

$Tm \cdot BaY_2F_8$ 的频率上转换发光

李宝凌 阮永丰 王 军* 李文润

(天津大学物理系 天津 300072)

提要 报道了掺铥的重金属-过渡金属氟化物 $Tm \cdot BaY_2F_8$ 粉体的制备及其频率上转换发光, 在 650 nm 的红光激发下, 样品可产生频率丰富的上转换发射峰, 其中包括波长为 417 nm, 430 nm 的紫光发射峰以及波长为 458 nm, 470 nm 的蓝光发射峰。得到了 Tm^{3+} 离子在 BaY_2F_8 中的能级图, 解释了其上转换激发与发射的机理。

关键词 粉体, 频率上转换, 发射峰

1 引 言

国际上在 60 年代末, 70 年代初, 曾广泛开展过上转换发光和激光的研究, 但由于当时缺乏应用的需要和适当的红外抽运光源, 这一热潮一度冷落下来, 到了 80 年代末, 90 年代初, 由于应用的刺激和大功率半导体激光器所取得的巨大成就, 此项研究再度热烈起来, 并陆续出现了许多室温下以掺稀土离子的重金属氟化物玻璃(ZBLAN) 光纤为工作物质的上转换激光器的报道^[1,2]。关于上转换激光晶体材料与器件的研究, 其发展速度要比光纤材料慢一些, 大多数早期研究的晶体材料的上转换激光器都在低温下工作。后来有人采用重金属氟化物晶体为基质, 终于实现了室温下的上转换激光输出^[3~5]。Antipenko^[4] 使用 $Tm \cdot BaYb_2F_8$ 晶体和 Nd·YAG 激光器抽运, 获得 649 nm 的红色激光输出, Thrash, Johnson^[5] 使用 $Tm \cdot BaYbF_8$ 晶体和 Ti·Al₂O₃ 激光器抽运, 获得 649 nm, 510 nm, 455 nm 的红、绿、蓝三色激光输出。

中国科学院上海光机所干福熹等及时研制出 ZBLAN 玻璃光纤, 并在此基础上, 研究了掺 Nd^{3+} , Er^{3+} 的 ZBLAN 光纤中的上转换发光现象和机理^[6]; 南开大学张光寅、陈晓波等^[7] 也对含(或掺) 稀土离子的氧化物或非晶样品的上转换发光做了大量工作。但以重金属-过渡金属氟化物 BaY_2F_8 为基体的稀土离子的上转换发光尚未见报道。本文对掺铥(Tm^{3+}) 的重金属-过渡金属氟化物 BaY_2F_8 粉体的制备及其上转换荧光发射光谱进行了研究, 并对上转换机理进行了讨论。

2 样品制备与测试

BaY_2F_8 粉体的制备包括氟化和烧结两个过程。氟化过程的目的是将稀土或过渡金属氧化

* 现在地址: 天津市化工学校, 天津市北辰区, 天津 300240。

收稿日期: 1999-04-27; 收到修改稿日期: 1999-12-13

物 Tm_2O_3 , Y_2O_3 氟化为 TmF_3 , YF_3 , 主要原料 Tm_2O_3 , Y_2O_3 及 NHF_4 纯度均为 99.99%, 氟化过程的化学反应方程式为

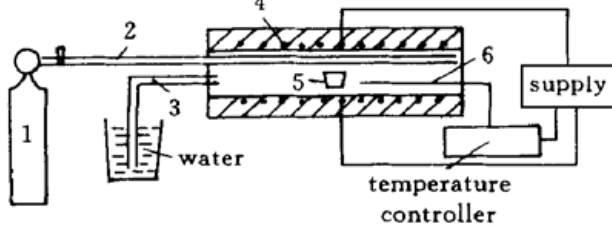
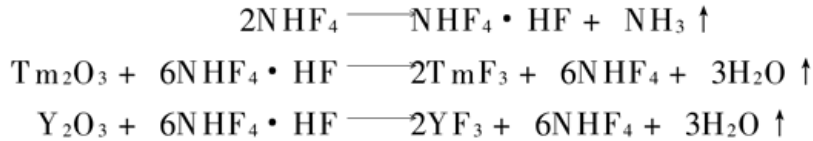


