

# 氟锆酸盐玻璃中 $Tm^{3+}$ 离子的光跃迁\*

祁长鸿 张秀荣 胡和方 干福熹

(中国科学院上海光机所, 上海 201800)

**提要** 给出了 ZBLAN 中  $Tm^{3+}$  离子的一些光谱参量 ( $A$ ,  $\beta$ ,  $\tau_n$ ,  $\tau$ ,  $\Delta\lambda$ ,  $\sigma$ ) 的实验和计算结果。报道了不同波长激发下  $Tm^{3+}$  离子的发射光谱(UV-NIR)。荧光寿命和发射强度随掺杂  $Tm^{3+}$  浓度的变化。着重讨论了  $Tm^{3+}$  离子之间的能量转移过程。

**关键词**  $Tm^{3+}$  离子, ZBLAN, 能量转移

## 1 引 言

以  $ZrF_4$  为基础的重金属卤化物玻璃最重要的特征之一是具有宽区域的透过性能,并在  $2.5 \mu m$  附近具有弱的光吸收。这种玻璃容易掺杂不同浓度的稀土离子,并具有远比氧化物玻璃低的声子能量,高的量子效率。这就意味着掺杂合适的稀土离子的氟化物玻璃可作为光纤激光器、光纤放大器和上转换光纤激光器的激光介质<sup>[1~3]</sup>。这种玻璃将在近红外区中的光通讯、激光雷达和医学上有着广泛的应用前景,成为近红外区( $1.8 \sim 3.0 \mu m$ )固体激光器的最好基质之一。

本文主要给出氟锆酸盐玻璃(ZBLAN)中  $Tm^{3+}$  离子光跃迁的特性、不同波长激发下的发光光谱以及掺杂浓度对发光和荧光寿命的影响。

## 2 实 验

所使用的 ZBLAN 玻璃是以 mol% 为单位制出的,其成份为:  $53ZrF_4-20BaF_2-3AlF_3-20NaF_2-(4-x)LaF_3$ , 其中  $x$  mol% 为稀土氟化物,  $x$  值分别是 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5, 3.0 和 4.5。高纯和乙烘干的一些氟化物用于玻璃制备。

室温下在  $0.2 \sim 3 \mu m$  区域内用  $\lambda-9$  型 UV/VIS/NIR 分光光度计测出玻璃样品的吸收光谱。用 Hitachi 650-60 型荧光光谱仪测出紫外、可见区的激发光谱和部分发射光谱,近红外区的发射谱( $1.0 \sim 2.5 \mu m$ )是用自制荧光光谱仪测出的<sup>[4]</sup>。荧光寿命用脉宽  $\sim 5 \mu s$  的脉冲氙灯(美国 PS302 型)激发样品,荧光信号经单色仪分光后用 PbS 接收器接收,由示波器的发光弛豫曲线得到。

\* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1993 年 6 月 30 日, 收到修改稿日期: 1993 年 8 月 11 日

### 3 结果与讨论

根据测出的吸收光谱得到如图 1 所示 ZBLAN 中  $\text{Tm}^{3+}$  的能级图,阴影区表示 ZBLAN 中  $\text{Tm}^{3+}$  离子吸收谱带的非均匀增宽,其中的重线表示能级的重心,双重线分别表示室温下  $\text{Tm}^{3+}$  的  $^1G_4$ ,  $^3H_4$  和  $^3H_5$  能级的分裂,三个能级分裂的间隔都近似为  $250 \text{ cm}^{-1}$ 。ZBLAN 中  $\text{Tm}^{3+}$  的一些能级足够宽,对与具有相同或相类似能级的其它稀土离子之间的能量转移探索研究是有益的。为精确定出  $\text{Tm}^{3+}$  的每个能级的位置,图 2 中给出 810 nm 发射下的激发光谱,每个激发峰与吸收峰是相互对应的。

