , AZF 玻璃中有较大的能级展宽,使得与能量转移相关的两个跃迁的能量间隔可能是部分交叠的,因此相比较晶体材料,其能量传递通道更大.另外, $^3\text{H}_5$ 和 $^3\text{F}_2$, $^3\text{F}_3$ 能级寿命很短,到达这些能级的布局迅速弛豫到下能级,使得反向能量传递不能进行.因此 PET1, PET2 和 PET3 过程都具有较高的能量传递效率.所以 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 共掺的 AYF 玻璃在 970 nm 的激发下能够产生较强的蓝光和近红外上转换荧光.

由于 ZBLAN, AZF , AYF 玻璃无辐射弛豫速率依次增加,因此上转换发光强度 ZBLAN 最强, AZF 次之, AYF 最弱.

通过速率方程模型,一些上转换荧光强度的表达式被推导出来. Wright^[13] 用这样的方法推导出 Tb^{3+} - Tm^{3+} 系统抽运功率不是很大时, $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 和 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁上转换荧光强度分别有如下关系:

$$I_1 \propto \Phi^2 N_{\text{Yb}}^2 N_{\text{Tm}}, \quad (3)$$

$$I_2 \propto \Phi^3 N_{\text{Yb}}^3 N_{\text{Tm}}, \quad (4)$$

式中 N_{Yb} 和 N_{Tm} 分别为 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 离子的浓度, Φ 是抽运激光功率密度. Wright 在得到上面的关系时,做了一些近似:来自 $^3\text{F}_4$, $^3\text{H}_4$ 和 $^1\text{G}_4$ 的受激辐射跃迁被忽略, $^3\text{F}_2$ 能级仅仅无辐射弛豫到 $^3\text{F}_4$ 能级.上面的上转换荧光强度关系表明了,在 970 nm 抽运下 $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 和 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁上转换过程分别是一个二光子和三光子过程.按照 Wright 的关系,这两个荧光强度分别二次方和三次方依赖于 Yb^{3+} 离子浓度,线性依赖于 Tm^{3+} 离子浓度,但在我们的实验中并没有观察到这种关系(如图 6 和图 7).

在 Φ 和 N_{Yb} 不变的情况下,当 Tm^{3+} 浓度增加到一定的程度,这两个跃迁都出现荧光强度下降的情况,我们认为这种荧光猝灭主要是由于 Tm^{3+} 离子间的交叉弛豫作用引起的.我们计算了 Tm^{3+} 离子最有可能的交叉弛豫的能量失配度,列于表 3 中,其中的每一项都包含了两个过程,例如: $^1\text{G}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5 + ^3\text{F}_4$ 包括($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$, $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$)和($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$).从表 3 可见,可能的交叉弛豫通道是很丰富的,尤其是与 $^1\text{G}_4$ 和 $^3\text{F}_4$ 能级相关的交叉弛豫通道.随着 Tm^{3+} 离子浓度的增加, Tm^{3+} 离子间距离变小,与 $^1\text{G}_4$ 和 $^3\text{F}_4$ 能级相关的这些交叉弛豫作用也就相应增强,使 $^1\text{G}_4$ 和 $^3\text{F}_4$ 的粒子布居数减少,所以

当 Tm^{3+} 离子浓度增加到一定的程度,上转换荧光强度会下降.由表 3 可见, $^1\text{G}_4$ 能级较 $^3\text{F}_4$ 能级有着更为丰富的交叉弛豫通道,另外影响 $^3\text{F}_4$ 能级粒子布居数的交叉弛豫过程也间接地影响 $^1\text{G}_4$ 能级(见图 10 的 PET3 过程),因此对于 Tm^{3+} 离子浓度猝灭,蓝光 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁比近红外 $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁表现更明显.

