

氟钨酸盐玻璃中双掺 Pr^{3+} - Yb^{3+} 的上转换发光*

李毛和 胡和方 祁长鸿 林凤英

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 用连续 Ti 宝石激光器作为激发源, 详细地研究了氟钨酸盐玻璃中 Pr^{3+} 和 Yb^{3+} 的吸收光谱、能级结构和 Yb^{3+} 敏化 Pr^{3+} 的上转换发光。研究结果表明 Yb^{3+} 与 Pr^{3+} 之间的能量传递是通过离子之间的能量共振转移来进行的; 在 880 nm 的激发光作用下, 玻璃的上转换荧光强度最高; 当玻璃中含有低浓度的 Yb^{3+} 、较高浓度的 Pr^{3+} 和含有较高浓度的 Yb^{3+} 、低浓度的 Pr^{3+} 时上转换荧光的强度都较高。

关键词 氟钨酸盐玻璃, 上转换发光, 离子敏化。

1 引 言

氟钨酸盐玻璃是一种性质优良的光学基质材料, 与石英玻璃相比, 它具有更低的声子能量, 光透过范围扩大到中红外区域, 稀土离子在其中具有更为丰富的激光跃迁能级。利用稀土离子在氟钨酸盐玻璃中的上转换特性, 可以用廉价的红外光作为激发源, 获得许多可在常温下工作的、并可以连续输出的可见激光, 这些光中有些具有非常重要的实用价值, 如 Er^{3+} 的上转换绿光(544 nm)可以用于数据的存储、彩色显示等系统^[1]。掺 Pr^{3+} 的氟钨酸盐玻璃最令人感兴趣的是在相同的激发条件下, 在同一个基质玻璃中可以获得蓝、绿、橙和红色的光, 这在数据的存储、全光显示和医疗上都有重要的应用^[2]。对 Pr^{3+} 上转换过程的研究开始是用双波长的光进行激发^[3], 这种结构很复杂, 工作效率也不高, 后来, 人们用 Yb^{3+} 作为敏化剂, 用单波长的光激发, 获得了 Pr^{3+} 的上转换发光^[2]。本文用 Ti 宝石激光器作为激发源, 详细地研究了双掺 Pr^{3+} - Yb^{3+} 的氟钨酸盐玻璃中 Pr^{3+} 和 Yb^{3+} 的吸收光谱、能级结构、上转换发光及其强度与激发波长、掺杂离子的浓度的关系, 讨论了 Pr^{3+} 和 Yb^{3+} 之间的能量传递方式, 以便进一步提高 Pr^{3+} 上转换发光的效率。

2 实 验

实验中制备玻璃所用的原料都是高纯无水的。氟钨酸盐玻璃的组成为



* 本工作得到国家自然科学基金 69378005 和国家高技术科学基金的资助。

收稿日期: 1996 年 10 月 29 日

玻璃制备过程如下：在配料中加入 30(wt%) 的 NH_4HF_2 ，混合均匀后在 130°C 干燥 60 min，然后在 400°C 氟化 30 min，再在 850°C 熔化、澄清 90 min，降温到 650°C ，将玻璃液浇注在金属模具中，模具温度为 220°C ，玻璃在 $240\sim 250^\circ\text{C}$ 退火。把制得的玻璃研磨、抛光为长、宽各 2 cm、厚 0.5 cm 的样品。玻璃的吸收光谱是用 Perkin-Elmer 分光光度计测量的。荧光光谱的测量过程如下：用连续 Ti 宝石作为激发源，Ti 宝石的波长是可调的，范围为 814~ 924 nm；用光栅单色仪和光电倍增管检测玻璃发出的荧光。

