

氟锆酸盐玻璃中 Tm^{3+} 和 $(Tm^{3+} + Ho^{3+})$ 离子的光谱研究*

祁长鸿 胡和方

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 给出氟锆酸盐(ZBLAN)玻璃中 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 离子的 Ω 参量, 并与氧化物玻璃中 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 的 Ω 参量进行了比较。用 375 nm (D_2) 和 468 nm (G_4) 波长激发单掺 ZBLAN 中 Tm^{3+} 离子, 获得来自 D_2 , H_4 , G_4 能级不同发射波长的发光强度随掺杂浓度的变化, 而用小于 $1 \mu m$ 的激发波长激发单掺 Tm^{3+} 或 Ho^{3+} 样品, 获得近红外区发射光谱。文中给出掺杂浓度对 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 近红外区发光强度和荧光寿命的影响。在双掺($Tm^{3+} + Ho^{3+}$)ZBLAN 玻璃中, 发现 $Tm(F_4) \rightarrow Ho(I_7)$ 能量转移是非常有效的, 其转移效率大于 80%, 并与掺杂浓度有关。

关键词 Tm^{3+} , Ho^{3+} , ZBLAN 玻璃, 能量转移。

1 引 言

与一些掺稀土离子的氧化物玻璃相比, 氟化物玻璃具有高的量子效率和近红外区良好的透过性能, 并且容易把一些稀土离子掺杂到这类中玻璃中。氧化物玻璃中通常不存在或严重淬灭的发光谱带在氟化物玻璃中呈现出强的发射, 这是因为此类玻璃基质具有低的声子能量 ($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$) 降低了非辐射跃迁的结果, 这就意味着氟化物玻璃将成为固体激光发射最好的基质之一。某些不同稀土离子之间的能量转移过程可用于改善和扩展所需要激光跃迁泵浦波长的范围, 降低激光阈值和提高激光器的性能, 而且, 如果有效地利用稀土离子之间的交叉弛豫过程, 也可以提高泵浦效率^[1]。在一些共掺 Tm^{3+} (Cr^{3+}) 和 Ho^{3+} 晶体中已实现 $2.1 \mu m$ 激光运转, 并且斜率效率达到 50%^[2]。

本文主要给出单掺 Tm^{3+} 和双掺($Tm^{3+} + Ho^{3+}$)ZBLAN 玻璃的一些光谱特性以及掺杂浓度对发光和荧光寿命的影响。利用玻尔兹曼(Boltzmann)粒子数分布规律, 测出荧光寿命和一些光谱数据, 完成了双掺系统中 $Tm^{3+} \rightarrow Ho^{3+}$ 能量转移的描述, 并且算出了能量转移效率。

2 实 验

氟锆酸盐玻璃设计成份(mol%)为: $53ZrF_4 - 20BaF_2 - 3AlF_3 - 20NaF_2 - (4-x)LaF_3 - xTmF_3, xHoF_3$ 或 $(x_1TmF_3 + x_2HoF_3)$ 。在氮气气氛保护条件下, 用已烘干高纯的氟化物

* 国家自然科学基金资助项目(69478022)。

收稿日期: 1997-02-26; 收到修改稿日期: 1997-05-08

原料, 在铂坩埚中熔制成本实验使用的玻璃, 熔融温度为 $850^{\circ}C$, 退火温度为 $260^{\circ}C$ 。经研磨抛光后, 玻璃尺寸为 $2 \times 2 \times 0.5 \text{ cm}^3$ 。玻璃中单掺 Tm^{3+} 的含量为: 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5, 3.0, 4.5 mol% TmF_3 , 单掺 Ho^{3+} 的含量为: 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 5.0 mol% HoF_3 , 并制出双掺杂(0.5 mol% HoF_3 + 1.5 mol% TmF_3), (1.0 mol% HoF_3 + 1.5, 3.0, 4.5 mol% TmF_3) ZBLAN 玻璃, 光谱数据的测量方法已在文献[3]中描述过。

