

Yb^{3+} - Ho^{3+} 双掺杂 ZBLAN 玻璃中 Ho^{3+} 的上转换发光*

祁长鸿 刘创新 林凤英 胡和方
(中国科学院上海光机所 上海 201800)

提要 室温下用 LD(0.97 μm) 作为激发源, 测出不同双掺浓度(Yb^{3+} - Ho^{3+}) 玻璃 Yb^{3+} 敏化 Ho^{3+} 离子的可见上转换发光光谱, 给出了单掺和双掺玻璃中的 Yb^{3+} 荧光寿命。双掺玻璃中 Yb^{3+} 荧光寿命明显降低, Yb^{3+} 对 Ho^{3+} 离子的敏化上转换发光是非常有效的, 并讨论了敏化机理。

关键词 Yb^{3+} - Ho^{3+} , 上转换发光, ZBLAN

1 引 言

为了实现使近红外光发射二极管的光更有效地转换成可见绿光, 已广泛地利用具有低声子能量的一些晶体研究了频率上转换现象, 这是一种非线性发光过程, 其发光强度不再与激发功率成线性关系, 通常是发光强度正比于激发功率的平方或立方。自从制成比一些氧化物具有较低声子能量的重金属氟化物玻璃以来, 就为研制成适合上转换激光器提供了更有吸引力的激光基质。虽然室温下已实现掺 Ho^{3+} 氟锆酸盐(ZBLAN) 玻璃光纤 543 nm 波长上连续激光运转^[1], 但为达到低的激光阈值, 在这种三能级系统发射中必须掺杂低浓度的发光离子, 为获得足够吸收泵浦功率就需要较长的光纤长度。为使绿光激光器小型化, 我们采用玻璃光纤中共掺 ($\text{Yb}+\text{Ho}$) 系统, 用可买到的 970~ 980 nm LD 泵浦, 可把 Yb^{3+} 吸收的能量转移到 Ho^{3+} 离子上去。本文主要对双掺玻璃的上转换发光特性进行了详细的研究, 并给出了最佳掺杂浓度。

2 实 验

实验中使用的 ZBLAN 玻璃设计成分(mol-%) 为 $52\text{ZrF}_4-20\text{BaF}_2-(5-x-y)\text{LaF}_3-3\text{AlF}_3-20\text{NaF}$, 其中 x 和 y mol-% 分别是 HoF_3 和 YbF_3 稀土氟化物。把无水高纯氟化物原料装在铂坩埚中, 在 850~ 900 $^\circ\text{C}$ 温度范围、气氛保护下熔制成本实验使用的玻璃, 加工抛光后样品尺寸为 $15\times 15\times 4$ (mm)。用 $\lambda-9$ 型 UV/VIS/NIR 分光光度计测出室温下的 0.2~ 3 μm 区域内玻璃样品的吸收光谱。在 LD(970 nm) 激发下, 用 Hitachi650-60 型荧光光谱仪测出可见区上转换发光光谱。荧光寿命用脉宽~ 100 μs 的 LD 脉冲激光激发样品, 荧光信号经 WDG500-1A 型光栅单色仪后用光电倍增管(GDB-239 型) 接收, 由示波器的发光弛豫曲线得到。

* 国家自然科学基金 69478022 和国家 863-715-02 资助项目。

收稿日期: 1997-02-26; 收到修改稿日期: 1997-05-08

3 结果和讨论

根据吸收光谱的测量结果,图 1 给出 Yb^{3+} 和 Ho^{3+} 离子的一些相关能级。为了清楚起见,省略了许多 Ho^{3+} 离子能级,并在此图中也给出了 Ho^{3+} 的上转换绿光发射的机理。由图 1 可看出,影响 Ho^{3+} 离子绿光(543 nm)发射强度主要有三个因素: Yb^{3+} 离子的 $^2F_{5/2}$ 能级到 Ho^{3+} 离子的 5I_6 能级的能量转移速率 (W_{ET}), 发射能级的辐射跃迁几率以及此能级的发射量子效率或多声子弛豫速率 (W_{MPR})。

