

卤化铅调整 Tm^{3+}/Yb^{3+} 共掺碲酸盐玻璃 上转换发光研究*

徐时清¹⁾²⁾³⁾ 张在宣¹⁾ 方达伟¹⁾ 董前民¹⁾ 姜中宏²⁾

¹⁾ 中国计量学院信息工程学院 杭州 310018)

²⁾ 中国科学院上海光学精密机械研究所 上海 201800)

³⁾ 中国科学院研究生院 北京 100039)

(2004 年 12 月 28 日收到 2005 年 3 月 1 日收到修改稿)

研究了卤化铅调整 Tm^{3+}/Yb^{3+} 共掺碲酸盐玻璃的热稳定性能、Raman 光谱和上转换发光光谱,分析了 Tm^{3+}/Yb^{3+} 共掺氧卤碲酸盐玻璃的上转换发光机理. 结果发现 混合卤化铅调整 Tm^{3+}/Yb^{3+} 共掺碲酸盐玻璃具有好的热稳定性能、低的声音能量、强的上转换蓝光. 这表明混合卤化铅调整 Tm^{3+}/Yb^{3+} 共掺碲酸盐玻璃是一种上转换蓝光激光器的潜在基质材料.

关键词: 氧卤碲酸盐玻璃, 上转换光谱, 发光机理, 上转换蓝光激光器

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]. 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,蓝绿色激光因其对海水的极佳穿透能力而成为水下传输的窗口等等. 与其他方法相比,通过上转换方法获得蓝绿光波段激光具有以下优点^[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. 许多三价稀土离子,如 Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Pr^{3+} 和 Nd^{3+} , 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, Tm^{3+} 由于能够获得较强的上转换蓝光而受到广泛重视^[7-9]. 利用

稀土离子发光实现蓝绿光输出一个急需解决的问题是基质材料的选择^[10]. 目前获得蓝绿光波段激光的基质材料均为氟化物晶体、玻璃或光纤. 这种氟化物材料的稳定性和机械强度差、抗激光损失阈值低、工艺制作困难等缺点使得它们在实际应用中遇到了很多困难. 因此,寻求一种合适的基质材料,对于实现高效蓝绿光发光以至于获得实际应用显得非常必要.

我们制备了一种新的卤化铅调整 Tm^{3+}/Yb^{3+} 共掺碲酸盐玻璃,研究了这种玻璃的热稳定性能、Raman 光谱和上转换发光光谱,分析了上转换发光机理.

2. 实 验

选取 $70TeO_2-25ZnO-5Na_2O$ (TZN), $60TeO_2-40PbF_2$ (TF), $60TeO_2-20PbF_2-20PbCl_2$ (TFC), $60TeO_2-10PbF_2-20PbCl_2-10PbBr_2$ (TFCB) 组分作为研究对象. 所用原料均为分析纯,其中稀土 Tm_2O_3 和 Yb_2O_3 的纯度为 99.99%,其掺杂浓度分别为 0.1mol% 和 2 mol%. 称取混合料 50 g,充分混合,搅拌均匀,放入有盖的氧化铝坩埚中于 700—800 °C 的硅碳棒电炉中加热 20—40 min,将融熔液倒入预热的铁模中,成

* 国家自然科学基金(批准号 60207006)资助的课题.

† E-mail: shiqingxu75@hotmail.com

型后移入退火炉中退火,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率降至室温.将退火后的玻璃研磨、抛光,制成 $15\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的两大面抛光样品,用于测试光谱性质.另外还制备了未掺杂的玻璃用作测试 Raman 光谱.

玻璃转变温度 T_g 和析晶开始温度 T_x 测试采用差热分析法(DTA),温度范围为室温至 $800\text{ }^\circ\text{C}$,升温速度为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.上转换光谱测试采用法国 J-Y 公司的 TIAX550 型荧光光谱仪,用 980 nm LD 作为激发源,最大功率为 2 W ;Raman 光谱测试用 FT 型 Raman 光谱仪,测量范围为 $100\text{—}1500\text{ cm}^{-1}$.所有测试均在室温下进行.

