

Yb³⁺ /Er³⁺ 共掺锆铈酸盐玻璃上转换发光 增强机理的研究^{*}

杨中民[†] 张勤远 刘粤惠 姜中宏

(华南理工大学光通信材料研究所, 特种功能材料制备新技术教育部重点实验室, 广州 510641)

(2004 年 8 月 24 日收到, 2004 年 10 月 12 日收到修改稿)

玻璃的最大声子能量决定稀土离子的上转换发光强度, 但本研究发现: Yb³⁺ /Er³⁺ 共掺锆铈酸盐玻璃在 980nm LD 抽运下, 上转换荧光强度随着 Bi₂O₃ 对 PbO 的取代和碱金属离子半径的增大而明显增强. 而 Raman 光谱显示基质玻璃的最大声子能量并不随 Bi₂O₃ 对 PbO 的取代和碱金属离子半径的增大而变化, 但玻璃的最大声子密度随着 Bi₂O₃ 对 PbO 取代和碱金属离子半径的增大而降低. 从玻璃无辐射跃迁概率的角度, 通过分析表明, 最大声子密度的降低是玻璃上转换发光强度增强的主要原因.

关键词: 掺饵玻璃, 上转换发光, 最大声子能量

PACC: 0765E, 3250, 4270C

1. 引 言

短波长固体激光器在高密度光盘存储、彩色显示和通信等方面有着重要的应用^[1]. 如在光盘存储中, 用短波长的蓝绿色激光替代红光“读写头”, 可将现有的光盘容量提高约 4 倍; 在激光打印设备中, 蓝绿色激光可以提高打印速度和分辨率; 在海底通信中, 蓝绿激光因其对海水的极佳穿透能力而成为水下载传输的窗口等等^[2,3]. 目前典型的蓝绿光波段的激光器是氦离子激光器, 它输出的波长为 488.0nm 和 514.5nm. 而这种气体激光器存在着体积大、寿命短和工作不稳定的缺点. 另外, 它通过连续方式工作, 很难利用激光调制技术获得高的峰值功率. 对于固体激光器, 获得蓝绿激光输出的方法主要有: 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. 与其他方法相比, 利用上转换技术在玻璃中实现短波长激光输出具有结构简单、成本低的特点, 因此备受科研工作者的关注.

众所周知, 玻璃中的上转换发光强度主要决定于玻璃的最大声子能量, 而玻璃的网络形成体是决定玻璃最大声子能量的最主要因素^[4,5]. 为了追求更高的上转换发光效率, 科研工作者在降低玻璃的最大声子能量、寻求更低声子能量玻璃形成体方面作了大量工作. 近年来, 一系列低声子能量的玻璃被开发出来用于提高上转换发光效率, 如卤化物玻璃和硫化物玻璃等^[6,7]. 但卤化物和硫化物玻璃都存在不易制备、化学稳定性差、强度低和激光损伤阈值低等缺点, 使其在实际使用中受到了限制. 与卤化物和硫化物玻璃相比, 氧化物玻璃具有制备简单、热稳定性和化学稳定性以及强度高的优点. 在氧化物玻璃中, 铈酸盐玻璃以其较低的最大声子能量而受到广泛关注^[8]. NTT 公司已经将稀土离子掺杂铈酸盐玻璃拉制成玻璃光纤, 光纤的损耗已由最初的 10dB/m 降至 0.02dB/m, 显示了铈酸盐玻璃广泛的应用前景^[9]. 如何提高稀土离子在铈酸盐玻璃中的发光性能已成为当前稀土离子掺杂铈酸盐玻璃研究的一个热点.

本文研究了 Yb³⁺ /Er³⁺ 共掺铈酸盐玻璃的上转换发光性能, 发现随着 Bi₂O₃ 对 PbO 的取代和碱金

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 60307004 和 50402007)、广东省科技攻关项目(批准号: 2002B11604)和广东省自然科学基金(批准号: 013013)资助的课题.

