

# 低温下 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺硝酸盐玻璃的发光特性研究\*

厉旭杰<sup>1)†</sup> 聂秋华<sup>1)</sup> 戴世勋<sup>1)</sup> 徐铁峰<sup>1)</sup> 沈祥<sup>1)</sup> 章向华<sup>2)</sup>

1) 宁波大学信息科学与工程学院, 宁波市新型功能材料及其制备科学实验室——省部共建国家重点实验室培育基地, 宁波 315211)

2) 法国雷恩第一大学玻璃与陶瓷实验室, 法国 雷恩 35042)

(2007 年 6 月 14 日收到, 2007 年 8 月 11 日收到修改稿)

研究了在 8—300 K 温度范围中,  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺硝酸盐玻璃的 1.5  $\mu\text{m}$  荧光光谱、上转换光谱与温度的关系.  $\text{Er}^{3+}$ :  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁发射光谱通过高斯拟合和简单的四能级系统估计了  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4I_{13/2}$  和  $^4I_{15/2}$  能级在硝酸盐中的 Stark 分裂. 研究表明, 随着温度的升高,  $\text{Er}^{3+}$ :  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁发射峰  $a$  和  $b$  逐渐增强, 导致了荧光半高宽的增加. 通过上转换光谱测量, 观察到 3 处上转换荧光, 它们依次为 529 nm ( $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ), 546 nm ( $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) 和 669 nm ( $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ). 在上转换荧光强度与温度关系研究中, 发现在 80 K 附近, 上转换绿光(546 nm)和红光(669 nm)的强度都达到了最大值, 与 300 K 温度条件下相应的上转换绿光和红光强度相比分别提高了 2.198 和 1.556 倍. 随着温度的降低, 529 nm 的绿光的荧光强度逐渐减弱, 直至消失.

关键词: 硝酸盐玻璃, 上转换发光, 低温, 荧光特性

PACC: 4270, 3250, 3320K, 3320E

## 1. 引言

蓝绿激光在信息处理、光存储、彩色显示、光电子和医疗诊断上有着巨大应用前景, 而稀土离子掺杂材料的上转换发光是实现短波长固体激光器蓝绿激光输出的解决方案之一<sup>[1-3]</sup>. 同时, 随着因特网、宽带综合业务数值网以及多媒体通信的飞速发展, 人们对提高光通讯密集波分复用系统(DWDM)传输容量和带宽的需求日益增长<sup>[4,5]</sup>. 目前, 应用于光通讯 C 波段的掺铒光纤放大器(EDFA)是由硅基材料制成, 其较小的增益带宽( $\sim 35$  nm)已经不能满足宽带放大的需求. 因此, 稀土离子掺杂材料的上转换发光和 1.5  $\mu\text{m}$  荧光受到了广泛的重视, 并成为发光学中的一个研究热点<sup>[6-9]</sup>. 近期研究发现掺铒硝酸盐玻璃在 1.5  $\mu\text{m}$  波段有较大的受激发射截面、较宽的 FWHM、高的折射率( $\sim 2.1$ )和较好的化学稳定性<sup>[10]</sup>. 由于, 硝酸盐玻璃具有较低的声子能量( $\sim 750$   $\text{cm}^{-1}$ ), 在掺  $\text{Er}^{3+}$  的上转换中具有很高的转换效率. 为提高  $\text{Er}^{3+}$  离子对抽运源的吸收, 通常引入  $\text{Yb}^{3+}$  充当敏化剂<sup>[11]</sup>. 由于  $\text{Yb}^{3+}$  离子在 975 nm 附近有很强的吸收, 通过  $\text{Yb}^{3+}$  的能量转移能提高

$\text{Er}^{3+}$  对抽运源的吸收. 目前, 在不同基质、不同浓度下  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  的发光特性已被大量研究; 但在低温下  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺硝酸盐玻璃发光特性研究的报道确很少见到. 因此, 开展  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  在低温条件下上转换特性和 1.5  $\mu\text{m}$  荧光特性研究是十分必要的.

本文研究了低温 8—300 K 条件下, 稀土离子掺杂材料的上转换发光和 1.5  $\mu\text{m}$  荧光特性与温度的关系, 分析了温度对 1.5  $\mu\text{m}$  荧光强度, 荧光半高宽和上转换强度的影响. 并对实验结果进行了深入地分析和研究.

