

氟锆酸盐玻璃中 Ho^{3+} 离子的光谱特性*

祁长鸿 张秀荣 胡和方

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 测出了氟锆酸盐玻璃(ZBLAN)中 Ho^{3+} 离子的激发光谱和发射光谱, 算出其振子强度, 辐射跃迁几率和受激发射截面. 详细地研究了这种基质中离子浓度对发光和寿命的影响.

关键词 Ho^{3+} ; ZBLAN, 光谱.

1 引 言

与一些掺稀土的氧化物玻璃对比, 氟化物玻璃具有高的量子效率和在近红外区中良好的透过性能; 并且可容易地把稀土离子掺杂到这种玻璃中去, 使其有可能成为较好的激光材料. 氟化物玻璃中的一些稀土离子的光谱特性的研究已揭示所观测到的发射光谱非均匀加宽都比氧化物玻璃中的窄^[1], 并且氧化物玻璃中通常不存在或严重猝灭的一些能级间的跃迁, 在氟化物玻璃中变得很强, 这是由于氟化物玻璃基质的低声子能量($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$)使得非辐射跃迁几率降低造成的^[2]. 氟锆酸盐玻璃与其它氟化物相比, 更具有一些有利的物理特性, 并已在低损耗的光纤产品上得到应用, 掺杂合适的稀土离子(如 Nd^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+})浓度的一些氟锆酸盐玻璃已实现了光纤激光器, 上转换光纤激光器和光纤放大器的运转^[3,4].

本文主要给出掺 Ho^{3+} 离子氟锆酸盐玻璃的光谱和激光材料的特性, 以及掺杂浓度对近红外区一些辐射跃迁的影响.

2 实验参量、结果与讨论

氟锆酸盐玻璃设计成份(mol%)为: $53\text{ZrF}_4-20\text{BaF}_2-3\text{AlF}_3-20\text{NaF}_2-(4-x)\text{LaF}_3-x\text{HoF}_3$, 其中 x 值分别是 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 和 5.0. 在真空条件下, 高纯的烘干的氟化物原料, 在铂坩埚中熔制成本实验使用的玻璃. 其光谱性能测量作者已在文献[5]中报道过.

根据室温下测出氟锆酸盐玻璃中 Ho^{3+} 离子的吸收光谱(见图 1)和激发光谱(图 2), 获得 Ho^{3+} 离子的能级图如图 3 所示. 能级的阴影区域表示氟锆酸盐玻璃中 Ho^{3+} 离子吸收谱带的非均匀增宽, 每个区域中的重线表示相应能级的重心. 由图 1 可以看出, Ho^{3+} 的一些较低能量的能级($< 10^3 \text{ cm}^{-1}$)是相当宽的, 而 Tm^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , Pr^{3+} 等其它稀土离子在此区域内具

* 国家自然科学基金资助项目.

收稿日期: 1993 年 8 月 6 日; 收到修改稿日期: 1993 年 9 月 20 日

有相同或类似的能级位置,这就有助于开展 Ho^{3+} 离子与其它稀土离子之间的能量转移研究.为了更精确地定出氟锆酸盐玻璃中 Ho^{3+} 离子一些能级的位置,在图 2 中给出 644 nm 发射下的修正激发光谱,由图 2 可看出,每个激发峰都与吸收峰是相对应的.依据在 0.2~3 μm 浓长范围内测出掺杂 2mol% Ho^{3+} 玻璃样品的吸收光谱.振子强度关系式为

$$f_{exp} = \frac{mc^2}{\pi e^2 \lambda^2 N_0} \int \alpha(\lambda) d\lambda \tag{1}$$

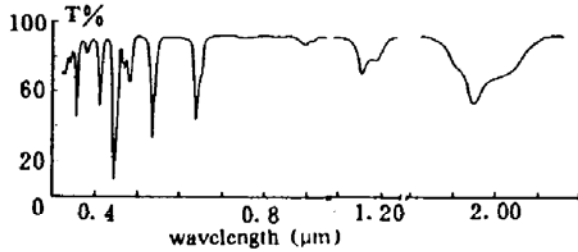


Fig. 1 Absorption spectrum of 2.0 mol% Ho^{3+} in ZBLAN glass ($l = 0.524 \text{ cm}$)