[†] E-mail: yangzm@scut.edu.cn

属离子半径的增大,玻璃上转换发光强度明显增大.玻璃的 Raman 散射光谱显示玻璃的最大声子能量并不随 Bi_2O_3 对 PbO 的取代和碱金属离子半径的增大而改变.本文从玻璃无辐射跃迁概率的角度对锆铋酸盐玻璃的上转换发光性能进行了分析讨论.

2. 玻璃样品的制备与性能测试

选取玻璃组分(mol%)为 $5\text{R}_2\text{O}-10\text{ZnO}-10\text{BaO}-20\text{PbO}-20\text{GeO}_2-35\text{TeO}_2-1.4\text{Yb}_2\text{O}_3-0.2\text{Er}_2\text{O}_3$ ($R = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$, 依次命名为 LPGT, NPGT, KPGT) 和 $5\text{R}_2\text{O}-10\text{ZnO}-10\text{BaO}-20\text{BiO}_{3/2}-20\text{GeO}_2-35\text{TeO}_2-1.4\text{Yb}_2\text{O}_3-0.2\text{Er}_2\text{O}_3$ ($R = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$, 依次命名为 LBGT, NBGT, KBGT). 制备样品的原料均采用分析纯,分别以 R_2CO_3 , ZnO , BaCO_3 , PbO , Bi_2O_3 , GeO_2 , TeO_2 的形式引入. Yb^{3+} 和 Er^{3+} 以高纯氧化物(大于 99.99%)的形式引入.称取混合料 50g,充分混合均匀后放入到石英坩埚中于 1050°C 的硅碳棒炉中加热 30min,在加热过程中通入干燥的氧气以除去玻璃中的 OH^- .待玻璃液澄清后将其倒入预热的不锈钢磨具中,成型后移入 380°C 的 muffle 炉中退火.退火后的玻璃样品加工成 $20\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$ 大小,两大面抛光后进行光谱测试.

上转换光谱采用 Jobin-Yvon 公司的 TRIAX550 型光谱仪测量,激发光采用 980nm LD, Raman 散射光谱采用 Dilor-Jobin-Yvon 公司的 SPEX 型光谱仪测量,测量范围为 $1100-100\text{cm}^{-1}$.

3. 结果与讨论

图 1 为 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 掺杂玻璃在 980nm LD 抽运下的上转换荧光谱.上转换发射谱在可见光区记录了三个发射峰,中心波长为 525, 547 和 657 nm,分别对应于 Er^{3+} 离子的 ${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2}$ 和 ${}^4\text{F}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁.其中 547nm 绿光上转换发射谱线很强,当抽运功率低至 30mW 时仍能观测到上转换绿光.通过测试上转换绿光和红光的发射强度与抽运功率之间的关系发现:在 980nm LD 抽运下,玻璃的上转换绿光和红光都是源于双光子吸收过程,如图 2 所示.980nm LD 的抽运,使得玻璃中的 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 从基态跃迁到激发态,其过程分别表示为 ${}^2\text{F}_{7/2}$, ${}^2\text{F}_{5/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$.处于激发态的 Er^{3+} 继续吸收光子能量(激发态吸收, ESA),从 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 能级跃迁至 ${}^4\text{F}_{7/2}$ 能级.另一方面,处于激发态的 Yb^{3+} 将能量传递给邻近的 Er^{3+} (能量转移, ETU),使其从基态跃迁至 ${}^4\text{I}_{11/2}$,然后再通过吸收 Yb^{3+} 传递的能量跃迁至 ${}^4\text{F}_{7/2}$ 能级.处于 ${}^4\text{F}_{7/2}$ 能级的 Er^{3+} 离子通过无辐射跃迁弛豫到 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 能级, Er^{3+} 粒子在 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 和 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 能级上的分布是一个热平衡过程, ${}^4\text{S}_{3/2}$ 能级与其下 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 能级间的能隙为 3100cm^{-1} ,通过多声子弛豫到达 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 能级的粒子数减少,因此从 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 和 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 能级到基态的辐射跃迁发出了强的绿光.由于 Yb^{3+} 离子较高的掺杂浓度(是 Er^{3+} 离子的 7 倍)和大的吸收截面,上转换绿光的主要发光机理是能量转移上转