## 2. 实 验

选取  $75\text{TeO}_2-20\text{ZnO}-1.4\text{La}_2\text{O}_3-0.4\text{Er}_2\text{O}_3-3.2\text{Yb}_2\text{O}_3$  (mol%) 系统作为研究对象. 按配方称取原料 30 g 左右, 混合均匀后倒入 50 ml 的铂金坩锅中, 于 900  $^\circ\text{C}$  温度的硅炭棒加热炉中熔制 15 min, 经澄清后浇注到铜模具中, 再放入 320  $^\circ\text{C}$  左右的马弗炉中进行退火至室温. 样品加工成尺寸为 10 mm  $\times$  10 mm  $\times$  1 mm 两大面抛光用于光谱测试.

采用排水失重法测玻璃密度; 用韩国 SAIRON

\* 浙江省自然科学基金(批准号: Y104498)和浙江省科技攻关计划(批准号: 2005C31014 和 2006C21082)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: lixujie101@yahoo.com.cn

公司 SPA-Lite 型棱镜耦合仪测量玻璃折射率,光源选用 632.8 nm He-Ne 激光器;测得的折射率为 2.0403. 上转换荧光光谱和 1.5  $\mu\text{m}$  荧光用法国 J-Y 公司 TRIAX550 型光谱仪记录,采用国产功率为 2 W,波长为 975 nm 的 LD 作为抽运源. 样品放在 JANIS RESERACH COMPANY. INC 公司生产的 ccs-150 内循环液氮制冷系统中(温度稳定性 < 50 mK),由温度控制器控制温度从 300 K 变化到 8 K,整个测试中抽运源功率大小和位置保持不变,所有被测样品都紧贴于荧光光谱仪狭缝入口处同一位置.

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 荧光特性研究

图 1 显示了温度 8—300 K 条件下,玻璃的归一化荧光谱线,荧光谱线主要有四个发射峰组成<sup>[12]</sup>,图中分别标记为  $a'$ ,  $a$ ,  $b'$ ,  $b$ . 插图中虚线为高斯拟合结果,从高斯拟合曲线可知,荧光谱线主要有四个发射峰组成,其峰值分别位于 1507.7 nm, 1534.4 nm, 1556.2 nm 和 1575 nm,相对峰值强度分别为 0.44686, 0.56834, 0.42220 和 0.33814. 如图 1 所示,随着温度的降低,发射峰  $a'$ ,  $b'$  逐渐减弱,8 K 条件下,发射峰  $a'$ ,  $b'$  消失了,在温度为 8 K 时,荧光谱线主要有两个发射峰  $a$ ,  $b$  组成.

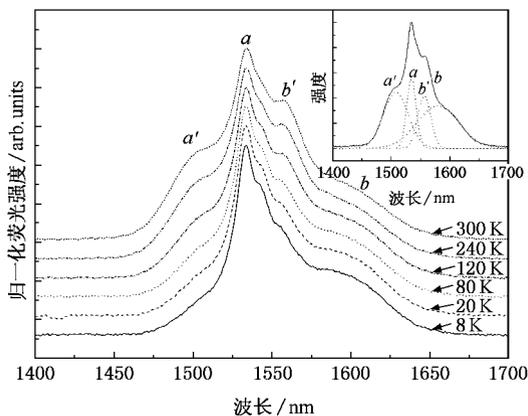


图 1 温度 8—300 K 条件下,玻璃的归一化荧光谱线(插图中虚线为高斯拟合结果)

图 2 显示了 8 K 和 300 K 温度条件下,归一化荧光光谱和差别曲线,从图中可以明显看出,8 K 和 300 K 荧光光谱的差别. 在 8 K 低温下,  $\text{Er}^{3+}$  Stark 能级分裂减小,发射峰  $a'$  和  $b'$  的强度减小是造成这种差别的主要原因.

