

# 掺铒氟化物玻璃光谱和上转换发光的研究\*

林凤英 胡和方 姚庆国 祁长鸿

(中国科学院上海光机所, 上海 201800)

**提要** 研究了掺铒氟钨酸盐玻璃的光谱和可见光区的发光性质, 及其与玻璃中氟含量的关系。结果表明玻璃中阴离子组成对发光性质具有更大的影响。用 800 nm 钛宝石激光作光泵源, 测定了块状玻璃和光纤的上转换发光。在所有样品中都观察到由  $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$  跃迁产生的, 中心波长在 550 nm 附近很强的发光。研究了影响上转换发光的诸因素。

**关键词** 氟化物玻璃,  $Er^{3+}$  离子, 上转换发光

利用上转换过程将长波长的光转换成短波长的光, 是获得高效、高功率蓝绿光激光器的主要手段之一。对稀土激活的单晶和氧化物玻璃中的上转换发光已进行了大量的研究, 与氧化物玻璃相比, 以氟钨酸盐玻璃为代表的重金属氟化物玻璃作为激光基质有许多突出的优点, 如低的声子能量、从近紫外到中红外宽的透光范围等。此外, 还可应用传统的方法将玻璃拉制成直径为几个微米的光纤。因此近几年来对固体材料上转换发光的研究都集中于稀土激活的氟化物玻璃和光纤中, 并用掺  $Tm^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  或  $Pr^{3+}$  的氟钨酸盐玻璃光纤作工作物质, 在室温下相继获得了在蓝、绿和红光波段的连续激光输出<sup>[1~4]</sup>。其中输出波长为 550 nm 附近的掺铒氟钨酸盐玻璃光纤激光器以高效、高功率及能用半导体激光器作光泵源更引起人们的注意。

本文研究了掺铒氟钨酸盐玻璃的光谱和可见光区的发光性质, 及其玻璃组成和激活剂浓度的关系。用 800 nm 钛宝石激光光泵, 测定了块状玻璃和光纤在可见光波段的上转换发光。

## 1 实 验

选择化学组成为  $0.53ZrF_4 \cdot 0.20BaF_2 \cdot 0.03LaF_3 \cdot 0.04AlF_3 \cdot (0.20 - x)NaF_xNaCl$  ( $x = 0 \sim 0.20$  mol) 的一组玻璃用于光谱和发光性质的研究, 玻璃中  $ErF_3$  的含量为 0.5 wt.-%。玻璃是以无水氟化物为原料用铂坩埚在保护气氛下熔制的, 熔化温度为 850 °C 左右, 熔化时间约为 1 h。玻璃熔体经充分均化后浇注在经预热的铝模中, 退火后加工成块状抛光样品供光谱测定。

掺杂光纤芯部玻璃的组成为  $0.53ZrF_4 \cdot 0.20BaF_2 \cdot 0.04LaF_3 \cdot 0.03AlF_3 \cdot 0.20NaF$ , 包皮玻璃的组成为  $0.397ZrF_4 \cdot 0.133HfF_4 \cdot 0.18BaF_2 \cdot 0.04LaF_3 \cdot 0.03AlF_3 \cdot 0.22NaF$ , 掺杂量为 0.1 wt.-%  $ErF_3$ 。采用铁含量 < 1 ppm 的高纯无水氟化物为原料用铂坩埚在干燥的保护气氛(水含量小于 10 ppm)下在手套操作箱中熔制的。用“连续浇注法”制备光纤预制棒<sup>[5]</sup>, 再在保护气氛下拉成光纤。

\* 国家 863 和自然科学基金(69378005)资助项目。

收稿日期: 1995 年 12 月 4 日

玻璃在 300~3000 nm 波段的吸收光谱是用 Perkin-Elmer 580B 型分光光度计测定的,其发光光谱是用光栅光谱仪测定的,玻璃的上转换发光用 800 nm 钛宝石激光作光泵源测定。应用 Judd-Ofelt 理论模型<sup>[6,7]</sup>计算了由  $j$  能级至  $j'$  能级的辐射跃迁几率  $A$  和辐射寿命  $\tau$ 。

$$A(j, j') = \frac{64\pi^4 e^2 n}{3h(2j+1)\lambda^3} \frac{(n^2+2)^2}{9} \sum_{i=2,4,6} \Omega_i (\langle 4f^N j \| U^{(i)} \| 4f^N j' \rangle)^2 \quad (1)$$