3. 结果及讨论

3.1. 玻璃的热稳定性

玻璃的析晶开始温度 T_x 和玻璃转变温度 T_g 之差 ΔT 是一个非常重要的参数,可以用来分析玻璃的热稳定性和光纤拉制特性.由于光纤拉制是一个再加热过程,这个过程析晶将增加光纤的散射损耗,从而降低其光学性能^[11].为了使光纤拉制的温度工作范围大,需要 ΔT 尽可能大^[12].图 1 为 TZN、TF、TFC 和 TFCB 玻璃的 T_x 、 T_g 和 ΔT 值.由图 1 可知,TFCB 玻璃具有最大的 ΔT 值,依次大于 TFC、TF 和 TZN 玻璃,因此表明 TFCB 玻璃具有最好的热稳定性.

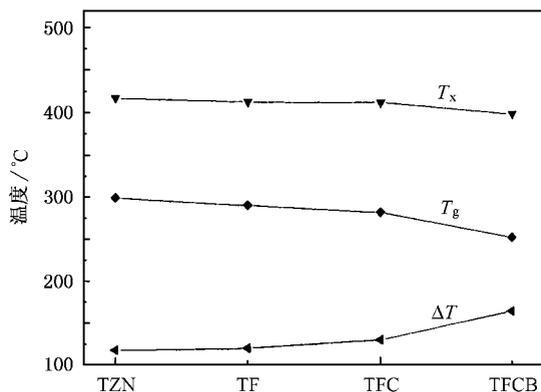


图 1 TZN、TF、TFC 和 TFCB 玻璃的 T_x 、 T_g 和 ΔT 值

3.2. Raman 光谱

未掺杂 TZN、TF、TFC 和 TFCB 玻璃的 Raman 光谱如图 2 所示.由图 2 可知,TZN 玻璃中主要有三个特征吸收峰^[13,14],分别是 443 cm^{-1} 处 Te—O—Te 键

的弯曲振动, 673 cm^{-1} 处 $[\text{TeO}_4]$ 双锥的伸缩振动以及 756 cm^{-1} 处 TeO_3 和/或 TeO_{3+1} 三方锥的伸缩振动.由图 2 可见,在同样的测试条件下,与 TZN 玻璃相比,在 TF、TFC 和 TFCB 玻璃中可以观察到比较明显的变化:(1)TZN 玻璃的最大声子能量为 756 cm^{-1} ,而 TF、TFC 和 TFCB 玻璃的最大声子能量分别为 742 、 738 和 732 cm^{-1} .据文献^[15]报道,这种变化主要是由于 $[\text{TeO}_3]$ 向 $[\text{TeO}_{3+1}]$ 转变引起的;(2)在中频区域($250\text{—}550\text{ cm}^{-1}$),TF、TFC 和 TFCB 玻璃的特征吸收峰的振动强度低于 TZN 玻璃振动强度,并且能够发现新的特征吸收峰;(3)在低频区域(小于 200 cm^{-1}),TF、TFC 和 TFCB 玻璃的特征吸收峰的振动强度都大于 TZN 玻璃的振动强度.以上事实说明,卤离子的加入对硝酸盐玻璃网络结构的形成具有重要影响.因此可初步推测,卤离子的加入能够提高 Tm^{3+} 的上转换发光.

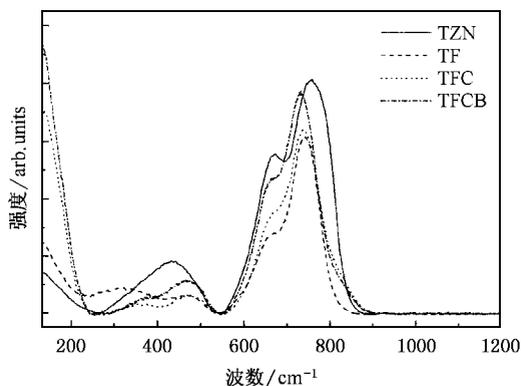


图 2 未掺杂 TZN、TF、TFC 和 TFCB 玻璃的 Raman 光谱

3.3. 上转换光谱和机理分析

在室温下通过 980 nm LD 激发 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 TZN、TF、TFC 和 TFCB 玻璃的上转换发光光谱如图 3 所示.由图 3 可同时观察到蓝光(475 nm)和红光(649 nm)两个发光中心,分别对应于 Tm^{3+} 的 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 和 $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$ 跃迁.在所有样品中可以发现,与 649 nm 的上转换红光相比, 475 nm 的上转换蓝光很强.通过计算, $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 TZN、TF、TFC 和 TFCB 玻璃上转换蓝光的积分强度分别为 0.68 、 2.73 、 3.53 和 3.81 ,其上转换红光的积分强度分别为 0.08 、 0.28 、 0.41 和 0.53 .与 TZN 玻璃相比, $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 TFCB 玻璃的上转换蓝光和红光分别增加 5.6 和 6.6 .这个结果证实了具有较低声子能量的卤离子能够提高上转换发光.在 $400\text{—}700\text{ nm}$ 的发光区域内,