图 1 氟化和烧结设备的结构示意图

1: 氮气瓶; 2: 入气管; 3: 出气管; 4: 电炉丝; 5: 坩埚; 6: 热电偶

Fig. 1 Schematic diagram of the equipment for fluorinating and sintering

1: nitrogen tank; 2: feed pipe; 3: expord pipe;

4: heating wire; 5: crucible; 6: thermoelectric couple

中的废气(NHF_4 , NH_3 , H_2O 等)经导管进入水池, 处理后排出室外。

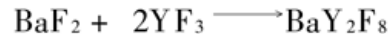
X 光衍射结果表明, 采用上述设备和适当工艺制备的 YF_3 , BaY_2F_8 粉体具有单一的物相结构, 外观呈白色。图 2 为所制得的 BaY_2F_8 粉体的 X 光衍射图谱。

$Tm \cdot BaY_2F_8$ 粉体是在同一设备中以相同工艺制得的, 其中铥离子(Tm^{3+})的浓度为 5 mol-%。荧光光谱的测试采用了日立-F3010 型荧光光谱仪, 氙灯抽运, 测试范围为 400~800 nm, 测试温度为 300 K。

3 实验结果

图 3 是 Tm^{3+} 离子浓度为 5 mol-% 的 $Tm \cdot BaY_2F_8$ 粉体(以下简称为样品)的发射光谱, 其中曲线 *a* 为斯托克斯发射, 激发波长 $\lambda_{ex} = 357$ nm; 曲线 *b* 为频率上转换发射, 激发波长 $\lambda_{ex} = 650$ nm。由图 3 曲线 *b* 可知, 在 650 nm 红光激发下, 样品可产生频率丰富的上转换发射峰, 其中包括波长为 417 nm, 430 nm 的紫光发射峰以及一个较强的波长为 470 nm 的蓝光发射峰。紫光发射在以往的上转换发射报告中尚不多见, 而较为熟知的 Tm^{3+} 离子的 458 nm 蓝光发射峰的强度却显得较弱。图 4 为样品在发射波长为 $\lambda_{em} = 458$ nm 时的激发光谱, 该图表明, $\lambda_{ex} = 692$ nm(对应波数为 14450 cm^{-1})的激发, 最有利于 $\lambda_{em} = 458$ nm(对应波数为 21800 cm^{-1})的频率上转换发射。

烧结的目的是将 YF_3 与 BaF_2 进行反应以生成 BaY_2F_8 , 或将 YF_3 , TmF_3 与 BaF_2 进行反应生成 $Tm \cdot BaY_2F_8$, 主要原料 BaF_2 纯度也为 99.99%, 烧结过程的化学反应方程式为



除了温度和保温时间有所不同外, 氟化与烧结是在同一设备中以相同工艺步骤完成的。氟化和烧结的设备结构如图 1 所示。整个氟化或烧结的过程, 都是在流动的氮气气氛中进行的。加热前, 先通气 30 min, 以赶净设备中的残留空气; 加热后, 经过设定温度和时间的保温程序, 在降温至 200°C 以下时, 方才停气。反应