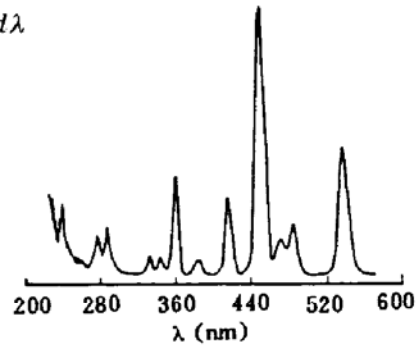


Fig. 2 Excitation spectrum (emitted at 644 nm) of Ho^{3+} ion in ZBLAN

Table 1 Oscillator strength of Ho^{3+} ions in ZBLAN

all transitions are from the 5I_8 level to the levels indicated

level	λ (nm)	Oscillator strength ($\times 10^{-8}$)		residual ($\times 10^{-6}$)
		f_{exp}	f_{cal}	
5I_7	1945	131.6	130.7 (<i>ed</i>) 47.0 (<i>md</i>)	-0.461
5I_6	1152	73.5	96.3	-0.228
5I_5	890	13.3	17.8	-0.045
5F_5	640	262.7	256.7	+0.006
$^5S_2, ^5F_4$	535	356.2	342.5	+0.137
$^5F_3, ^5F_2, ^3K_8$	478	213.3	174.4 (<i>ed</i>) 39.0 (<i>md</i>)	-0.001
5G_6	447	961.3	964.8	-0.035
5G_5	415	225.6	242.5	-0.169
$^5G_4, ^3K_7$	384	52.1	47.1	+0.050
$^3G_5, ^3H_5, ^3H_6, ^5G_2$	359	303.3	272.2	+0.311
$^5G_3, ^3L_9$	344	43.9	85.6	-0.417

The r. m. s deviation $\delta = \left[\frac{(\Delta f)^2}{11 - 3} \right]^{1/2} = 0.27 \times 10^{-6}$

式中 λ 为波长, N_0 为 Ho^{3+} 离子浓度, $\alpha(\lambda)$ 为某个波长处测出的吸收系数.由(1)式算出氟锆酸盐玻璃中 Ho^{3+} 离子能级的实验振子强度, f_{exp} 值如表 1 所示, Ho^{3+} 离子的某些能级的磁偶极跃迁也很重要,如 $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$, 因此 f_{exp} 值应为电偶极跃迁振子强度 f^e 和磁偶极跃迁振子强度 f^m 之和.另外,有些不同能量的吸收谱带是相互重叠的(如 $^5S_2, ^5F_4$ 能级),跃迁波取其平均值,振子强度给出为总和值.

根据 Juold-Ofelt 理论,应用最小二乘法拟合得到强度参量为: $\Omega_2 = 1.92 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 2.18 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 和 $\Omega_6 = 1.71 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. 利用 Ω_i 值,算出 Ho^{3+} 离子能级的振子强度 f_{cal} .

$$f_{cal} = f_{J'}^e + f_{J'}^m \tag{2}$$

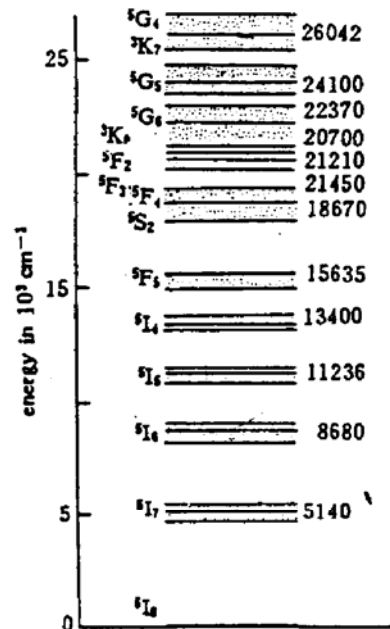


Fig. 3 Energy-level diagram of Ho^{3+} ions in ZBLAN glass

$$\left. \begin{aligned} f_{JJ'}^{el} &= \frac{8\pi^2 m c v}{3h(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle 4f^{\alpha}(\alpha SL)J \| U^{(t)} \| 4f^{\alpha'}(\alpha' S' L')J' \rangle|^2, \\ f_{JJ'}^{md} &= \frac{nh}{6m(2J+1)} |\langle 4f^{\alpha}(\alpha SL)(J \| L+2S \| 4f^{\alpha'}(\alpha' S' L')J' \rangle|^2, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

所得到的 f_{cal} 值列于表 1, 由表 1 可知算出的振子强度 f_{cal} 与实验结果 f_{exp} 相当一致, 其均方根偏差 $\delta_{r.m.s} = 0.26 \times 10^{-6}$, 可与其它稀土离子得到的 δ 值相比^[6].