$$\beta = \frac{A(j, j')}{\sum A(j, j')} \quad (2)$$

$$\tau_0 = [\sum A(j, j')]^{-1} \quad (3)$$

式中  $\Omega_i$  为与基质和激活离子有关的 Judd-Ofelt 参数,从吸收光谱计算而得。 $U^{(i)}$  为矩阵元。玻璃的受激发射截面  $\sigma$ ,可从下式求得

$$\sigma_r = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2} \frac{A(j, j')}{\Delta\lambda_{eff}} \quad (4)$$

式中  $\lambda_p$  和  $\Delta\lambda_{eff}$  分别为荧光峰的中心波长和有效半宽度。

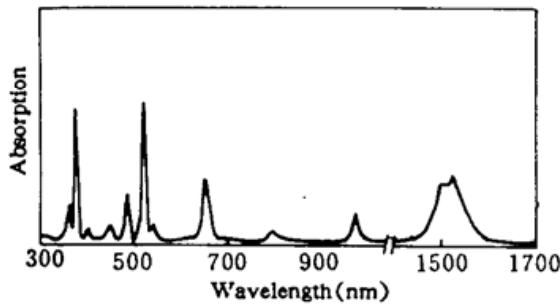


Fig. 1 The absorption spectrum of  $\text{Er}^{3+}:\text{ZBLAN}$  glass

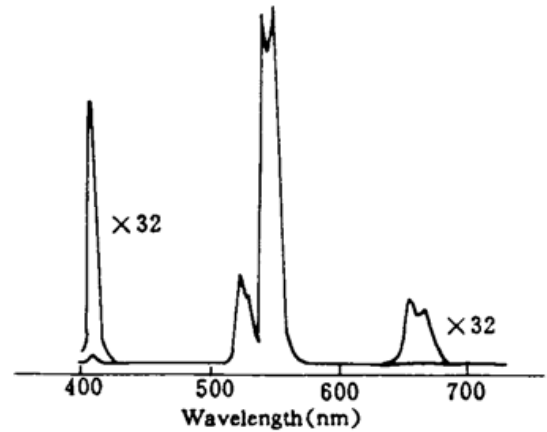


Fig. 2 The fluorescence spectrum of  $\text{Er}^{3+}:\text{ZBLAN}$  glass excited by 377 nm light

Table 1 Fluorescence properties of  $\text{Er}^{3+}$  as a function of NaCl content in ZBLAN glass

No.	NaCl (mol%)	${}^4F_{9/2} - {}^4I_{15/2}$				${}^4S_{3/2} - {}^4I_{15/2}$			
		$A$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\beta$ (%)	$A$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\beta$ (%)	$\lambda$ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	$\sigma$ ( $10^{-21}\text{cm}^2$ )	
1	0	831	91.1	768	89.2	550	15.4	2.58	
2	5	844	91.0	793	89.2	550	15.4	2.63	
3	10	864	90.9	848	89.3	550	15.2	2.86	
4	15	904	90.8	866	89.2	550	14.9	2.96	
5	20	904	90.8	894	89.2	550	14.8	3.08	

## 2 结果与讨论

### 2.1 玻璃中氯含量对 $\text{Er}^{3+}:\text{ZBLAN}$ 光谱性质的影响

图 1 和图 2 分别为  $\text{Er}^{3+}:\text{ZBLAN}$  玻璃的吸收和荧光光谱。当用 377 nm 光激发时玻璃在可见光波段有四个荧光带:最强带位于 547 nm,属于  ${}^4S_{3/2} - {}^4I_{15/2}$  跃迁,次强带位于 525 nm,属  ${}^2H_{11/2} - {}^4I_{15/2}$  跃迁,此外在 408 nm 和 665 nm 还有二个分别由  ${}^2H_{9/2} - {}^4I_{15/2}$  和  ${}^4F_{9/2} - {}^4I_{15/2}$  跃迁