当 Φ 和 N_{Tm} 一定时,在 Yb^{3+} 浓度不大时,随着敏化离子 Yb^{3+} 浓度的增加,有更多的处在 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级 Yb^{3+} 离子将能量共振传递给 Tm^{3+} 离子,因此 AYF 和 AZY 玻璃中蓝光和近红外上转换荧光强度都相应增强.但当 Yb^{3+} 继续增加至一定浓度后, AYF 和 AZF 玻璃中的这两个荧光上转换强度都开始减小.在 AYF 玻璃中, Yb^{3+} 离子的最佳掺杂浓度约为 5 mol%, 在 AZF 玻璃中为(8—10) mol%. 我们认为 Yb^{3+} 离子的这种浓度猝灭效应可能是由 Tm^{3+} 的 $^3\text{F}_4$ 能级向 Yb^{3+} 的 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级的反向能量传递(见表 3 的 ET4: $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$)所引起的.图 11 表示了 Yb^{3+} - Tm^{3+} : AYF 玻璃中 $^3\text{F}_4$ 能级寿命与 Yb^{3+} 离子浓度的关系,从图 11 中可以看出,随 Yb^{3+} 离子浓度的增加, $^3\text{F}_4$ 能级寿命减小,这也证实了此反向能量传递的存在.它随 Yb^{3+} 离子浓度的增加而增强,在较高 Yb^{3+} 离子浓度下,随着 Yb^{3+} 的增加, Tm^{3+} 离子 $^3\text{F}_4$ 能级粒子布居数反而减少,同样也就影响 $^1\text{G}_4$ 能级粒子布居数(PET3 过程),因此这两个上转换发光都存在 Yb^{3+} 离子的浓度猝灭.

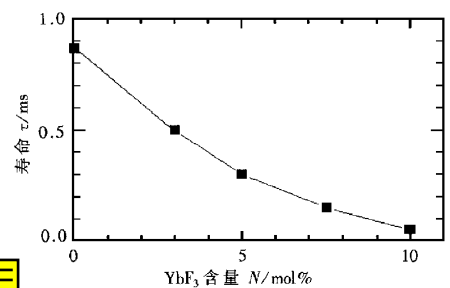


图 11 AYF 玻璃 $^3\text{F}_4$ 能级寿命与 Yb^{3+} 浓度 N 的关系
 TmF_3 的浓度 $N = 0.5 \text{ mol}\%$

5 结 论

1. 在 ZBLAN, AZF , AYF 三种玻璃中,由于声子能量依次增加,800 nm LD 激发下的 Er^{3+} 掺杂和 970 nm LD 激发下的 Tm^{3+} - Yb^{3+} 共掺的这三种玻

璃的上转换荧光强度也就依次减弱.

2. 800 nm LD 激发下的 Er^{3+} 掺杂的铝基氟化物玻璃, 红绿光荧光强度比 $I_{\text{red}}/I_{\text{green}}$ 随着 Er^{3+} 掺杂量的增加而增加, 且高掺杂下的红光荧光强度 $I \propto (P_{\text{ex}})^{1.6}$, 这与 Er^{3+} 离子的 $^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^4\text{I}_{9/2}$ 态间的交叉弛豫过程有关. 在高掺杂下此交叉弛豫过程对红光上转换发光起主要作用. 在 ZBLAN, AZF, AYF 三种玻璃中, 红绿光荧光强度比 $I_{\text{red}}/I_{\text{green}}$ 在这三种玻璃中依次增加, 这是因为它们的无辐射弛豫速率增加, 使得绿光上转换荧光强度的减弱大于红光的减弱.

3. 970 nm LD 激发下的 Tm^{3+} - Yb^{3+} 共掺铝基氟化物中, Tm^{3+} 离子和 Yb^{3+} 离子都对上转换荧光有浓度猝灭效应. 对于 Tm^{3+} 浓度猝灭效应, 蓝光 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁比近红外的 $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁表现更为明显. 对蓝光跃迁, AYF 和 AZF 玻璃最佳掺杂浓度都为 0.1 mol%, 而对近红外跃迁, Tm^{3+} 最佳掺杂浓度为 (0.3—0.5) mol%, 这可能是由于有更丰富的交叉弛豫作用与 $^1\text{G}_4$ 能级相关. $\text{Tm}^{3+} (^3\text{F}_4) \rightarrow \text{Yb} (^2\text{F}_{5/2})$ 的反向能量传递的存在是 Yb^{3+} 离子对 Tm^{3+} 上转换发光的浓度猝灭的重要原因.