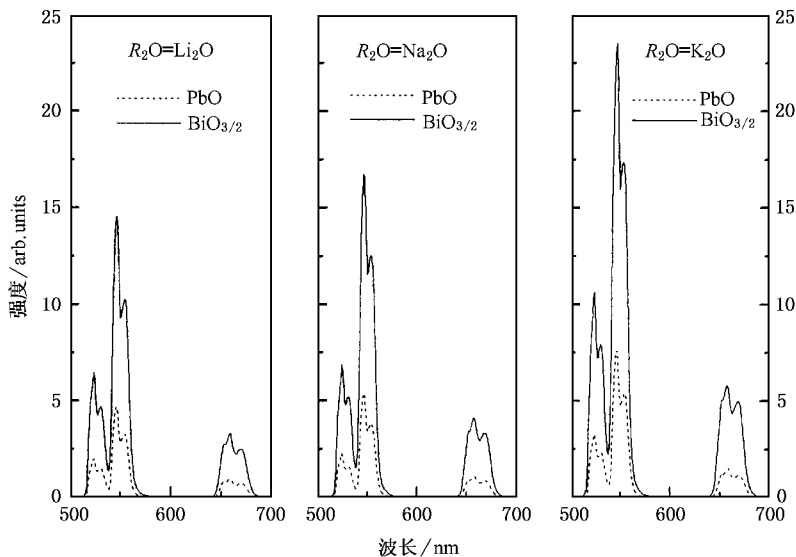


图 1 玻璃的上转换荧光谱

换过程. 对于 657nm 的红光, 其上转换机理是从 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级无辐射跃迁的粒子和处于 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的粒子通过吸收一个光子能量(或从激发态 Yb^{3+} 离子传递的能量)在 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级形成粒子数的反转, 从而发出上转换红光.

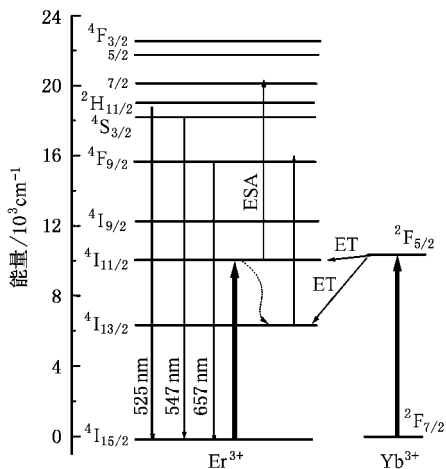


图 2 Yb^{3+} , Er^{3+} 能级结构

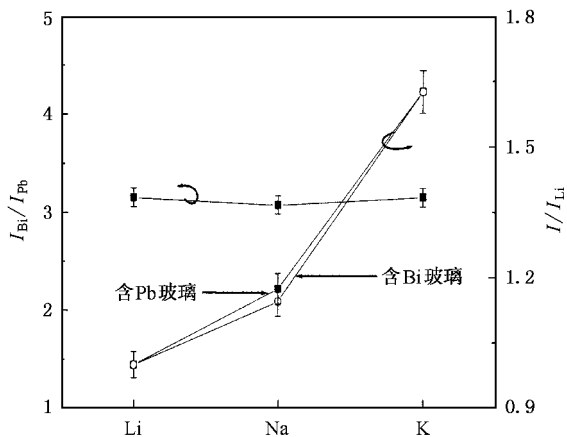


图 3 上转换绿光强度随基质玻璃组分的变化

另外, 图 1 显示出随着 Bi_2O_3 对 PbO 的取代和碱金属离子半径的增大, 玻璃的上转换发光强度显著增强. 在 Li, Na, K 各种玻璃中, 将含 Bi_2O_3 玻璃上转换发光强度 (I_{Bi}) 与含 PbO 玻璃的上转换发光强度 (I_{Pb}) 相比, 发现玻璃的上转换发光强度几乎增大了相同的倍数, 对于上转换绿光增大了 2 倍左右(如图 3 所示), 对于上转换红光增大了 2.8 倍左右(如图 4 所示). 在含 Pb 的玻璃中, 将各种玻璃的上转换发光强度 (I) 与含 Li 玻璃的上转换发光强度 (I_{Li}) 进行比较, 发现随着碱金属离子半径的增大, NPCT 玻