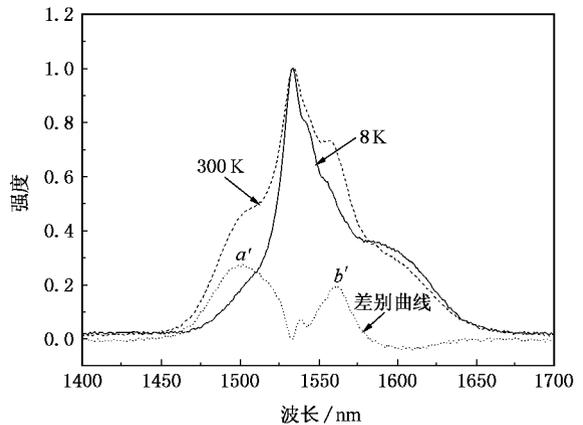


图 2 8 K 和 300 K 温度条件下,归一化荧光光谱和差别曲线

图 3 显示了温度对荧光半高宽(nm)的影响,从图中可以看到,随着温度的升高,荧光半高宽从 38 nm 逐渐增加到 59 nm. 从上面的分析可以得出,发射峰  $a'$  和  $b'$  来源于  $\text{Er}^{3+} : ^4 I_{13/2} \rightarrow ^4 I_{15/2}$  跃迁的非均匀加宽. 随着温度的增加,  $\text{Er}^{3+}$  Stark 能级分裂越来越明显,发射峰  $a'$  和  $b'$  的强度逐渐增强,导致了荧光峰半高宽加宽.

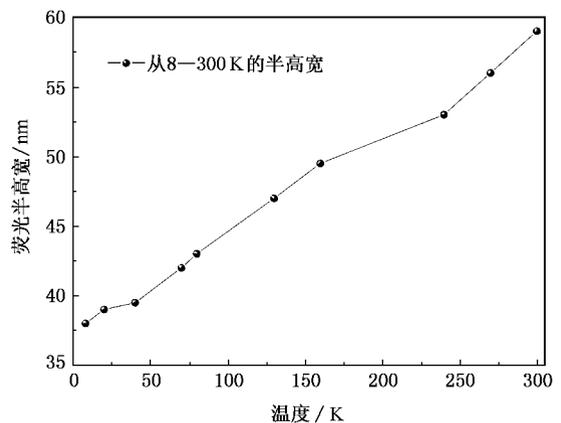


图 3 温度对荧光半高宽(nm)的影响

$\text{Er}^{3+} : ^4 I_{13/2} \rightarrow ^4 I_{15/2}$  能级荧光发射可由一个简单四能级<sup>[13]</sup>结构表示,图 4 中 0, 6531  $\text{cm}^{-1}$  等为相对应能级的能量,括号中为该能级分裂能量变化近似范围. 其中,  $\text{Er}^{3+}$  激发态能级  $^4 I_{13/2}$  包括较低的 Stark 分裂能级 6531—6534  $\text{cm}^{-1}$  和较高的能级 6648—6654  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  基态能级  $^4 I_{15/2}$  包括较低的 Stark 分裂能级 0—10  $\text{cm}^{-1}$  和较高的 218—240  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[14]</sup>. 荧光谱线拟合的四个子峰 ( $a'$ ,  $a$ ,  $b'$ ,  $b$ ) 分别可由 6648  $\text{cm}^{-1} \rightarrow 0 \text{cm}^{-1}$ , 6531  $\text{cm}^{-1} \rightarrow 0 \text{cm}^{-1}$ , 6648  $\text{cm}^{-1} \rightarrow 218 \text{cm}^{-1}$

和  $6531\text{ cm}^{-1} \rightarrow 218\text{ cm}^{-1}$  跃迁来产生. 能级差  $\Delta E_1 = (218 - 0) = 218\text{ cm}^{-1}$  和  $\Delta E_2 = (6648 - 6531) = 115\text{ cm}^{-1}$  分别是  $\text{Er}^{3+}$   $^4I_{13/2}$  能级和  $^4I_{15/2}$  能级的 Stark 能级分裂. 这与 Jha 等<sup>[15]</sup>报道  $\text{Er}^{3+}$  在  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$  玻璃中 Stark 分裂相类似.

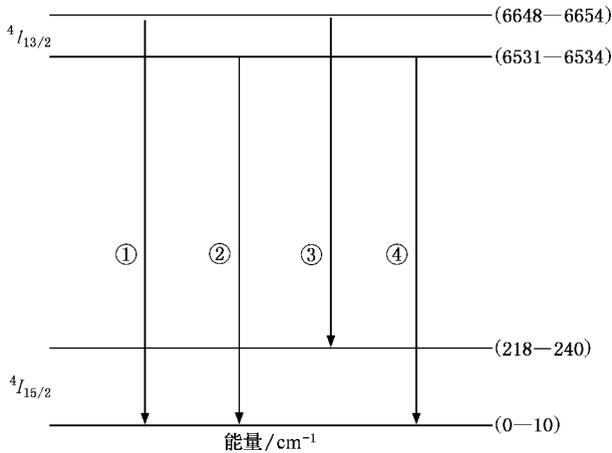


图4 等价  $\text{Er}^{3+}$  离子的  $1.5\ \mu\text{m}$  荧光发射四能级系统模型(①, ②, ③, ④分别为峰值  $a'$ ,  $a$ ,  $b'$ ,  $b$  发射)

### 3.2. 上转换特性研究

图5显示了温度从8—300 K条件下,  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺的上转换光谱. 由图可见, 在500—700 nm范围内主要有3个上转换荧光峰, 依次为529 nm( $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ), 546 nm( $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ )和669 nm( $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ).