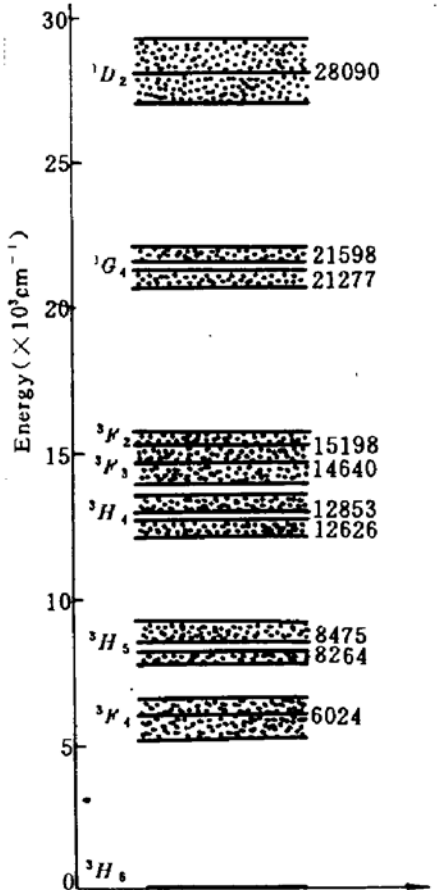


Fig. 1 Energy-level diagram of  $\text{Tm}^{3+}$  in ZBLAN glass

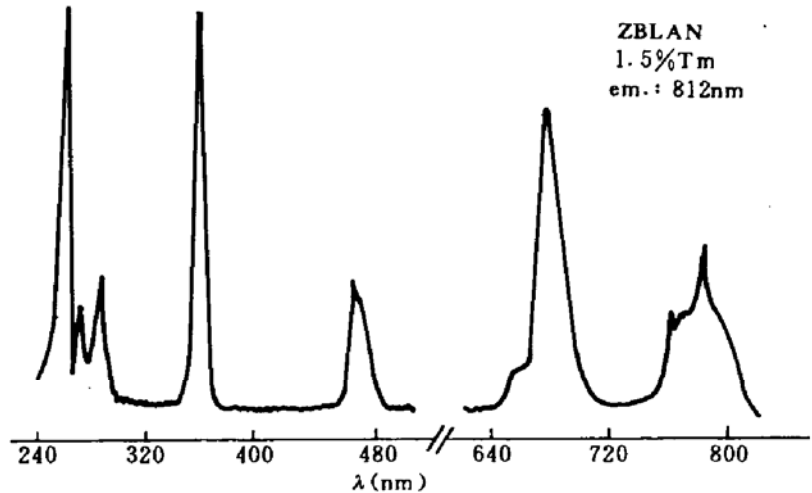


Fig. 2 Excitation spectrum (emitting wavelength at 810 nm) of 1.5 mol%  $\text{Tm}^{3+}$  ions in ZBLAN glass

根据测出的吸收光谱,得到每条吸收谱线的实验振子强度  $f_{\text{exp}}$ ,其值见表 1。 $\text{Tm}^{3+}$  离子某些能级的磁偶极跃迁也是较重要的,如  $^3H_6 \rightarrow ^3H_5$ ,故实验振子强度  $f_{\text{exp}}$  应为电偶极振子强度  $f_{\text{ed}}$  和磁偶极振子强度  $f_{\text{md}}$  之和。

根据 Judel-Ofelt 理论,用最小二乘法拟合得到 ZBLAN 中  $\text{Tm}^{3+}$  的 J. O. 强度参数为:  $\Omega_2 = 2.31 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 1.39 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_6 = 1.04 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。ZBLAN 中  $\text{Tm}^{3+}$  具有三个可相比较的  $\Omega_i$  值,而在氧化物玻璃中,稀土离子都具有大的  $\Omega_2$  和小的  $\Omega_6$  值<sup>[5]</sup>,ZBLAN 的  $\Omega_2$  值比氧化物玻璃的小,表明 ZBLAN 在特性上更加离子化。利用求得的  $\Omega_i$  值算出  $\text{Tm}^{3+}$  一些跃迁的振子强度  $f_{\text{cal}}$ ,并在表 1 中给出考虑磁偶极贡献的  $f_{\text{md}}$ ,获得的实验和计算结果一致。

利用  $\Omega_i$  值和  $\|U^{(i)}\|$  值<sup>[6]</sup>,算出不同电子跃迁的自发辐射跃迁几率  $A_{ji}$ ,荧光分支比  $\beta$ ,辐射寿命  $\tau_r$ ,受激发射截面  $\sigma$ ,其值均见表 2。

Table 1 Oscillator strengths of  $Tm^{3+}$  ions in ZBLAN (300 K).