3 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 离子的光谱特性

根据测出的 ZBLAN 玻璃中 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 离子的吸收光谱和激发光谱得到如图 1 所示的 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 的能级图。阴影区表示 ZBLAN 中 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 的吸收谱带非均匀增宽, 并用单一重线表示离子相应能级的重心。 Tm^{3+} 的 G_4 , H_4 和 H_5 三个能级室温下的分裂用双重线表示, 其能量间距都近似为 250 cm^{-1} 。由图 1 看出, ZBLAN 中的 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 的能级是相当宽的, 在 $< 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 范围内, Er^{3+} , Yb^{3+} , Pr^{3+} 等其它稀土离子在此区域内也具有相同或类似的能级位置, 这就有助于开展稀土离子之间的能量转移探索研究。

依据 ZBLAN 中 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 离子的吸收光谱。应用 Judd-ofelt 理论, 用最小二乘法拟合法求出这两种离子的 Judd-ofelt 参量 Ω , 其值见表 1, 表中给出非常小的均方根误差 δ 值说明拟合精度是相当高的。表中也给出 ZBLA 玻璃中相应 Ω 值, 由表 1 看出氟化物玻璃中稀土离子具有三个可相比较的 Ω 值, 而氧化物中的稀土离子都具有较大的 Ω_2 值和小的 Ω_6 值^[4] 并且氟化物玻璃中的 Ω_2 值比氧化物玻璃中的小, 表明氟化物玻璃在特性上更加离子化。

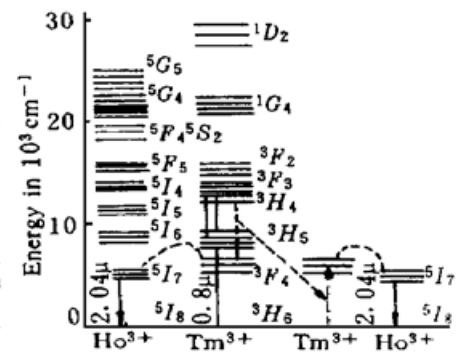


Fig. 1 Energy-level diagram of Ho^{3+} or Tm^{3+} ions in ZBLAN

Table 1. Judd-ofelt parameters of Tm^{3+} or Ho^{3+} ions in fluorozirconate glasses

rare earth ions	glass	Ω_2 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	Ω_4 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	Ω_6 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	δ ($\times 10^{-8}$)	ref
Tm^{3+}	ZBLAN	2.31	1.39	1.04	15	here
	ZBLA	2.80	1.91	1.01	30	(5)
Ho^{3+}	ZBLAN	1.92	2.18	1.71	26	here
	ZBLA	2.28	2.08	1.73	23	(6)

图 2(a) 和图 2(b) 分别给出 357 nm (D_2) 和 468 nm (G_4) 激发下 Tm^{3+} 的 D_2 , G_4 和 H_4 能级的各自不同跃迁波长发光强度随掺杂浓度的变化, 其跃迁波长分别为 $0.450 \mu\text{m}$ ($D_2 \rightarrow F_4$), $0.790 \mu\text{m}$ ($H_4 \rightarrow H_6$), $0.779 \mu\text{m}$ ($D_2 \rightarrow F_2$), $0.744 \mu\text{m}$ ($D_2 \rightarrow F_3$), $0.649 \mu\text{m}$ ($D_2 \rightarrow H_4$), $0.646 \mu\text{m}$ ($G_4 \rightarrow F_4$) 和 $0.769 \mu\text{m}$ ($G_4 \rightarrow H_5$)。 D_2 和 H_4 的发光强度都随浓度的增大而增强, 约为 1.5 mol% Tm^{3+} 时出现最大发射强度, 并且 $H_4 \rightarrow H_6$ 的发射强度增长速度比 G_4 的快, 掺杂浓度较高时, Tm^{3+} 离子之间的交叉弛豫过程会增大 H_4 能级粒子数积累的, 如 $|G_4, H_6\rangle \rightarrow |H_5, H_4\rangle$ 两者能量截距只差 244 cm^{-1} 。在小于 $1 \mu\text{m}$ 的激励波长激发下, 获得了 ZBLAN 中 Tm^{3+} 的 $H_4 \rightarrow F_4$ ($1.48 \mu\text{m}$), $F_4 \rightarrow H_6$ ($1.82 \mu\text{m}$) 以及 Ho^{3+} 的 $I_6 \rightarrow I_8$ (1.196

