

Er³⁺ 掺杂重金属氧氟硅酸盐玻璃的上转换发光研究*

徐时清[†] 汪国年 张军杰 戴世勋 胡丽丽 姜中宏

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(2003 年 7 月 9 日收到, 2003 年 10 月 15 日收到修改稿)

研究了 Er³⁺ 掺杂重金属氧氟硅酸盐玻璃的吸收光谱、上转换光谱和拉曼光谱, 分析了重金属氧氟硅酸盐玻璃中 Er³⁺ 的上转换发光机理. 结果表明: 通过 975nm 的激光二极管激发, 在室温下同时观察到蓝光(411nm)、绿光(525 和 543nm) 和红光(655nm), 分别是由于 Er³⁺ 离子²H_{9/2} → ⁴I_{15/2}, ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2}, ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}, 和 ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} 跃迁. 随 Er₂O₃ 浓度的增加, 蓝光、绿光和红光的发光强度都增强, 上转换发光机理主要涉及能量转移和激发态吸收. 强烈的绿光和红光激发是由于双光子吸收过程, 而微弱的蓝光是由于三光子吸收过程. 拉曼光谱发现, 对 Er³⁺ 离子在重金属氧氟硅酸盐玻璃中的上转换发光, 玻璃结构中的 PbF₂ 起到重要作用.

关键词: Er³⁺ 离子, 重金属氧氟硅酸盐玻璃, 上转换光谱, 发光机理

PACC: 4270, 3250, 3320K

1. 引言

蓝绿光波段激光在高密度数据存储、海底通信、大屏幕显示、检测、尤其是激光医疗等领域有着广泛的应用价值^[1-5]. 在固体激光器中欲获得蓝绿光激光输出, 主要有以下三种方法: 1) 利用宽禁带半导体材料直接制作蓝绿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稀土的晶体或玻璃中实现蓝绿激光输出. 对于可见波段的半导体激光二极管(LD), 蓝、绿光 LD 的开发存在一定困难, 同时 LD 的光束质量不尽人意, 在许多应用领域受到了限制; 由 LD 抽运的倍频固体激光器, 需要复杂的非线性参量过程进行频率转换, 光束质量虽然很好, 但系统较复杂, 造价很高. 上转换发光与其他方法相比具有以下优点^[6]: 1) 可以有效降低光致电离作用引起基质材料的衰退; 2) 不需要严格的相位匹配, 对激发波长的稳定性要求不高; 3) 输出波长具有一定的可调谐性. 另外, 上转换发光更有利于简单、廉价及结构紧凑小型激光器系统的发展. 与掺稀土晶体相比, 玻璃对掺入的稀土离子的种类和数量的限制较小, 具有制造周期短、易于加工、输出波长多、可调谐范围宽等

优点. 特别是随着 980nm 和 800nm LD 的商品化, 稀土离子掺杂玻璃的上转换发光受到广泛关注. 许多三价稀土离子, 如 Er³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺, Pr³⁺ 和 Nd³⁺, 在玻璃基质中可以作为吸收和激发中心. 在这些稀土离子中, Er³⁺ 离子是最普遍使用的而且也是最有效的一种稀土离子^[7-10]. 由于玻璃基质的声子能量越低, 稀土离子的上转换效率越强, 因此到目前为止, 许多研究者主要把精力集中于氟化物玻璃的研究. 然而氧化物玻璃由于具有较好的化学稳定性、热稳定性和光纤拉制特性, 在实际应用中比氟化物玻璃更具优势. 其中, 特别是硅酸盐玻璃具有最好的化学稳定性和热稳定性, 而且容易制成各种形状, 例如棒状和光纤^[11], 但是由于其声子能量很大, 很难在室温下观察到上转换发光现象. 因此设计一种新的掺 Er³⁺ 硅酸盐基质玻璃, 在室温下实现上转换发光已成当务之急.

本文制备了一种新的 Er³⁺ 掺杂重金属氧氟硅酸盐玻璃, 研究了玻璃的吸收光谱、拉曼光谱和上转换发光光谱以及 Er³⁺ 离子浓度对上转换发光的影响, 分析了上转换发光机理.

2. 实 验

选取 50SiO₂-50PbF₂ 组分作为研究对象. 原料

* 国家自然科学基金(批准号 60207006)和上海市科委光科技(批准号 022261046)资助的课题.