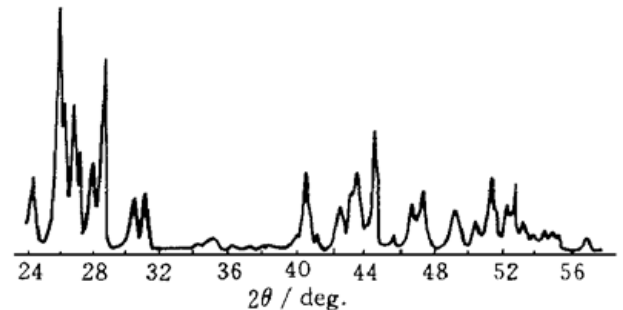


图 2 所制得的 BaY_2F_8 粉体的 X 光衍射图

Fig. 2 The X-ray diffraction spectrum of BaY_2F_8 powders

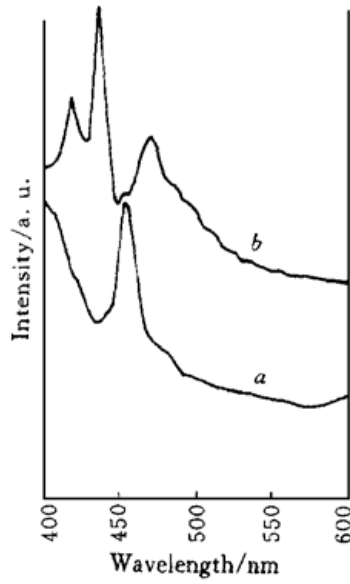


图 3 样品的发射光谱, I 为强度, λ 为波长

曲线 a : 斯托克斯发射, $\lambda_{ex} = 357 \text{ nm}$; 曲线 b : 频率上转换发射, $\lambda_{ex} = 650 \text{ nm}$

Fig. 3 The emission spectrum of $Tm \cdot BaY_2F_8$ powders measured at 300 K

I and λ represent the intense and wavelength respectively,
curve a : Stokes emission when exited by $\lambda_{ex} = 357 \text{ nm}$,
curve b : up-conversion emission when excited by $\lambda_{ex} = 650 \text{ nm}$

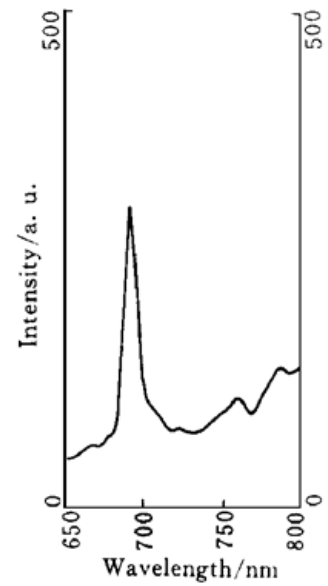


图 4 样品的激发光谱

Fig. 4 The excitation spectrum of $Tm \cdot BaY_2F_8$ powders

$\lambda_{em} = 458 \text{ nm}$

$\lambda_{em} = 458 \text{ nm}$

4 讨 论

文献[1]给出了 Tm^{3+} 离子在重金属氟化物玻璃 ZBLAN 中的吸收光谱和能级图。值得一提的是, 文献[1]给出的能级图中的 $^3F_4, ^3H_4$ 两个能级的位置似乎应当颠倒过来, 这样既满足了洪德规则, 又与大多数文献相一致^[4]。参照文献[1]给出的 Tm^{3+} 离子的吸收光谱和能级图, 我们得到 Tm^{3+} 离子在 BaY_2F_8 中的能级图, 如图 5 所示。图 5 中各能级的位置(波数)是我们根据本文以上所报告的光谱实验数据, 对文献[1]的能级位置稍加修正而得到的。

我们认为 458 nm 的上转换发射产生于 $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ 的跃迁(参见图 5), 激发过程可以这样解释: Tm^{3+} 离子由基态 3H_6 两步吸收了两个 692 nm 光子到达 1D_2 态, 即经过了 $^3H_6 \rightarrow ^3F_3 \rightarrow ^1D_2$ 的激发过程, 然后跃迁到 3F_4 并发射 458 nm 的蓝光。同样的激发-发射过程也发生在 650 nm 激发的上转换过程中, 但中间态改为 3F_2 , 即经过了 $^3H_6 \rightarrow ^3F_2 \rightarrow ^1D_2$ 的激发过程。样品在 692 nm 或 650 nm 红光的激发下, 通过发射 458 nm 的蓝光, 可到达 3F_4 态, 在此