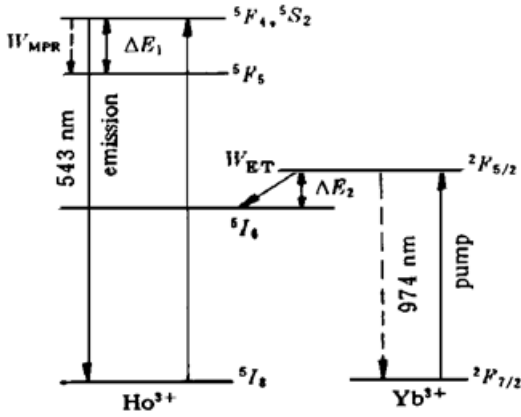


图 1 Ho^{3+} 和 Yb^{3+} 离子的相关能级和绿光发射的主要泵浦机理

Fig. 1 Relevant energy levels of Ho^{3+} and Yb^{3+} and the main pumping mechanism for the green emission

在双掺杂($\text{Yb} + \text{Ho}$)氟钨酸盐玻璃中,当用 LD 的 970 nm 光激发样品时,首先实现了 Yb^{3+} 离子 $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 跃迁。但激发到 $^2F_{5/2}$ 能级的 Yb^{3+} 离子必须通过声子参与的非共振能量转移过程才能把能量转移到 Ho^{3+} 离子的 5I_6 能级上去,这是因为施主 Yb^{3+} 的 $^2F_{5/2}$ 能级与受主 Ho^{3+} 离子的 5I_6 能级之间的激发能量不匹配造成的,其能量差 ΔE_2 近似为 1580 cm^{-1} (吸收光谱得出)。正如图 1 所示,声子参与的非共振能量转移过程的能量转移速率就与玻璃基质的声子能量 ($\hbar\omega$) 密切相关^[2]。

非共振能量转移速率 $W_{\text{ET}} \propto \exp(-\beta\Delta E/\hbar\omega)$ 是被 Yb^{3+} 的 $^2F_{5/2}$ 能级和 Ho^{3+} 的 5I_6 能级的能量间隔 ΔE_2 和 $\hbar\omega$ 所支配的,其中 β 为与基质相关的一个常数。在 ZBLAN 中 $\hbar\omega \approx 510 \text{ cm}^{-1}$, 那么在 Yb^{3+} 向 Ho^{3+} 的能量转移过程中,将发射 3 个声子。

当一个 Ho^{3+} 离子被这种能量转移过程激发到 5I_6 能级上时,此离子可吸收第二个泵浦光子或吸收邻近已处于 $^2F_{5/2}$ 能级的 Yb^{3+} 离子的能量,使其再次跃迁到 5F_4 或 5S_2 能级,然后跃迁到 5I_8 能级产生绿光发射。应注意的是由于在一些氟化物玻璃中 Ho^{3+} 离子的 5F_4 和 5S_2 能级之间的能量间隔 $\Delta E_1 \sim 90 \text{ cm}^{-1}$ ^[3], 这两个能级即使在液氮温度下仍是热化的,与 Er^{3+} 离子的 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级具有相似性,但由于 Ho^{3+} 的 5F_4 能级的能量比 5S_2 能级的高,通常峰值处于 543 nm 的跃迁发光最终还是起源于 $^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ 跃迁。

