

Pr, Yb ·ZBLAN 上转换发光过程中的能量传递*

侯延冰 陈晓波 张光寅

商美茹 郝 昭 王永生 李 加

(南开大学物理系, 天津 300071)

摘 要 详细地研究了 Pr^{3+} , Yb^{3+} ·ZBLAN 玻璃中 Pr^{3+} 和 Yb^{3+} 离子之间的能量传递过程、及能量传递对上转换发光的影响。实验结果表明, 在 960 nm 激光泵浦下 Yb^{3+} 通过 Yb^{3+} — Pr^{3+} 之间的交叉弛豫向 Pr^{3+} 传递能量。具体的能量传递形式有三种。 Yb^{3+} 作为敏化剂可提高 Pr^{3+} 的上转换发光强度。从 Pr^{3+} 向 Yb^{3+} 的反向能量传递过程也是存在的, 具体的过程和 Pr^{3+} 向 Yb^{3+} 传递的相反。 Pr^{3+} — Yb^{3+} 的能量传递导致 Pr^{3+} 发光的淬灭, 使 Pr^{3+} 上转换发光随着 Yb^{3+} 浓度增加出现饱和。和 \dot{P}_0 能级相比较, Yb^{3+} 对 Pr^{3+} 离子的 D_2 能级发光的淬灭作用更强。

关键词 Pr, Yb ·ZBLAN 玻璃, 频率上转换发光, 能量传递。

1 引 言

激光泵浦下的频率上转换发光因其深刻的应用背景, 自发现以来一直受到人们的重视^[1-4]。特别是近年来, 随着激光技术和激光材料的发展, 频率上转换发光在紧凑可见光激光器^[5, 6]、光纤放大器^[7, 8]、光信息存储^[9]和三维立体显示^[10]等领域的应用潜力更激起科学工作者的兴趣, 把频率上转换发光的研究推向新高潮。在频率上转换发光材料中 RE^{3+} ·ZBLAN 玻璃是一种性能优越、用途广泛的光纤玻璃材料。其中, Pr^{3+} ·ZBLAN 玻璃的光谱中包括红、绿、蓝和红外谱线。利用激光泵浦 Pr^{3+} ·ZBLAN 玻璃光纤已经得到红、绿、蓝激光^[11-13]。同时, Pr^{3+} ·ZBLAN 玻璃又是 1.3 μm 低噪声、高增益光纤放大器候选材料^[14]。在 Pr^{3+} 近红外—可见上转换过程中, 其 G_4 能级的地位是非常重要的, 它起着承上启下的作用。 Pr^{3+} 离子的电子首先被从基态 H_4 能级激发到 G_4 能级, 然后再向更高的激发能级跃迁。但是, Judd-Ofelt 理论计算结果^[15, 16]和实验验证^[17]都说明在 ZBLAN 玻璃中, Pr^{3+} 离子的 $H_4 - G_4$ 跃迁几率和激发截面与其它跃迁几率大的跃迁相比, 要小一到二个量级。增加 G_4 能级上的布居数是一个具有实用意义的研究课题。 Yb^{3+} 对稀土离子的敏化作用早就有研究^[18, 19], 人们用 Yb 离子作为敏化剂来敏化其它稀土离子, 提高其激发效率。近来, Yb^{3+} 对 Pr^{3+} 离子的敏化作用也有研

* 国家自然科学基金和国家教委跨世纪人才基金资助课题。

收稿日期: 1996 年 3 月 17 日; 收到修改稿日期: 1996 年 6 月 17 日

究^[20]。本文通过对 Pr, Yb·ZBLAN 玻璃的上转换发光和光致发光的测量, 研究 Pr³⁺ 离子和 Yb³⁺ 离子之间的能量传递过程及能量传递对上转换发光的影响。

2 实 验

实验所用样品是稀土掺杂的金属氟化物玻璃。这种玻璃是由 ZrF₄、BaF₂、LaF₃、AlF₃ 和 NaF 的共熔后缓慢冷却得到的透明玻璃体, 简称 ZBLAN 玻璃。在 ZBLAN 玻璃的熔制过程中掺入 Pr 和 Yb 离子作为发光中心和敏化离子即可得到所需的上转换发光玻璃。Pr³⁺ 的浓度为 0.5 mol%, Yb³⁺ 的浓度分为 3mol% 和 6mol% 三种。