All transitions are from the  $^3H_6$  level

Level transition	$\lambda$ (nm)	$f_{exp}$ ( $10^{-8}$ )	$f_{cal}$ ( $10^{-8}$ )	Line intensity ( $10^{-20} cm^2$ )		
				$S_{exp}$	$S_{cal}$	$\Delta S$
$\rightarrow ^3F_4$	1660	169	170	2.479	2.499	+ 0.0196
$\rightarrow ^3H_5$	1210	132	$115.2 + 25.1^{nd}$	1.413	1.234	- 0.179
$\rightarrow ^3H_4$	783.5	185	190	1.285	1.318	+ 0.033
$\rightarrow ^3F_3$	683	249	272	1.506	1.583	+ 0.077
$^3F_2$	658					
$\rightarrow ^1G_4$	467	67.0	55.3	0.277	0.229	- 0.048
$\rightarrow ^1D_2$	356	173	170	0.544	0.535	- 0.009

$$\delta_{rms} = [\sum(\Delta S)^2 / (N_{tr} - N_{param})]^{1/2} = 0.102 \times 10^{-20} cm^2$$

图 3 和图 4 分别给出在 259 nm ( $^1P_2$ ), 357 nm ( $^1D_2$ ) 和 468 nm ( $^1G_4$ ) 激发下  $Tm^{3+}$  离子的荧光谱图;不同波长激发下同一能级的发射强度是变化的。当把离子激发到  $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$  或  $^1I_6$  能级上时,观测到的发射谱都是相同的,这是因为从  $^3P_{2,1,0}$  到  $^1I_6$  能级的快速非辐射弛豫造成的,而  $^1I_6$  能级的非辐射弛豫是很小的。 $^1D_2$  能级的粒子数积累主要通过  $^1I_6 \rightarrow ^1D_2$  辐射跃迁达到的,而  $^1G_4$  和  $^3H_4$  的粒子数积累也可通过相似过程完成。当激发  $^1D_2$  或  $^1G_4$  时,  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  的跃迁总是同时出现,并且  $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$  (769 nm),  $^1D_2 \rightarrow ^3F_2$  (779 nm) 和  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  (791 nm) 在 740~840 nm 区域内以重迭形式出现。图 5 给出 (a) 357 nm 和 (b) 468 nm 激发下 ZBLAN 中  $Tm^{3+}$  的  $^1D_2, ^3H_4$  以及  $^1G_4$  的发光强度随掺  $Tm^{3+}$  浓度的变化,从图 5 (a) 看出随掺杂浓度增大发光强度增强,并约在 1.5 mol%  $Tm^{3+}$  时出现最大强度;而在 (b) 中  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  发射强度增大要比  $^1G_4 \rightarrow ^3F_4, ^3H_5$  的快。掺杂浓度较高时,  $Tm^{3+}$  离子之间的一些交叉弛豫过程将加强  $^3H_4$  的粒子数积累,如  $^1G_4, ^3H_5 \rightarrow ^3H_5, ^3H_4$ , 即  $^1G_4$  跃迁到  $^3H_5$  的发光激发其它  $Tm^{3+}$  离子从  $^3H_5$  跃迁到  $^3H_4$  能级(两者能量截距只相差  $244 cm^{-1}$ ),从而使  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  的发光增强。