所产生的弱带。当用 NaCl 等分子取代玻璃中 NaF 后  $\text{Er}^{3+}$  离子的发光性质的变化见表 1。由表可见,随玻璃中 NaF 逐步被 NaCl 取代,各荧光带的自发辐射跃迁几率增加,荧光半宽度变窄。因此其受激发射截面也随玻璃中 NaCl 含量的增加而增大。应该指出,即使在玻璃中 NaF 全部被 NaCl 所取代的情况下,氯离子在总阴离子中的相对含量还是很小的,约 7%。但玻璃的受激发射截面却增加了近 20%,这表明阴离子距激活离子最近,对玻璃发光性质的影响也更大。

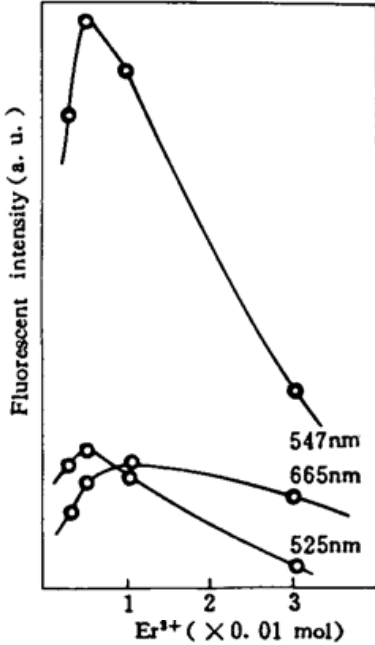


Fig. 3 The fluorescence intensity of  $\text{Er}^{3+}$  as a function of dopant concentration

根据电偶极子之间相互作用原理,交叉弛豫几率与两跃迁间的能级差成正比,与相邻两激活离子之间距离的六次方成反比。因此,随  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度的增加,交叉弛豫会变得十分明显,从而使  $^4\text{S}_{3/2}$  能级上的粒子数减少, $^4\text{F}_{9/2}$  能级上的粒子数增加,其结果是  $^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$  跃迁荧光在较低的浓度下开始出现浓度猝灭。

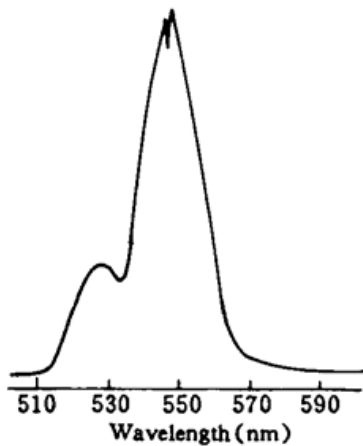


Fig. 4 The upconversion fluorescence spectrum of  $\text{Er}^{3+}$ :ZBLAN glass fiber excited by 800 nm light

### 2.3 掺铈氟化物玻璃的上转换发光特性

图 4 给出了在 800 nm 钛宝石激光激发下掺铈氟化物玻璃上转换发光光谱。其与图 2 相似,它包括中心波长为 547 nm 的最强带和中心波长为 525 nm 的强带,此外在所有样品中

### 2.2 铈离子浓度对掺铈氟化物玻璃发光性质的影响

图 3 给出了掺铈氟化物玻璃在 377 nm 光的激发下,其荧光强度与激活离子浓度的关系。由图可见,对不同荧光带其荧光强度随铈离子浓度的变化是不一样的。在所研究的浓度范围内, $^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$  和  $^2\text{H}_{11/2} - ^4\text{I}_{15/2}$  荧光的强度先随  $\text{Er}^{3+}$  浓度的增加而增强,并在  $\text{ErF}_3$  为 0.5 wt.-% 附近达到最大,然后随  $\text{Er}^{3+}$  浓度的增加而减小。而波长较长的  $^4\text{F}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$  荧光的最大值位于浓度更高的 1 wt.-% 附近。这二荧光带不同的浓度猝灭过程是与铈离子  $^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{F}_{9/2}$  与  $^4\text{I}_{9/2} - ^4\text{F}_{9/2}$  的交叉弛豫过程有关。

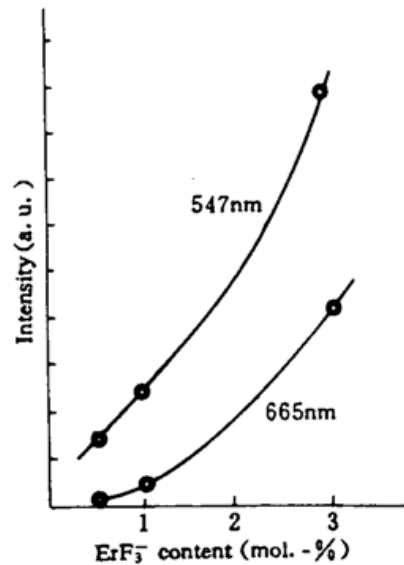


Fig. 5 The upconversion fluorescence intensity of  $\text{Er}^{3+}$ :ZBLAN glass as a function of dopant concentration