[†] E-mail: shiqingxu75@hotmail.com, 电话: 021-59914293.

SiO₂ 和 PbF₂ 均为分析纯, 稀土 Er₂O₃ 的纯度为 99.99%, Er₂O₃ 掺杂浓度分别为 0.2, 0.5, 1, 1.5 和 2mol%。称取混合料 50g, 充分混合, 搅拌均匀, 放入有盖的氧化铝坩埚中于 900—1000℃ 的硅碳棒电炉中加热 30—60min, 将熔融液倒入预热的铁模中, 成型后移入退火炉中退火, 以 10℃/h 的速度降温至室温。将退火后的玻璃研磨、抛光, 制成 15mm × 20mm × 2mm 的两大面抛光样品, 用于测试光谱性质。另外, 一个未掺杂的 50SiO₂-50PbF₂ 玻璃被制备为测试拉曼光谱。

吸收光谱用 PERKIN-ELMER-LANBDA 900UV/VIS/NIR 型分光光度仪, 测量范围为 300—1700nm; 上转换光谱测试采用法国 J-Y 公司的 TIA550 型荧光光谱仪测试, 用 975nm LD 作为激发源, 最大功率为 2W; 拉曼光谱用 FT 型拉曼光谱仪, 测量范围为 100—1500cm⁻¹。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 50 SiO₂-50PbF₂-2Er₂O₃ 玻璃的吸收光谱。吸收峰位于 1532, 975, 801, 651, 542, 521, 487, 450, 442, 406, 378 和 365nm 的峰值, 分别对应于从基态 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}, ²H_{9/2}, ⁴G_{11/2} 和 ²G_{9/2} 的跃迁。每一个吸收峰值均由 Er³⁺ 离子激发态能级标示。

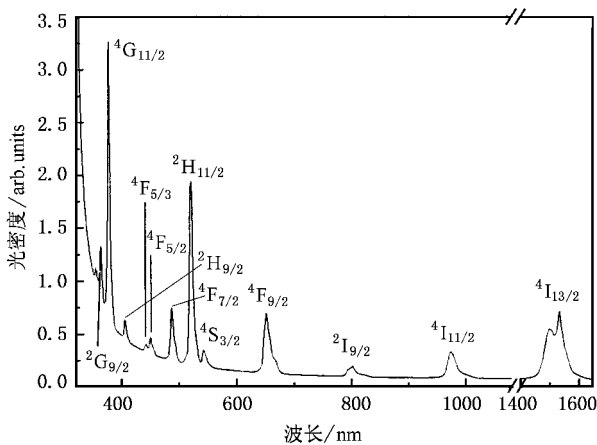


图 1 50SiO₂-50PbF₂-2Er₂O₃ 玻璃的吸收光谱

3.2. 上转换光谱和机理分析

不同浓度 Er³⁺ 离子在重金属氧氟硅酸盐玻璃

中的室温上转换发光光谱如图 2 所示。由图 2 可知, 可同时观察到蓝光(411nm)、绿光(525 和 543nm) 和红光(655 nm) 四个发光中心, 分别对应于 Er³⁺ 离子 ²H_{9/2} → ⁴I_{15/2}, ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2}, ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} 和 ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} 跃迁。但是与 543nm 的绿光相比, 411nm 的蓝光发光强度比较微弱。随 Er₂O₃ 浓度增加, 蓝光(411nm)、绿光(525 和 543nm) 和红光(655 nm) 的发光强度都增强。

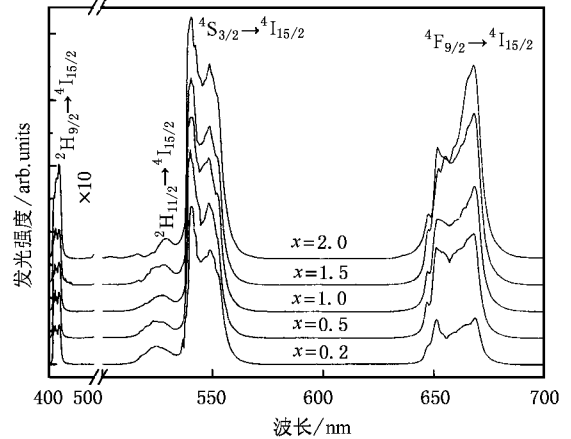


图 2 975nm 激光激发 50SiO₂-50PbF₂-xEr₂O₃ (x = 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mol%) 玻璃的上转换发光光谱

