

# 氟化物玻璃中 $Tm^{3+}$ 离子敏化 $Ho^{3+}$ 离子的红外发光性质\*

李毛和 祁长鸿 林凤英 胡和方

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘 要** 研究了氟化物玻璃中  $Tm^{3+}$  和  $Ho^{3+}$  离子的红外吸收光谱性质。用钛宝石激光器作为激发源, 研究了  $Tm^{3+}$  离子的交叉弛豫过程和  $Tm^{3+}$  敏化  $Ho^{3+}$  的  $2\ \mu m$  的红外发射光谱。研究结果表明: 只有当  $Tm^{3+}$  离子浓度较高( $\sim 2\ wt\%$ ) 时, 才能发生较强的交叉弛豫过程: 随  $Ho^{3+}$  离子浓度的增加,  $2\ \mu m$  的发光强度增大; 当激发光波长为  $813\ nm$  时,  $2\ \mu m$  的发光强度最大。

**关键词** 氟化物玻璃, 红外光谱, 三氟化铥, 三氟化钬, 交叉弛豫过程。

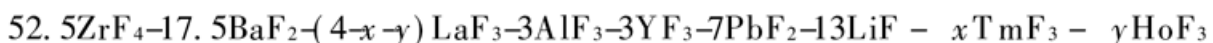
## 1 引 言

氟化物玻璃是一种性质优良的光学玻璃<sup>[1]</sup>, 它的玻璃形成能力很强, 易于拉制成光纤; 它的声子能量很低( $\sim 500\ cm^{-1}$ ), 稀土离子在其中的无辐射跃迁几率很小, 能级辐射寿命很长; 而且稀土离子能容易地被掺杂到氟化物玻璃之中。

$Tm^{3+}$  和  $Ho^{3+}$  离子的  $2\ \mu m$  激光(指波长为  $1.9\sim 2.1\ \mu m$ ) 具有很重要的实用价值<sup>[2]</sup>: 它对眼睛无伤害, 在大气中的透明度很高, 是大气的窗口波长, 所以适于制作红外雷达和远距离红外传感器。它在激光医疗中也有重要的应用<sup>[3]</sup>。国外已研制出单掺  $Tm^{3+}$  和双掺  $Tm^{3+} + Ho^{3+}$  的玻璃光纤激光器<sup>[2, 4, 5]</sup>, 但它们的性能仍有待进一步提高。 $Ho^{3+}$  离子的  $^5I_7$  能级与  $Tm^{3+}$  离子的  $^3H_4$  能级的能量很接近, 通过  $Tm^{3+}$  离子敏化  $Ho^{3+}$  离子, 可以使  $Tm^{3+}$  离子在  $2\ \mu m$  的发光强度增大, 发光波长范围变宽。本文研究了氟化物玻璃中  $Tm^{3+}$  和  $Ho^{3+}$  离子在红外光区的吸收光谱、跃迁截面、 $Tm^{3+}$  离子的交叉弛豫机理和  $Tm^{3+}$  敏化  $Ho^{3+}$  的  $2\ \mu m$  发光以及稀土离子的浓度、激发光波长对敏化发光强度的影响。

## 2 实 验

实验所用的原料都是高纯的氟化物, 玻璃的配料组成为(mol%)



在配料中加入  $30\ wt\% NH_4HF_2$  (其作用是在配料加热过程中除去氟化物中微量的  $O_2$  和  $H_2O$ , 防止氟化物被氧化)。配料混合均匀后, 放入铂坩埚中在  $400^\circ C$  温度下氟化  $30\ min$ , 升温到  $850^\circ C$  熔化、澄清  $60\ min$ , 降温到  $650^\circ C$  浇注, 模温为  $220^\circ C$ 。所得的玻璃在  $250^\circ C$  退火后经研

\* 国家自然科学基金 69478022 资助项目。

收稿日期: 1997-06-03; 收到修改稿日期: 1997-12-02

磨、抛光制成  $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 5\text{ mm}$  的样品。

玻璃的吸收光谱是用 Perkin-Elmer Lambda 9 分光光度计测得的。玻璃的发射光谱测定方法如下: 用钛宝石激光器的  $800\text{ nm} \sim 840\text{ nm}$  光束作为激发光源, 连续的激发光经过斩波器后变成  $70\text{ Hz}$  的脉冲光激发玻璃样品, 样品发出的荧光用透镜聚焦到光栅单色仪, 从光栅单色仪出来的信号用 PbS 光电探测器接收, 再送到锁相放大器, 然后由 X-Y 记录仪记录。实验是在室温  $25^\circ\text{C}$  的条件下完成的。所有的实验数据都用计算机分析处理。

