

文章编号: 0258-7025(2007)12-1688-06

Yb³⁺ 对掺铒碲酸盐玻璃红外和 上转换发光的影响

周亚训^{1,2}, 王 俊², 戴世勋², 沈 祥², 徐铁峰², 聂秋华²

(¹ 重庆大学光电技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044; ² 宁波大学信息科学与工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要 研制了 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺 TeO₂-ZnO-La₂O₃ 玻璃, 测试了 Er³⁺ 离子的吸收谱、荧光谱和上转换发光谱, 系统研究了 975 nm 抽运下 Yb³⁺ 离子对于 Er³⁺ 离子 1.5 μm 波段荧光性能及其上转换发光性能的影响。结果表明, 随着碲酸盐玻璃中 Yb₂O₃ 含量的增加, Yb³⁺ 离子对 Er³⁺ 离子的能量传递增强, Er³⁺ 离子 1.5 μm 波段的荧光强度和上转换发光强度相应增大, 但后者相对于前者增加更为迅速。通过对粒子数速率方程的理论模拟, 计算结果与实验测量结果较为一致, 表明 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺碲酸盐玻璃是一种优良的潜在上转换激光器增益介质。对上转换发光分析表明, 强烈的绿光和红光激发是基于双光子的吸收过程。

关键词 材料; 光谱性质; 碲酸盐玻璃; Er³⁺/Yb³⁺ 共掺; 能量转移

中图分类号 TQ 171.1¹⁺¹; TN 244 **文献标识码** A

Effect of Yb³⁺ on Infrared and Upconversion Emission of Er³⁺-Doped Tellurite-Based Glasses

ZHOU Ya-xun^{1,2}, WANG Jun², DAI Shi-xun²,
SHEN Xiang², XU Tie-feng², NIE Qiu-hua²

¹Key Laboratory for Optoelectronic Technology & System, Ministry of Education,

Chongqing University, Chongqing 400044, China

²College of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China

Abstract Er³⁺/Yb³⁺ co-doped TeO₂-ZnO-La₂O₃ glasses were prepared, and the absorption spectra, fluorescence spectra and upconversion emission spectra of Er³⁺ ions were measured. Effects of Yb³⁺ on the infrared fluorescence at 1.5 μm band and the visible upconversion luminescence of Er³⁺ in the glasses were investigated under the excitation at 975 nm. With the increase of Yb₂O₃ concentration, the 1.5 μm band infrared fluorescence intensity and the visible upconversion luminescent intensity increase evidently due to the effective energy transfer from Yb³⁺ to Er³⁺, but the latter increases more efficiently. According to the simulation of rate equations, the theoretical result agrees well with the experiment, indicating that Er³⁺/Yb³⁺ co-doped tellurite-based glass is a promising gain media suitable for developing upconversion fiber lasers. And the analysis to upconversion emission shows that a two-photon upconversion process is assigned to the intense green and red emission, respectively.

Key words materials; spectral properties; tellurite-based glass; Er³⁺/Yb³⁺ co-doped; energy transfer

1 引 言

Er³⁺ 离子掺杂和 Er³⁺/Yb³⁺ 离子共掺碲酸盐玻璃作为第三通信窗口的激光增益介质, 多年来一直受到人们的重视^[1~6]。相对于石英玻璃, 碲酸盐

玻璃具有高的稀土离子溶解性, 尤其在 1.5 μm 波段处具有大的 Er³⁺ 离子受激发射截面和荧光半峰全宽(FWHM), 非常适合作为宽带掺 Er³⁺ 光纤放大器的基质材料。掺 Er³⁺ 碲酸盐玻璃作为增益介质

收稿日期: 2007-03-21; 收到修改稿日期: 2007-06-19

基金项目: 浙江省自然科学基金(Y107070)和宁波市自然科学基金(2006A610026)资助项目。

作者简介: 周亚训(1965—), 男, 浙江人, 教授, 主要从事特种玻璃材料及光纤放大器方面的研究。

E-mail: zhouyaxun@nbu.edu.cn

递主要是: $\text{Yb}^{3+}(^2F_{5/2}) + \text{Er}^{3+}(^4I_{15/2}) \rightarrow \text{Yb}^{3+}(^2F_{7/2}) + \text{Er}^{3+}(^4I_{11/2})$ 。该能量传递过程对玻璃中 Er^{3+} 离子起到了间接抽运作用,促进了 Er^{3+} 离子对抽运光的吸收,使得有更多的粒子数能参与辐射跃迁。