还能观察到中心波长为 665 nm 的弱带。在所研究的浓度范围内,其上转换发光强度随  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度的增加而增强(见图 5)。

图 6 是 550 nm 上转换发光强度与激发光强度的关系。图中直线的斜率经计算为 1.9,表明该上转换发光为双光子吸收过程。

由此得出结论: 1) 玻璃中阴离子对  $\text{Er}^{3+}$  离子发光性质有较大的影响。Er:ZBLAN 玻璃中用 NaCl 替代 NaF,玻璃的发光性质得到改善。2) 用 800 nm 钛宝石激光作光泵源,掺铒玻璃和光纤均在 547 nm 产生上转换发光,该上转换发光为双光子吸收过程,上转换发光强度随掺杂浓度增加而增加。

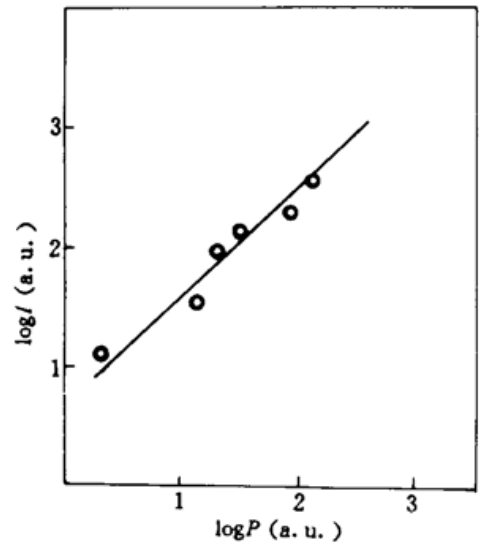


Fig. 6 The upconversion fluorescence intensity of  $\text{Er}^{3+}$ : ZBLAN glass as a function of excitation light intensity

### 参 考 文 献

- 1 R. G. Smart, D. C. Hanna, A. C. Tropper *et al.*. CW room temperature upconversion lasing at blue, green and red wavelengths in infrared-pumped  $\text{Pr}^{3+}$ :doped fluoride fibre. *Electr. Lett.*, 1991, **27**:1307~1309
- 2 J. Y. Allain, M. Monerie, H. Poignant. Blue upconversion fluorozirconate fibre laser. *Electr. Lett.*, 1990, **26**: 166~168
- 3 J. Y. Allain, M. Monerie, H. Poignant. Room temperature CW tunable green upconversion holmium fibre laser. *Electr. Lett.*, 1990, **26**:261~263
- 4 M. L. Dennis, J. W. Dixon, I. Aggarwal. High power upconversion lasing at 810 nm in  $\text{Tm}^{3+}$ :ZBLAN fibre. *Electr. Lett.*, 1994, **30**:136~137
- 5 Hu Hefang, Yi Guanghong, Lin Fengying *et al.*. Preparation of a  $\text{Nd}^{3+}$ -doped fluorozirconate glass laser fiber. *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, **184**:218~221
- 6 B. R. Judd. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Phys. Rev.*, 1962, **127**:750~761
- 7 G. S. Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**:511~520

## The Spectroscopic and Upconversion Luminous Properties of $\text{Er}^{3+}$ :doped Fluoride Glass

Lin Fengying Hu Hefang Yao Qingguo Qi Changhong

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

**Abstract** The spectroscopic and luminous properties of  $\text{Er}^{3+}$  ions in ZBLAN fluoride glass in visible region were studied as a function of chlorine content. The results show that the anions have much more effect on the luminous properties. The upconversion luminescence in visible region in bulk glass and fibre was measured using a 800 nm Ti:sapphire laser as the excitation source. A strong upconversion luminous band at 550 nm for  $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$  transition was observed in all samples. The effect of various parameters on the upconversion luminescence was studied.

**Key words** fluoride glass,  $\text{Er}^{3+}$  ion, upconversion luminescence