

800 nm 激发下 AlF_3 基氟化物玻璃中 高掺杂 Er^{3+} 的上转换光谱性质

张 龙 张军杰 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 在 800 nm 激光二极管激发下, 研究高掺杂 Er^{3+} (摩尔比大于 3%) 的 AlF_3 基 (AYF、AZF) 玻璃的红外-可见上转换发光性质。在 AYF 玻璃中, 550 nm 绿光上转换的最佳 Er^{3+} 掺杂摩尔比为 6%, 而在 AZF 玻璃中为 12%。随着 Er^{3+} 掺杂量的增加, 红光与绿光上转换发光强度比 (I_r/I_g) 增加。这被认为与两个 Er^{3+} 离子 (一个在 $I_{3/2}$ 态、另一个在 $S_{3/2}$ 态) 的交叉弛豫过程有关。同时由于此交叉弛豫作用, 上转换红光发射强度 $I \propto P_{\text{ex}}^{1.6}$ 。

关键词 上转换, Er^{3+} 掺杂, 氟化物玻璃, AlF_3 基。

1 引 言

自 Auzel 提出和研究稀土离子掺杂的上转换现象以来^[1], 这一现象已经在许多材料中被广泛研究。尤其是由于近年来近红外半导体二极管激光器的发展, 稀土离子掺杂玻璃的上转换发射就更显示出其广阔的应用前景。其中包括全色显示、光数据存储、生物医学治疗、传感器以及海底光通讯等方面。由于氟化物玻璃比氧化物玻璃有更小的声子能量, 这样掺杂在氟化物玻璃中的稀土离子就有更小的多声子弛豫速率和更大的发射效率^[2]。这些性能使氟化物玻璃成为一种合适的玻璃激光器、光纤放大器以及红外-可见上转换激光器材料^[3]。在掺杂的稀土离子当中, Er^{3+} 是一种有用的上转换离子。 Er^{3+} 掺杂的氟化铟^[4]、氟锆酸盐^[5]、氟磷酸盐玻璃^[6]都显示了较好的绿光上转换特性, Er^{3+} 掺杂的硫系玻璃最近也有报道^[7]。

AlF_3 基玻璃是一种在化学稳定性、机械强度等方面优于 ZBLAN 的氟化物玻璃系统。为此, 我们研究了在氟铝 (AYF)、氟锆铝 (AZF) 玻璃系统中高掺杂下 (ErF_3 的掺杂摩尔比大于 3%) 的上转换性能, 着重研究其上转换发光强度与掺杂浓度的关系、发光强度与抽运功率的关系以及最合适的掺杂浓度。

2 实 验

2.1 样品制备

本实验中玻璃样品的 AYF、AZF、ZBLAN 的基本成份如表 1 所示。

将 40 g 由分析纯原料配制的玻璃配合料装入白金坩埚内, 在 900~ 1000℃ 下熔制 60 min, 倒入经预热的铝模内, 然后在接近 T_g 温度下退火 10 min 后, 随炉冷却 (约 2℃/min)

至室温。最后,将熔制得到的玻璃加工成 15 mm × 15 mm × 3 mm 两面抛光的光学测试样品。

Table 1. Batch composition of AYZ, AZF and ZBLAN glasses (mol ratio/%)

No.	NaF	MgF ₂	CaF ₂	SrF ₂	BaF ₂	YF ₃	ErF ₃	LaF ₃	AlF ₃	ZrF ₄
ZBLAN3	20				20		3	2	4	52
AYZ3		10	20	10	10	12	3		35	
AYZ6		10	20	10	10	9	6		35	
AYZ9		10	20	10	10	6	9		35	
AYZ12		10	20	10	10	3	12		35	
AYZ15		10	20	10	10		15		35	
AZF3		9.44	18.89	9.44	9.44	12	3		23.61	14.17
AZE6		9.44	18.89	9.44	9.44	9	6		23.61	14.17
AZE9		9.44	18.89	9.44	9.44	6	9		23.61	14.17
AZF12		9.44	18.89	9.44	9.44	3	12		23.61	14.17
AZF15		9.44	18.89	9.44	9.44	0	15		23.61	14.17