测量了在红外激光泵浦下, Pr³⁺, Yb³⁺·ZBLAN 玻璃的上转换发光谱和上转换发光亮度与泵浦激光强度的关系。同时对 Pr·ZBALN 样品的上转换发光也做了测量, 但在本实验的测试条件下未测到其发光。实验所用的激光器是波长为 960 nm 的半导体激光器。为了研究 Pr³⁺ 向 Yb³⁺ 之间的能量传递, 测量了 Pr³⁺·ZBLAN 和 Pr³⁺, Yb³⁺·ZBLAN 样品的 440 nm 光致发光光谱和 586 nm 光激发下 *D*₂ 能级的斯托克斯光谱。光谱是利用美国 SPEX 公司生产的 Fluorolog-2 型光谱仪测量的。还用氩离子激光器的 488 nm 线激发 Pr³⁺ 的 *P*₀ 能级, 间接激发 Yb³⁺ 离子, 测量了 Yb³⁺ 离子的 *F*_{5/2}—*F*_{7/2} 跃迁发光谱。这部分实验所用激光器是美国 Conherent 公司的 Innovr 90 型激光器, 光谱测量是用 Princeton 公司的 ST 1000 型光学多通道分析器。所有光谱测量都是在室温下进行的, 光谱没有经过修正。

3 结果及分析

在研究 Pr³⁺ 在 ZBLAN 玻璃中的上转换发光过程中, 发现在 960 nm 激光泵浦条件下, Yb³⁺ 对 Pr³⁺ 的上转换发光的敏化作用是非常明显的。没有 Yb³⁺ 敏化时, Pr³⁺ 离子的上转换发光非常弱, 在本实验条件下无法测量到其发光光谱。而有 Yb³⁺ 敏化的 Pr³⁺ 离子的上转换发光强度要提高很多, 可以清晰测得其光谱。当泵浦激光强度相同时, Pr³⁺, Yb³⁺·ZBLAN (0.5%, 3 mol%) 样品和 Pr³⁺, Yb³⁺·ZBLAN (0.5%, 6 mol%) 样品上转换发光强度基本相同。换句话说, Pr³⁺ 为 0.5 mol% 时, Yb³⁺ 离子的浓度为 3 mol% 时出现饱和。在 Pr³⁺ 上转换发光光谱中(图 1) 包括红绿蓝谱线, 几条较强的谱线都是来自 Pr³⁺ 的 *P*₀ 能级向下能级和基态跃迁。在图 2 中, 由上转换发光强度和泵浦激光功率之间的关系可以得知 960 nm 激光泵浦下的上转换发光过程是一个双声子过程。由 *H*₄ 到 *P*₀ 激发过程主要来自 Yb³⁺ 离子和 Pr³⁺ 离子之间的两次交叉弛豫。这过程通过两步能量传递(ET), 是步进上转换过程, 具体过程如图 5 中 ET₁ 和 ET₂ 所示