### 3 实验结果分析

#### 3.1 $Tm^{3+}$ 离子和 $Ho^{3+}$ 离子在红外光区的吸收光谱和能级结构

图 1、2 分别是氟化物玻璃中  $Tm^{3+}$  和  $Ho^{3+}$  离子在红外光区的吸收光谱。图 3 是根据吸收

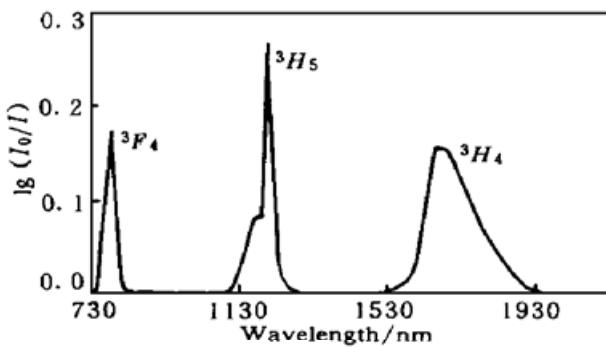


Fig. 1 The infra-red absorption spectrum of  $Tm^{3+}$  ions in the fluoride glass (2 wt%  $TmF_3$ )

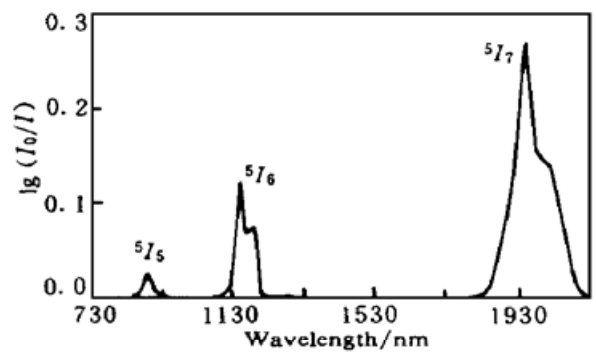


Fig. 2 The infra-red absorption spectrum of  $Ho^{3+}$  ions in the fluoride glass (2 wt%  $HoF_3$ )

光谱所得的能级图, 图中只给出了各能级吸收峰峰值所在的位置。从图 1 可知,  $Tm^{3+}$  离子的  $^3F_4$  能级的吸收峰位于  $(730 \sim 840)\text{ nm}$ , 峰值波长在  $789\text{ nm}$ 。这一波段很适合于用半导体激光器作为光泵源。 $^3H_4$  能级的吸收峰位于  $(1.5 \sim 2)\ \mu\text{m}$ , 峰值波长为  $1.67\ \mu\text{m}$ 。 $^3F_4$  能级与  $^3H_4$  能级的能量间距为  $(5238 \sim 8689)\text{ cm}^{-1}$ ,  $^3H_4$  能级与基态  $^3H_6$  的能量间距为  $(5000 \sim 6667)\text{ cm}^{-1}$ 。这两个能量间距是部分重合的。当处于  $^3F_4$  能级的  $Tm^{3+}$  离子与相邻的处于基态的  $Tm^{3+}$  离子相距很近时, 就会发生相互作用, 即后面所讨论的交叉弛豫过程。从图 2 可知,  $Ho^{3+}$  离子  $^5I_7$  能级的吸收峰位于  $(1.8 \sim 2.13)\ \mu\text{m}$ , 峰值波长为  $1.94\ \mu\text{m}$ 。其能量  $(4695 \sim 5556)\text{ cm}^{-1}$  与  $Tm^{3+}$  离子  $^3H_4$  能级的能量接近, 能发生相互作用, 产生能量的传递过程。

#### 3.2 $^3H_4$ 能级和 $^5I_7$ 能级的跃迁截面

根据吸收光谱可以计算  $Tm^{3+}$  离子  $^3H_4$  能级和  $Ho^{3+}$  离子  $^5I_7$  能级的跃迁截面。能级的吸收截面  $\sigma_a$  与波长的关系由下式给出:

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{1}{N_0 L} \ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (1)$$