2.2 光学性能测试

上转换发射光谱是以连续的激光二极管作为激发源,激发光波长为 800 nm,用 Hitachi650-60 型荧光光度计接收和测量。

3 实验结果

在 800 nm 的抽运光激发下,掺 Er³⁺ 的氟化物玻璃样品的上转换荧光光谱如图 1 所示。

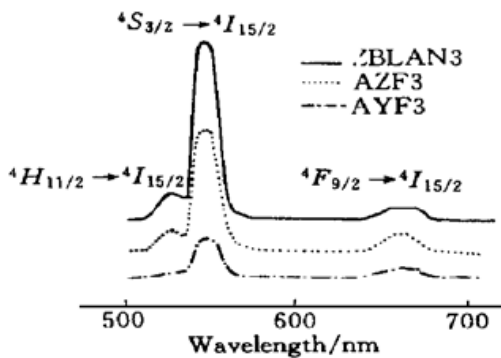


Fig. 1 Upconversion emission spectra of in Er³⁺-doped AYZ, AZF and ZBLAN glasses with 800 nm

它由 3 个带组成: 在 550 nm 附近的强绿光带、525 nm 的边带和 667 nm 的弱红光带。它们分别对应于 $S_{3/2} \rightarrow I_{15/2}$ (550 nm)、 $H_{11/2} \rightarrow I_{15/2}$ (525 nm)、 $F_{9/2} \rightarrow I_{15/2}$ (667 nm)^[5]。Er³⁺ 在 AYZ3、AZF3 和 ZBLAN3 玻璃中 550 nm 处上转换发光强度比为 1:3:2.4。可以看出随着玻璃成份的不同,Er³⁺ 的上转换发光强度有明显的不同。同时随着玻璃成份及 Er³⁺ 含量的不同,红光与绿光上转换发光强度比值 (I_r/I_g) 也有所不同,如表 2 所示。

从表 2 可以看出在 AYZ3、AZF3、ZBLAN3 这三种玻璃中, I_r/I_g 值依次减小,而且随着 Er³⁺ 掺杂量的增加,这三种玻璃的 I_r/I_g 值都随之增加。

Table 2. The influence of ErF₃ on intensity ratios of the red emission to the green emission (I_r/I_g) of several fluoride glasses

ErF ₃ (mol ratio/%)	I_r/I_g		
	AYZ	AZF	ZBLAN
3	0.213	0.115	0.036
6	0.293	0.163	
9	0.374	0.190	0.120 ^[9]
12	0.392	0.213	
15	0.400	0.242	

图 2 表示了 AYF、AZF 玻璃绿光上转换发光强度随 Er³⁺ 浓度的变化, 可以看出对于 AYF 玻璃, 其最大绿光上转换发光强度所对应的 ErF₃ 掺杂量的摩尔比约为 6%, 而 AZF 玻璃则约为 12% (均小于 ZBN 的 15%^[8])。

图 3 表示在 800 nm 抽运光激发下, AYF6 和 AZF12 的绿光及红光上转换发光强度与激发功率 P_{ex} 的关系, 可以看出这两种玻璃的绿光发射强度与激发功率呈二次方关系, 而对于 667 nm 的上转换红光, 其发光强度随 $(P_{ex})^{1.6}$ 增加。