图 2 给出 LD(970 nm) 激发下双掺 ($2\text{Yb} + x\text{Ho}$) 玻璃中 Ho^{3+} 离子上转换发光 ($^5S_2 \rightarrow ^5I_8$, 543 nm) 光谱随 Ho^{3+} 离子浓度的变化。随着玻璃中 Ho^{3+} 离子含量的增大,543 nm 逐渐增强。在含有 1% HoF_3 浓度时观测到绿色发光的最大值。但当 Ho^{3+} 含量大于 1 mol-% 时,由于 Ho^{3+} 离子之间距离减小,离子间的相互作用不断增强,这就必然产生 Ho^{3+} 离子之间的一些非辐射跃迁的能量转移过程。除了多声子衰减之外,相同性质的 Ho^{3+} 离子之间的交叉弛豫过程也降低了发射能级的寿命,导致发光强度的降低。在所有被测样品中也观测到 Ho^{3+} 离子在 650 nm ($^5F_5 \rightarrow ^5I_8$) 和 750 nm ($^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5I_7$) 弱的上转换发光谱带,这种上转换发光谱带与参考文献[4]中用 288 nm 光激发单掺 Ho^{3+} ZBLAN 玻璃中 Ho^{3+} 离子的发光谱带是相同的。

由图 3 结果可知,543 nm 上转换发光强度与激发光强成平方关系,表明这些发射谱带是由双光子吸收过程产生的。图 4 给出绿光发射强度相对于 (a) 激活剂 Ho^{3+} 浓度和 (b) 敏化剂 Yb^{3+} 浓度的依赖关系。在 970 nm 激光波长激发下,对含有 2 mol-% 或 3 mol-% Yb^{3+} 离子浓度的玻璃来说,接近 1 mol-% Ho^{3+} 浓度的玻璃获得绿色发光最大值(图 4(a)), 这与文献[4]

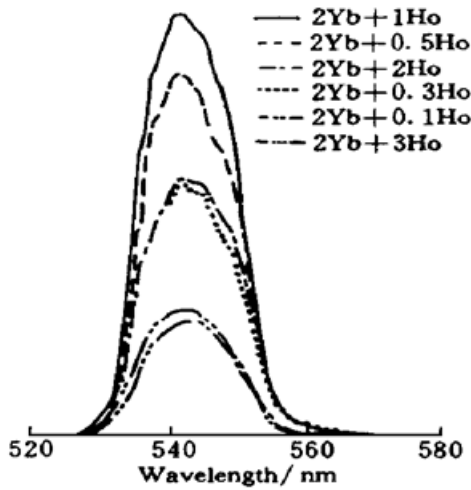


图 2 0.97 μm 激发下 (2Yb + xHo) ZBLAN 玻璃中 Ho³⁺ 的上转换发射光谱随 Ho³⁺ 浓度的变化
 Fig. 2 The upconversion emission spectra of Ho³⁺ in (2Yb + xHo) ZBLAN glasses as a function of Ho³⁺ concentration by excitation at 0.97 μm

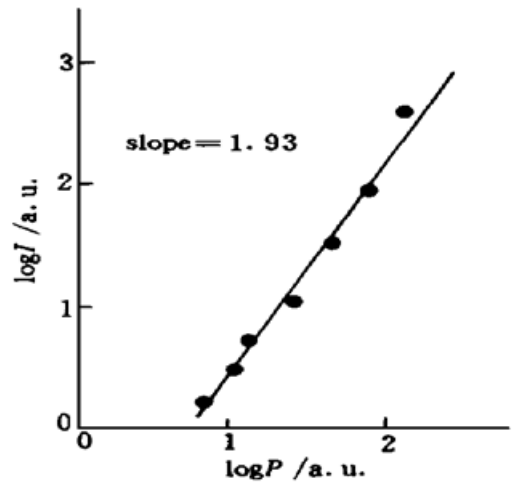


图 3 2 mol-% Yb³⁺ 和 0.5 mol-% Ho³⁺ 样品中的 543 nm 的强度与激发强度的相关性
 Fig. 3 Intensity dependence of 543 nm on the excitation intensity for a sample containing 2 mol-% Yb³⁺ and 0.5 mol-% Ho³⁺