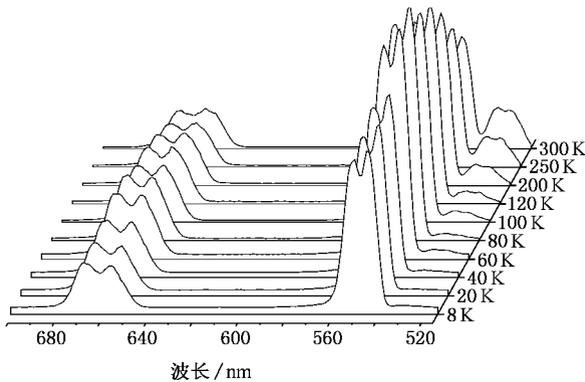


图5 温度从8—300 K条件下,  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺的上转换光谱

图6显示了温度对上转换强度的影响. 研究了温度变化范围为8—300 K, 温度的变化对上转换的影响. 结果显示: 随着温度的升高, 上转换绿光和红光的强度先逐渐增加然后单调减小. 发现在80 K

附近, 上转换绿光(546 nm)和红光(669 nm)达到了最大值, 与300 K温度条件下相应的上转换绿光和红光强度相比分别提高了2.198和1.556倍. 529 nm绿光随着温度的降低, 其荧光强度逐渐减弱, 直至消失. 这是因为 $^4S_{3/2}$ 和 $^2H_{11/2}$ 是服从波尔兹曼分布的<sup>[16]</sup>. 975 nm LD激发下,  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺的上转换机理已经被大量研究<sup>[17-19]</sup>. 由于 $\text{Er}^{3+}$ 和 $\text{Yb}^{3+}$ 之间的能量转移是共振的, 它们之间的能量转移主要通过 $\text{Yb}^{3+}$ 的发射截面和 $\text{Er}^{3+}$ 的吸收截面的重叠积分面积所决定. 在975 nm抽运光的激发下,  $\text{Yb}^{3+}$ 通过声子辅助能量转移从基态吸收抽运能量跃迁到激发态.

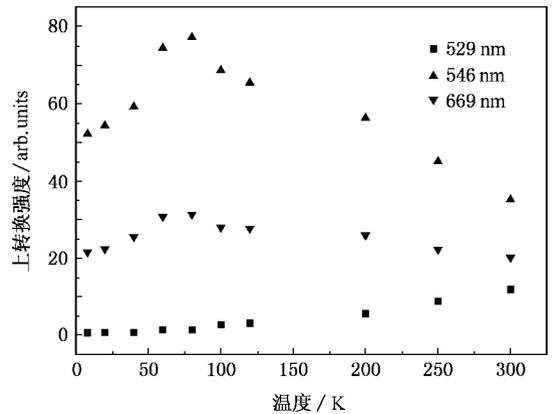


图6 温度对上转换强度的影响

$\sigma_{\text{ge}}(T)$ 表示了考虑声子辅助激发过程中, 施主离子与温度有关的吸收交叉截面

$$\sigma_{\text{ge}}(T) = \sigma_{\text{ge}}^0 [\exp(\eta\omega/k_B T) - 1]^p \quad (1)$$

其中  $\sigma_{\text{ge}}^0$  表示了共振条件下的吸收交叉截面,  $\eta\omega_{\text{phonon}}$  是基质的声子能量,  $k_B$  是波尔兹曼常量,  $T$  为绝对温度. 指数  $p$  为声子辅助激发下参与的声子数.  $^4S_{3/2}$  和  $^2H_{11/2}$  之间的能量间隔非常小, 因此服从波尔兹曼分布,  $^4S_{3/2}$  和  $^2H_{11/2}$  能级上的粒子数分布已被分析<sup>[14]</sup>. 通过速率方程分析, 稳态条件下的粒子数分布为

$$n_{^4S_{3/2}} \propto \sigma_{\text{ge}}^2(T) \frac{1}{1 + 3e^{-\Delta E/k_B T}} \quad (2)$$

$$n_{^2H_{11/2}} \propto \sigma_{\text{ge}}^2(T) \frac{3e^{-\Delta E/k_B T}}{1 + 3e^{-\Delta E/k_B T}} \quad (3)$$