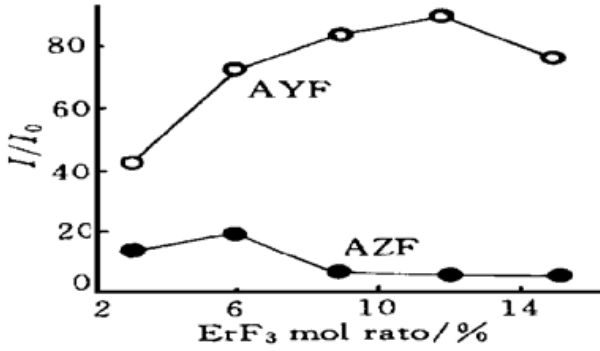


Fig. 2 The intensity of green emission verse ErF₃ in AYF, AZF glasses

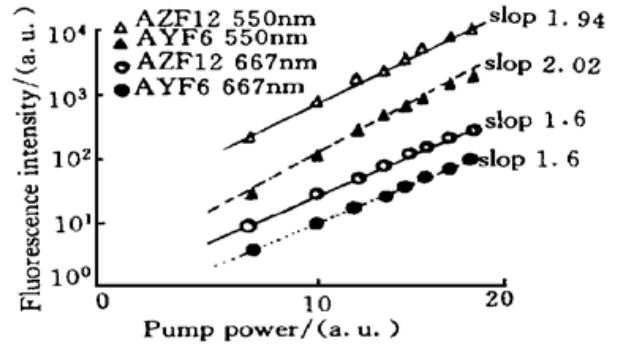


Fig. 3 The log-log plot of fluorescence intensity versus pump power

4 讨 论

上转换过程是由基态吸收(GSA)、激发态吸收(ESA)、辐射跃迁、多声子弛豫和 4f 态间的能量转换(ET) 等过程所组成^[11], 其中激发态吸收和能量转换尤为重要。在 800 nm 抽运光的激发下, Er³⁺ 掺杂氟化物玻璃系统中 550 nm 的上转换过程主要是通过能量转换机制进行的。它可能是声子辅助的能量转换(PET) 方式。如图 4 所示, 首先两个 Er³⁺ 离子都被激发到 $^4I_{15/2}$, 一个 Er³⁺ 离子(Acceptor)通过多声子弛豫至 $^4I_{11/2}$ 和 $^4I_{13/2}$ 后, 接收来自另一个 Er³⁺ 离子(Donor)交换的能量而跃迁到 $^4F_{3/2}$ 和 $^4H_{11/2}$, 然后通过多声子弛豫过程至 $^4S_{3/2}$ 。处于激发态的 $^4S_{3/2}$ 离子辐射跃迁至基态 $^4I_{15/2}$ 产生 550 nm 的绿光。这是一个两光子过程, 因此绿光上转换荧光强度 $I_g \propto P_{ex}^2$ (如图 3 所示)。同时也有部分 $^4S_{3/2}$ 离子经无辐射弛豫过程至 $^4F_{9/2}$, 即图 5 的过程 I, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁产生 667 nm 的红光。这是一个两光子过程, 而实验中斜率为 1.6, 即 $I_r \propto P_{ex}^{1.6}$ 。这较大的偏差说明必有其它机制控制着红光上转换发射。