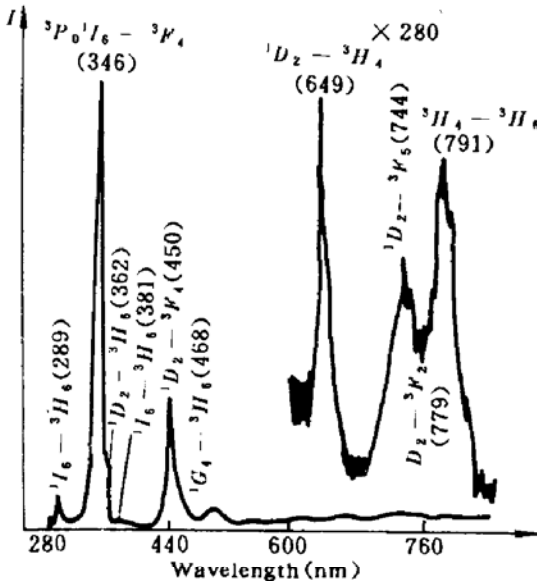


Fig. 3 Emission spectra of  $Tm^{3+}$  in ZBLAN, excited at 259 nm ( $^3P_2$ )

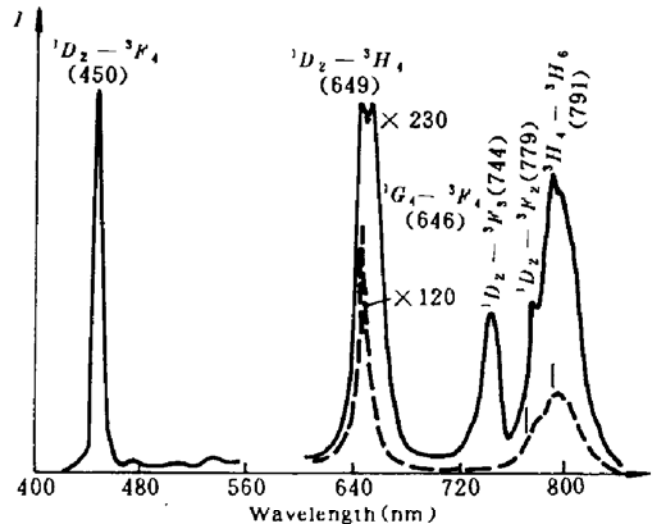


Fig. 1 Emission spectra of  $Tm^{3+}$  in ZBLAN  
—: excited at 357 nm ( $^1D_2$ ); ---: excited at 468 nm ( $^1G_4$ )

Table 2 Radiative transition characteristics of  $Tm^{3+}$  ions in ZBLAN

Transition	$\lambda$ ( $\mu m$ )	$A_{ed}$ ( $s^{-1}$ )	$A_{md}$ ( $s^{-1}$ )	$\beta$	$\sum A_r$ ( $s^{-1}$ )	$\tau_r$ (ms)	$\Delta\lambda$ (nm)	$\sigma_r$ ( $\times 10^{-20} cm^2$ )
${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$	1.810	109.13		1.00	109.13	9.160	196.0	0.35
${}^3H_5 \rightarrow {}^3H_6$	1.970	146.70	53.9	0.99	202.7	4.930		
${}^3F_4$	3.517			0.01				
${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$	0.791	622.2		0.883			28.0	0.50
${}^3F_4$	1.405	62.9		0.089	704.9	1.418	80.0	0.18
${}^3H_5$	2.284	14.7	5.12	0.028			100.0	0.32
${}^3F_3 \rightarrow {}^3H_6$	0.683	1322.0		0.842				
${}^3F_4$	1.118	47.4	$\sim 0$	0.030	1570.7	0.640		
${}^3H_5$	1.591	198.8		0.127				
${}^3H_4$	5.002	2.5		0.001				
${}^3F_2 \rightarrow {}^3H_6$	0.658	424.4		0.490				
${}^3F_4$	1.069	286.8		0.331				
${}^3H_5$	1.461	146.3		0.169	865.4	1.160		
${}^3H_4$	3.912	7.9		0.009				
${}^3F_3$	17.953	$\sim 0$		$\sim 0$				
${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$	0.468	518.7		0.455				
${}^3F_4$	0.646	94.6		0.081			7.60	1.25
${}^3H_5$	0.769	388.4		0.333	1165.6	0.860		
${}^3H_4$	1.147	123.1		0.106				
${}^3F_3$	1.489	32.0		0.027				
${}^3F_2$	1.623	8.8		0.008				
${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_6$	0.357	5271.3		0.349				
${}^3F_4$	0.450	7735.3		0.513			8.80	2.08
${}^3H_5$	0.509	66.1		0.004	15092.1	0.066		
${}^3H_4$	0.649	860.2		0.057			22.0	4.00
${}^3F_3$	0.744	520.1		0.035			16.0	5.74
${}^3F_2$	0.779	548.2		0.036				
${}^1G_4$	1.495	90.9		0.006				
${}^1I_6 \rightarrow {}^3H_6$	0.289	674.8		0.079				
${}^3F_4$	0.346	4744.3		0.557			10.0	3.92
${}^3H_5$	0.381	34.8		0.004				
${}^3H_4$	0.455	1291.9		0.152	8513.1	1.175		
${}^3F_3$	0.501	16.1		0.002				
${}^3F_2$	0.515	511.4		0.060				
${}^1G_4$	0.755	1193.8		0.140				
${}^1D_2$	1.526	46.1		0.005				