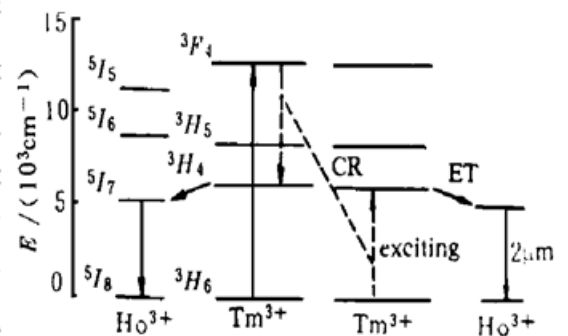


Fig. 3 The energy level diagrams of  $Tm^{3+}$  and  $Ho^{3+}$  ions in the fluoride glass, and the cross-relaxation emission process. CR: cross-relaxation process, ET: energy transfer

式中,  $N_0$  为稀土离子的掺杂浓度( $\text{cm}^{-3}$ ),  $L$  为样品的厚度( $\text{cm}$ ),  $I_0$  和  $I$  分别是光通过样品前后的光强度。能级的发射截面  $\sigma_e$  可以根据吸收截面  $\sigma_a$  由可逆方法得出<sup>[6]</sup>:

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \frac{Z_l}{Z_u} \exp \left[ \left( E_{zl} - \frac{hc}{\lambda} \right) / kT \right] \quad (2)$$

式中,  $Z_u$ 、 $Z_l$  分别是跃迁上、下能级的配分函数,  $E_{zl}$  是所谓的“零声子跃迁能量”,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为测试样品的温度。在高温下,  $Z_l/Z_u$  为跃迁能级的简并度权重。对于  $\text{Tm}^{3+}$  离子,  $E_{zl} = 5778 \text{ cm}^{-1}$ ; 对于  $\text{Ho}^{3+}$  离子,  $E_{zl} = 5136 \text{ cm}^{-1}$ 。图 4、5 分别给出了  ${}^3H_4$  能级和  ${}^5I_7$  能级的吸收截面和发射截面与波长的关系。能级的跃迁截面对工作物质的激光性能影响很大。对于

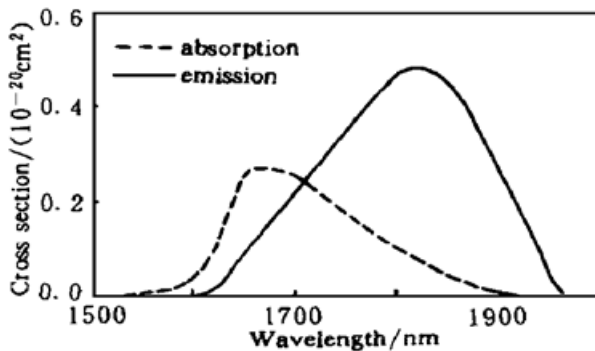


Fig. 4 The absorption and emission cross sections of level  ${}^3H_4$  of  $\text{Tm}^{3+}$  ions in the fluoride glass

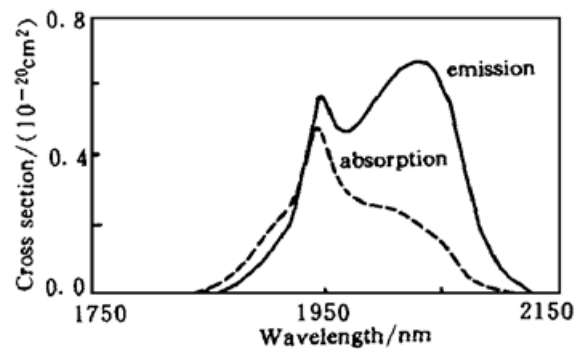


Fig. 5 The absorption and emission cross sections of level  ${}^5I_7$  of  $\text{Ho}^{3+}$  ions in the fluoride glass

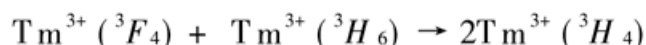
玻璃的增益系数  $G$ <sup>[6]</sup>:

$$G = \Delta N \sigma_e = N_2 \sigma_e - N_1 \sigma_a \quad (3)$$

式中  $\Delta N$  为跃迁上、下能级的反转粒子数,  $N_2$  和  $N_1$  分别为上、下能级的粒子数。从(3)式可知, 大的发射截面可以获得较大的增益; 同时, 在发光区, 希望离子的吸收截面小, 减小离子的自吸收, 使玻璃的增益系数增大。从图 4 可知,  $\text{Tm}^{3+}$  离子  ${}^3H_4$  能级的最大发射截面位于波长  $1.82 \mu\text{m}$  处,  $\sigma_e = 0.48 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。当波长大于  $1.95 \mu\text{m}$  时, 发射截面  $\sigma_e$  小于  $0.04 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。 $\text{Tm}^{3+}$  离子的最大吸收截面位于  $1.67 \mu\text{m}$ ,  $\sigma_a = 0.27 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。当波长大于  $1.95 \mu\text{m}$  时, 吸收截面很小, 可以忽略不计。从图 5 可知,  $\text{Ho}^{3+}$  离子的最大吸收截面位于  $1.95 \mu\text{m}$ ,  $\sigma_a = 0.48 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , 当波长大于  $2 \mu\text{m}$  时,  $\sigma_a$  小于  $0.25 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。 $\text{Ho}^{3+}$  离子的发光波长比  $\text{Tm}^{3+}$  离子的长,  ${}^5I_7$  能级的最大发射截面  $\sigma_e$  位于波长  $2.03 \mu\text{m}$ ,  $\sigma_e = 0.66 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。波长为  $2 \sim 2.07 \mu\text{m}$  时,  $\sigma_e$  大于  $0.3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。所以  $\text{Ho}^{3+}$  离子可以使  $\text{Tm}^{3+}$  离子在  $2 \mu\text{m}$  处的发光强度得到增强, 发光的波长范围增大。

### 3.3 $\text{Tm}^{3+}$ 离子敏化 $\text{Ho}^{3+}$ 离子的交叉弛豫发光过程

从上面的讨论可知, 由于  $\text{Tm}^{3+}$  离子的  ${}^3F_4$  能级与  ${}^3H_4$  能级的能量间距和  ${}^3H_4$  能级与  ${}^3H_6$  能级的能量间距很匹配, 当激发光将  $\text{Tm}^{3+}$  离子激发到  ${}^3F_4$  能级后, 它就与相邻的处于基态  ${}^3H_6$  的  $\text{Tm}^{3+}$  离子发生相互作用, 如图 3 中虚线所示, 位于  ${}^3F_4$  能级的  $\text{Tm}^{3+}$  离子把部分能量传递给相邻的处于基态  ${}^3H_6$  的  $\text{Tm}^{3+}$ , 使之跃迁到  ${}^3H_4$  能级, 同时, 自己也跃迁到  ${}^3H_4$  能级, 这即为  $\text{Tm}^{3+}$  离子的交叉弛豫过程, 这一过程可表示为



由于只需用一个光子就可以把两个  $\text{Tm}^{3+}$  离子激发到  ${}^3H_4$  能级, 所以它的量子效率很高<sup>[7]</sup>。因

为  $Ho^{3+}$  离子的  $^5I_7$  能级与  $Tm^{3+}$  离子的  $^3H_4$  能级很接近, 所以位于  $^3H_4$  能级的  $Tm^{3+}$  离子可以把能量传递给邻近的  $Ho^{3+}$  离子, 使之跃迁到  $^5I_7$  能级。这样, 用波长约为 800 nm 的光作为激发光源, 通过  $Tm^{3+}$  离子的交叉弛豫和它对  $Ho^{3+}$  离子的能量传递后, 实现了  $Ho^{3+}$  离子在 2  $\mu m$  的敏化发光。图 6 给出了交叉弛豫发射光谱。1.46  $\mu m$  的发射是由跃迁  $^3F_4 \rightarrow ^3H_4$  产生的; 跃迁  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  的峰值波长为 1.77  $\mu m$ , 跃迁  $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$  的峰值波长为 1.93  $\mu m$ 。

### 3.4 稀土离子的浓度和激发光波长对交叉弛豫发光强度的影响

从图 6 可知, 当  $Tm^{3+}$  离子的浓度很小时(图中 0.5 wt%  $TmF_3$ ), 跃迁  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  的发光强度很小。这是因为稀土离子间的相互作用与它们之间的距离有关<sup>[8]</sup>, 只有距离小的离子之间才能发生相互作用。当  $Tm^{3+}$  离子的浓度小时, 相邻的两个  $Tm^{3+}$  离子之间的距离大, 交叉弛豫作用小, 所以跃迁  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  的发光强度很小。当  $Tm^{3+}$  离子的浓度增大时, 相邻的两个  $Tm^{3+}$  离子之间的距离减小, 交叉弛豫作用加强。图 6 中给出了玻璃中单掺  $Tm^{3+}$  离子、浓度为 2 wt% 的跃迁  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  的发射光谱, 它的强度很大, 表明交叉弛豫的作用很强。这时, 当加入  $Ho^{3+}$  离子时, 位于  $^3H_4$  能级上的  $Tm^{3+}$  离子把部分能量传递给  $Ho^{3+}$  离子, 使跃迁  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  的发光强度降低, 而  $Ho^{3+}$  产生  $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$  的跃迁, 如图 6 所示。