μm), $\dot{I}_7 \rightarrow \dot{I}_8$ ($2.04 \mu\text{m}$) 的发射谱, 如图 3 所示。在高于 $1.5 \text{ mol}\%$ Tm^{3+} 时, 没观测到 $\dot{H}_4 \rightarrow \dot{F}_4$ 的发光, 说明 \dot{H}_4 和 \dot{F}_4 两能级的跃迁发射是与掺杂浓度有关并是相互竞争的。 Tm^{3+} 的 $1.82 \mu\text{m}$ 和 Ho^{3+} 的 $2.04 \mu\text{m}$ 发射都呈现强而宽的特性, 有效线宽 $\Delta\lambda$ 分别是 200 nm 和 130 nm , 这就为各自实现 $1.7 \sim 2.0 \mu\text{m}$ (Tm^{3+}) 和 $1.9 \sim 2.1 \mu\text{m}$ (Ho^{3+}) 区域的调谐激光运转提供了极大的可能性。



Fig. 2 Emission intensities of Tm^{3+} ions in ZBLAN as a function of Tm^{3+} concentration by excitation at (a) 357 nm (\dot{D}_2) and (b) 468 nm (\dot{G}_4)

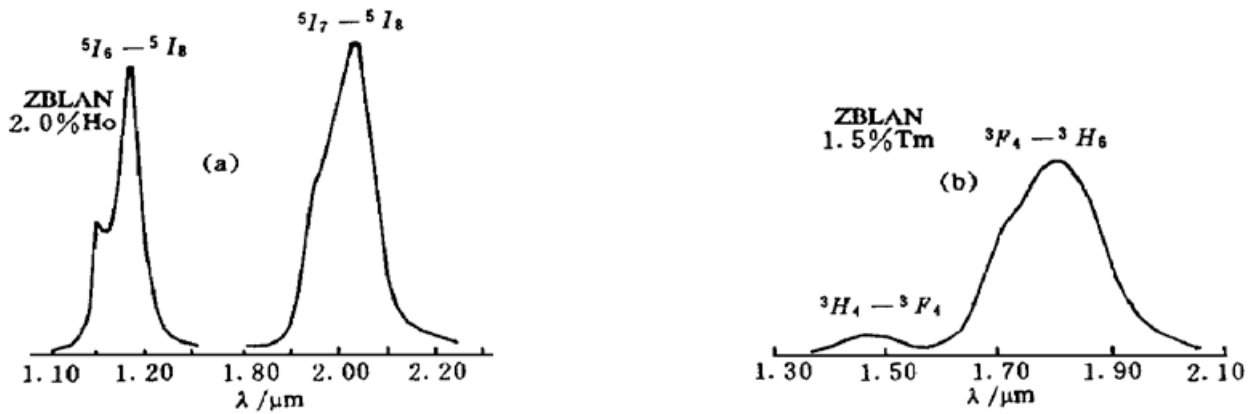


Fig. 3 NIR emission spectra of (a) Ho^{3+} and (b) Tm^{3+} ions in ZBLAN by excitation at $\lambda < 1 \mu\text{m}$

掺杂浓度对 Tm^{3+} 的 \dot{F}_4 和 Ho^{3+} 的 \dot{I}_7 能级发光强度 I 和荧光寿命 τ_m 的影响如图 4 所示。随着 Tm^{3+} 浓度的加大, $\dot{F}_4 \rightarrow \dot{H}_6$ 跃迁的荧光寿命从 9.5 ms 降到 2 ms , 而发光强度在浓度为 $2.5 \text{ mol}\%$ 时达到最大值, 而后下降, 充分说明 Tm^{3+} 离子之间存在着多种途径能量转移过