$\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 离子间的能量传递效率可以表示为^[8]

$$\eta = 1 - \tau_{\text{Yb}}/\tau_{\text{Yb}}^0, \quad (1)$$

式中 τ_{Yb} 和 τ_{Yb}^0 分别为玻璃中掺 Er^{3+} 和不掺 Er^{3+} 时测得的 Yb^{3+} 离子 $^2F_{5/2}$ 能级寿命。实验得到的共掺样品中 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 离子间的能量传递效率为 41% ~ 59%。由于通过 Yb^{3+} 离子和 Er^{3+} 离子间的能量传递远大于 Er^{3+} 离子的基态吸收,因此, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺玻璃样品的 1.5 μm 波段红外荧光和可见上转换发光强度都要比 Er^{3+} 离子单掺样品强得多,并随着玻璃中 Yb^{3+} 离子浓度的增加,能量传递效率增大,发光强度相应增强。

3.4 上转换发光机制

上转换发光强度与抽运光功率之间的关系为

$$I_{\text{up}} \propto I_{\text{IR}}^m, \quad (2)$$

式中 I_{up} 为上转换发光强度, I_{IR} 为抽运光功率,即为入射的激光强度, m 表示发射一个可见光子所吸收的红外光子数。图 6 是 975 nm 激光抽运下实验得到的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺硝酸盐玻璃样品 (TEY_2) 绿光和红光发光强度与抽运光功率的对数关系。由图可见, I_{up} 和 I_{IR} 两者呈现出了很好的线性关系,与上转换荧光 533 nm, 548 nm 和 660 nm 所对应曲线的斜率分别为 1.91, 1.72 和 1.84, 表明绿光和红光上转换辐射均为双光子吸收过程^[9]。

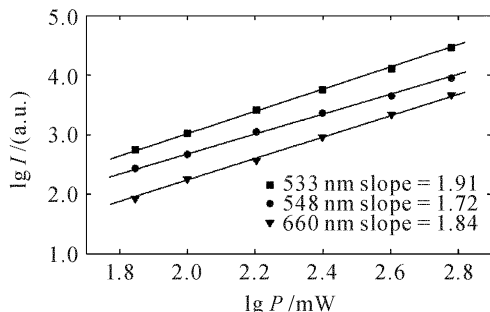


图 6 上转换发光强度与抽运功率的对数关系

Fig. 6 $\lg I - \lg P$ plot of upconversion emission intensity as a function of pump power

根据吸收光谱、能量匹配情况和与抽运光功率的依赖关系,基于 Yb^{3+} 离子和 Er^{3+} 离子的能级图可以了解 Er^{3+} 离子上转换发光机制。在 975 nm 的

激光二极管激励下, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺硝酸盐玻璃中 Er^{3+} 离子的上转换过程主要是通过能量传递机制进行的。首先, Yb^{3+} 离子经基态吸收 (GSA) 被激发至 $^2F_{5/2}$ 能级 ($^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$), 处于激发态 $^2F_{5/2}$ 能级上的 Yb^{3+} 离子通过能量传递过程: $\text{Yb}^{3+}(^2F_{5/2}) + \text{Er}^{3+}(^4I_{15/2}) \rightarrow \text{Yb}^{3+}(^2F_{7/2}) + \text{Er}^{3+}(^4I_{11/2})$ 将基态 Er^{3+} 离子激发至 $^4I_{11/2}$ 能级。 Er^{3+} 离子本身的基态吸收对于 $^4I_{11/2}$ 能级的粒子数贡献相对较小,因为在 975 nm 处 Yb^{3+} 离子的吸收截面远比 Er^{3+} 离子大得多,这也由 Er^{3+} 离子单掺样品微弱的上转换发光强度得到说明。处于 $^4I_{11/2}$ 能级上部分 Er^{3+} 离子无辐射衰减至 $^4I_{13/2}$ 能级进而产生 1.5 μm 波段红外荧光辐射跃迁 ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), 另外一部分 Er^{3+} 离子则通过如下过程被进一步激发到 $^4F_{7/2}$ 能级: Yb^{3+} 离子到 Er^{3+} 离子的能量传递 $\text{Yb}^{3+}(^2F_{5/2}) + \text{Er}^{3+}(^4I_{11/2}) \rightarrow \text{Yb}^{3+}(^2F_{7/2}) + \text{Er}^{3+}(^4F_{7/2})$, Er^{3+} 离子之间的协作上转换 $^4I_{11/2} + ^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2} + ^4I_{15/2}$ 以及激发态吸收 $^4I_{11/2} + \text{a photon} \rightarrow ^4F_{7/2}$ 。最后, 积聚在 $^4F_{7/2}$ 能级上的 Er^{3+} 离子迅速通过弛豫过程无辐射跃迁至低能级 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$, 产生 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的辐射跃迁, 发射出 533 nm 和 548 nm 的绿光。随着 Yb_2O_3 含量的增加, Yb^{3+} 离子对 975 nm 抽运光的吸收提高, 有更多的基态 Yb^{3+} 离子被激发到 $^2F_{7/2}$ 能级, 同时, Yb^{3+} 离子对 Er^{3+} 离子的能量传递过程也在增强, 因此, 绿光上转换的发光强度相应增大。