利用求出的 Ω_t 值和自发辐射跃迁几率公式

$$A_{JJ'} = \frac{64\pi^4 v^3}{3hc^3(2J+1)} \left\{ \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{ed} + n^3 S_{md} \right\} \quad (4)$$

求出 Ho³⁺ 离子能级所涉及到的电偶极跃迁和磁偶极跃迁几率列在表 2 中, 并同时给出每个发射能级的荧光分支比 β , 辐射寿命 τ_r 和受激发射截面 σ_e , σ_s , 按下式算出

$$\sigma_e = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{eff}} A_{JJ'} \quad (5)$$

λ_p 、 $\Delta\lambda_{eff}$ 分别为荧光谱带峰值波长和有效线宽, 表 2 中分别给出 ⁵S₂ 和 ⁵F₄ 能级的 $A_{JJ'}$ 和 σ_e 值.

Table 2 Optical emission properties of selected transition in Ho³⁺ doped ZBLAN glass

transition	λ (μm)	$A_{ed}(s^{-1})$	$A_{md}(s^{-1})$	β	$\sum A_r$ (s^{-1})	$\tau_r(ms)$	$\Delta\lambda_{eff}$ (nm)	σ_e ($\times 10^{-20}\text{cm}^2$)
⁵ I ₇ → ⁵ I ₈	2.050	50.92	18.39	1.00	69.31	14.40	130	0.55
⁵ I ₆ → ⁵ I ₈	1.196	129.86		0.876	156.85	6.38	38.4	0.40
⁵ I ₇	2.826	14.92	12.07	0.124				
⁵ I ₅ → ⁵ I ₈	0.890	52.75		0.404				
⁵ I ₇	1.640	73.06		0.559	136.07	7.35		
⁵ I ₆	3.911	4.91	5.35	0.038				
⁵ I ₄ → ⁵ I ₈	0.747	7.90		0.096				
⁵ I ₇	1.213	38.92		0.475	82.02	12.20		
⁵ I ₆	2.124	31.37		0.383				
⁵ I ₅	4.649	1.21	2.62	0.047				
⁵ F ₅ → ⁵ I ₈	0.644	1460.16		0.769			20.0	0.72
⁵ I ₇	0.953	353.79		0.186				
⁵ I ₆	1.438	78.38		0.041	1898.61	0.53		
⁵ I ₅	2.273	6.17		0.003				
⁵ I ₄	4.449	0.05	0.06	~0				
⁵ S ₂ (⁵ F ₄)→ ⁵ I ₈	0.542	1098.07(2725.34)		0.523(0.794)			16.8	0.33(0.81)
⁵ I ₇	0.737	788.25(305.35)		0.375(0.089)				
⁵ I ₆	0.998	139.93(215.32)		0.067(0.063)	2099.82	0.48(0.29)	8.5	1.58(0.61)
⁵ I ₅	1.340	35.78(112.97)		0.017(0.033)	(3434.70)			
⁵ I ₄	1.864	37.40(19.10)		0.018(0.006)				
⁵ F ₅	3.264	0.39(4.23)	(52.26)	~0.0(0.016)				
⁵ F ₃ } ⁵ F ₂ } ³ K ₈ } → ⁵ I ₈	0.484	1680.8 1302.9 446.4		}1.00	3430.1	0.29	12.0	0.91

在图 4 中给出 288 nm (³L₈, ³H₁₀) 激发下氟钨酸盐玻璃中 Ho³⁺ 离子的部分荧光光谱. 图中

示出的所有发射谱带都可用 Hitachi 650-60 型荧光光谱仪测出激发光谱. 在图 5 中给出在 $< 1 \mu\text{m}$ 波长激发下 Ho^{3+} 离子近红外区发光谱图, ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ 和 ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ 跃迁发光谱带的峰值波长分别是 $1.196 \mu\text{m}$ 和 $2.05 \mu\text{m}$, 并且 ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ 的发光呈现宽谱带, 这就为实现 $\sim 2 \mu\text{m}$ 附近的可调谐光输出提供了可能性. 根据这些荧光光谱, 吸收光谱(或激发光谱)就确定出氟钨酸盐玻璃中 Ho^{3+} 离子的各个能级的位置, 并指出了表 2 中列出的一些荧光跃迁.