上转换发光强度与抽运激光功率之间的关系为 $I_{UP} \propto I_{IR}^m$ (I_{UP} 为上转换发光光强度, I_{IR} 为抽运功率, 即输入红外激光的强度, m 表示发射一个可见光子所吸收的红外光子数), 从上述的关系式, 我们得到 975nm 激光抽运 Er³⁺ 离子掺杂重金属氧氟硅酸盐玻璃各发光谱线所对应的发光强度与抽运功率的对数曲线图, 如图 3 所示。由图 3 所知, 上转换荧光 411, 525, 543 和 655nm 曲线的斜率分别为 2.32, 1.92, 1.63 和 1.74。根据文献 [2], 可以推断绿光和红光均为双光子吸收过程, 蓝光是由于三光子吸收过程。

根据吸收光谱、能量匹配情况和与抽运功率的依赖关系, 我们基于 Er³⁺ 离子的能级图讨论 Er³⁺ 离子上转换发光机理, 如图 4 所示。上转换发光主要存在两个机理: 激发态吸收 (ESA) 和能量转移 (ET)。据文献 [12], 当 Er³⁺ 离子浓度小于 0.5mol% 时, Er³⁺ 离子单掺玻璃的上转换发光可以忽略能量转移的影响, 因此对于 0.2mol% Er₂O₃ 掺杂玻璃的绿光上转换, 第一步, ⁴I_{15/2} 能级上的 Er³⁺ 离子通过基态吸收 (GSA) 过程跃迁至 ⁴I_{11/2} 能级; 第二步, ⁴I_{11/2} 能级上的 Er³⁺ 离子由于具有较长的寿命, 通过 ESA: ⁴I_{11/2}(Er³⁺) + 一

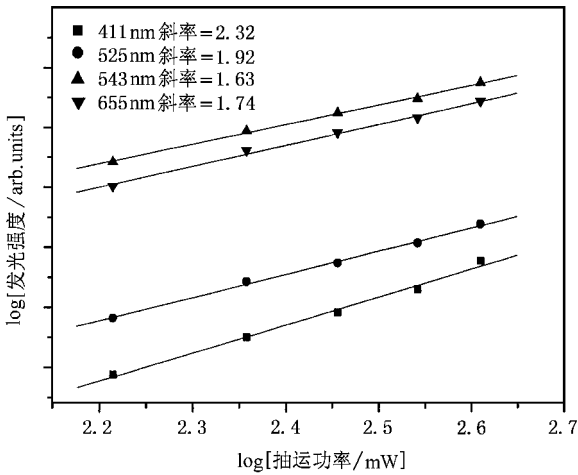


图 3 上转换发光强度与抽运光功率的对数关系

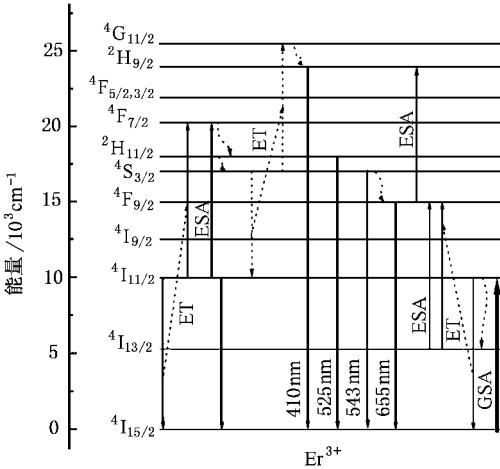


图 4 Er³⁺ 离子能级图和可能的上转换机理

个光子 $\rightarrow^4F_{7/2}(Er^{3+})$ 。 $^4F_{7/2}$ 能级上的 Er^{3+} 离子迅速无辐射弛豫至 $^4S_{3/2}$ 能级。 $^2H_{11/2}$ 能级的粒子数反转是由于与 $^4S_{3/2}$ 能级之间的快的热振动产生的。上述过程产生 $^2H_{11/2}\rightarrow^4I_{15/2}$ 和 $^4S_{3/2}\rightarrow^4I_{15/2}$ 跃迁,发出525nm和543nm的绿光。当高浓度 Er^{3+} 离子掺杂玻璃时(Er_2O_3 浓度大于或等于0.5mol),对于绿光上转换,第一步也是GSA;在第二步除ESA外还存在ET: $^4I_{11/2}(Er^{3+})+^4I_{11/2}(Er^{3+})\rightarrow^4F_{7/2}(Er^{3+})+^4I_{15/2}(Er^{3+})$ 。随 Er_2O_3 浓度的增加,ET过程增强,所以两个绿光上转换的发光强度都增强。