3 实验结果和讨论

3.1 Pr^{3+} 和 Yb^{3+} 的吸收光谱和能级

图 1 和图 2 分别是 Pr^{3+} 和 Yb^{3+} 在氟锆酸盐玻璃中的吸收光谱和各吸收峰所对应的能

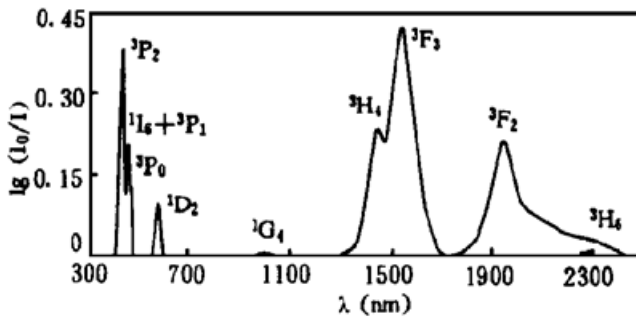


Fig. 1 The optical absorption spectrum of Pr^{3+} in the fluorozirconate glass

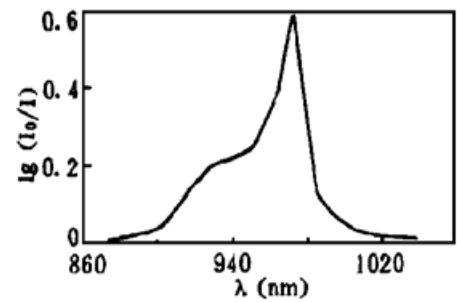


Fig. 2 The optical absorption spectrum of Yb^{3+} in the fluorozirconate glass

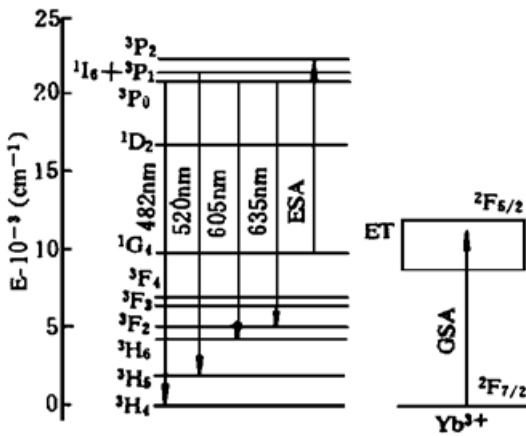


Fig. 3 The energy level diagram of Pr^{3+} and Yb^{3+} for the exciting process of upconversion luminescence

级。从图 1 中可以看出， Pr^{3+} 在 Ti 宝石激光器的激发波长范围内(814~ 924 nm)没有基态吸收。由图 2 可知， Yb^{3+} 在 810~ 1072 nm 这一长的红外波段内有一很强的吸收峰，吸收峰的宽度很大，并且，除了这一吸收能级(即能级 $\tilde{F}_{5/2}$) 外， Yb^{3+} 的其它能级都处于紫外区域，所以在激发光作用下 Yb^{3+} 不存在激发态吸收。图 3 是根据吸收光谱得出的 Pr^{3+} 和 Yb^{3+} 的能级图(由于 Pr^{3+} 的第一激发态 \tilde{H}_5 的能量很低，分光光度计很难测量，它的能量是根据后面的荧光光谱确定的)。从图 3 中可知， Yb^{3+} 的 $\tilde{F}_{5/2}$ 能级与 Pr^{3+} 的 \tilde{G}_4 能级的能量相当，两能级之间可以发生相互作用，产生能量的传递，因而 Yb^{3+} 对 Pr^{3+} 具有敏化作用。由于 Yb^{3+} 具有结构简单的能级，离子相互作用的过程很简单，所以敏化作用效果

应很好，这一点可以从后面的讨论看出。从图 1 可以看出， Pr^{3+} 的能级 \tilde{P}_2 、 \tilde{P}_1 、 \tilde{I}_6 和 \tilde{P}_0 的吸收峰是重叠的，它们的能量很接近，所以以下统称为 \tilde{P} 能级。由图 3 可知， Pr^{3+} 的 \tilde{P} 能级与 \tilde{G}_4 能级之间的能量之差正好与激发光子的能量相当，所以，当 Pr^{3+} 处于 \tilde{G}_4 能级时可以再吸收激发光子的能量产生激发态吸收，跃迁到 \tilde{P} 能级。

3.2 上转换发光

上转换是一种多光子的吸收过程^[4]。如图 3 所示，在钛宝石激光器发出的激光(814~ 924 nm)的激发下，由上面对吸收光谱的讨论可知， Pr^{3+} 不产生基态吸收，基态吸收是由 Yb^{3+} 所