$\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 TFCB 玻璃的上转换蓝光大约占到 90%. 特别需要指出的是, $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 TFCB 玻璃的上转换蓝光很强, 在 40 mW 功率的 980 nm LD 激发下通过肉眼就能观察到其上转换发光. 因此 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 TFCB 玻璃可用作上转换蓝光激光器的潜在基质材料.

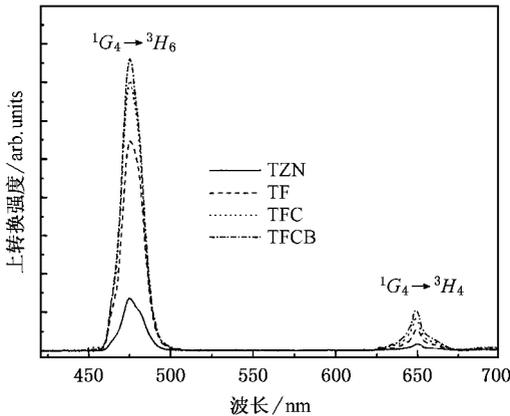


图 3 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 TZN, TF, TFC 和 TFCB 玻璃的上转换发光光谱

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 Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 的能级图讨论 Tm^{3+} 上转换发光机理, 如图 4 所示^[16,17]. 产生上转换蓝光和红光的 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 和 $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$ 跃迁主要通过以下三步过程.

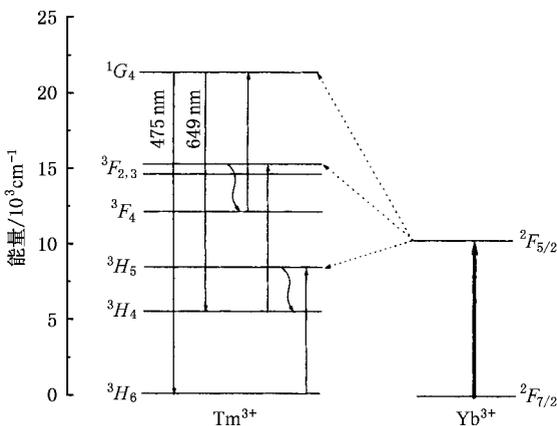
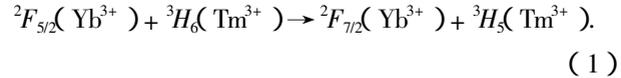
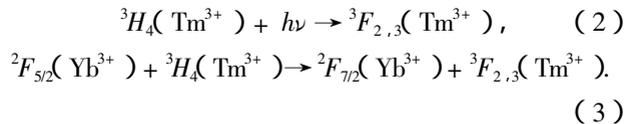


图 4 Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 的能级以及上转换过程示意图

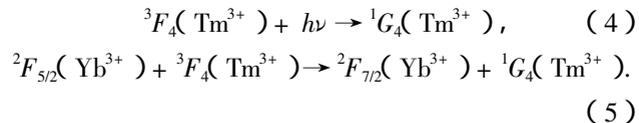
第一步, Yb^{3+} 吸收一个 980 nm 的光子, 产生 $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 跃迁, 然后处于激发态上的 Yb^{3+} 将能量转移 (ET) 到处于基态能级 (3H_6) 上的 Tm^{3+} , 使基态上的 Tm^{3+} 跃迁到 3H_5 能级. 这一过程可通过公式简单表示如下:



第二步, 处于激发态 3H_5 能级无辐射弛豫到亚稳态 3H_4 能级, 处于 3H_4 能级的 Tm^{3+} 通过吸收一个 980 nm 光子 (激发态吸收) 或通过 Yb^{3+} 到 Tm^{3+} 的 ET 跃迁到 $^3F_{2,3}$ 能级. 这一过程可表示为



第三步, 处于激发态 $^3F_{2,3}$ 能级无辐射弛豫到 3F_4 能级, 通过激发态吸收或 Yb^{3+} 到 Tm^{3+} 的 ET, 处于 3F_4 能级的 Tm^{3+} 跃迁到 1G_4 能级. 这一过程可表示为



1G_4 能级的 Tm^{3+} 辐射跃迁到基态 3H_6 能级产生强烈的上转换蓝光, 其中可能部分 1G_4 能级上的 Tm^{3+} 辐射跃迁到 3H_4 能级产生上转换红光, 因此上转换蓝光的强度远远大于红光的强度.