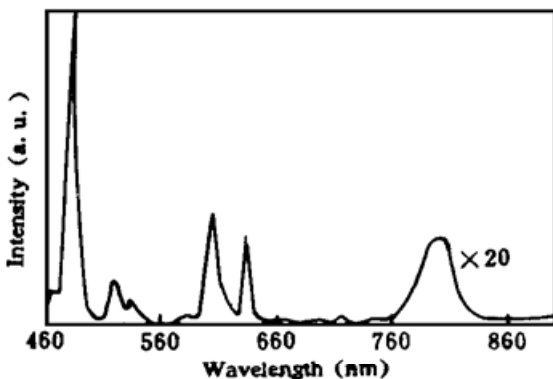


Fig. 1 Upconversion luminescence spectrum of Pr, Yb·ZBLAN

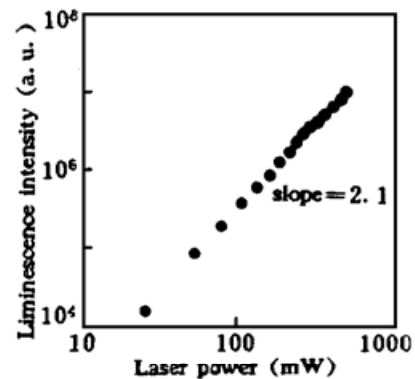


Fig. 2 Relation of luminescence intensity with pumping power

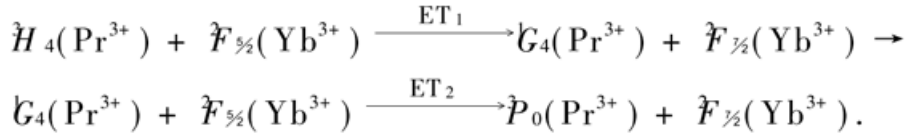


图 3(a) 是利用 440 nm 的蓝光激发 \dot{P}_2 能级得到的发光谱, 其中较强的谱线都是来自 \dot{P}_0 能级; 图 3(b) 是 586 nm 光激发 D_2 能级得到斯托克斯光谱。比较 Pr^{3+} , Yb^{3+} ·ZBLAN 玻璃的光致发光谱[图 3(a)]、斯托克斯发光光谱[图 3(b)]和在 960 nm 激光泵浦频率上转换发光光谱, 可以发现上转换发光谱中见(图 1), 在 796 nm 位置有一个发光峰。此峰还出现在 586 nm 光激发下的 D_2 能级的斯托克斯光谱, 但在 400 nm 光激发下的 \dot{P}_0 能级的发光光谱中无此发光峰。通过对 Pr^{3+} 的能级图分析, 可知 796 nm 发光峰是来自 Pr^{3+} 的 D_2 — \dot{H}_6 跃迁。因为在激发 \dot{P}_0 能级的发光光谱中没有发现 796 nm 的发光峰, 有理由认为上转换光谱中 D_2 能级上的布居电子不是由 \dot{P}_0 — D_2 跃迁或多次弛豫而来的。根据 Judd-Ofelt 理论算得在 ZBLAN 玻璃中 Pr 离子的 \dot{P}_0 — D_2 跃迁的振子强度仅为 1.7×10^{-9} ^[16], 这和实验结果是一致的。在上转换过程,

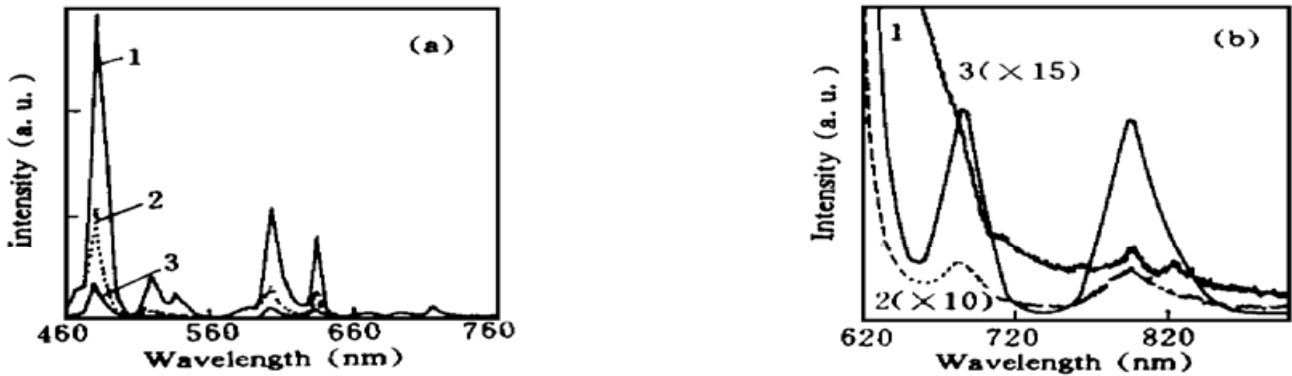
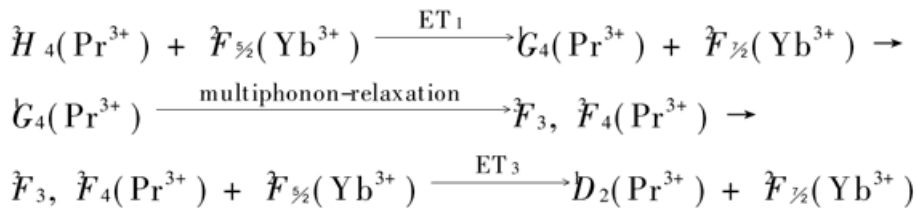