产生的。Yb³⁺ 通过基态吸收跃迁到能级 $\tilde{F}_{7/2}$ 。由于 $\tilde{F}_{7/2}$ 能级与 Pr³⁺ 的 G_4 能级的能量差不多，它们之间发生相互作用，产生能量传递，Yb³⁺ 把能量传递给 Pr³⁺，使 Pr³⁺ 跃迁到 G_4 能级。又由于能级 \tilde{P} 与 G_4 之间的能量差与激发光子的能量相匹配，所以在激发光的作用之下，处于 G_4 的 Pr³⁺ 产生激发态吸收，吸收激发光子的能量，跃迁到 \tilde{P} 。处于 \tilde{P} 的 Pr³⁺ 向能级 \tilde{H}_4 、 \tilde{H}_5 、 \tilde{H}_6 和 \tilde{F}_2 产生辐射跃迁，就产生了上转换发光。Pr³⁺ 在可见光区有 4 条很强的上转换荧光线和一条较弱的荧光线，图 4 是 Yb³⁺ 敏化 Pr³⁺ 的上转换荧光光谱，图中给出了它们对应的跃迁能级。

3.3 上转换荧光的强度与激发波长的关系

图 5 是在单波长激发下 Yb³⁺ 敏化 Pr³⁺ 的上转换荧光(635nm) 的强度与激发波长的关

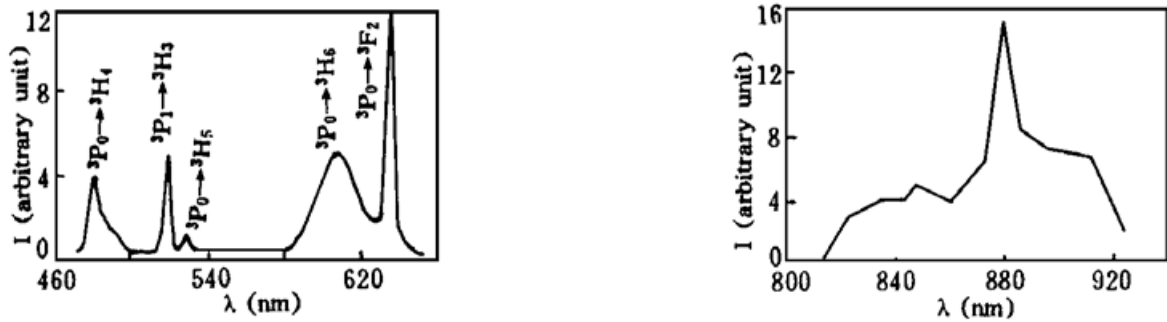


Fig. 4 The upconversion luminescence diagram of Pr³⁺ sensitized by Yb³⁺ (excited by 880 nm) Fig. 5 The effect of the exciting wavelength on the intensity of upconversion luminescence (635 nm)

系。从图 3 可知，在单波长的激发下，要产生强度较高的上转换荧光，激发波长应满足如下的三个条件：1) Yb³⁺ 要对此波长的光产生吸收，最好是强的吸收；2) 能使 Yb³⁺ 对 Pr³⁺ 进行有效的能量传递；3) 激发波长能使处于 G_4 能级的 Pr³⁺ 离子产生很强的激发态吸收。由图 5 可知，能较好地满足这三个条件的激发波长为 880 nm。Yb³⁺ 基态吸收的峰值波长在 970 nm，但在此波长的激发光作用下，玻璃几乎没有上转换荧光，这是因为 970 nm 的光虽然能使 Yb³⁺ 产生很强的基态吸收，却不能满足上面所说的条件 2) 和 3)。从图 3 可知，只有位于能级 $\tilde{F}_{7/2}$ 能量较高部分的 Yb³⁺ 才能将能量有效的传递给 Pr³⁺，使 Pr³⁺ 跃迁到能级 G_4 ；同时，能级 \tilde{P} 和能级 G_4 之间的能量之差也比波长为 970 nm 的光子的能量要高一些，所以，Yb³⁺ 敏化 Pr³⁺ 的上转换荧光的最大值并不对应于 Yb³⁺ 的最强吸收波长，而是对应于较短的吸收波长，它能使 Yb³⁺ 更容易把能量传递给 Pr³⁺，并使 Pr³⁺ 更容易产生激发态吸收。本实验中这一最佳激发波长为 880 nm。