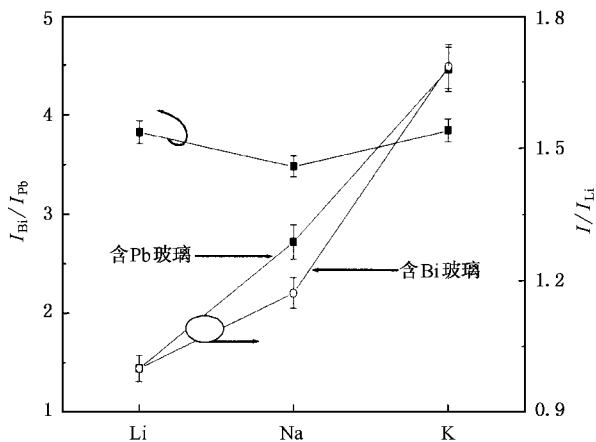


图 4 上转换红光强度对基质玻璃组分的依赖性

璃上转换绿光的发射强度是 LPCT 玻璃的 1.2 倍, 红光的发射强度是 LPCT 玻璃的 1.3 倍, 而 KPCT 玻璃的上转换绿光发射强度是 LPCT 玻璃的 1.6 倍, 红光的发射强度是 LPCT 玻璃的 1.7 倍. 在含 Bi 的玻璃中, 随着碱金属离子半径的增大, 玻璃上转换发光强度的增大量同含 Pb 玻璃几乎相同.

稀土离子在激发态能级的跃迁可分为辐射跃迁和无辐射跃迁, 其在激发态能级的荧光寿命 τ 可定义为^[10]

$$1/\tau = W_R + W_{\text{NR}} + W_{\text{ET}}, \quad (1)$$

其中 W_R , W_{NR} 分别为自发辐射跃迁概率、多声子弛豫概率; W_{ET} 是能量转移概率, 它与稀土离子的掺杂浓度、基质玻璃的最大声子能量以及温度有关. 由图 5 无稀土离子掺杂基质玻璃的 Raman 散射光谱可以看出, Bi_2O_3 对 PbO 的取代利碱金属离子间的相互取代对基质玻璃的最大声子能量没有影响, 因此由这些取代引起的 W_{ET} 的差异可以忽略. 根据 Judd-Ofelt 理论^[11] 随着自发辐射跃迁概率的增大, 玻璃的荧光强度增大. 玻璃的自发辐射跃迁概率与玻璃的折射率有关: $W_R \propto n(n^2 + 2)^2/g$ ^[12]. 已有研究表明^[13] 随着 Bi_2O_3 对 PbO 的取代, 玻璃的折射率略微增大, 因此玻璃的自发辐射概率有增大的趋势. 由方程 (1) 可知, 玻璃的荧光寿命应随 Bi_2O_3 对 PbO 的取代而降低, 但本文测试发现玻璃的荧光寿命不仅没有降低, 反而随着 Bi_2O_3 对 PbO 的取代和碱金属离子半径的增大有增大的趋势, 如表 1 所示玻璃在 980nm LD 抽运下测试的 Er^{3+} 上转换红绿荧光的寿命. 由此, 我们认为玻璃无辐射跃迁概率的降低可能是玻璃上转换发光强度增大的原因.

