

含铈硝酸盐玻璃的上转换荧光性质研究

路晓娟 朱从善

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

提 要

在室温下, 用 804 nm 波长的半导体激光器作激发源, 在 $\text{TeO}_2\text{-PbO}$ 基掺铈硝酸盐玻璃中实现了中心波长分别为 525 nm, 550 nm 和 660 nm 的上转换发射. 荧光强度与激发功率呈非线性关系. 估测了 PbO 含量对上转换荧光相对强度的影响.

关键词 玻璃, 光谱性质.

1 引 言

与卤化物相比, 含稀土离子的氧化物玻璃具有较高的声子能量从而伴有较大的上能级无辐射跃迁几率, 很难用以产生有效的上转换荧光^[1]. 尽管如此, 在氧化物类型玻璃中寻找上转换荧光基质的研究仍有着很大的吸引力, 原因在于氧化物玻璃具有良好的物理化学性质和工艺性能. 在氧化物玻璃中硝酸盐玻璃具有最低的声子能量, 被认为是一种潜在的高效荧光材料^[2]. 1990年, 关于掺铈的 $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系硝酸盐玻璃上转换可见波段荧光首次见诸报道^[3]. 本文选择 $\text{TeO}_2\text{-PbO}$ 玻璃系统作为基质, 掺杂以一定浓度的 Er_2O_3 ; 用波长为 800 nm 左右的半导体激光器为泵浦源, 在 525 nm, 550 nm 和 660 nm 附近的可见波段获得了上转换荧光, 并研究了相关的荧光性质. 此外, 用波长调制在 796 nm 的高重复频率钛宝石激光器作激发源, 亦观察到上述波段的较强荧光, 并正用以测量相应的荧光寿命.

2 实 验

所研究的玻璃组成及部分物理性质列于表 1. 为了比较, 表中同时列出了一种掺铈氟

Table 1 glass compositions and some properties

glass No.	composition(mol)			property	
	TeO_2	PbO	Er_2O_3	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_f(^{\circ}\text{C})$
1	95	5	2.5	367	428
2	90	10	2.5	374	440
3	80	20	2.5	360	434
4	70	30	2.5	334	422
5	fluoride glass		2.5		

化物玻璃。玻璃粉料在氧化铝坩埚内于 750°C 左右熔化 30 分钟, 然后浇注在不锈钢钢板上, 遂在 $340\sim 360^{\circ}\text{C}$ 退火, 玻璃转变温度和软化温度由 DTA 和热膨胀测得。所有玻璃样品均先用 2000# 碳化硅砂纸细抛, 然后用 250 nm 金刚石膏精抛, 以消除荧光测试中的光散射。玻璃的正常荧光用 378 nm 的辐射激发。用半导体激光器 (波长 $\lambda=804\text{ nm}$) 和钛宝石激光器 ($\lambda=796\text{ nm}$) 分别作为测量上转换光谱的激发源, 用后者作泵浦源的上转换荧光寿命测量工作正在进行中。

3 结果和讨论

3.1 上转换荧光的确认

对于掺铒的无机玻璃, 在波长为 804 nm 的连续激光激发下, Er^{3+} 离子的激发过程如图 1 (虚线) 所示^[4]。其过程包括: 首先, Er^{3+} 离子吸收 804 nm 的辐射, 由基态 $^4I_{15/2}$ 被激发到 $^4I_{9/2}$ 能级 (GSA); 然后部分激发态离子通过辐射和无辐射过程弛豫到 $^4I_{11/2}$ 和 $^4I_{13/2}$ ^[5]; 继续发生的是一系列起始于 $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ 和 $^4I_{13/2}$ 的激发态吸收 (ESA) 过程, 使 Er^{3+} 被激发到更高的能级, 并从这些能级弛豫到荧光发射的上能级。