对于红光 (660 nm) 上转换, 存在着两种发光机制: 1) $^4S_{3/2}$ 能级上的一部分 Er^{3+} 离子迅速无辐射弛豫至 $^4F_{9/2}$ 能级, 然后产生 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的辐射跃迁发射出 660 nm 的红光; 2) 处于 $^4I_{13/2}$ 能级上的一部分 Er^{3+} 离子被激发至 $^4F_{9/2}$ 能级: Yb^{3+} 离子对 Er^{3+} 离子的能量传递 $\text{Yb}^{3+}(^2F_{5/2}) + \text{Er}^{3+}(^4I_{13/2}) \rightarrow \text{Yb}^{3+}(^2F_{7/2}) + \text{Er}^{3+}(^4F_{9/2})$, Er^{3+} 离子之间的交叉弛豫 $^4I_{11/2} + ^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2} + ^4F_{9/2}$ 以及激发态吸收 $^4I_{13/2} + \text{a photon} \rightarrow ^4F_{9/2}$, 同时也产生 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁发射出红光。随着 Yb_2O_3 含量的增加, $^4S_{3/2}$ 能级和 $^4I_{13/2}$ 能级上的粒子数增加, 因此红光上转换发光强度增强。

3.5 理论分析

为进一步了解上转换发光机制和 1.5 μm 波段荧光辐射跃迁, 从理论上分析了两者荧光强度随 Yb^{3+} 离子浓度的变化。将图 5 中能级 $^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{7/2}$, $^2F_{7/2}$ 和 $^2F_{5/2}$ 分别标记为 1 ~

8, 这些能级上的粒子数分别标记为 $N_1 \sim N_8$ 。为了简化计算, 只考虑 548 nm 绿光上转换, 即忽略 ${}^2H_{11/2}$ 和

${}^4F_{9/2}$ 这两个能级上的粒子数分布。这样, 975 nm 抽运下各能级上的粒子数分布可以描述为^[10,11]

$$\begin{aligned}
 \frac{dN_1}{dt} &= -R_{13}N_1 + R_{31}N_3 + A_{21}N_2 + A_{31}N_3 + A_{41}N_4 + A_{51}N_5 + C_{22}N_2^2 + C_{33}N_3^2 - K_f N_1 N_8, \\
 \frac{dN_2}{dt} &= -A_{21}N_2 + A_{32}N_3 + A_{42}N_4 + A_{52}N_5 - 2C_{22}N_2^2, \\
 \frac{dN_3}{dt} &= R_{13}N_1 - R_{31}N_3 - R_{36}N_3 - A_{31}N_3 - A_{32}N_3 + A_{43}N_4 + A_{53}N_5 - 2C_{33}N_3^2 + K_f N_1 N_8 - K_c N_3 N_8, \\
 \frac{dN_4}{dt} &= -A_{41}N_4 - A_{42}N_4 - A_{43}N_4 + A_{54}N_5 + C_{22}N_2^2, \\
 \frac{dN_5}{dt} &= -A_{51}N_5 - A_{52}N_5 - A_{53}N_5 - A_{54}N_5 + A_{65}N_6, \\
 \frac{dN_6}{dt} &= R_{36}N_3 - A_{65}N_6 + C_{33}N_3^2 + K_c N_3 N_8, \\
 \frac{dN_7}{dt} &= -R_{78}N_7 + R_{87}N_8 + N_8/\tau_{Yb} + K_f N_1 N_8 + K_c N_3 N_8, \\
 \frac{dN_8}{dt} &= R_{78}N_7 - R_{87}N_8 - N_8/\tau_{Yb} - K_f N_1 N_8 - K_c N_3 N_8, \\
 N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5 + N_6 &= N_{Er}, \quad N_7 + N_8 = N_{Yb}, \tag{3}
 \end{aligned}$$