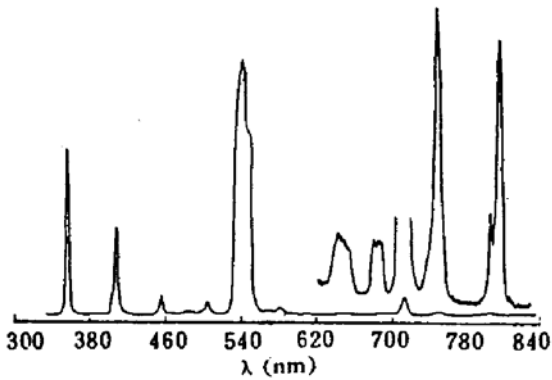


Fig. 4 Emission spectra of Ho^{3+} in ZBLAN, excited at 288 nm

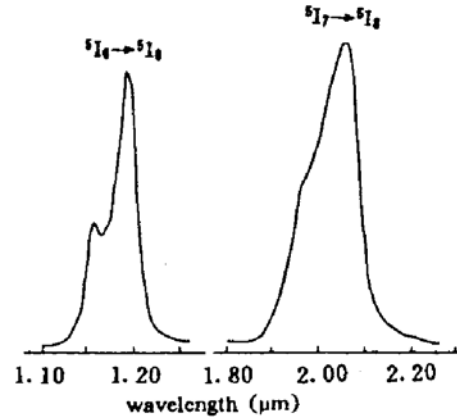


Fig. 5 Emission spectra of Ho^{3+} in ZBLAN, excited at $< 1 \mu\text{m}$ wavelengths

在图 6 中给出在波长 450 nm (5G_6) 激发下随掺杂 Ho^{3+} 离子浓度 N_0 而变化的 (${}^5S_2, {}^5F_4$) $\rightarrow {}^5I_8$ 跃迁的发射光谱图, 由图 6 可看出, 随着 Ho^{3+} 离子浓度的增大, $\sim 542 \text{ nm}$ 发光强度增强, 并在掺杂 Ho^{3+} 为 $1 \text{ mol}\%$ 时达到发光强度的最大值, 其后随着掺杂浓度的增加, 发光强度呈下降趋势. 图 7 中示出掺杂 Ho^{3+} 离子浓度 N_0 对 ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ 和 ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ 的发光强度的影响和 5I_7 能级的荧光寿命 τ_m 随着 Ho^{3+} 离子浓度的变化. 从图 6 和图 7 看出, 随着玻璃中 Ho^{3+} 离子的含量的增加, 离子之间的距离减小, 而离子之间的相互作用不断增强, 这就必然出现 Ho^{3+} 离子之间的一些非辐射跃迁的能量转移过程. 由图 2 和激发光谱可看出, 从 5F_3 到 5G_4 能级的吸收谱基本上是连续的, 能级之间的能量间隔较小, 激发到高于 5F_3 能级之上的一些离子, 以辐射(或是非辐射)形式可快速弛豫到 5F_3 能级上, 室温下由于氟钨酸盐玻璃中 Ho^{3+} 离子的能级非均匀加宽较大的缘故, 许多能级对之间的能量间距是匹配的, 例如: 1) (${}^5S_2, {}^5F_4 \rightarrow {}^5I_4$) - (${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$); 2) (${}^5S_2, {}^5F_4 \rightarrow {}^5I_7$) - (${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_4$), 其能级对之间的失配能量仅为 130 cm^{-1} 和 160 cm^{-1} , 极易产生邻近 Ho^{3+} 离子之间的交叉弛豫过程, 促使 5I_7 和 5I_4 能级上粒子数的集累. 除 1) 交叉弛豫过程之外, 主要是由于 3) (${}^5F_3 \rightarrow {}^5F_5$) - (${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$) 能级对之间的交叉弛豫, 能量转移过程造成 5I_7 能级上粒子数集累的, 能级对间的失配能量仅为 70 cm^{-1} . 对 5I_6 能级来说, 4) (${}^5G_5 \rightarrow {}^5F_5$) - (${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_6$), 5) (${}^3K_8 \rightarrow {}^5I_4$) - (${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_6$) 两种交叉弛豫过程都可使 5I_6 能级达到粒子数集累.