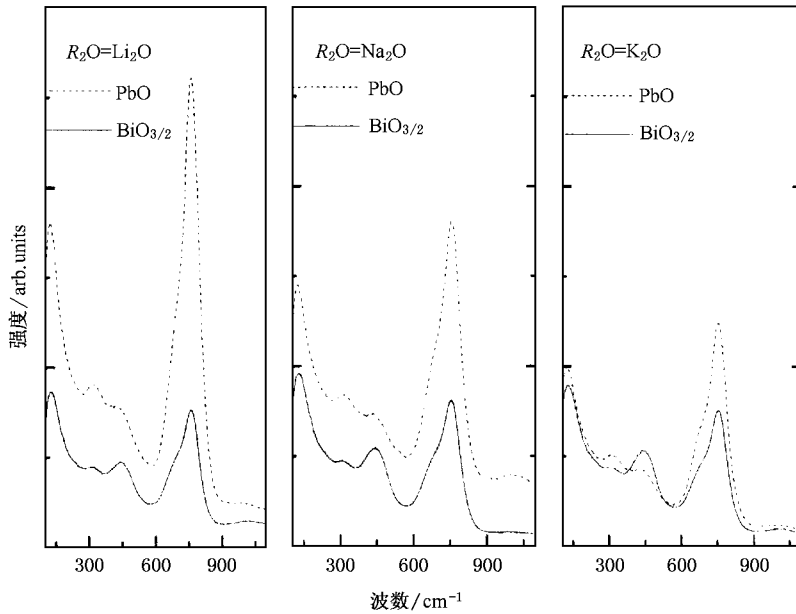


图5 无稀土离子掺杂基质玻璃的 Raman 散射光谱

表1 Er^{3+} 的 ${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$ 和 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 能级的荧光寿命

	含 Pb 玻璃的寿命/ μs			含 Bi 玻璃的寿命/ μs		
	LPGT	NPGT	KPGT	LBGT	NBGT	KBGT
${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$	140	150	160	145	152	168
${}^4\text{F}_{9/2}$	220	240	270	245	270	280

玻璃的无辐射跃迁概率 W_{NR} 可表示为^[14]

$$W_{\text{NR}} = C [n(T) + 1] P \exp(-\alpha \Delta E), \quad (2)$$

其中 $P = \Delta E / \hbar \omega_p$, $\alpha = -\ln(\epsilon) \hbar \omega_p$, $n(T) = [\exp(\hbar \omega_p / kT) - 1]^{-1}$. P 代表声子数; ΔE 表示两相邻能级间能量差; ϵ 表示稀土离子与声子的耦合强度; $\hbar \omega_p$ 表示玻璃的最大声子能量; C 表示一常数. 从(2)式可以看出, 随着玻璃最大声子能量及电-声耦合强度的增大, 玻璃的无辐射跃迁概率增大. 在图5中 754cm^{-1} 的振动峰属于 TeO_4 和 GeO_4 的联合振动峰, 在 $300\text{—}500\text{cm}^{-1}$ 的振动峰属于网络形成体离子和桥氧的振动峰^[15]. 从图中可以看出, 玻璃的最大声子能量 (754cm^{-1}) 并不随 Bi_2O_3 对 PbO 的取代和碱金属离子半径的增大而变化. 在氧化物玻璃中, 稀土离子与玻璃声子耦合强度的大小取决于玻璃中氧化物基团 (MO_x) 内 M^{X+} 对 O 的作用强度, 随着 M^{X+} 对 O 的作用强度增大, MO_x 中 O 对稀土离子的极化作用降低, 使得电-声耦合强度降低. 玻璃中 M 对 O 的作用强度可用式 $F = Z_1 Z_2 / A^2$ 表示^[16]. 其中 Z_1 和 Z_2 表示阴阳离子的化合价, A 表示 M—O 键

的键长, 一般取阴阳离子半径之和. 通过计算发现^[17] Bi^{3+} 离子的场强为 0.5^2 , 大于 Pb^{2+} 的离子场强 0.30^2 . 因此随着 Bi_2O_3 对 PbO 的取代, 稀土 Er^{3+} 与 O^{2-} 的耦合强度可能减弱, 导致无辐射跃迁概率的降低, 从而引起上转换发光强度的增大. 对于碱金属离子, 随着碱金属离子半径的增大, 其对外层电子的作用力减弱, 提供自由氧的能力增强. 稀土离子与氧之间的共价性增强, 从而增大了稀土离子与玻璃声子之间的耦合强度, 增大了玻璃的无辐射跃迁概率, 降低了玻璃的上转换发光强度. 但这与实验观测到的随碱金属离子半径的增大, 玻璃上转换发光强度增大的事实不符. 另外, 如果的确是由于 Bi_2O_3 对 PbO 的取代引起 Er^{3+} 与 O^{2-} 的耦合强度减弱, 从而引起上转换发光强度的增大, 那么在含 Pb 和含 Bi 玻璃中稀土离子和玻璃声子的耦合强度应随碱金属种类的变化而改变, 也就是玻璃的无辐射跃迁概率应随碱金属种类的改变而有所不同, 这与实验中观测到的在 Li, Na, K 各种玻璃中 $I_{\text{Bi}}/I_{\text{Pb}}$ 的比值并不随碱金属离子的变化而改变相矛盾, 因此电-声耦合强度并不是决定锆碲酸盐玻璃上转换发光强度增大的主要原因.