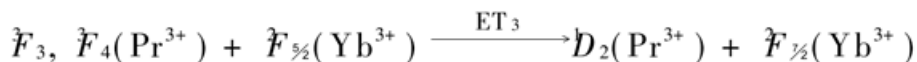
Fig. 3 Photoluminescence spectra of Pr^{3+} in ZBLAN glass

(a) Excitation wavelength is 440 nm, (b) Excitation wavelength is 586 nm. 1: Pr^{3+} (0.5 mol%)·ZBLAN; 2: Pr^{3+} , Yb^{3+} (0.5%, 3 mol%)·ZBLAN; 3: Pr^{3+} , Yb^{3+} (0.5%, 6 mol%)·ZBLAN

D_2 激发态上的布居电子主要来自另外一条上转换通道(图 5 中 ET_3), 这个过程表示为:



\dot{G}_4 能级的电子通过多声子弛豫到 \dot{F}_3 和 \dot{F}_4 , 弛豫速率大约是 $6 \times 10^3/\text{s}$ ^[18]。 Yb^{3+} 离子是通过两步交叉弛豫把能量传给 Pr^{3+} 离子的 D_2 能级。由于 D_2 — \dot{F}_3 , \dot{F}_4 能级间隔和 Yb^{3+} 离子的 $\dot{F}_{\frac{1}{2}}$ — $\dot{F}_{\frac{1}{2}}$ 能级间隔非常接近, 能量失配很小, 能量传递接近共振传递。所以, 由 Yb^{3+} 向 Pr^{3+} 的 D_2 能级的能量传递过程



的传递效率很高。在下面 Yb^{3+} 对 D_2 能级发光的淬灭作用研究也可以得到类似的结论。根据对 960 nm 激光泵浦下 D_2 — \dot{H}_6 跃迁发光研究, 完全有理由认为在 Pr^{3+} , Yb^{3+} ·ZBLAN 上转换发光过程中 Yb^{3+} 不仅向 \dot{P}_0 能级传递能量, 而且也向 D_2 能级传递能量。以前人们认为在上转换发光过程中 Yb 对 D_2 仅起一个淬灭作用^[20]的观点是片面的。这里主要的原因可能是 D_2 能级向下能级跃迁速率都很小^[16], 容易被人们忽略。

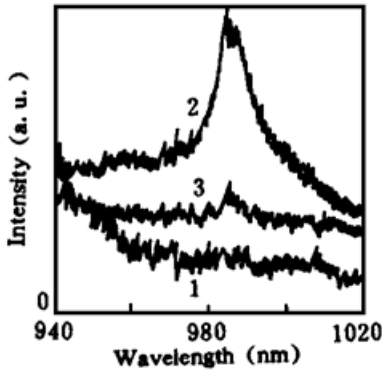


Fig. 4 Luminescence of Yb^{3+} excited through the energy transfer from Pr^{3+} . (Excitation wavelength is 488 nm).
 1: Pr^{3+} (0.5 mol%) · ZBLAN; 2: Pr^{3+} , Yb^{3+} (0.5%, 3 mol%) · ZBLAN; 3: Pr^{3+} , Yb^{3+} (0.5%, 6 mol%) · ZBLAN

在 Yb^{3+} 向 Pr^{3+} 传递能量的同时, 是否存在着 Pr^{3+} 向 Yb^{3+} 反向能量传递是值得关心的问题。由于上转换发光过程中由 Pr^{3+} 向 Yb^{3+} 反向能量传递不易观测和甄别, 只能通过测量 Pr^{3+} 离子掺杂 ZBLAN 样品和 Pr^{3+} 与 Yb^{3+} 共同掺杂样品中 \dot{P}_0 能级的光致发光和 D_2 能级的斯托克斯发光的差异来研究 Pr^{3+} 向 Yb^{3+} 反向能量传递。图 3 是相同激发光强、不同样品的发光谱。从此图, 发现 \dot{P}_0 和 D_2 能级的光致发光强度随着 Yb^{3+} 离子浓度的增加显著地降低, 也就是说 Yb^{3+} 对 Pr^{3+} 离子的这两个能级的发光都有明显的淬灭作用。比较 Yb^{3+} 掺杂对 Pr^{3+} 的 \dot{P}_0 和 D_2 能级发光强度的影响, 可以发现 Yb^{3+} 对 D_2 能级的淬灭作用更强, 这是因为 $D_2 - \dot{F}_3$, \dot{F}_4 之间的能量间隔和 $\dot{F}_{5/2} - \dot{F}_{7/2}$ 的能级间隔相近。通过对 Yb^{3+} 离子掺杂前后样品发光强度的研究证明 Pr^{3+} 向 Yb^{3+} 传递能量。另外从图 4 发现用氩离子激光器的 488 nm 线激发 Pr , Yb · ZBLAN 样品 Pr^{3+} 的 \dot{P}_0 能级时, 可以得到 Yb^{3+} 的 $\dot{F}_{5/2} - \dot{F}_{7/2}$ 跃迁发光。在 Pr , Yb · ZBLAN (0.5%, 3 mol%) 中 Yb^{3+} 发光强一些; 6 mol% 的样品由于浓度淬灭的影响, Yb^{3+} 的发光减弱很多。 Yb^{3+} 对 D_2 能级及 \dot{P}_0 能级的发光的淬灭和 Yb^{3+} 离子间接激发发光都说明在 ZBLAN 玻璃中存在着 Pr^{3+} 向 Yb^{3+} 的能量传递。