3.4 稀土离子的浓度对荧光强度的影响

图 6 是 Yb³⁺ 的荧光光谱。在 900 nm 的激发光作用下，Yb³⁺ 的荧光峰值出现在 974 nm。由上面的讨论可知，Yb³⁺ 发出的荧光对于使 Pr³⁺ 产生基态吸收和激发态吸收都没有多大作用，所以 Yb³⁺ 和 Pr³⁺ 之间的能量传递主要是由离子之间的相互作用来完成的。又因为 Yb³⁺ 的 $\tilde{F}_{7/2}$ 和 Pr³⁺ 的 G_4 能级的能量很匹配，所以它们之间的能量传递方式是一种能量的共振转移。离子之间要发生相互作用，离子间的距离就很重要了。在均质玻璃之中，稀土离子之间的距离主要由离子的浓度来决定。图 7 是含 0.1(wt%) Pr³⁺ 的上转换荧光(635 nm) 的强度与 Yb³⁺ 浓度的关系。从图中可以看出，随 Yb³⁺ 浓度的增高，开始荧光强度增大，说明 Yb³⁺ 浓度的增高，使稀土离子之间的能量传递作用增强。当 Yb³⁺ 浓度超过 3% 时，荧光强度反而减

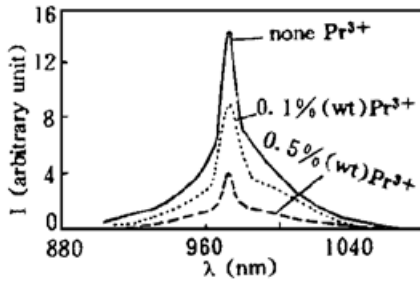


Fig. 6 The luminescence diagram of Yb^{3+} (exciting wavelength 900 nm)

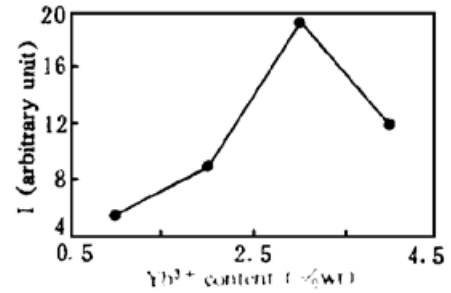


Fig. 7 The effect of the content of Yb^{3+} on the intensity of upconversion (exciting wavelength 900 nm)

小,这是因为 Yb^{3+} 和 Pr^{3+} 之间的能量传递是双向的, Pr^{3+} 可以从能级 G_4 把能量反向传递给 Yb^{3+} , 而且, Pr^{3+} 也能从能级 P 向 G_4 跃迁, 把 Yb^{3+} 从基态激发到 $F_{5/2}$ 能级。所以 Yb^{3+} 浓度太高, 会使能量的反向传递增强, 上转换荧光强度减小。同时, Yb^{3+} 浓度的增高, 也会使相邻的 Yb^{3+} 离子之间的相互作用增强^[4], 这同样会使 Pr^{3+} 的上转换荧光强度减小。

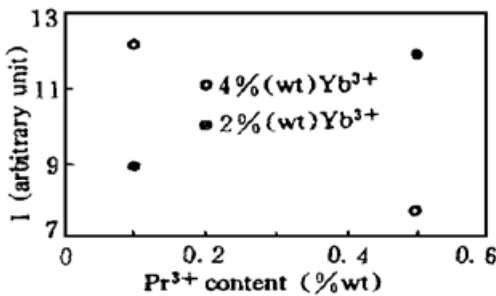


Fig. 8 The joint effect of the contents of Yb^{3+} and Pr^{3+} on the intensity of upconversion (exciting wavelength 900 nm)

在上转换发光过程中, 由于 Yb^{3+} 把能量传递给 Pr^{3+} , 所以 Yb^{3+} 自身的荧光强度会减小。由图 6 可知, 随 Pr^{3+} 浓度的升高, Yb^{3+} 的荧光强度是减小的, 这说明 Pr^{3+} 浓度的增大会使能量的传递作用增强。图 8 是上转换荧光(635 nm)强度与 Yb^{3+} 和 Pr^{3+} 两浓度的相关关系。从图中可以看出, 低浓度 Yb^{3+} 、较高浓度的 Pr^{3+} 和较高浓度 Yb^{3+} 、低浓度 Pr^{3+} 都有较强的上转换荧光; 反之, 高浓度 Yb^{3+} 、高浓度 Pr^{3+} 和低浓度 Yb^{3+} 、低浓度 Pr^{3+} 的上转换荧光都较弱。这说明当敏化离子和被激活离子的浓度都高时, 易于产生浓度的猝灭; 而当两种离子的浓度都低时, 由于离子间的距离太远, 不能产生能量的有效转移。两种情况下的结果都是使上转换的荧光强度不高。