4. 结 论

研究了卤化铅调整 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺氧卤碲酸盐玻璃的热稳定性能、Raman 光谱和上转换发光光谱. 结果发现, 由于卤离子的加入改变了碲酸盐玻璃的网络结构, 提高了碲酸盐玻璃的热稳定性能, 降低了碲酸盐玻璃的声子能量, 增强了 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺碲酸盐玻璃的上转换发光, 特别是 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 TFCB 玻璃具有好的热稳定性能, 低的声子能量和强的上转换发光. 上转换机理分析表明, 上转换蓝光和红光都是由于三光子吸收过程而产生的.

- [1] Qin G, Qin W, Wu C et al 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 4328
 [2] Xu S Q, Yang Z M, Zhang J J et al 2004 *Chem. Phys. Lett.* **385** 263
 [3] Xu S Q, Wang G N, Zhang J J et al 2004 *J. Non-Cryst. Solids*

- 336** 230
 [4] Tsang W S, Yu W M, Mak C L et al 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 1871
 [5] Xu S Q, Yang Z M, Dai S X et al 2004 *Mater. Lett.* **58** 1026

- [6] Xu S Q , Wang G N , Zhang J J *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1840
(in Chinese) [徐时清、汪国年、张军杰等 2004 物理学报 **53** 1840]
- [7] Rakov N , Maciel G S , Sundheimer M L *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 6337
- [8] Martin I R , Rodriguez V D , Guyot Y *et al* 2000 *J. Phys. : Condnes. Matter* **12** 1507
- [9] Xu S Q , Yang Z M , Wang G N *et al* 2004 *Spectrochim. Acta A* **60** 3025
- [10] Yang J H , Dai N L , Dai S X *et al* 2004 *Chem. Phys. Lett.* **376** 671
- [11] Ma H P , Xu S Q , Jiang Z H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1378 (in Chinese) [马红萍、徐时清、姜中宏 2004 物理学报 **53** 1378]
- [12] Neindre L L , Jiang S B , Hwang B C *et al* 1999 *J. Non-Cryst. Solids* **255** 97
- [13] Jha A , Shen S , Naftaly M 2000 *Phys. Rev. B* **62** 6215
- [14] Khatir S , Bolka J , Capoen B *et al* 2001 *J. Mol. Struct.* **563—564** 283
- [15] Burger H , Kneipp K , Hobert H *et al* 1992 *J. Non-Cryst. Solids* **151** 134
- [16] Guinhos F C , Nobrega P C , Santa-Cruz P A 2001 *J. Alloys and Comp.* **323—324** 358
- [17] Vermelho M V D , Araujo M T , Gouveia E A *et al* 2001 *Opt. Mater.* **17** 419

Upconversion luminescence of lead halide-modified $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped tellurite glasses *

Xu Shi-Qing^{1) 2) 3)} Zhang Zai-Xuan¹⁾ Fang Da-Wei¹⁾ Dong Qian-Min¹⁾ Jiang Zhong-Hong²⁾

¹⁾ College of Information Engineering , China Jiliang University , Hangzhou 310018 , China)

²⁾ Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 201800 , China)

³⁾ Graduate School of the Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039 , China)

(Received 28 December 2004 ; revised manuscript received 1 March 2005)

Abstract

The thermal stability , Raman spectra , and upconversion luminescence spectra of lead halide-modified $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped tellurite glasses have been investigated , and the upconversion luminescence mechanism of $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped oxyhalide tellurite glasses were analyzed. The results showed that mixed lead halide-modified $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped tellurite glasses possess good thermal stability , low phonon energy and intense upconversion blue luminescence , which indicates that mixed lead halide-modified $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped tellurite glasses can be used as a kind of potential host materials for upconversion blue lasers.

Keywords : oxyhalide tellurite glasses , upconversion spectroscopy , luminescence mechanism , upconversion blue lasers

PACC : 4270 , 3250 , 3320K

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60207006).

† E-mail : shiqingxu75@hotmail.com