在稳态条件下 $^4S_{3/2}$ 和 $^2H_{11/2}$ 能级上的粒子数的提高主要由 $\sigma_{\text{ge}}(T)$ 所决定. 这两个公式很好地说明了图6中绿光(529, 546 nm)随温度的变化趋势. 稀土离子激发态通常通过辐射跃迁和多声子弛豫跃迁到下能级, 前者与温度无关, 后者与温度有关.

多声子弛豫与温度的关系如下：

$$W_{ij}^{\text{NR}}(T) = W_{ij}^{\text{NR}}(0) [1 - \exp(-\eta\omega_{\text{phonon}}/k_{\text{B}}T)]^p. \quad (4)$$

$W_{ij}^{\text{NR}}(0)$  表示绝对零度下的多声子弛豫<sup>[20]</sup>. 众所周知, 在硝酸盐玻璃中 $^4F_{9/2}$ 能级上的粒子数大部分来源于 $^4S_{3/2}$ 能级的多声子弛豫, 还有一部分来源于 $^4I_{13/2}$ 通过激发态吸收或者与 $\text{Yb}^{3+}$ 之间的能量转移跃迁到 $^4F_{9/2}$ 能级. 因此红光(669 nm)随温度变化的趋势与绿光(546 nm)的变化应该一致, 这一点在图5和图6中得到了很好的论证.

## 4. 结 论

本文研究了在8—300 K 温度范围中,  $\text{Er}^{3+}$  /

$\text{Yb}^{3+}$  共掺硝酸盐玻璃的 1.5  $\mu\text{m}$  荧光光谱和上转换光谱和温度的关系. 结果显示, 随着温度的减小, 1.5  $\mu\text{m}$  荧光光谱变得更加尖锐, 荧光半高宽从 59 nm 单调减小到 38 nm.  $\text{Er}^{3+} : ^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁发射光谱通过高斯拟合, 并利用简单的四能级系统估计了  $\text{Er}^{3+}$  离子 $^4I_{13/2}$  和 $^4I_{15/2}$  能级在硝酸盐中的 Stark 分裂. 研究表明,  $\text{Er}^{3+} : ^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁发射光谱的加宽主要是由于发射峰  $a$  和  $b$  的提高所引起. 研究了上转换强度与温度的关系, 观察到在 80 K 时, 上转换绿光(546 nm)和红光(669 nm)达到了最大值, 与 300 K 温度条件下相应的上转换绿光和红光强度相比分别提高了 2.198 和 1.556 倍. 随着温度的降低, 529 nm 的绿光逐渐减弱, 直至消失.