对于红光(655nm)上转换,主要存在两种机理。第一是 $^4S_{3/2}$ 能级上的 Er^{3+} 离子迅速无辐射弛豫至 $^4F_{9/2}$ 能级,然后由于 $^4F_{9/2}\rightarrow^4I_{15/2}$ 跃迁发出655nm的红光;第二是 $^4F_{9/2}$ 能级粒子数反转基于以下过程:

ESA: $^4I_{13/2}(Er^{3+})+一个光子\rightarrow^4F_{9/2}(Er^{3+})$ 和ET: $^4I_{13/2}(Er^{3+})+^4I_{11/2}(Er^{3+})\rightarrow^4I_{15/2}(Er^{3+})+^4F_{9/2}(Er^{3+})$ 。能级 $^4I_{13/2}$ 粒子数反转是由于上能级 $^4I_{11/2}$ 的无辐射弛豫。对于低浓度掺杂(0.2mol Er_2O_3),ET基本可以忽略,因此红光上转换的发光强度较弱。随 Er_2O_3 浓度的增加,ET过程增强,所以红光上转换的发光强度增强。

对于蓝光上转换,双光子吸收过程 $^4I_{15/2}\rightarrow^4I_{11/2}\rightarrow^2H_{9/2}$ 是不可能存在的,到达 $^2H_{9/2}$ 或 $^4G_{11/2}$ 能级必需存在三光子吸收过程。一个可能的机理是在 $^4S_{3/2}$ 能级发生交叉弛豫,其中一个 Er^{3+} 离子将能量传递给另外一个 Er^{3+} 离子使其跃迁至 $^4G_{11/2}$ 能级,而本身无辐射弛豫至 $^4I_{11/2}$ 能级, $^4G_{11/2}$ 能级上的 Er^{3+} 离子迅速无辐射弛豫至 $^2H_{9/2}$ 能级,然后由于 $^2H_{9/2}\rightarrow^4I_{15/2}$ 跃迁发出411nm的蓝光。随 Er_2O_3 浓度的增加,交叉弛豫过程增强,因此蓝光上转换的发光强度增强。另一个可能的机理是由于 $^4F_{9/2}$ 能级的 Er^{3+} 离子吸收第三个抽运光子,发生 $^4F_{9/2}\rightarrow^2H_{9/2}$ 跃迁,使 $^2H_{9/2}$ 能级形成粒子数反转,然后通过 $^2H_{9/2}\rightarrow^4I_{15/2}$ 跃迁发出蓝光,由于随 Er_2O_3 浓度的增加, $^2H_{9/2}$ 能级粒子数反转增加,因此蓝光上转换的发光强度增强。但是由于涉及上述过程的跃迁概率很小,所以蓝光上转换的发光强度很低。

3.3. 拉曼光谱

未掺杂重金属氧氟硅酸盐玻璃的拉曼光谱如图5所示。由图5可知,重金属氧氟硅酸盐玻璃的最大声子能量为 $904cm^{-1}$,小于纯 SiO_2 玻璃。Layne等^[13]已研究了稀土离子在氧化物玻璃中的多声子弛豫。