在 ZBLAN 玻璃基质中, Yb^{3+} 和 Pr^{3+} 之间的能量传递是相互的。在光致发光以 Pr^{3+} 向 Yb^{3+} 的能量传递为主; 在频率上转换发光时 Yb^{3+} 向 Pr^{3+} 的能量传递占优势。图 5 中给出六种能量传递方式, 其中 ET₃ 未见报道, 其余几个能量传递过程都有报道^[20]。前三种是 Yb^{3+} 向 Pr^{3+} 传递能量, 后三种是 Pr^{3+} 向 Yb^{3+} 的反向能量传递传递。目前, 除 ET₅ 外都得到实验验证。但是, 从理论分析 ET₅ 过程是存在的。

对图 5 所示的上转换发光过程相关能级的布居数作一个理论分析, 进一步研究一下在上转换发光过程中影响 \dot{P}_0 能级发光的因素, 还要通过速率求解定性了解一下在上转换发光过程中, 能量传递对发光的影响。在下面方程组中给出 Yb^{3+} (A) 和 Pr^{3+} (B) 离子的相关能级的近似速率方程

$$\begin{cases} \frac{dN_{A1}}{dt} = N_{A0}W_{01}I - N_{A1}p_A \\ \frac{dN_{A0}}{dt} = -N_{A0}W_{01}I + N_{A1}p_A \\ N_{A0} + N_{A1} = N \\ \frac{dn_{B1}}{dt} = N_{A1}nW_{01} - N_{A1}n_{B1}W_{12} - n_{B1}p_{10} + n_{B2}p_{21} - N_{A0}n_{B1}W'_{10} \\ \frac{dn_{B2}}{dt} = N_{A1}n_{B1}W_{12} - n_{B2}p_{21} - N_{A0}n_{B2}W'_{21} \end{cases}$$

式中 n 和 N 分别为 Pr^{3+} 和 Yb^{3+} 浓度, p_2 为所有 G_4 能级向下跃迁的几率之和。其余各项意义见图 5。当达到稳态时, 各能级的布居数趋于常数, 速率为零。方程组联立求解可得到 \dot{P}_0 能级

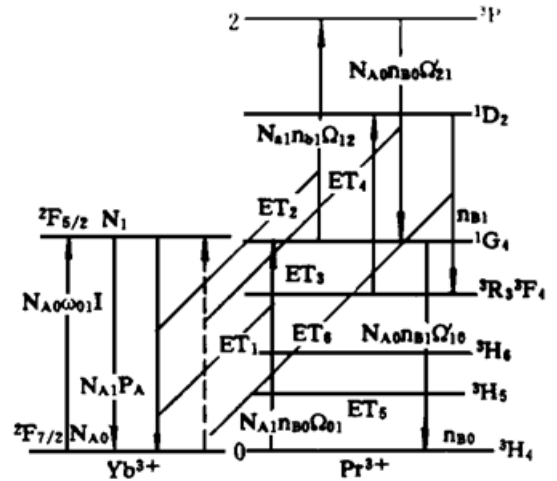


Fig. 5 Schematic energy levels diagram of Pr^{3+} and Yb^{3+}

上的布居电子数为

$$n_{B2} = \frac{nN^2\omega_{01}^2\Omega_{01}\Omega_{12}I^2}{a + bI + cI^2}$$

其中

$$a = (p_{10}p_A + Np\Omega'_{10})(p_{20}p_A + Np\Omega'_{21})$$

$$b = p_A\omega_{01}(N\epsilon_{01}p_2 + N^2\Omega'_{21}\Omega_{01} + Np_{20}\Omega_{12} + p_{10}p_{20} + Np_2\Omega'_{10} + p_{10}p_2 + Np_{10}\Omega'_{21})$$