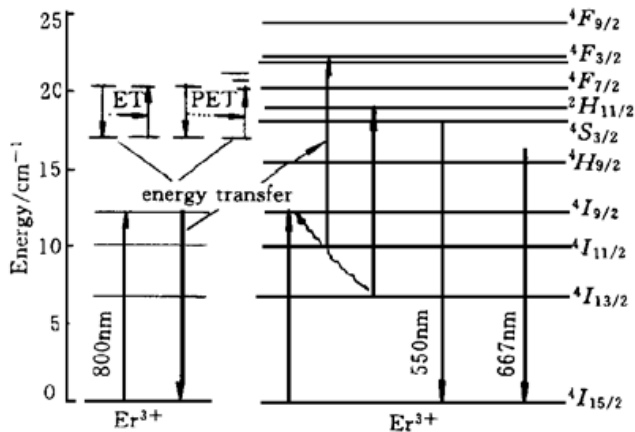


Fig. 4 The upconversion process in Er³⁺ doped fluoride glass excited with 800 nm

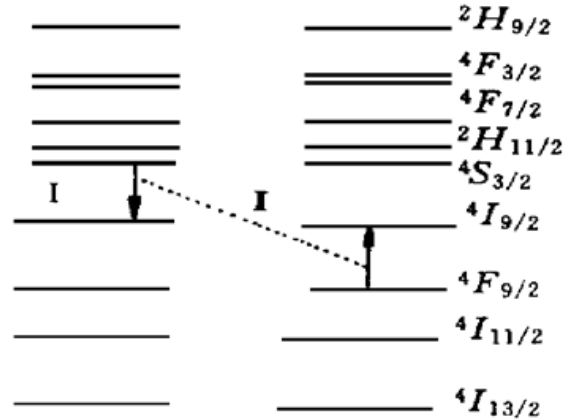
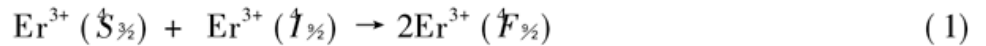


Fig. 5 The two possible process of red $^4F_{9/2}$ emitting level

$F_{3/2}$ 布居也可以通过处于 $S_{3/2}$ 的 Er^{3+} 和 $I_{3/2}$ 的 Er^{3+} 的交叉弛豫过程来完成, 即图 5 的过程 II。



在偶极-偶极相互作用下, 交叉弛豫过程几率 P_{CR} 可表示为^[12]

$$P_{CR} = C(\Pi \times S)/R^6 \quad (2)$$

这里 R 是处于 $S_{3/2}$ 态的 Er^{3+} 离子与 $I_{3/2}$ 态的 Er^{3+} 间的距离, S 是一个线型重叠量, 主要由 $S_{3/2} \rightarrow F_{3/2}$ 和 $I_{3/2} \rightarrow F_{3/2}$ 跃迁之间的能量失配度 ΔE 来决定, Π 是这两个跃迁的电偶极几率的乘积, C 为常数。在高掺杂下, R 变小, 这种交叉弛豫作用就变得非常重要。按照此交叉弛豫机制, 红光上转换发光强度 $I_r \propto (P_{ex})^{3/2}$ ^[9]。这就较好地解释了在高掺杂下 AYF 中 667 nm 红光发射强度 $I_r \propto (P_{ex})^{1.6}$, 这也说明了在 ErF_3 高掺杂下, 这种弛豫机制对红光的上转换发射起主要作用。这种交叉弛豫增加了处于 $F_{3/2}$ 态的离子数目。随着 Er^{3+} 离子浓度的增加, 此交叉弛豫作用增强, 因此相应地 I_r/I_g 也就增大(如表 2 所示)。同时这种交叉弛豫也降低了绿光上转换效率, 与浓度猝灭效应一起使得在更高掺杂下绿光上转换荧光强度反而下降(如在 AYF 玻璃中, Er^{3+} 掺杂的摩尔比大于 6%, Er^{3+} 绿光上转换荧光强度开始减小)。

ZBLAN、AZF、AYF 的声子能量依次增加^[10]。随着声子能量的增加, 多声子弛豫无辐射跃迁速率也就增加, 更多的 $S_{3/2}$ 能级离子通过多声子弛豫过程跃迁到 $F_{3/2}$ 能级和其它能级。因此在这三种玻璃中, 绿光发射强度依次减小, 红绿光荧光强度比 I_r/I_g 依次增加(如表 2)。

结 论 在 AYF、AZF 玻璃中, 红绿光荧光强度比 I_r/I_g 都随着 Er^{3+} 掺杂量的增加而增加, 且高掺杂下的红光荧光强度 $I_r \propto (P_{ex})^{1.6}$, 这与 Er^{3+} 离子的 $S_{3/2}$ 和 $I_{3/2}$ 态间交叉弛豫过程有关。在高掺杂下此交叉弛豫过程对上转换红光发射起主要作用。在 ZBLAN、AZF、AYF 三种玻璃中, 由于声子能量的增加, 可见上转换荧光强度依次减弱, 尤其是绿光, 使得红绿光荧光强度比 I_r/I_g 在这三种玻璃中依次增加。在 AYF 玻璃中, 当 Er^{3+} 量小于 6% 摩尔比时, 上转换绿光强度随 Er^{3+} 浓度的增而增加。当 Er^{3+} 量大于 6% 摩尔比时, 上转换绿光强度随掺杂量增加而减小; 而在 AZF 玻璃中, 最佳 Er^{3+} 掺杂量约为 12% 摩尔比。