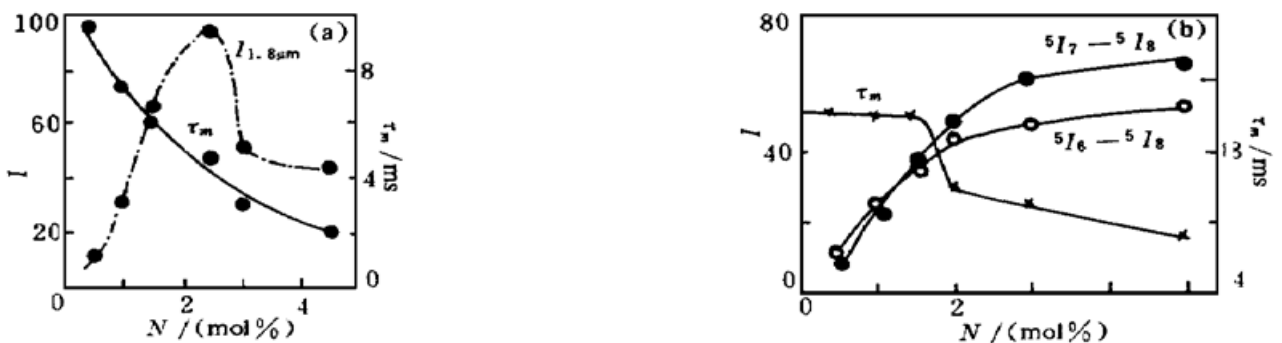


Fig. 4 Emission intensities and fluorescence lifetimes of (a) Tm^{3+} ($\dot{F}_4 \rightarrow \dot{H}_6$) and (b) Ho^{3+} ($\dot{I}_7 \rightarrow \dot{I}_8$) transitions as a function of ions concentration

程^[5], 在 0.5 mol% Tm^{3+} 时, 就可观测到 Tm^{3+} 离子之间的电偶极相互作用的能量转移过程。依据 ZBLAN 中 Ho^{3+} 离子的能级结构, 同样可知 Ho^{3+} 离子系统中也存在着多个能级对间的交叉弛豫过程^[6], 虽然 ZBLAN 中稀土离子具有低的多声子发射速率, 但同种离子之间交叉弛豫相互作用也会降低能级寿命的。正如图 4(b) 中所示, 浓度增加到 1.5 mol% Ho^{3+} 后, 观测到 τ_{Ho} 明显下降。

4 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 离子的共掺效应

当只考虑 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 离子的较低能级时, 双掺($Tm+Ho$)ZBLAN 中至少存在三种能量转移过程。一种是 Tm^{3+} 离子之间的交叉弛豫过程 $|H_4, H_6\rangle \rightarrow |F_4, F_4\rangle$, 另一种是 Tm^{3+} (F_4) $\rightarrow Ho^{3+}$ (I_7) 的能量转移过程, 以致使 F_4 和 I_7 能级出现热化作用。第三种是 F_4 和 I_7 能级的一些上转换能量转移过程, 用 0.79 μm 二极管激光激发双掺玻璃 Tm^{3+} 的 H_4 能级时, 可观测到来自 Ho^{3+} 的 ($S_2 + F_4 \rightarrow I_8$) 弱绿色发光(542 nm)。

正如图 1 所示, 当用 $\sim 0.8 \mu m$ 激发双掺玻璃 Tm^{3+} 的 H_4 能级时, 使一个 H_4 激发态变成两个 F_4 激发态, 并都可把 F_4 上的能量转移到 Ho^{3+} 的 I_7 能级上去, 使双掺系统中的泵浦量子效率接近于 2。

双掺 ZBLAN 中, Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 近红外(1.6~2.2 μm) 发光区分别是在 1.6~2.0 μm 和 1.9~2.2 μm 区域内, 由图 5 看出, 双掺系统中 Tm^{3+} 到 Ho^{3+} 的能量转移不是完全的, 可能受到一些上转换能量转移过程的影响, 并且能量转移与掺杂浓度有关。在双掺 ZBLAN 中 Ho^{3+} 的 2.04 μm 处发光强度比单掺 Ho^{3+} 的增强 2 倍以上, 而 Tm^{3+} 的 1.8 μm 附近的发光明显减小, 见表 2, 充分证实 ZBLAN 中 Tm^{3+} 对 Ho^{3+} 的 $I_7 \rightarrow I_8$ 跃迁发光有效敏化作用, 并与掺杂浓度有关。

在双掺 ZBLAN 中测出 Tm^{3+} 的 F_4 和 Ho^{3+} 的 I_7 两能级的荧光寿命是相同的。 F_4 和 I_7 的各自荧光衰减曲线在 500 μs 以后是等同的衰减曲线, 说明这时两能级已达到热平衡状态, 而由衰减曲线初期看出 Tm^{3+} 向 Ho^{3+} 离子的能量转移速率是相当快的($< 100 \mu s$), 可认为这两种离子是一种耦合系统, 把 Tm^{3+} (F_4) 和 Ho^{3+} (I_7) 能级作为一种准热平衡状态处理, 于是两能级的相对粒子数和从 Tm^{3+} 到 Ho^{3+} 的纯能量转移都可用玻尔兹曼分布描述。