在无辐射跃迁概率的分析中, 往往忽略了常数 C . 而常数 C 由 Debye 公式表示为^[18] $C \propto (\alpha \omega)^{5/3}$, 其中 $(\alpha \omega)^{5/3}$ 是声子密度. 因此随着声子密度的增大, 无辐射跃迁的概率增大. 从图5可以看出, 随着

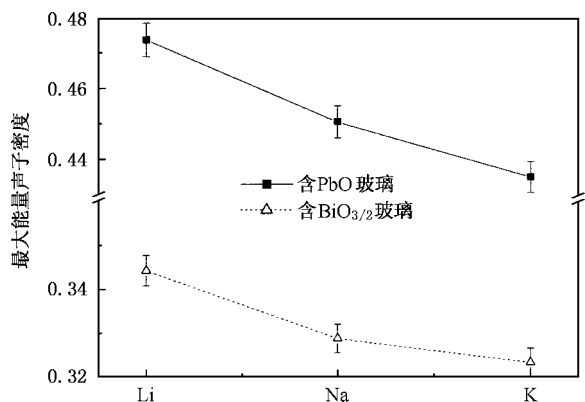


图6 最大能量声子密度对基质玻璃组分的依赖性

Bi_2O_3 对 PbO 的取代和碱金属离子半径的增大, 最大声子振动峰的强度减弱. 为了描述方便, 我们定义最大能量声子密度为最大声子振动峰的积分强度与玻璃 Raman 散射曲线的积分强度之比. 图 6 显示了玻璃的最大能量声子密度与玻璃组分之间的关系. 从图上可以看出, 随着 Bi_2O_3 对 PbO 的取代, 玻璃的最大能量声子密度显著降低. 从 LPGT 玻璃的 0.47 降低到 LBGPT 玻璃的 0.34, 从 NPPT 玻璃的 0.45 降低到 NBGT 玻璃的 0.32, 从 KPPT 玻璃的 0.43 降低到 KBGT 玻璃的 0.31, 相应地常数 C 降低了 42%, 43% 和 42%, 即玻璃的无辐射跃迁概率降低了 42%, 43% 和 42%, 因此玻璃的上转换发光强度显著增强, 绿光强度增大了 2 倍, 红光强度增大了 2.8 倍. 由于无辐射跃迁概率在三类玻璃中 (Li, Na, K) 的降低量基本相同, 使得上转换绿光和红光的增大与碱金属的种类无关, 这与实验观测的结果一致. 对于碱金属离子之间的取代, 玻璃的最大能量声子密度在含 Pb 玻璃中下降了 14%, 在含 Bi 玻璃中下降了 14.5%, 因而无辐射跃迁概率随着碱金属离子半径的增大分别下降了 14% 和 14.5%. 相应地上转换绿光强度在这两类玻璃中几乎相同地增大了 0.6

倍, 红光强度增大了 0.7 倍. 因此, 可以认为最大能量声子密度的降低是引起玻璃上转换发射强度增大的主要原因.

另外, 无论是在 Bi_2O_3 对 PbO 的取代中还是在碱金属离子间的取代中, 红光强度的增大总是大于绿光强度的增大. 其原因是 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级与其下 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级间的能隙 (3100cm^{-1}) 大于 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级与其下 $^4\text{I}_{9/2}$ 能级间的能隙 (2800cm^{-1}). 由方程 (2) 可知, $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的无辐射跃迁概率要大于 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的无辐射跃迁概率. 因此, 随着最大能量声子密度的降低, 玻璃的无辐射跃迁概率都因常数 C 而降低了相同百分比. 因此玻璃在 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级无辐射跃迁概率下降的绝对值要大于 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级无辐射跃迁概率下降的绝对值, 从而引起玻璃中上转换红光强度的增大量大于绿光强度的增大量. 从表 1 列出的红光和绿光的荧光寿命可以看出, 红光荧光寿命的增大要远大于绿光荧光寿命的增大, 这说明了由最大能量声子密度降低引起的无辐射跃迁概率降低, 对提高 Er^{3+} 掺杂锆硝酸盐玻璃上转换红光强度比提高上转换绿光强度更有利.