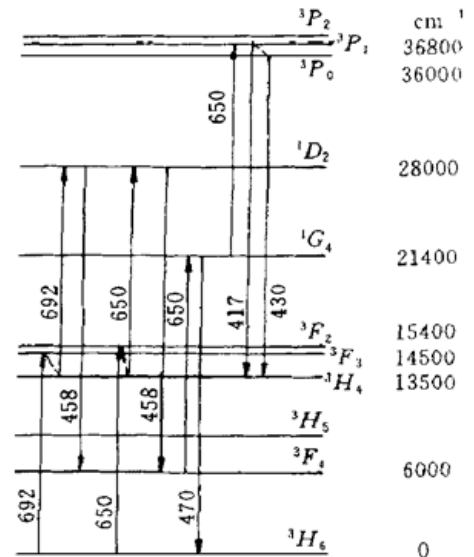


图 5 Tm^{3+} 离子在 BaY_2F_8 中的能级图

Fig. 5 The suggested energy level scheme of $Tm \cdot BaY_2F_8$ powders

$Tm \cdot BaY_2F_8$ powders

基础上,可进一步解释 470 nm 的蓝光发射峰和 417, 430 nm 的紫光发射峰。在 650 nm 激发时, Tm^{3+} 离子在 3F_4 态再吸收一个 650 nm 的光子,可激发至 1G_4 态,由此态至基态 3H_6 的跃迁发射出 470 nm 的蓝光。在 650 nm 激发时, Tm^{3+} 离子在 3F_4 态再连续吸收两个 650 nm 的光子,可激发至高激发态 $^3P_{2,1,0}$ 态,由这些态至 3H_4 的跃迁发射出 417 nm, 430 nm 的紫光。简言之,为解释 470 nm 的蓝光发射峰,引入了三光子过程;为解释 417 nm, 430 nm 的紫光发射峰,还引入了四光子过程。完成这些过程的基本条件之一是,要求能级 3F_4 有较长的寿命,而这一点已被实验证实^[1],并且王晓明和作者等的理论计算也表明,在 $LiNbO_3$ 晶体中的 3F_4 态的寿命已达 $1.83 ms^{[8]}$ 。

参 考 文 献

- 1 E. W. J. L. Oomen. Up-conversion of red light into blue light in thulium doped fluorozirconate glasses. *J. Luminescence*, 1992, **50**(1~ 6): 317~ 332
- 2 J. Y. Allain, M. Monerie, H. Poignant. Room temperature CW tunable green up-conversion holmium fibre laser. *Electron. Lett.*, 1990, **26**(4): 261~ 263
- 3 T. Danger, J. Koetke, R. Brede *et al.*. Spectroscopy and green up-conversion laser emission of Er^{3+} doped crystals at room temperature. *J. Appl. Phys.*, 1994, **76**(3): 1413~ 1422
- 4 B. M. Antipenko, S. P. Voronin, T. A. Privalova. New laser channels of the Tm^{3+} ion. *Opt. Spectroc.*, 1990, **68**(2): 164~ 166
- 5 R. J. Thrash, L. F. Johnson. Tm^{3+} room temperature up-conversion laser. *Proc. Compact Blue-Green Lasers*, ThB3-1, ThB3-1/17~ 19, Santa, NM, USA, Feb. 1992
- 6 F. Gan, Y. Chen. The up-conversion emission of Nd^{3+} and Er^{3+} ions in ZBLAN glass excited at about 800 nm. *Opt. Materials*, 1993, **2**(1): 45~ 52
- 7 Chen Xiaobo, Chen Jinkai. The multi-photon fluorescent phenomenon of Er^{3+} ions in ErP_5O_{14} noncrystalline. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 1993, **13**(1): 11~ 16 (in Chinese)
- 8 Wang Xiaoming, Ruan Yongfeng, T. Tsuboi *et al.*. Spectral properties of $Tm^{3+} \cdot LiNbO_3$ crystal. *SPIE*, 1996, **2879**: 226~ 230

Up-conversion Luminescence of Tm^{3+} Ions in BaY_2F_8 Powder

Li Baoling Ruan Yongfeng Wang Jun Li Wenrun

(*Department of Physics, Tianjin University, Tianjin 300072*)

Abstract The preparation of $Tm \cdot BaY_2F_8$ powders and the up-conversion luminescence of $Tm \cdot BaY_2F_8$ are reported in this paper. Excited by red light of 650 nm, two violet luminescence with peaks at 417 and 430 nm and the blue luminescence with peaks at 458 and 470 nm were observed. According to the spectral data reported here, the energy level scheme of $Tm \cdot BaY_2F_8$ was given, and the mechanism of the up-conversion luminescence was suggested.

Key words powder, up-conversion, luminescence peak