Table 2. Emission intensity ratio of Ho^{3+} and Tm^{3+} ions in single and double doped ZBLAN glasses, and $Tm \rightarrow Ho$ energy transfer efficiency f_{Ho}

concentration	$I(Ho + Tm)/I_{Ho}$ (2.04 μm)	$I(Ho + Tm)/I_{Tm}$ (1.82 μm)	f_{Ho}
0.5% Ho+ 1.5% Tm	3.40	0.353	0.843
1.0% Ho+ 1.5% Tm	2.21	0.262	0.915
1.0% Ho+ 3.0% Tm	2.21	0.599	0.843
1.0% Ho+ 4.5% Tm	1.88	0.769	0.782

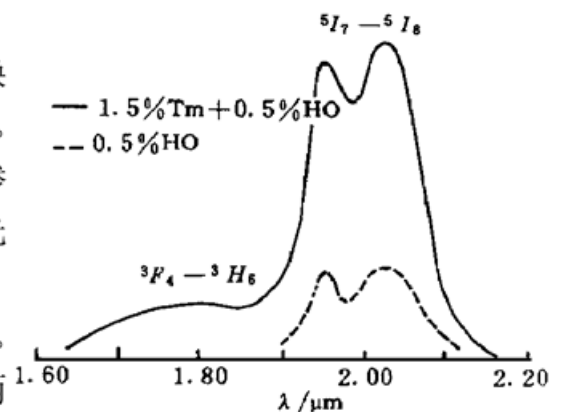


Fig. 5 Emission spectra of ($Tm^{3+} + Ho^{3+}$) and Ho^{3+} ions doped ZBLAN glasses

根据玻尔兹曼粒子数分布规律, 在掺杂浓度 $N_{Tm}^0 > N_{Ho}^0$ 和较高能级之间的弛豫相当迅速的话, $Tm^{3+} \rightarrow Ho^{3+}$ 的能量转移效率 f_{Ho} 为

$$f_{Ho} = \frac{1}{1+r} \quad (1)$$

其中

$$r = \frac{N_{Tm}}{N_{Ho}} = \frac{N_{Tm}^0}{N_{Ho}^0} \frac{q}{q'} \exp\left(-\frac{\Delta E}{KT}\right) \quad (2)$$

式中 q 和 q' 分别为 \tilde{F}_4 和 \tilde{I}_7 能级的简并度, N_{Tm} 和 N_{Ho} 分别是 \tilde{F}_4 和 \tilde{I}_7 能级上的粒子数, ΔE 为 Tm (\tilde{F}_4) 和 Ho (\tilde{I}_7) 两能级间的失配能量, 根据吸收光谱可定出 $\Delta E = 467 \text{ cm}^{-1}$ 。耦合系统的 Tm^{3+} (\tilde{F}_4) 和 Ho^{3+} (\tilde{I}_7) 两能级达到热平衡后, 其组合的 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 的上态衰减是以 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 的衰减速率成线性组合一种速率出现的, 即

$$\frac{1}{\tau} = \frac{f_{Ho}}{\tau_{Ho}} + \frac{f_{Tm}}{\tau_{Tm}} \quad (3)$$

其中 f_{Tm} 为耦合系统上态中占有粒子数的分数, 即 $f_{Ho} + f_{Tm} = 1$ 。

双掺(0.5 mol% Ho^{3+} + 1.5 mol% Tm^{3+}) 和(1.0 mol% Ho^{3+} + 4.5 mol% Tm^{3+}) 玻璃中测出上激发态的寿命分别是 8.2 ms 和 4.7 ms, 而应用(3)式算出的寿命 τ 值分别是 8.3 ms 和 4.8 ms, 这与测出的 τ 值是相一致的。算出的 $Tm \rightarrow Ho$ 的能量转移效率见表 2。