4. 结 论

研究了 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺锆硝酸盐玻璃的上转换发光性质, 发现随着 Bi_2O_3 对 PbO 的取代和碱金属离子半径的增大, 上转换发光强度明显增强. 基质玻璃的 Raman 光谱显示玻璃的最大声子能量并不随 Bi_2O_3 对 PbO 的取代和碱金属离子半径的增大而改变, 但最大能量声子密度随着玻璃组分的变化发生了明显改变. 通过分析发现, 最大能量声子密度的降低是玻璃上转换发光强度增大的主要原因, 同时还发现, 最大声子能量密度的降低更有利于上转换红光强度的增大.

- [1] Wang J Y, Guo W L and Lin Z M 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1861 (in Chinese) [王吉有、国伟林、林志明等 2002 物理学报 **51** 1861]
- [2] Gan F X 2001 *Chin. Sci. Foundation* **15** (in Chinese) [干福熹 2001 中国科学基金 **15**]
- [3] Chen X B, Zhang G Y and Song Z F 1995 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **15** 1 (in Chinese) [陈晓波、张光寅、宋增福 1995 光谱学与光谱分析 **15** 1]

- [4] Weber M J 1968 *Phys. Rev.* **171** 283
- [5] Boyer J C et al 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 9460
- [6] Shojiya M et al 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 2453
- [7] Oliveira A S et al 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 753
- [8] Vetrone F et al 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1752
- [9] Dai S X et al 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 730 (in Chinese) [戴世勋等 2003 物理学报 **52** 730]
- [10] Yeh D C et al 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 266

- [11] Hai L *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 186
 [12] Sardar D K *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 2041
 [13] Ruller J A and Shelby J E 1992 *Phys. Chem. Glasses* **33** 177
 [14] Pan Z *et al* 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 4688
 [15] Pan Z and Morgan S H 1997 *J. Non-Cryst. Solids* **210** 130
 [16] Jiang S *et al* 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **263&264** 364
 [17] Dumbaugh W H and Lapp J C 1992 *J. Am. Ceram. Soc.* **75** 2315
 [18] Tsang W S *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 1871

Mechanism of the enhanced upconversion emissions in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -codoped germanate-tellurite glasses *

Yang Zhong-Min[†] Zhang Qin-Yuan Liu Yue-Hui Jiang Zhong-Hong

(Key Laboratory of Special Functional Materials and Advanced Manufacturing Technology , Ministry of Education ,
 Institute of Optical Communication Materials , South China University of Technology , Guangzhou 510641 , China)

(Received 24 August 2004 ; revised manuscript received 12 October 2004)

Abstract

The intensity of upconversion emissions of rare-earth ions is determined by the maximum phonon energy of glass host. In this paper the intensities of upconversion emissions in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -codoped germanate-tellurite glasses upon the excitation of 980nm laser diode were extremely enhanced by replacing PbO with Bi_2O_3 and increasing the size of alkali-metal ions. Raman spectra show that the maximum phonon energies of the glass hosts investigated keep unchanged, while the maximum phonon density decreases on substituting Bi_2O_3 for PbO and increasing the size of alkali-metal ions. Based on the non-radiative decay rate, it is found that the maximum phonon density is the main reason for the enhancement of upconversion emissions in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -codoped germanate-tellurite glasses.

Keywords : Er^{3+} -doped glasses , upconversion luminescence , maximum phonon energy

PACC : 0765E , 3250 , 4270C

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60307004 and 50402007), the Guangdong Science and Technology Program (Grant No. 2002B11604) and the Natural Science Foundation of Guangdong Province , China (Grant No. 013013).

[†]E-mail : yangzm@scut.edu.cn