小于  $1 \mu m$  波长激发下 ZBLAN 中  $Tm^{3+}$  的  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$  和  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  发光谱见图 6。高于  $1.5 mol\%$   $Tm^{3+}$  掺杂时,没有观测到  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$  ( $1.48 \mu m$ ) 跃迁发光。 ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  具有大的荧光分支比,并呈现强而宽的发光特性 ( $\Delta\lambda_{eff} \approx 200 nm$ ),可预料到 ZBLAN :  $Tm^{3+}$  激光器在  $1.68 \sim 2.0 \mu m$  范围内具有实现连续可调谐的潜力。图 7 中给出 ZBLAN 中的掺杂  $Tm^{3+}$  浓度对  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  跃迁

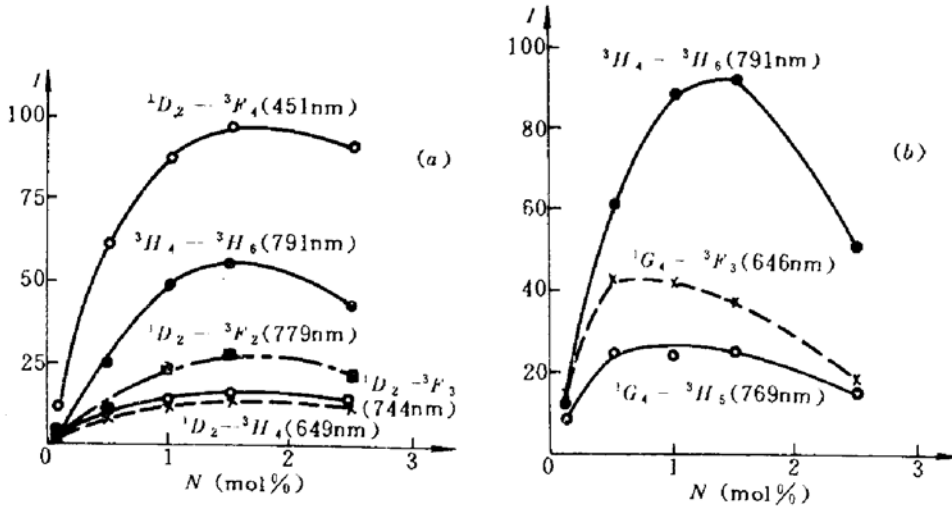


Fig. 5 Emission intensities of  $Tm^{3+}$  ions in ZBLAN as a function of  $Tm^{3+}$  concentration by excitation at (a) 357 nm ( $^1D_2$ ) and (b) 468 nm ( $^1G_4$ )