结 论 对单掺 Tm^{3+} , Ho^{3+} 和双掺($Tm^{3+} + Ho^{3+}$) ZBLAN 玻璃中的光谱研究可得到下面结论: 1) 在单掺玻璃中, Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 离子的 \tilde{F}_4 和 \tilde{I}_7 能级都具有较长的荧光寿命值和大的荧光分支比, 说明这两个能级都具有较高的储能特性。2) $\tilde{F}_4 - \tilde{H}_6$ 和 $\tilde{I}_7 - \tilde{I}_8$ 能级间的能量间隔都高达 5500 cm^{-1} 以上, \tilde{F}_4 和 \tilde{I}_7 能级的多声子非辐射跃迁是很弱的($< 18 \text{ s}^{-1}$), 辐射跃迁的量子效率接近于 1。3) 在 Tm^{3+} 或 Ho^{3+} 系统中, 都存在多种有效交叉弛豫过程, 有利于 Tm^{3+} 的 \tilde{F}_4 和 Ho^{3+} 的 \tilde{I}_7 能级的粒子数积累。4) 在双掺杂的 ZBLAN 玻璃中, Tm (\tilde{F}_4) $\rightarrow Ho$ (\tilde{I}_7) 能量转移过程是非常有效的, 甚至在低掺 Ho^{3+} 的情况下也是如此, 能量转移效率是高的。若选用发射 $\sim 0.8 \mu\text{m}$ 的二级管激光器作为泵浦源的话, 只要掺杂合适的浓度, 就可制成小型实用近红外区发射($\sim 2 \mu\text{m}$) 的固体激光器和光纤激光器。

参 考 文 献

- [1] F. Auzel, Materials and devices using double-pumped phosphors with energy transfer. *Proc. IEEE*, 1973, **61**(6) : 758~ 786
- [2] M. G. Jani, R. J. Reeves, R. C. Powell *et al.*, Alexandrite-laser excitation of a $Tm : Ho Y_3Al_5O_{12}$ laser. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1991, **8**(4) : 741~ 746
- [3] Qi Changhong, Zhang Xiurong, Jiang Yasi *et al.*, Optical transitions and laser operation of Er^{3+} ions in phosphate glass. *Chinese Physics*, 1992, **12**(20) : 344~ 349
- [4] R. Reisfeld, Y. Eckstein, Dependence of spontaneous emission and nonradiative relaxations of Tm^{3+} and Er^{3+} on glass host and temperature. *J. Chem. Phys.*, 1975, **63**(9) : 4001~
- [5] 祁长鸿, 张秀荣, 胡和方等, 氟钨酸盐玻璃中 Tm^{3+} 离子的光跃迁. 中国激光, 1994, **21**(3) : 201~ 206
- [6] 祁长鸿, 张秀荣, 胡和方, 氟钨酸盐玻璃中 Ho^{3+} 离子的光谱特性. 光学学报, 1994, **14**(6) : 583~ 588

Spectroscopy on Tm and (Tm+ Ho) Ions in Fluorozirconate Glasses*

Qi Changhong Hu Hefang

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

(Received 26 February 1997; revised 8 May 1997)

Abstract The Ω_t parameters of Tm^{3+} and Ho^{3+} ions in ZBLAN are given, and compared with Ω of Tm^{3+} and Ho^{3+} ions in oxide glasses. Under excitation of Tm^{3+} ion in the single Tm^{3+} doped ZBLAN by 357 nm (D_2) or 486 nm (G_4) wavelength beam, the luminescence intensities of the differeny emission wavelength from D_2 , H_4 , G_4 levels as a function of the doped concentretions have been obtained. When Tm^{3+} or Ho^{3+} ions of the single doped sample excited by $< 1 \mu m$ wavelength, the IR luminescence spectra are measured. The effect of ion concentration on the IR emission intensity and fluorescence lifetime of Tm^{3+} and Ho^{3+} ions were discussed. $Tm^{3+} ({}^3F_4) \rightarrow Ho^{3+} ({}^5I_7)$ energy transfer in $(Tm^{3+} + Ho^{3+})$ co-doped ZBLAN glasses is very effective, its transfer efficiency is over 80% and dependent on the doped concentration.

Key words Tm^{3+} , Ho^{3+} , ZBLAN glasses, energy tranfer.

* Sponsored by the National Natural Science Foudation.