可以预知,  $Ho^{3+}$  离子浓度的增加, 会使  $Tm^{3+}$  离子和  $Ho^{3+}$  离子之间的能量传递作用加强, 使跃迁  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  的发光强度减弱, 而跃迁  $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$  的发光强度增强。图 7 给出了交叉弛豫发光强度与  $Ho^{3+}$  浓度的关系, 从图中可以看出, 随  $Ho^{3+}$  离子浓度的增加, 1.77  $\mu m$  的发光强度减小, 1.93  $\mu m$  的发光强度增大。

图 8 给出了激发光波长对 1.93  $\mu m$  的发光强度的影响。当激发光波长为 813 nm 时, 发光强度最大。这表明交叉弛豫过程对激发光波长有选择性。从交叉弛豫的发生过程可知, 要发生较强的交叉弛豫过程, 激发光波长应满足如下的两个条件: 1)  $Tm^{3+}$  离子能对此波长的

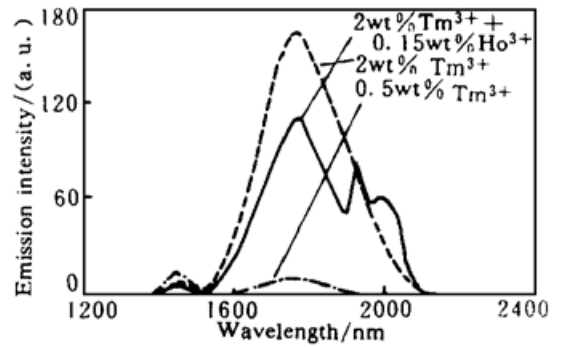


Fig. 6 The cross-relaxation emission spectra of  $Tm^{3+}$  and  $Ho^{3+}$  ions in the fluoride glass (excited at 830 nm)

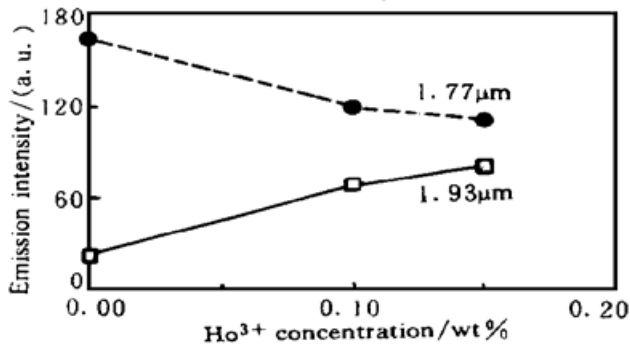


Fig. 7 The effect of the content of  $Ho^{3+}$  ions on the cross-relaxation emission. The concentration of  $TmF_3$  is 2 wt% (● 1.77  $\mu m$ , □ 1.92  $\mu m$ )

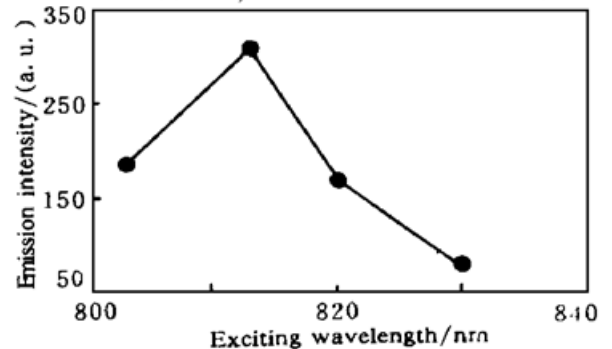


Fig. 8 The effect of the exciting wavelength on the cross-relaxation emission. The concentrations of  $TmF_3$  and  $HoF_3$  are 2 wt% and 0.1 wt%, respectively. (The emission wavelength is 1.93  $\mu m$ )

光产生较强的吸收,使 ${}^3F_4$ 能级上的 $Tm^{3+}$ 离子数增加。从图1可知,当波长大于800 nm时, $Tm^{3+}$ 离子的吸收随波长的增加而减少。2)每个能级都是多重态, $Tm^{3+}$ 离子的能量间距的匹配只是发生在某些子能级之间,激发光应将 $Tm^{3+}$ 激发到合适的 ${}^3F_4$ 能级,使各能级能很好地匹配。只有激发光满足了这两个条件,才能使交叉弛豫过程较强地发生。图8表明满足这两个条件的最佳激发光波长为813 nm。