参 考 文 献

- [1] Auzal F E. Material and device using double-pumped phosphors with energy transfer. *Proc. IEEE*, 1973, **61**(6) : 758~ 786
- [2] Adam J L, Guery C, Lucas J *et al.*. Optical properties of rare earth ions in heavy metal fluoride glasses. *Mater. Sci. Forum.*, 1988, **32~ 33**(Halide Glass 5) : 577~ 582
- [3] Wetenkamp L, West G F, Tobben H. Optical properties of rare earth doped fluoride glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, **140**(1~ 3) : 35~ 40
- [4] Catunda T, Nunes L A O, Florez A *et al.*. Spectroscopic properties and upconversion mechanisms in Er^{3+} doped fluorindate glasses. *Phys. Rev. (B)*, 1996, **53**(10) : 6065~ 6070
- [5] Shinn M D, Sibley W A, Drexhage M G *et al.*. Optical transitions of Er^{3+} ions in fluorozirconate glass. *Phys. Rev. (B)*, 1983, **27**(11) : 6635~ 6648
- [6] Kermaoui A, Barchou C, Denis J P *et al.*. Spectroscopic properties of Er^{3+} in fluorophosphate glass. *J. Lumin.*, 1984, **29**(3) : 295~ 308
- [7] Oliveira A S, de Araujo M T, Gouveia-Neto A S *et al.*. Frequency up-conversion in Er^{3+}/Yb^{3+} -doped chalcogenide glass. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(7) : 753~ 755
- [8] Macfarlan D R, Javorniczky J, Newman P J *et al.*. High Er(III) content ZBN glasses for microchip laser

- application. *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, **213-214** : 158~ 163
- [9] Oomen E W J L, Legal P M T, van Dongen A M A. On the origin on the red emission band from erbium doped fluoride glasses excited with 800 nm. *J. Lumin.*, 1990, **46**(5) : 352~ 358
- [10] Shikida A, Yanagita H, Toratani H. Al-Zr fluoride glass for Ho^{3+} - Yb^{3+} green upconversion. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1994, **11**(5) : 928~ 932
- [11] Quimby R S. Active optical application for doped fluoride glasses. *Mater. Sci. Forum*, 1988, **32-33** (Halid Glass 5) : 551~ 560
- [12] Kushida T. Energy transfer and cooperative optical transition in rare earth doped inorganic material. I. transition probability calculation. *J. Phys. Soc. Japan*, 1973, **34**(5) : 1318~ 1326

Upconversion Fluorescence Spectroscopy in AlF_3 -Based Fluoride Glass with High Erbium Dopant Level Under 800 nm Excitation

Zhang Long Zhang Junjie Qi Changhong Lin Fengying Hu Hefang
(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(Received 29 September 1998; revised 28 January 1999)

Abstract Infrared to visible frequency upconversion fluorescence spectroscopy in high Er^{3+} -doped AlF_3 -based fluoride glass, excited at 800 nm, is experimentally investigated. In AYF glass, the optimum Er^{3+} content for 550 nm emission is about at 6% mol ratio, which is 12% mol ratio in AZF glass. With the increasing of Er^{3+} content, the intensity ratios of the red emission to the green emission (I_r/I_g) is increased in AYF and AZF glasses, and the red emission intensity in these glasses depends on $(P_{\text{ex}})^{1.6}$. They are mainly due to a cross-relaxation process between two erbium ions, one in the $^4\text{S}_{3/2}$ and the other in the $^4\text{I}_{1/2}$.

Key words upconversion, Er^{3+} -doped, fluoride glass, AlF_3 -based.