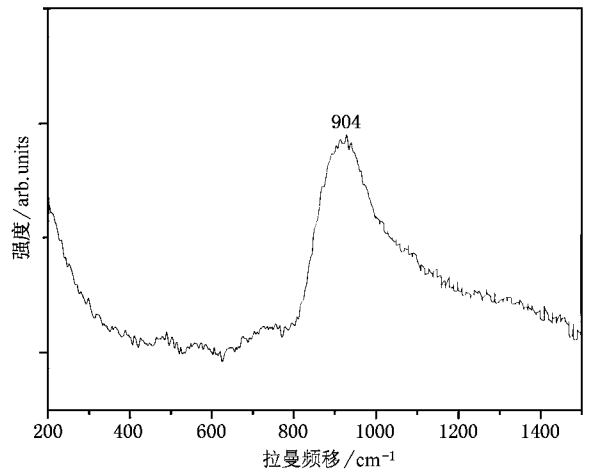


图 5 未掺杂重金属氧氟硅酸盐玻璃的拉曼光谱

各种氧化物玻璃的最大声子能量如下:硼酸盐玻璃 1350 cm⁻¹、磷酸盐玻璃 1100cm⁻¹、硅酸盐玻璃 1000cm⁻¹、锆酸盐玻璃 900 cm⁻¹和碲酸盐玻璃 800 cm⁻¹。从上述结果可以推断 PbF₂对玻璃结构有重要影响。一方面 PbF₂的加入有利于降低基质玻璃的声子能量;另一方面 PbF₂可以作为玻璃形成体和修饰体进入玻璃结构中,使玻璃结构的非桥氧数量增多。玻璃中的 Er³⁺离子被更多的非桥氧包围,因此与 Er³⁺离子相连的配位场振动能量可能小于基质玻璃的最大声子能量。从而使 Er³⁺离子在重金属氧氟硅酸盐玻璃中多声子弛豫率更低,所以使 Er³⁺离子在重金属氧氟硅酸盐玻璃中获得较强的上转换发光。

4. 结 论

在室温下,通过 975nm 的 LD 抽运,Er³⁺离子在重金属氧氟硅酸盐玻璃中获得蓝光、绿光和红光上转换发光。绿光和红光上转换发光是由于双光子吸收过程,而蓝光是由于三光子吸收过程,与绿光相比,蓝光的发光强度比较微弱,这主要是由于三光子吸收过程的概率较小。随 Er₂O₃浓度的增加,蓝光、绿光和红光的发光强度都增强,主要是由于 Er³⁺离子之间能量转移增强。拉曼光谱发现对 Er³⁺离子在重金属氧氟硅酸盐玻璃中的上转换发光,玻璃结构中的 PbF₂起到重要作用。

-
- [1] Oliveira A S *et al* 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 604
 [2] Huang L H *et al* 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 5550
 [3] Wang Y and Ohwaki J 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 1272
 [4] Pan Z *et al* 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 4688
 [5] Wang J G *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 747 (in Chinese) [王金国等 1998 物理学报 **47** 747]
 [6] France M 1999 *J. Optic. Mater* **11** 181
 [7] Soga K , Inoue H and Makishima A 2000 *J. Non-Cry. Solids* **274** 69
 [8] Lin H , Pun E Y B and Liu X R 2001 *J. Non-Cry. Solids* **283** 27
 [9] Higuchi H *et al* 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 19
 [10] Tsuda M *et al* 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 29
 [11] Xu S Q *et al* 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 905
 [12] Ziel J P *et al* 1986 *J. Appl. Phys.* **60** 4262
 [13] Layne C B , Lowdermilk W H and Weber M J 1977 *Phys. Rev. B* **16** 10

The upconversion luminescence research of Er^{3+} -doped heavy metal oxyfluorosilicate glasses^{*}

Xu Shi-Qing Wang Guo-Nian Zhang Jun-Jie Dai Shi-Xun Hu Li-Li Jiang Zhong-Hong

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

(Received 9 July 2003 ; revised manuscript received 15 October 2003)

Abstract

The absorption spectrum , upconversion spectra and Raman spectrum of Er^{3+} -doped heavy metal oxyfluorosilicate glasses have been investigated , and luminescence mechanisms of Er^{3+} in heavy metal oxyfluorosilicate glasses were analyzed. The results showed that blue , green and red emission centered around 411 , 525 , 543 , and 655 nm , corresponding to the $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, and $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ transitions of Er^{3+} ions , respectively , were simultaneously observed at room temperature under 975 nm diode laser excitation , and the intensity for blue , green and red emissions increases with increasing Er_2O_3 concentrations. There are two basic upconversion mechanisms : excited state absorption and energy transfer , and a two-photon upconversion process is assigned to the intense green and red emissions , respectively , while a three-photon process is responsible for weak blue upconversion. Raman spectrum indicates that the lead fluoride in the glass network play an important role in upconversion fluorescence of Er^{3+} .

Keywords : Er^{3+} ions , heavy metal oxyfluorosilicate glasses , upconversion spectroscopy , luminescence mechanism

PACC : 4270 , 3250 , 3320K

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60207006) and Optical Science and Technology of Shanghai (Grant No. 022261046).