$$c = \omega_{01}^2(Np_2\Omega_{01} + Np_{20}\Omega_{12} + N^2\Omega_{01}\epsilon_{12} + p_{20}p_{10})$$

从 \dot{P}_0 向下能级 i 跃迁发光强度为 $L = p_{2i}n_{B2} = p_{2i}nN^2\omega_{01}^2\Omega_{01}\Omega_{12}I^2/(a + bI + cI^2)$ 。

当泵浦激光功率较低时上转换发光亮度 L 和泵浦光强度 I 的关系主要是平方, c 和 b 与 a 相比可以忽略。随着泵浦功率的增加, 分母中光强 I 的一次项和二次项逐渐起作用, 上转换发光亮度 L 和泵浦光强度 I 关系曲线的斜率减小。因此, 在泵浦激光较弱时, \dot{P}_0 发光强度和 Yb^{3+} 向 Pr^{3+} 两步能量传递几率 Ω_{01} 及 Ω_{12} 成正比; 和 Pr^{3+} 向 Yb^{3+} 能量传递的几率 Ω'_{10} 和 Ω'_{21} 及 Yb^{3+} 浓度 N 的关系是 $\propto N^2/(p_{10}p_A + Np\Omega'_{10})(p_{20}p_A + Np\Omega'_{21})$ 。在 Yb^{3+} 浓度很低时, 上转换发光强度 $\propto N^2$ 。随着 Yb^{3+} 浓度 N 的增加, 由于 Pr^{3+} - Yb^{3+} 能量传递的影响, 上转换发光强度趋于饱和, 不再随 Yb^{3+} 的增加而增加。在 Pr^{3+} 浓度为 0.5 mol%, Yb^{3+} 子浓度低于 3 mol% 时就出现饱和。

结 论 研究表明, 在 ZBLAN 玻璃中 Yb^{3+} 通过交叉弛豫向 Pr^{3+} 传递能量, 其对 Pr^{3+} 的敏化作用是明显的。由于 Pr^{3+} 的 \dot{P}_0 - G_4 和 D_2 - H_6 的能级间隔与 Yb^{3+} 的 $F_{7/2}$ - $F_{5/2}$ 的相差不多, 所以 Yb^{3+} 对 Pr^{3+} 离子的 \dot{P}_0 和 D_2 能级的发光都有淬灭作用。特别是对 D_2 能级的淬灭作用更明显。 Yb^{3+} 向 Pr^{3+} 离子传递能量的方式有三种, Pr^{3+} 向 Yb^{3+} 离子传递能量的方式与之相反。 Pr^{3+} 和 Yb^{3+} 之间能量传递是相互的。

参 考 文 献

- [1] M. B. Brown, W. A. Shand, Infrared quantum counter action in Er-doped fluorides lattices. *Phys. Rev. Lett.*, 1964, **12**(3): 367~ 369
- [2] L. F. Johnson, H. J. Gugenheim, Infrared-pump visible laser. *Appl. Phys. Lett.*, 1971, **19**(1): 44~ 47
- [3] D. C. Nguyen, G. E. Faulker, M. Dulick, Blue-green (450 nm) upconversion Tm^{3+} -YLF laser. *Appl. Opt.*, 1989, **28**(8): 3553~ 3555
- [4] Francois Auzel, Yihong Chen, Photon avalanche luminescence of Er^{3+} ions in $LiYF_4$ crystal. *J. Lumin.*, 1995, **65**(1): 45~ 56
- [5] R. J. Thrash, L. F. Johnson, Up-conversion laser emission from Yb^{3+} -sensitized Tm^{3+} in BaY_2F_8 . *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1994, **11**(5): 881~ 885
- [6] F. Duclos, P. Unquhart, Thulium-doped ZBLAN blue upconversion fibre laser: theory. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1995, **12**(5): 709~ 717
- [7] M. Karasek, Design considerations for Pr^{3+} -doped Fluoride fiber amplifiers. *J. Opt. Commun.*, 1993, **14**(2): 176~ 178
- [8] J. F. Michel, *Rare Earth Ions Doped Fibers Laser and Amplifiers*. Marcel Dekker. Inc. New York, 1993, 37
- [9] E. W. J. L. Oomen, P. M. T. Le Gall, A. M. A. van Dongen, On the origin of red emission and from erbium doped fluoride glasses excited with 800 nm. *J. Lumin.*, 1990, **46**(5): 353~ 358