结 论 在氟锆酸盐玻璃中, 由于 Pr^{3+} 和 Yb^{3+} 能级的匹配性, 可以用单波长的红外光(814 ~ 924 nm)作为激发源、在 Yb^{3+} 的敏化作用下使 Pr^{3+} 产生上转换发光。在上转换过程中, Yb^{3+} 和 Pr^{3+} 之间的能量传递是通过离子间的相互作用来进行的, 离子间的相互作用的方式是能量的共振转移。上转换对激发波长有选择性, 在 880 nm 光的激发下, 上转换荧光强度最高。上转换荧光的强度也与稀土离子的浓度有关, 低浓度 Yb^{3+} 、较高浓度的 Pr^{3+} 和较高浓度 Yb^{3+} 、低浓度 Pr^{3+} 都有较强的上转换荧光; 反之, 高浓度 Yb^{3+} 、高浓度 Pr^{3+} 和低浓度 Yb^{3+} 、低浓度 Pr^{3+} 的上转换荧光都较弱。

参 考 文 献

[1] T. J. Whitley, C. A. Millar, R. Wyatt *et al.*, Upconversion pumped green lasing in erbium doped fluorozirconate fibre. *Electron. Lett.*, 1991, **27**(20) : 1785~ 1786
 [2] P. Xie, T. R. Gosnell, Room-temperature upconversion fibre laser tunable in the red, orange, green and spectral regions. *Opt. Lett.*, 1995, **20**(9) : 1014~ 1016

- [3] Y. Zhao, S. Poole, Efficient blue Pr^{3+} -doped fluoride fibre upconversion laser. *Electron. Lett.*, 1994, **30**(12): 967~968
- [4] F. Auzel, Upconversion processes in coupled ion systems. *J. Lumines.*, 1990, **45**(5): 341~345

Upconversion Luminescence of Co-doped Pr^{3+} - Yb^{3+} in Fluorozirconate Glass

Li Maohe Hu Hefang Qi Changhong Lin Fengying

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

(Received 29 October 1996)

Abstract The optical absorption spectrums, level structures and upconversion luminescence of Pr^{3+} sensitized by Yb^{3+} in fluorozirconate glass are studied. The results show that Yb^{3+} ions transfer energy to Pr^{3+} ions by the energy resonance translation between rare earth ions; the intensity of the upconversion luminescence is the highest when the glass is excited by 880 nm-wavelength light; the intensity is high both when the concentration of Yb^{3+} is low while the concentration of Pr^{3+} is high and when the concentration of Yb^{3+} is high while the concentration of Pr^{3+} is low.

Key words fluorozirconate glass, upconversion luminescence, ion sensitization.

第七届全国光电技术与系统学术会议在大连举行

由中国光学学会光电专业委员会主办、大连理工大学电子与信息工程学院和大连理工大学物理系承办的第七届全国光电技术与系统学术会议于 1997 年 8 月 18 日~22 日在大连理工大学召开。来自全国 26 个省、市、地区的 170 多位代表出席了会议。会议于 8 月 18 日在大连理工大学主楼报告厅开幕,开幕式由光电专业委员会副主任、清华大学孙培懋教授主持,光电专业委员会主任、天津大学张以谟教授致开幕词,大连市科委主任王一良教授介绍大连市科学氛围,大连理工大学校长程耿东院士致欢迎词。开幕式后举行了特邀报告。张以谟教授作了题为“光电混合联合变换相关器的应用研究”的报告;光电技术委员会副主任邓树森教授作了题为“激光加工的现状与发展趋势”的报告;敏通公司总经理杨隆荣教授作了题为“CCD 传感器技术的现状和发展”的报告;华南师范大学杨冠玲教授作了题为“微粒运动轨迹测试方法研究”的报告。

从 8 月 18 日下午分四个会场进行报告讨论,议题涉及:新的光电现象、理论及系统;激光器件、技术及系统;波导光学;光纤传感器;生物医学工程;环境科学;光学神经网络;数字图像处理;信息获取及显示技术;光电检测、跟踪及控制技术。代表们进行了认真、热烈的讨论。会议论文刊登在大连理工大学学报 1997 年 37 卷增 2 上。

会议期间,还举行了光电 21 世纪研讨会。重庆大学的黄尚廉院士、成都光电技术研究所的姜文汉院士、华南师范大学的杨冠玲教授分别作了题为发展我国光电产业的一些思考、自适应光学技术、生物组织的发光传输特性及成像方法研究的报告。

大会组织了参观游览。大连市宽畅的道路、碧绿的草地、明亮的路灯及欣欣向荣的气象给与会者留下了深刻的印象。

会议于 8 月 22 日上午结束。下次会议将于 1999 年举行。