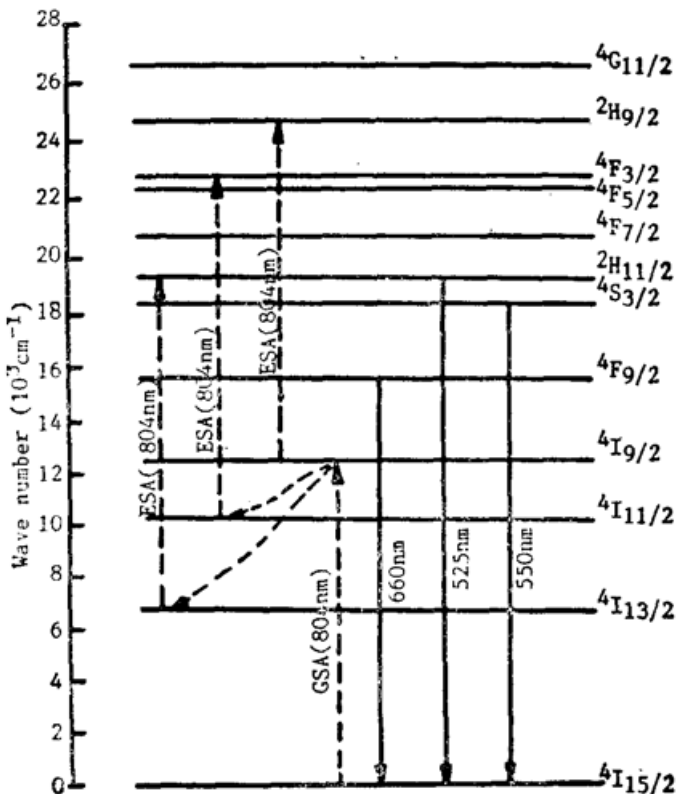


Fig. 1 Upconversion model in Er^{3+} -doped glass

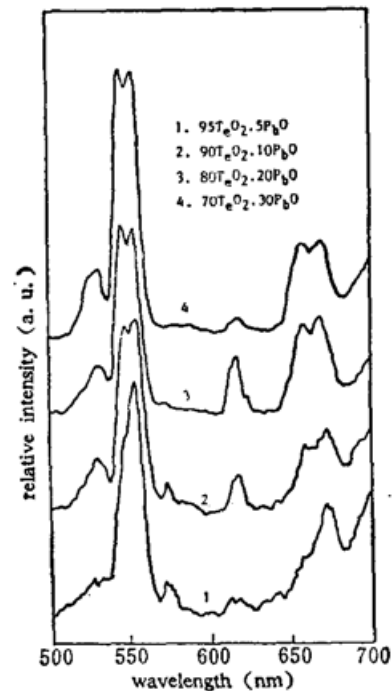


Fig. 2 Relative intensity of upconversion fluorescence in $\text{TeO}_2\text{-PbO}$ glass systems containing 2.5 mol% Er_2O_3

在上述激发条件下, 产生的荧光光谱如图 2 所示。由该图可见, 所有用 804 nm 激光激发的碲酸盐玻璃样品在波长为 525 nm, 550 nm 和 660 nm 附近的波段上均产生明显的荧光发射带。由图 3 可见, 以紫外光激发的正常荧光的谱带与上述发射相符合。理论和实验结果均已证实了这些荧光带分别对应于 Er^{3+} 离子中 $^2H_{11/2}\rightarrow^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2}\rightarrow^4I_{15/2}$ 及

$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的能级跃迁^[6]。由此可以确定前述的荧光发射亦对应于这些跃迁, 如图 1 (实线) 所示。各跃迁能级上的离子是由吸收双光子的离子激发态通过复杂的驰豫过程而积聚的。用上述近红外激光泵浦的发射具有典型的上转换特征, 即其荧光强度随着泵浦功率的增加呈近似平方量级地上升, 这种依赖关系明显地反映在图 4 和图 5。

图 2 显示的上转换荧光中 550 nm 荧光的相对强度最高, 525 nm 的荧光强度最弱。对此有说服力的解释可以归结为: 图 1 中给出的 $^2H_{11/2}$ 至其邻近下能级 $^4S_{3/2}$ 间的能隙宽度大致等于硝酸盐玻璃的声子能量^[6], 由此导致 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ 能级间的跃迁过程在全部多声子驰豫过程中占有利或主导地位, 加强了 $^2H_{11/2}$ 能级无辐射跃迁与辐射跃迁的竞争, 同时也有利于形成 $^4S_{3/2}$ 能级上受激粒子的大量积聚, 从而有利于增强 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的荧光跃迁。此外, 应该指出, 525 nm 和 660 nm 波段上的上转换荧光可能部分地被 Er^{3+} 在同一波段的自吸收所猝灭, 使其表观荧光强度减弱(参见图 3)。