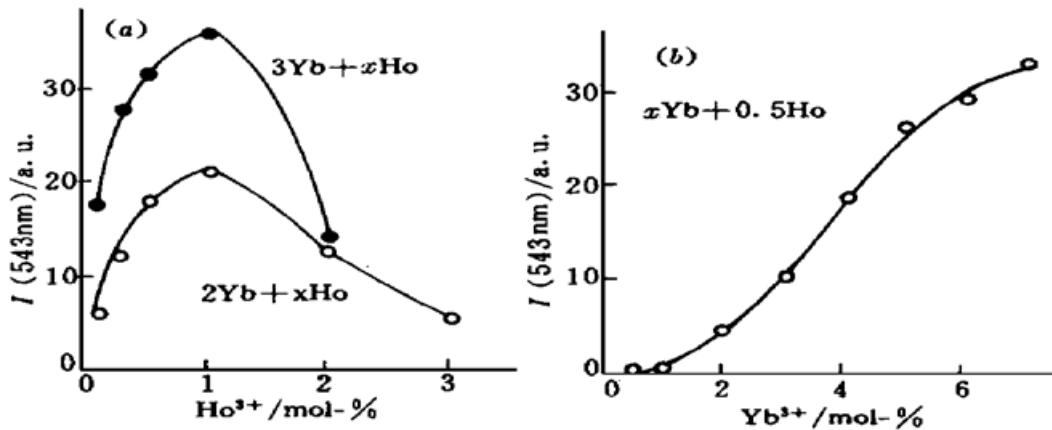


图 4 发射强度与激活剂(Ho³⁺)浓度 (a) 和敏化剂(Yb³⁺)浓度 (b) 的相关性
 Fig. 4 Dependence of the emission intensity on (a) the activator (Ho³⁺) and the sensitizer (Yb³⁺) in concentrations

中报道过 ZBLAN 中浓度效应的结果是一致的。而对恒定 0.5 mol-% Ho³⁺ 双掺玻璃来说, 随着玻璃中 Yb³⁺ 离子浓度增大, 543 nm 的发光强度也增大, 在 2~ 4 mol-% Yb³⁺ 浓度范围内, 绿光发光强度增大较迅速(如图 4 (b))。当 Yb³⁺ 离子的含量(> 4 mol-%) 进一步增大时, Ho³⁺ 的 ⁵I₆ 能级到 Yb³⁺ 的 ²F_{5/2} 能级可能出现非共振的反向能量转移过程, Ho³⁺ 离子的上转换发光强度增大趋势变得缓慢了。

在图 5 中给出 970 nm 脉冲激光(100 μs) 激发下测出的几种单掺(Yb) 和双掺 (xYb + 0.5Ho) 玻璃中 Yb³⁺ 离子 (²F_{5/2}) 的荧光寿命 τ_{Yb} 值, 并同时给出双掺玻璃中 Yb³⁺ 向 Ho³⁺ 的能量转移效率 η。在单掺杂 Yb³⁺ 的 ZBLAN 玻璃中, 随着 Yb³⁺ 离子浓度增大, 其荧光寿命值变化不大(1.62~ 1.5 ms)。此值稍短于文献[5]中测出的 Yb³⁺ 荧光寿命值, 这种差异可能部分是

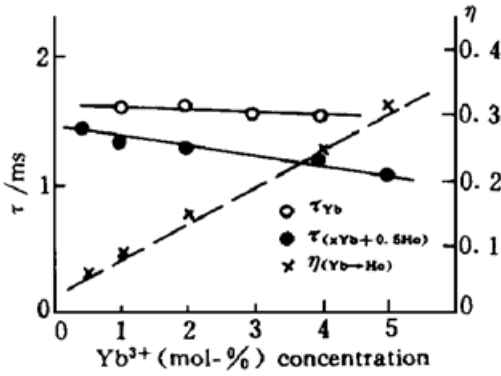


图5 单掺 Yb³⁺ 和双掺 (xYb + 0.5Ho) ZBLAN 玻璃中 Yb³⁺ 离子 (²F_{5/2}) 的荧光寿命 τ 和 (xYb + 0.5Ho) ZBLAN 玻璃中从 Yb³⁺ 到 Ho³⁺ 离子的能量转换效率 η