式中 N_{Er} 和 N_{Yb} 分别为碲酸盐玻璃中 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 离子掺杂浓度, K_f 为 Yb^{3+} 离子到基态 Er^{3+} 离子的能量传递系数(忽略反向能量传递), K_c 为 Yb^{3+} 离子到 ${}^4I_{11/2}$ 激发态上 Er^{3+} 离子能量传递系数, C_{22} 和 C_{33} 分别为 ${}^4I_{13/2}$ 和 ${}^4I_{11/2}$ 能级上 Er^{3+} 离子的协作上转换系数。 A_{ij} 为能级 i, j 间衰减速率, 包括无辐射弛豫速率和自发辐射速率($A_{ij} = A_{ij}^R + A_{ij}^{NR}$)^[10], R_{36} 为 Er^{3+} 离子激发态吸收速率, R_{13} , R_{31} 和 R_{78} , R_{87} 分别为 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 离子在 975 nm 抽运波长下的受激吸收和受激发射速率

$$R_{ij} = \frac{\sigma_{ij}P}{h\nu S}, \tag{4}$$

式中 σ_{ij} 为对应能级间吸收或发射截面, $h\nu$ 为抽运光

子能量, P 为入射抽运光功率, S 为入射的抽运光斑面积。

这样, 由 ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 能级间跃迁所发射的 548 nm 上转换绿光强度和与 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 能级间跃迁所发射的 1.5 μm 波段红外荧光强度之比可以表示为^[11]

$$\eta = \frac{I_{548 \text{ nm}}}{I_{1532 \text{ nm}}} \propto \frac{A_{51}N_5}{A_{21}N_2}. \tag{5}$$

计算中相关参数列于表 1^[10,11]; 其中 Er^{3+} , Yb^{3+} 离子吸收和发射截面由吸收光谱结合 McCumber 理论得到^[12], Er^{3+} 离子自发辐射跃迁速率由 Judd-Ofelt 理论得到^[13,14]。

表 1 Er^{3+}/Yb^{3+} 共掺碲酸盐玻璃的模拟参数

Table 1 Simulation parameters used in the Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped tellurite-based glass

Decay rates of Er^{3+} ion between different levels	$A_{65} = 39237 \text{ s}^{-1}$ $A_{51} = 2693 \text{ s}^{-1}$, $A_{52} = 984 \text{ s}^{-1}$, $A_{53} = 87 \text{ s}^{-1}$, $A_{54} = 2256 \text{ s}^{-1}$ $A_{41} = 455 \text{ s}^{-1}$, $A_{42} = 147 \text{ s}^{-1}$, $A_{43} = 10219 \text{ s}^{-1}$ $A_{31} = 398 \text{ s}^{-1}$, $A_{32} = 3769 \text{ s}^{-1}$ $A_{21} = 312 \text{ s}^{-1}$
Absorption and emission cross-sections of Er^{3+} ion	$\sigma_{13} = 4.15 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, $\sigma_{31} = 1.87 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ $\sigma_{36} = 6.8 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$
Upconversion coefficients of ${}^4I_{13/2}$ and ${}^4I_{11/2}$ level	$C_{22} = 2.74 \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$, $C_{33} = 1.09 \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$
Doped concentration of Er^{3+} ion	$N_{Er} = 4.3 \times 10^{20} / \text{cm}^3$
Energy transfer coefficients from Yb^{3+} to Er^{3+} ion	$K_f = K_c = 0.5 \times 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{s}$

计算得到的 548 nm 绿光上转换发光强度与 1.5 μm 波段红外荧光强度的比值列于图 4 中(虚线)。理论模拟显示,两者发射强度之比值随着 Yb³⁺ 离子浓度的增加而增大,与实验测量结果的变化趋势较为一致。可见,在掺 Er³⁺ 碲酸盐玻璃中引入 Yb³⁺,可以极大地提高可见光上转换发光强度和红外荧光强度,但前者相对于后者增加更为迅速。