- [10] E. A. Downing, L. Hesselink, R. M. Macfarlane *et al.*, Solid-state three-dimensional computer display. *Conference Proceedings-Lasers and Electro-Optics Society Annual Meeting*, 1994, Publ by IEEE, IEEE Service Center, Piscataway, NJ, USA, 6~ 7
- [11] J. Y. Allain, M. Moorerie, H. Poignant, Tunable CW lasing around 610, 655, 695, 715, 885 and 910 nm in Pr³⁺-doped fluorozirconate fibre. *Electron. Lett.*, 1991, **27**(2) : 189~ 191
- [12] R. G. Samrt, D. C. Hanna, A. C. Tropper, CW room temperature upconversion lasing at blue and green wavelenghtes in infrared-pumped Pr³⁺-doped fluoride fibre. *Electric Lett.*, 1991, **27**(14) : 1307 ~ 1309
- [13] A. C. Torpper, J. N. Carter, R. D. Lander *et al.*, Analysis of blue and red laser performance of the infrared-pumped praseodymrien-doped fluoride fiber laser. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1994, **11**(5) : 886 ~ 893
- [14] Y. Dureste, M. Monrtie, J. Y. Allain *et al.*, Amplification at 1.3 μm in a Pr³⁺-doped single-mode fluorozirconate fibre. *Electron. Lett.*, 1991, **27**(8) 626~ 628
- [15] J. A. Medeiros Neto, D. W. Hewak, H. Tate, Application of a modified Judd-Oflt theory to praseodymium-doped fluoride glasses. *J. Non-crystallions Solids*, 1995, **183**(1/2) : 201~ 207
- [16] 毛玉红, 陈晓波, 张光寅等, ZBLAN-Pr 非晶中 Pr³⁺ 离子光谱参量的测量和计算. 量子电子学, 1993, **10**(4) : 318
- [17] R. S. Quimby, B. Zheng, New excited-state absorption mesurement technique and application to Pr³⁺ doped fluorozirconate glass. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(9) : 1055~ 1057
- [18] T. Miyakawa, D. L. Dexter, Cooperative and stepwise excitation of luminescence: Trivalent rare-earth ions in Yb³⁺ sensitized crystal. *Phys. Rev. (B)*, 1970, **1**(1) : 70~ 80
- [19] R. E. Auzel, Materials and devices using double-pumped phosphors with energy transfer. *Proc. IEEE*, 1973, **61**(6) : 758~ 787
- [20] J Y. Allain, M. Monerie, H. Poignant, Energy transfer in Pr³⁺/Yb³⁺ doped fluorozirconate fibers. *Electron. Lett.*, 1991, **27**(12) : 1012~ 1014

Energy Transfer in Upconversion Luminescence of Pr, Yb·ZBLAN

Hou Yanbing Chen Xiaobo Zhang Guangyin
 Shang Meiru Hao Zhao Wang Yongsheng Li Jia
 (Physics Department, Nankai University, Tianjin 300071)
 (Received 17 March 1996; revised 17 June 1996)

Abstract In this paper, the energy transfer processes between Pr³⁺ ions and Yb³⁺ ions were studied in upconversion luminescence of Pr, Yb·ZBLAN. There are three ways for the energy transfer from Yb³⁺ to Pr³⁺. Yb³⁺ ions act as sensitizers in the upconversion luminescence of Pr³⁺ ions. There are also three energy transfer paths from Pr³⁺ ions to Yb³⁺ ions, which quenches the luminescence of Pr³⁺ ions and results in saturation of luminescence of Pr³⁺ ions with the increasing concentration of Yb³⁺ ions.

Key words Pr, Yb·ZBLAN glass, upconversion luminescence, energy transfer.