Fig. 5 Fluorescence lifetimes τ of Yb³⁺ ions (²F_{5/2}) in single Yb³⁺ and double (xYb + 0.5Ho) doped ZBLAN glasses and energy transfer efficiency η from Yb³⁺ to Ho³⁺ ions in (xYb + 0.5Ho) ZBLAN

由于被较高 Yb³⁺ 浓度产生的一些猝灭过程引起的。对于一些双掺杂 (xYb + 0.5Ho) 玻璃来说,其寿命值是随 Yb³⁺ 浓度的加大而降低的。根据一些荧光寿命值估算出了从 Yb³⁺ (²F_{5/2}) 到 Ho³⁺ (⁵I₆) 能量转移效率的最大值为 31.7%。图 5 中 η 增大趋势是与图 4(b) 中 Ho³⁺ 上转换 (543 nm) 发光增加相一致的。

4 结 论

在 ZBLAN 玻璃中随着 Yb³⁺ 离子浓度的加大, Ho³⁺ 的 543 nm 上转换发光强度增强, 其 YbF₃ 最大含量值近似为 2 mol-%。Yb³⁺ (²F_{5/2}) 到 Ho³⁺ (⁵I₆) 的能量转移是非共振能量转移过程, 这种离子的上转换发光是由双光子吸收过程产生的。在 (xYb + 0.5Ho) ZBLAN 玻璃中, 已观测到 Yb³⁺ 的 (²F_{5/2}) 荧光寿命随 Yb³⁺ 浓度增大明显变小, 并且 Yb³⁺ (²F_{5/2}) 到 Ho³⁺ (⁵I₆) 最大能量转移效率达 31.7%, 还是较为有效的。

参 考 文 献

- 1 J. Y. Allain, M. Monerie, H. Poignant. Room temperature cw tunable green upconversion holmium fiber laser. *Electron. Lett.*, 1990, **26**(4) : 261~ 262
- 2 T. Miyakawa, D. J. Dexter. Phonon sidebands, multiphonon relaxation of excited states, and phonon-assisted energy transfer between ions in solids. *Phys. Rev. B*, 1970, **1**(7) : 2961~ 2969
- 3 K. Tanimura, M. D. Shinn, W. A. Sibley. Optical transition of Ho³⁺ ions in fluorozirconate glass. *Phys. Rev. B*, 1984, **30**(5) : 2429~ 2437
- 4 Qi Changhong, Zhang Xiurong, Hu Hefang. Spectral properties of Ho³⁺ in ZBLAN glass. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1994, **14**(6) : 583~ 488 (in Chinese)
- 5 J. Y. Allain, M. Monerie, H. Poignant. Ytterbium-doped fluoride fiber laser operating at 1.02 μm. *Electron. Lett.*, 1992, **28**(11) : 988~ 989

Upconversion Luminescence of Ho³⁺ in Yb³⁺-Ho³⁺ Doped ZBLAN Glasses

Qi Changhong Liu Chuangxin Lin Fengying Hu Hefang

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

Abstract The visible upconversion luminescence spectra of Ho³⁺ sensitized by Yb³⁺ were measured in different double doped (Yb³⁺-Ho³⁺) glasses under LD (0.97 μm) excitation at A. T. The fluorescence lifetimes of Yb³⁺ ions in single or double doped glasses were presented, and lifetimes of Yb³⁺ in (Yb³⁺ + Ho³⁺) doped glasses were smaller than those of Yb³⁺ doped glasses only. The upconversion luminescence of Ho³⁺ sensitized by Yb³⁺ is the most efficient, and the mechanism of the sensitization luminescence was discussed.

Key words Yb³⁺-Ho³⁺, upconversion luminescence, ZBLAN