依据文献[7]能量-间隔定律的结果, 可以估算出氟钨酸盐基质中 Ho^{3+} 离子的 (${}^5S_2, {}^5F_4$) 和 5I_6 能级的多声子发射的速率 W_{MP} 分别为 $180 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ 和 $200 \text{ (s}^{-1}\text{)}$, 而 5I_7 能级的 $W_{\text{MP}} < 10 \text{ (s}^{-1}\text{)}$, 这就可确切地得出所测出的 5I_7 能级的寿命就只与辐射过程和能量转移过程有关, 即

$$1/\tau_m = (1/\tau_R) + (1/\tau_{\text{ET}}) \quad (6)$$

式中能量转移速率 $W_{\text{ET}} = 1/\tau_{\text{ET}}$. 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

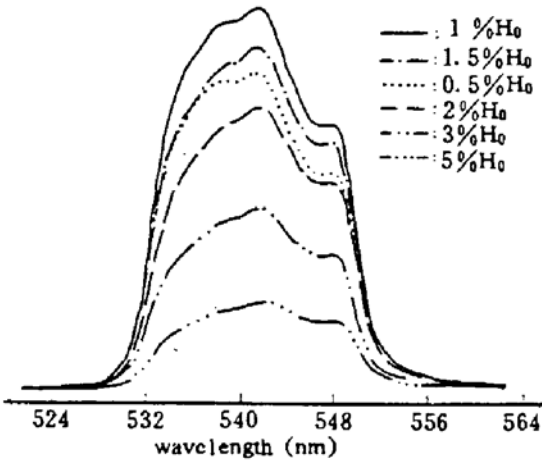


Fig. 6 Emission spectra (${}^5F_4, {}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$) of Ho³⁺ in ZBLAN as a function of Ho³⁺ concentration by excitation at 450 nm

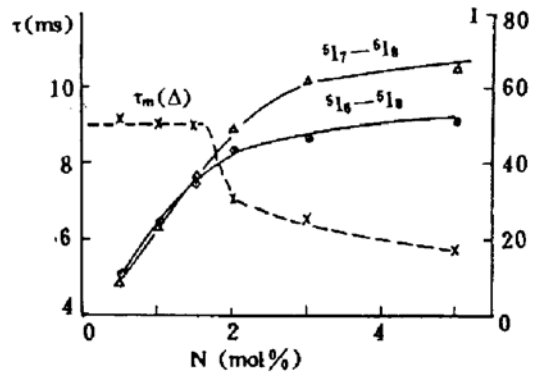


Fig. 7 Emission intensities (${}^5I_7-{}^5I_8, {}^5I_6-{}^5I_8$) and fluorescence lifetime of ${}^5I_7-{}^5I_8$ as a function of Ho³⁺ concentration

过程也降低发射能级的寿命. 正如图 7 所示随 Ho³⁺ 浓度的加大 τ_m 值是减小的, 但在氟锆酸盐玻璃中, 由于多声子发射速率低, 在 Ho³⁺ 离子浓度增加到 1.5 mol% 之后才明显观测到交叉弛豫过程的能量转移.

若采用 $\tau_R = 9.2$ ms 的话, 得到图 8 中示出 5I_7 能级的能量转移速率 W_{ET} 随掺杂浓度的变化, 即表明 $W_{ET} \propto N_0^2$, 同种 Ho³⁺ 离子之间的能量转移过程为偶极-偶极型, 其速率与离子间的距离六次方成反比的.