图 2 中位于 615 nm 附近的荧光强度对不同的样品涨落较大, 是属于杂散光还是又一波长的上转换荧光, 有待于进一步确认。

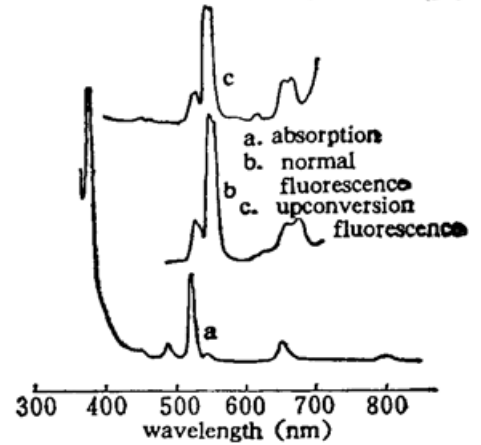


Fig. 3 Normal and upconversion spectra of 70 TeO₂·30 PbO·2.5 Er₂O₃ (mol%) glass

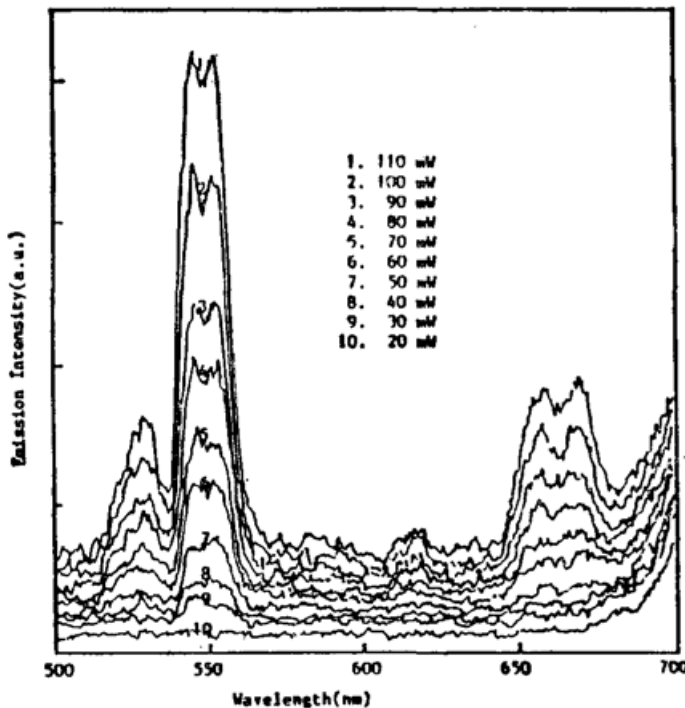


Fig. 4 Dependence of upconversion intensity on excitation power for 70TeO₂·30PbO·2.5Er₂O₃(mol) glass

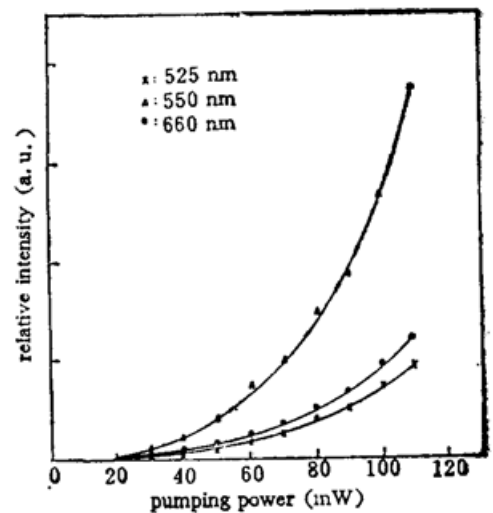


Fig. 5 Profiles of relative intensity vs pumping power from Fig. 4

3.2 PbO 含量对上转换荧光的影响

众所周知, 某些重金属氧化物如 PbO, WO₃ 等是形成硝酸盐玻璃的合适组分。但用作上转换材料时必须考虑这些氧化物对荧光性质的影响。由图 2 看出, 不同 PbO 含量的玻璃样品的上转换荧光相对强度, 特别是在 550 nm 波段的主荧光区是大体相同的。即使 PbO 含量高达 30 mol%, 其对荧光强度的影响也是不敏感的。这一事实对硝酸盐玻璃的应

用非常重要,因为掺杂一定含量的 PbO 能使碲酸盐玻璃的成玻璃性能和化学稳定性得到显著改善,对某些工艺性能,例如光纤工艺亦有好处。在许多应用领域,如用作超荧光器件和

上转换激光器时,大都需要将上述玻璃拉制成纤维式工作物质。其次, PbO 的加入对上转换荧光光谱的部分结构有一定影响,这在前述三个荧光峰各个形态上都有反映。从荧光峰相对强度的变化看,一定含量的 PbO 进入 Te-O 结构网络对多声子无辐射弛豫有一定抑制作用。