发射强度和其相应荧光寿命  $\tau_m$  的影响,由图 7 看出  $\tau_m$  随着掺杂浓度的增加从 9.5 ms 逐渐降到 2 ms,而其发光强度随  $N_0$  增大到 2.5 mol%  $Tm^{3+}$  时达最大值,而后开始下降,充分说明  $Tm^{3+}$  离子之间存在着一些能量转移过程。在  $Tm^{3+}$  系统中,多种离子之间的交叉弛豫过程使  $^3F_4$  能级达到粒子数积累。由测出的吸收和激发光谱以及发射谱可得出 1)  $|^1G_4, ^3H_6\rangle \rightarrow |^3F_2, ^3F_4\rangle$ ; 2)  $|^1G_4, ^3H_6\rangle \rightarrow |^3H_4, ^3H_5\rangle$ ; 3)  $|^1G_4, ^3H_6\rangle \rightarrow |^3F_4, ^3F_2\rangle$ ; 4)  $|^3H_4, ^3H_6\rangle \rightarrow |^3F_4, ^3F_4\rangle$  等交叉弛豫过程。当激发  $^1G_4$  时,除了由于  $|^1G_4, ^3H_6\rangle \rightarrow |^3H_5, ^3H_4\rangle$  增强  $^3H_4$  能级发射之外,也可由于 2) 过程使  $^3H_5$  能级粒子数达到粒子数积累而随后以快速多声子弛豫过程从  $^3H_5$  到  $^3F_4$  能级,并且此过程可被 1) 过程放大,直接可使  $^3F_4$  能级积累粒子数,达到较强的  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$  发射。当浓度高于 1.5 mol%  $Tm^{3+}$  时,只产生  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$  跃迁,没测出  $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$  (1.48  $\mu m$ ) 发光,充分说明  $^3H_4$  和  $^3F_4$  两能级的发光过程是相互竞争的,也证明 4) 过程在重掺杂  $Tm^{3+}$  的 ZBLAN 中是一种重要交叉弛豫过程。

应用“能量-间隔定律”可算出能级间的多声子发射速率  $W_{MP}, W_{MP} = ce^{-\alpha\Delta E}$ ,其中  $c$  和  $\alpha$  是与基质特性有关的两个常数,  $\Delta E$  是某能级到其较低相邻能级的能量间隔。依据文献[6]中图 3 的结果,估算出  $^3P_{2,1,0}$  与  $^1I_6$  以及  $^3F_{2,3}$  与  $^3H_4$  能级之间的  $W_{MP}$  值都大于  $3 \times 10^3 s^{-1}$ ,此  $W_{MP}$  值都远大于这些能级本身的辐射跃迁速率,这就是为什么没测到  $^3P_{2,1,0}$  和  $^3F_{3,2}$  能级发射的主要原因,而  $^1I_6, ^1D_2, ^1G_4, ^3H_4, ^3H_5$  和  $^3F_4$  各能级的  $W_{MP}$  值远小于  $18 s^{-1}$ 。

对  $^3F_4$  能级来说所观测到的荧光寿命就只决定于辐射发射和离子间的能量转移过程。能量转移速率为  $W_{ET} = 1/\tau_m - 1/\tau_r$ ,根据图 7 中的数据,可得到图 8 示出  $W_{ET}$  随掺杂浓度的变化曲线关系,发现  $W_{ET}$  与掺杂浓度  $N_0^2$  成正比,即正比于  $1/R_0^6$  ( $R_0$ : 离子间距),证明了在掺 0.5 mol%  $Tm^{3+}$  时已发生 Dexter<sup>[7]</sup> 所预言的  $Tm^{3+} - Tm^{3+}$  之间的电偶极相互作用。

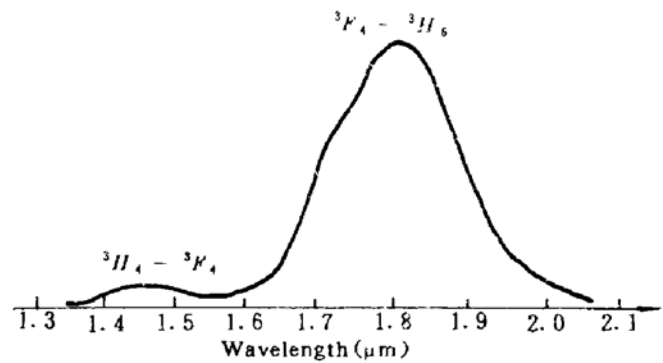


Fig. 6 NIR emission spectra of  $Tm^{3+}$  in ZBLAN by excitation at  $<1 \mu m$  wavelength