- [ 1 ] Song F, Chen X B 1997 *Laser & Optoelectronics Progress* **36** 1
- [ 2 ] Ning Y Q, Yuan G, Li S W 1995 *Physics*. **24** 200
- [ 3 ] Jin Z, Nie Q H, Xu T F, Dai S X, Shen X, Zhang X H 2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 2261 ( in Chinese ) 金 哲、聂秋华、徐铁峰、戴世勋、沈 祥、章向华 2007 物理学报 **56** 2261 ]
- [ 4 ] Ohishi Y, Mori A, Yamada M, Ono H, Nishida Y, Oikawa K 1998 *Opt. Lett.* **23** 274
- [ 5 ] Xu S Q, Wang G N, Zhang J J, Dai S X, Hu L L, Jiang Z H 2004 *Acta. Phys. Sin.* **53** 1840 ( in Chinese ) 徐时清、王国年、张军杰、戴世勋、胡丽丽、姜中宏 2004 物理学报 **53** 1840 ]
- [ 6 ] Snitzer E, Woodcock R 1965 *Appl. Phys. Lett.* **6** 45
- [ 7 ] Lin H, Pun E Y B, Man S Q, Liu X R 2001 *J. Opt. Soc. Am. B* **18** 602
- [ 8 ] Collins S F, Baxter G W, Wade S A, Sun T, Grattan K T V, Zhang Z Y, Palmer A W 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 4649
- [ 9 ] Wang X S, Nie Q H, Xu T F, Dai S X, Shen X, Liu L R 2007 *J. Opt. Soc. Am. B* **24** 972
- [ 10 ] Gao Y, Nie Q H, Xu T F, Shen X 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 1799
- [ 11 ] Tsuda M, Sousa K, Inoue H, Inoue S, Makishima A 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 6143
- [ 12 ] Zhang X D, Xu T F, Nie Q H, Dai S X, Shen X, Lu L J, Zhang X H 2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 1758 ( in Chinese ) 张旭东、徐铁峰、聂秋华、戴世勋、沈 祥、陆龙君、章向华 2007 物理学报 **56** 1758 ]
- [ 13 ] Deng W Y, Zhang J H, Sun J T, Luo Y S, Lin J L, Wang X J, Xu W 2004 *J. Non-Cryst. Solids*. **336** 44
- [ 14 ] Desurvire E, Simpson J R 1990 *Opt. Lett.* **15** 547
- [ 15 ] Jha A, Shen S, Naftaly M 2000 *Phys. Rev. B* **62** 6215
- [ 16 ] Dos Santos P V, Gouveia E A, de Araújo M T, Gouveia-Neto A S, Sombra A S B, Neto J A M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 3607
- [ 17 ] Maurice E, Monnom G, Saissy A, Ostrowsky D B, Baxter G W 1994 *Opt. Lett.* **19** 990
- [ 18 ] Da Silva C J, De Araujo M T, Gouveia E A, Gouveia-Neto A S, Sombra A S B 2000 *Appl. Phys. B* **70** 185
- [ 19 ] Shim M D, Sibley W A, Drexhage M G, Brown R N 1983 *Phys. Rev. B* **27** 6635
- [ 20 ] Layne C B, Lowdermilk H W, Weber M J 1977 *Phys. Rev. B* **16** 10

# Low temperature emission characteristics of an ytterbium sensitized erbium-doped tellurite glass<sup>\*</sup>

Li Xu-Jie<sup>1)†</sup> Nie Qiu-Hua<sup>1)</sup> Dai Shi-Xun<sup>1)</sup> Xu Tie-Feng<sup>1)</sup> Shen Xiang<sup>1)</sup> Zhang Xiang-Hua<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Faculty of Information Science and Engineering, The State Key Laboratory Base of Novel Functional Materials and Preparation Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

<sup>2)</sup> Verres et Céramiques, Université de Rennes I, Rennes, France 35042)

( Received 14 June 2007 ; revised manuscript received 11 August 2007 )

## Abstract

The 1.5  $\mu\text{m}$  emission spectrum corresponding to the  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  transition and upconversion of  $\text{Er}^{3+}$  in tellurite glass in the temperature range from 8 to 300 K is studied. The emission spectrum of  $\text{Er}^{3+} : {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  transition is also analyzed using a peak-fit routine, and an equivalent four-level system is proposed to estimate the Stark splitting for the  ${}^4I_{15/2}$  and  ${}^4I_{13/2}$  levels of  $\text{Er}^{3+}$  in the tellurite glass. The results indicate that the  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  emission of  $\text{Er}^{3+}$  has considerable broadening due to a significant enhancement of the  $a'$  and  $b'$  emission peaks. Temperature-dependent FWHM are investigated, the results show that a monotonic increase of FWHM is observed for temperatures from 8 to 300 K. Intense upconversion emission signals around 529, 545 and 669 nm corresponding to the  ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$ , and  ${}^4F_{9/2}$  transitions, respectively, to the  ${}^4I_{15/2}$  ground state are generated and are measured as functions of temperature in the 8 to 300 K range. The most remarkable result is observed in the green upconversion signal around 546 and 669 nm which presented a maximum intensity enhancement of 2.198 and 1.556 times around 80 K compared with that around 300 K. Monotonic decrease is observed at temperatures above 80 K. In the same temperature range the signal at 529 nm diminishes to zero with lowering temperature.

**Keywords** : tellurite glasses, frequency upconversion, cryogenic temperature, fluorescence characteristics

**PACC** : 4270, 3250, 3320K, 3320E

<sup>\*</sup> Project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China ( Grant No. Y104498 ) and the Science and Technology Key Program of Zhejiang Province, China ( Grant Nos. 2005C31014, 2006C21082 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : lixujie101@yahoo.com.cn