3.3 与氟化物玻璃的比较

图 6 中碲酸盐玻璃样品的上转换荧光谱是实际光谱强度的 25 倍。比较图中两种玻璃的荧光谱线可以大体估计到:在相同激发条件下,掺铒氟化物玻璃的上转换荧光强度大约比碲酸盐玻璃大一个数量级。由此可以预测,在未来的可能应用中,碲酸盐玻璃需要较高的激发阈值及适当高的 Er_2O_3 掺杂浓度。根据文献报道的掺 Er^{3+} 氟化物玻璃的上转换荧光特性, Er^{3+} 离子浓度在上述上转换玻璃中可达很高 (10 mol% 或更高) 而不出现像正常荧光那样敏感的浓度猝灭^[7]。但对碲酸盐玻璃还需通过实验来确定。

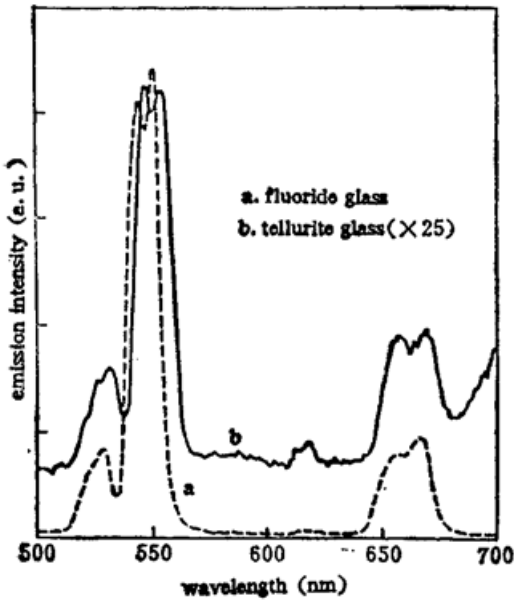


Fig. 6 Intensity comparison between fluoride and tellurite ($70 \text{ TeO}_2 \cdot 30 \text{ PbO} \cdot 2.5 \text{ Er}_2\text{O}_3$) glasses

4 结 论

1) 含 PbO 高达 30 mol% 的 TeO_2 -PbO 系统掺铒玻璃可以作为室温可见光上转换荧光的候选材料。

2) 用 110 mW 级、波长 804 nm 的连续波半导体激光器作光源,实现了室温下上述掺铒碲酸盐玻璃在 525 nm, 550 nm 和 660 nm 波段的上转换荧光发射。

致谢 作者衷心感谢日本京都大学 N. Soga 和 K. Hirao 教授的帮助,感谢该大学张祖依博士和 S. Kishimoto 先生在测试上转换荧光方面给予的协助。感谢中国科学院上海光机所祁长鸿先生等的支持。

参 考 文 献

- [1] K. Hirao, N. Soga, Heat Capacity and Chemical Bond Strength. *J. Ceram. Soc. Jap.*, 1989, **97** (3): 359~364
- [2] 干福照. 现代玻璃科学技术. 上海: 上海科学技术出版社, 1987: 294~294
- [3] S. Tanabe, K. Hirao, N. Soga, Upconversion Fluorescences of TeO_2 and Ga_2O_3 Based Oxide Glasses Containing Er^{3+} . *J. Non-cryst. Solids*, 1990, **122** (1): 79~82
- [4] T. J. Whitley, C. A. Millar, M. C. Brierley *et al.*, 23DB Gain Upconversion Pumped Erbium Doped Fiber Amplifier Operating at 850nm. *Electron. Lett.*, 1991, **27** (2): 184~186
- [5] C. A. Millar, M. C. Brierley, M. H. Hunt *et al.*, Efficient Upconversion Pumping at 800nm of an Erbium Doped Fluoride Fiber Laser Operating at 850 nm. *Electron. Lett.*, 1990, **26** (22): 1871~1873
- [6] R. Reisfeld, Y. Eckstein, *Solid State Comm.*, 1973, **13** (7): 741~744
- [7] K. Okada, K. Miura, T. Yamashita, Upconversion Fluorescences in $\text{AlF}_3\text{-ZrF}_4$ Based Fluoride Glasses Containing ErF_3 . *Ext. Abs. 5th Int. Symp. on Halide Glasses*, 1988: 146

Study on the upconversion fluorescence properties of $\text{TeO}_2\text{-PbO}$ based oxide glasses containing Er^{3+} ions

LU XIAOJUAN ZHU CONGSHAN

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

(Received 16 July 1991; revised 26 September 1991)

Abstract

Upconversion fluorescences at 525 nm, 550 nm and 660 nm wave-lengths were in generated in $\text{TeO}_2\text{-PbO}$ based tellurite glasses containing Er_2O_3 at ambient temperature. A diode laser operating at 804 nm was used as excitation source. The dependence of fluorescence intensity on pumping power fits to the quadratic profile which indicates the character of upconversion process. The influence of PbO contents in the glasses on the relative intensity of the upconversion fluorescence has been estimated.

Key words glass, spectral properties.