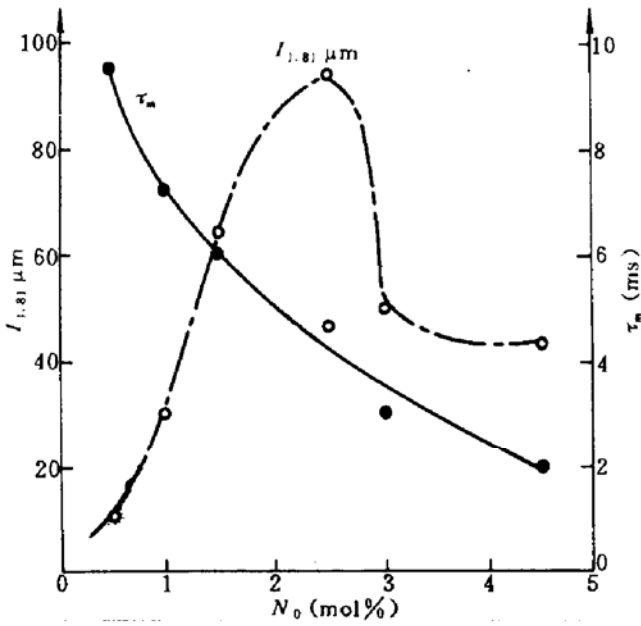


Fig. 7 Emission intensity and fluorescence lifetime of  ${}^3F_4 - {}^3H_6$  transition as a function of  $Tm^{3+}$  concentration

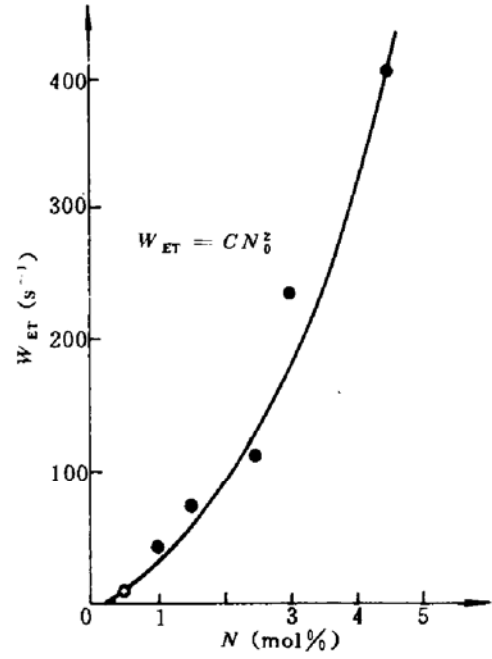


Fig. 8 Dependence of the  ${}^3F_4$  level energy transfer rate at 300 K for  $Tm^{3+}$  in ZBLAN glass on concentration

### 参 考 文 献

- 1 P. W. France. Extended Abstracts 6th Int. Symp. Halide Glasses, 1989, 51
- 2 J. Y. Allain *et al.*. *Electr. Lett.*, 1990, **26**: 261
- 3 L. Wetenkamp *et al.*. *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, **140**: 19
- 4 张秀荣等. *激光与红外*, 1989, **19**(2): 54
- 5 R. Reisfeld, Y. Eckstein. *J. Chem. Phys.*, 1975, **63**: 4001
- 6 L. Wetenkamp *et al.*. *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, **140**: 35
- 7 P. L. Dexter. *J. Chem. Phys.*, 1963, **21**: 876

## Optical Transitions of $Tm^{3+}$ Ions in Fluorozirconate Glass

Qi Changhong Zhang Xiurong Hu Hefang Gan Fuxi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800)

**Abstract** The experimental and calculation results of spectroscopic parameters ( $A_r$ ,  $\beta$ ,  $\tau_m$ ,  $\tau_r$ ,  $\Delta\lambda$ ,  $\sigma_r$ ) of  $Tm^{3+}$  ions in ZBLAN are given. Emission spectra (UV-NIR) of  $Tm^{3+}$  ions under different excitation wavelengths, the fluorescence lifetime and emission intensity as a function of  $Tm^{3+}$  doped concentration were reported. Energy transfer process between  $Tm^{3+}$  ions are discussed in detail.

**Key words**  $Tm^{3+}$  ion, ZBLAN, energy transfer