4 结 论

1) 对于 Er³⁺ 离子单掺和 Er³⁺/Yb³⁺ 离子共掺碲酸盐玻璃(TeO₂-ZnO-La₂O₃),在 975 nm 抽运光激励下,存在着可见光上转换和 1.5 μm 波段红外荧光发射。但在 Er³⁺ 离子单掺碲酸盐玻璃中,可见光上转换发光相对于 1.5 μm 波段红外荧光比较微弱。

2) 在掺 Er³⁺ 碲酸盐玻璃中引入 Yb³⁺ 离子后,极大地提高了对入射 975 nm 抽运光的吸收,通过 Yb³⁺ 离子对 Er³⁺ 离子的有效能量传递,1.5 μm 波段红外荧光和可见光上转换发光强度得到明显增强,但相对于红外荧光,可见光上转换发光增强更为迅速。通过对上转换发光和红外荧光的理论模拟,得到了相似的结果,说明 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺碲酸盐玻璃是一种潜在的上转换激光器增益介质。

参 考 文 献

- 1 Yasutake Ohishi, Atsushi Mori, Makoto Yamada *et al.*. Gain characteristics of tellurite-based erbium-doped fiber amplifiers for 1.5-μm broadband amplification [J]. *Opt. Lett.*, 1998, **23**(2):274~276
- 2 Atsushi Mori, Tadashi Sakamoto, Kenji Kobayashi *et al.*. 1.58-μm broad-band erbium-doped tellurite fiber amplifier [J]. *J. Lightwave Technol.*, 2002, **20**(5):822~827
- 3 S. Marjanovic, J. Toulouse, H. Jain *et al.*. Characterization of

- new erbium-doped tellurite glasses and fibers [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2003, **322**(1-3):311~318
- 4 Wang Guonian, Dai Shixun, Zhang Junjie *et al.*. Thermal, spectra and laser properties of Yb: zinc-germanium-tellurite glasses for laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(3):365~369
汪国年,戴世勋,张军杰等. Yb³⁺ 掺杂锌锗碲酸盐玻璃的热分析、光谱和激光性质[J]. *中国激光*, 2005, **32**(3):365~369
- 5 Dongbing He, Junjie Zhang, Guonian Wang *et al.*. Thermal stability and frequency up-conversion properties of Er³⁺-doped oxyfluoride tellurite glasses [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2006, **4**(1):39~42
- 6 Shiqing Xu, Hongping Ma, Dawei Fang *et al.*. Blue upconversion luminescence in Tm³⁺/Yb³⁺ co-doped new oxyfluoride tellurite glass [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2005, **3**(9):536~538
- 7 Dai Nengli, Zhang Debao, Hu Lili *et al.*. The spectroscopic properties of Er³⁺ single doped and Er³⁺/Yb³⁺ co-doped SiO₂-Al₂O₃-La₂O₃ glasses [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(1):112~116
戴能利,张德宝,胡丽丽等. Er³⁺ 单掺及 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺 SiO₂-Al₂O₃-La₂O₃ 玻璃光谱性质研究[J]. *光子学报*, 2003, **32**(1):112~116
- 8 Mitio Inokuti, Fumio Hirayama. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence [J]. *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**(6):1978~1989
- 9 Huang Lihui, Liu Xingren, Xu Wu *et al.*. Infrared and visible luminescence properties of Er³⁺ and Yb³⁺ ions codoped Ca₃Al₂Ge₃O₁₂ glass under 978 nm diode laser excitation [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**(11):5550~5553
- 10 Yongdan Hu, Shibin Jiang, Gino Sorbello *et al.*. Numerical analyses of the population dynamics and determination of the upconversion coefficients in a new high erbium-doped tellurite glass [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2001, **18**(12):1928~1934
- 11 Bor-Chyuan Hwang, Shibin Jiang, Tao Luo *et al.*. Cooperative upconversion and energy transfer of new high Er³⁺- and Yb³⁺-Er³⁺-doped phosphate glasses [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2000, **17**(5):833~839
- 12 D. E. McCumber. Theory of phonon-terminated optical masers [J]. *Phys. Rev. A*, 1964, **134**(2):299~306
- 13 B. R. Judd. Optical absorption intensities of rare-earth ions [J]. *Phys. Rev.*, 1962, **127**(3):750~761
- 14 G. S. Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions [J]. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**(3):511~520