- [1] F. E. Auzel, *Proc. IEEE*, **61**(1973) 758.
 [2] L. Wetenkamp, G. F. West, H. Tobben, *J. Non-cryst. Solid*, **140**(1992) 35.
 [3] M. D. Shinn, W. A. Sibley, M. G. Drexhage, R. N. Brown, *Phys. Rev.*, **B27**(1983) 6635.
 [4] E. W. J. L. Oomen, P. M. T. Legal, *J. Lumin.*, **46**(1990), 352.
 [5] Y. Feng, X. B. Chen, Z. Hao *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **46**(1997) 2454 (in Chinese) 冯衍、陈晓波、郝昭等 *物理学报* **46**(1997) 2454.
 [6] R. S. Quimby, *Mater. Sci. Forum.*, **32&33**(1988) 551.
 [7] X. B. Chen, G. J. Zhang, M. X. Li *et al.*, *Acta Physica Sinica (Overseas Edition)*, **8**(1999) 216.
 [8] M. Naftaly, A. Jha, B. N. Samson, E. R. Taylor, *Spectroscopic Properties of Nd in Fluoroaluminate Glasses for 1.3 μm Optical Amplifier*, 11th IS_{NOG} Sheffield (September, 1998) p. 143.
 [9] D. R. Macfarlan *et al.*, *J. Non-cryst. Solids*, **213&214**(1997), 158.
 [10] F. X. Gan, Y. H. Chen, 8th Inter. Symp. on Halide Glasses, (France, 1992) p. 413.
 [11] T. Kushida, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **34**(1973), 138.
 [12] P. M. Peters, S. N. Houde-Walter, *J. Non-cryst. Solids*, **239**(1998), 162.
 [13] J. C. Wright, *Top. Appl. Phys.*, **15**(1976) 239.

RARE EARTH DOPED AlF_3 -BASED FLUORIDE GLASS

ZHANG LONG ZHANG JUN-JIE QI CHANG-HONG LIN FENG-YING HU HE-FANG

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

(Received 11 November 1999; revised manuscript received 18 February 2000)

ABSTRACT

Energy transfers and upconversion fluorescence spectroscopy in both Er^{3+} singly doped and Tm^{3+} - Yb^{3+} co-doped AlF_3 -based fluoride glass excited at 970 nm are investigated experimentally. In Er^{3+} AYF glass, the optimum Er^{3+} content for 550 nm emission is about at 6 mol%, which is 12 mol% in AZF glass. With the increase of Er^{3+} content, the intensity ratio of the red emission to the green emission ($I_{\text{red}}/I_{\text{green}}$) is increased in AYF and AZF glass, and the red emission intensity in these glass depends on $(P_{\text{ex}})^{1.6}$. They are mainly due to a cross-relaxation process between two erbium ions, one in the $^4\text{S}_{3/2}$ and the other in the $^4\text{I}_{9/2}$. In Tm^{3+} - Yb^{3+} co-doped AlF_3 -based fluoride glass, the concentration quenching of Tm^{3+} in blue at 476 nm is stronger than that in infrared light at 793 nm, and the optimum content of Tm^{3+} for 476 nm emission is about 0.1 mol%, while it is (0.3—5) mol% for 793 nm emission. The concentration quenching of Yb^{3+} to upconversion fluorescence is also observed. It may be due to the back-energy transfer from the $^3\text{F}_4$ level of Tm^{3+} to the $^2\text{F}_{5/2}$ level of Yb^{3+} .

Keywords: rare earth ion, fluoroaluminate glass

PACC: 7855, 4255R, 7840