**结 论** 1) 由于 $Tm^{3+}$ 离子的 ${}^3F_4$ 、 ${}^3H_4$ 和 $H_6$ 各能级之间的能量间距很匹配,使相邻的 $Tm^{3+}$ 离子之间能产生交叉弛豫过程; $Ho^{3+}$ 离子 ${}^5I_7$ 能级的能量与 $Tm^{3+}$ 离子 ${}^3H_4$ 能级的能量接近,它们之间也能发生相互作用,产出能量的传递过程。

2)  $Ho^{3+}$ 离子可以使 $Tm^{3+}$ 离子在 $2\ \mu m$ 处的发光强度得到增强,发光的波长范围增大。

3) 只有当 $Tm^{3+}$ 离子的浓度大( $\sim 2\ wt\%$ ),相邻的两个 $Tm^{3+}$ 离子之间的距离小时,交叉弛豫过程才能较强地发生。

4)  $Ho^{3+}$ 离子浓度的增加,会使 $Tm^{3+}$ 离子和 $Ho^{3+}$ 离子之间的能量传递作用加强,使跃迁 ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ 的发光强度减小,跃迁 ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_8$ 的发光强度增强。

5) 交叉弛豫过程对激发光波长有选择性。实验表明发生交叉弛豫的最佳激发光波长为813 nm。

### 参 考 文 献

- [1] K. Tanimura, M. D. Shinn, W. A. Sibley, Optical transitions of  $Ho^{3+}$  ions in fluorozirconate glass. *Phys. Rev. (B)*, 1984, **30**(5): 2429~ 2437
- [2] M. Doshida, M. Obara, High-efficiency operation of a  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  co-doped alumino-zirconate-fluoride glass fiber laser near room temperature. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995, **34**(11): 6079~ 6083
- [3] P. F. Moulton, Holmium laser cuts into medical applications. *Laser Focus World*, 1992, **28**(3): 65~ 69
- [4] R. M. Percival, D. Szebesta, S. T. Davey *et al.*, Thulium sensitised holmium-doped cw fluoride fiber laser of high efficiency. *Electron. Lett.*, 1992, **28**(24): 2231~ 2232
- [5] D. C. Hanna, I. R. Perry, J. R. Lincoln, A 1-watt thulium-doped cw fibre laser operating at  $2\ \mu m$ . *Opt. Commun.*, 1990, **80**(1): 52~ 56
- [6] Xuelu Zou, H. Toratani, Spectroscopic properties and energy transfers in  $Tm^{3+}$  singly- and  $Tm^{3+}/Ho^{3+}$  doubly-doped glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 1996, **195**(1): 113~ 124
- [7] J. Y. Allain, M. Monerie, H. Poignant, High-efficiency cw thulium-sensitized holmium-doped fluoride fibre laser operating at  $2.04\ \mu m$ . *Electron. Lett.*, 1991, **27**(17): 1513~ 1515
- [8] C. Y. Chen, R. P. Petrin, D. C. Yeh *et al.*, Concentration-dependent energy-transfer processes in  $Er^{3+}$ - and  $Tm^{3+}$ -doped heavy-metal fluoride glass. *Opt. Lett.*, 1989, **14**(9): 432~ 434

### IR Luminescence Properties of $Tm^{3+}$ -Sensitized $Ho^{3+}$ in Fluoride Glass

Li Maohe      Qi Changhong      Lin Fengying      Hu Hefang

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

(Received 3 June 1997; revised 2 December 1997)

**Abstract** The infra-red absorption spectrum of  $Tm^{3+}$  and  $Ho^{3+}$  ions in the fluoride glass was investigated. With a Ti:sapphire laser as exciting source, the cross-relaxation process of  $Tm^{3+}$  ions and infra-red emission spectra of  $Tm^{3+}$ -sensitized  $Ho^{3+}$  ions were studied. The results indicate that the cross-relaxation process occurs only when the concentration of  $Tm^{3+}$  ions is high (about 2 wt%). As the content of  $Ho^{3+}$  ions increases,  $2\ \mu m$ -emission intensity increases too.  $2\ \mu m$ -emission intensity reaches maximum when the exciting wavelength is 813 nm.

**Key words** fluoride glass, infra-red spectrum,  $TmF_3$ ,  $HoF_3$ , cross-relaxation.