上述一些结果表明氟锆酸盐玻璃中直到 Ho³⁺ 掺杂为 5 mol% 时, Ho³⁺ 的 5I_7 能级寿命也没特别的减小, 与其一些较高能级的寿命相比, 5I_7 能级还是具有长荧光寿命的 (~几个 ms), 这就说明以 5I_7 为终态能级的 Ho³⁺ 离子所有四能级激光跃迁在激光运转期间基本上应呈现出自饱和现象. 如要想获得 ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_7$ 的激光跃迁(峰值 ~2.83 μm), 就必须使 5I_7 能级倒置. 其方法是: 当应用 640 nm 或 750 nm 泵浦时, 就会分别产生 ${}^5I_7 \rightarrow ({}^5S_2, {}^5F_4)$ 和 ${}^5I_7 \rightarrow {}^5F_3$ 能级的激发态吸收, 从而使 5I_7 能级倒空并可能实现 ~2.83 μm 的激光运转; 也可在氟锆酸盐玻璃中重掺 Ho³⁺ 离子的情况下, 再掺杂少量的 Pr³⁺ 离子, 同样达到使 Ho³⁺ 的 5I_7 能级倒空的目的. 关于这方面的研究将另文报道.

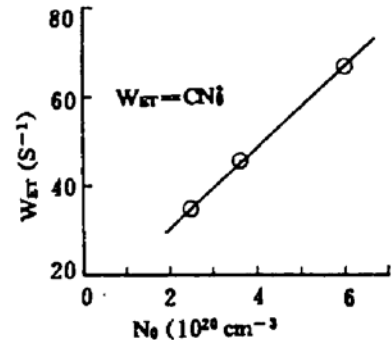


Fig. 8 Energy transfer rate W_{ET} as a function of the Ho³⁺ concentration (N_0) of the Ho doped ZBLAN glass

3 结 论

研究了氟锆酸盐玻璃中 Ho³⁺ 离子的辐射和非辐射跃迁特性, 成功地应用 Judd-Ofelt 理论算出 Ho³⁺ 离子的一些辐射跃迁参量, 并与实验结果是相一致的. 从实验上证明了随着氟锆酸盐玻璃中 Ho³⁺ 离子浓度的增加存在着多个 Ho³⁺ 离子之间的交叉弛豫能量转移过程, 只要选择合适的掺杂浓度, 就可利用这些过程达到近红外发射 (~2.0 μm) 加强的目的.

参 考 文 献

- [1] M. J. Weber, Science and technology of laser glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 1990, **123**: 208~222
- [2] M. D. Shinn, W. A. Sibley, M. G. Drexhage *et al.*, Optical transitions of Er^{3+} ions fluorezicanate glass. *Phys. Rev. (B)*, 1983, **27**: 6635~6648
- [3] J. Y. Allain, M. Monerie, H. Pagnant, Ruam temperature CW turable green ipconversion holmium fibre laser. *Electron. Lett.*, 1990, **26**(4): 261~263
- [4] L. Wetenkamp, Ch. Frerichs, G. F. West *et al.*, Efficient CW operation of tunable fluorazaconate fibre laser at wavelengths pumpable with semiconductor laser diodes. *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, **140**: 19~24
- [5] Qi Changhong, Zhang Xiurong, Jiang Yasi *et al.*, Optical transitions and laser operation of Er^{3+} ions in phosphate glass. *Chinese Physics*, 1992, **12**(2): 344~349
- [6] C. Guery, J. L. Adam, J. Lucas, Optical properties of Tm^{3+} ions in indium-based flueride glasses. *J. Lumin.*, 1988, **42**: 181~189
- [7] L. Wetenkamp, G. F. West, H. Többen, Optical properties of rare eanth-doped ZBLAN glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, **140**: 35~40

Spectral Properties of Ho^{3+} in ZBLAN glass*

Qi Changhong Zhang Xiurong Hu Hefang

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

(Received 6 August 1993; revised 20 September 1993)

Abstract The excitation and emission spectra of Ho^{3+} ions in ZBLAN glasses were measured. The oscillator strength, radiative probabilities and the stimulated cross sections of Ho^{3+} ions in ZBLAN were calculated. The effect of ion concentration on luminescence and lifetime of Ho^{3+} ions in this host were studied in detail.

Key words Ho^{3+} : ZBLAN, spectrum.

* Sponsored by the National Natural Science Foundation (69078008)