

$(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$ 共掺 ZBLAN 玻璃的一种新颖的 类雪崩上转换发光现象*

陈晓波¹⁾ 郝 昭²⁾ 王 虹³⁾ 冯 衍²⁾
邓志威¹⁾ 孙寅官¹⁾ 赵承易¹⁾ 聂玉昕²⁾

1), 北京师范大学, 北京 100875

2), 中国科学院物理所, 北京 100080

3), 天津教育学院物理系, 天津 300020

摘 要 研究了 Er^{3+} ·ZBLAN 和 $(\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+})$ ·ZBLAN 玻璃在 966 nm 半导体激光激发下的上转换发光现象, 发现在 $(\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+})$ ·ZBLAN 玻璃样品上存在由 Er^{3+} 离子间交叉弛豫导致的上转换发光随激光功率二次攀升的类雪崩上转换发光现象; 并且由稳态速率方程的数值计算得出与实验测量相吻合的结果: 当 Er^{3+} 离子间的交叉弛豫 P 很小时, 上转换发光是随抽运激光功率的增强而逐渐趋向饱和的; 当 P 较大时, $(\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+})$ ·ZBLAN 玻璃由于 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 离子间的交叉能量传递速率很大, 致使 Er^{3+} 离子的上转换激发速率 R 很大, 造成上转换发光在达到饱和之前出现一个陡升, 这就是实验观察到的由类雪崩效应导致的上转换发光随激光功率二次攀升的现象。

关键词 上转换发光, 类雪崩效应, 二次攀升现象, Yb^{3+} 和 Er^{3+} 离子, ZBLAN 玻璃。

1 引 言

在稀土上转换发光的研究中, 如何有效地提高稀土离子上转换发光的效率始终是一个重要的问题。人们采用多掺杂稀土离子之间敏化的方法, 取得了一些令人满意的结果^[1~4]。其中相当有效的是, 利用 Yb^{3+} 的 $F_{5/2}$ 能级作为中间能级实现对多种稀土离子的能量传递从而取得较高的上转换效率。

在稀土离子中, Er 离子的研究是非常引人注目的, 这不仅仅是因其具有丰富的蓝绿光能级^[5~7], 而且由于其下能级的发光($\sim 1.55 \mu\text{m}$) 处于光通讯窗口附近, 使得它的应用更加广泛。掺铒光纤放大器^[8](EDFA) 和掺铒光纤激光^[9](EDFL) 一直成为人们关注的热点。铒离子的上转换效应在所有的应用中都有着举足轻重的影响, 对其上转换发光研究的意义并不局限于蓝绿光上转换激光的研究, 而且它还为其它的应用提供依据。

Yb^{3+} 在 900~ 1000 nm 范围内有着强烈的光吸收, 从而布居能在其 $F_{5/2}$ 能级上大量聚集。

* 本课题得到国家自然科学基金(19874033)、国家教育部博士点基金和国家重点基础研究发展规划项目(G1998061311)的资助。

由于其能级结构的特殊性,为敏化其它稀土离子至更高能级的上转换发光提供条件。近年来,利用 Yb³⁺ 敏化 Tm³⁺、Ho³⁺、Er³⁺、Pr³⁺ 等多种稀土离子上转换发光的研究表明, Yb³⁺ 离子在敏化的同时也不可避免地带来淬灭机制,从而使得 Yb³⁺ + RE³⁺ (稀土离子) 的多掺杂体系的内在发光机制具有相当的复杂性,而且在多数情况下,其上转换通道不是单一的或单向的。正是由于这种复杂性的存在,才使得对 Yb³⁺ 的敏化、淬灭机制的研究显得很重要^[4, 10, 11]。900~1000 nm 是半导体激光器最为成熟的波段,因此利用 Yb 敏化使单抽运上转换激光器或光纤激光器成为可能。

本文研究了 Er³⁺·ZBLAN 和 (Yb³⁺, Er³⁺)·ZBLAN 玻璃在 960 nm 半导体激光激发下的上转换发光现象。

2 实验与结果

976 nm 半导体激光聚焦至表面抛光的透明样品上,然后由光谱仪收集荧光,并联机处理。

所用的样品是 Er³⁺ (摩尔比为 0.3%)·ZBLAN 和 Er³⁺ (摩尔比为 0.3%), Yb (摩尔比为 3%)·ZBLAN, 其厚度均为 4 mm。因为实验过程时间较短,材料升温较慢并对其发光性能没有什么影响,故可认为实验是在较为严格的室温条件下进行的。由于所测的双光子荧光非常强,所以在光谱仪收集光路上分别使用两块中性灰玻璃 ZB₁ 和 ZB₀₁ 来作衰减器,其透光性能分别为 1% 和 0.1%。实验装置如图 1 所示,其中,很弱的 Er³⁺ (摩尔比为 0.3%)·ZBLAN 的多光子上转换荧光是由灵敏度很高的 OSMA 测量的,其余信号是由荧光分光光度计测量的。

用 UV365 分光光度计测量了样品在 980 nm 附近的吸收,发现 Yb³⁺ 离子只有一个吸收峰,且其吸收很强,在半导体激发波长 966 nm 处,其吸收强度为纯 Er³⁺ 的吸收强度的 200 倍以上。

测量的 Er³⁺ (摩尔比为 0.3%)·ZBLAN 和 Yb³⁺ (摩尔比为 3%) Er³⁺ (摩尔比为 0.3%)·ZBLAN 玻璃在 960 nm 半导体激光激发下的上转换发光的荧光谱如图 2 所示。实验发现有

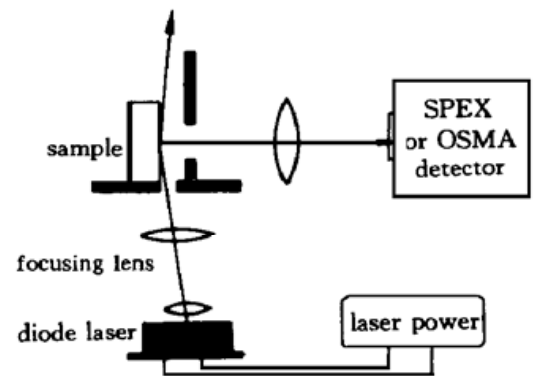


Fig. 1 The schematic diagram of upconversion experiment setup

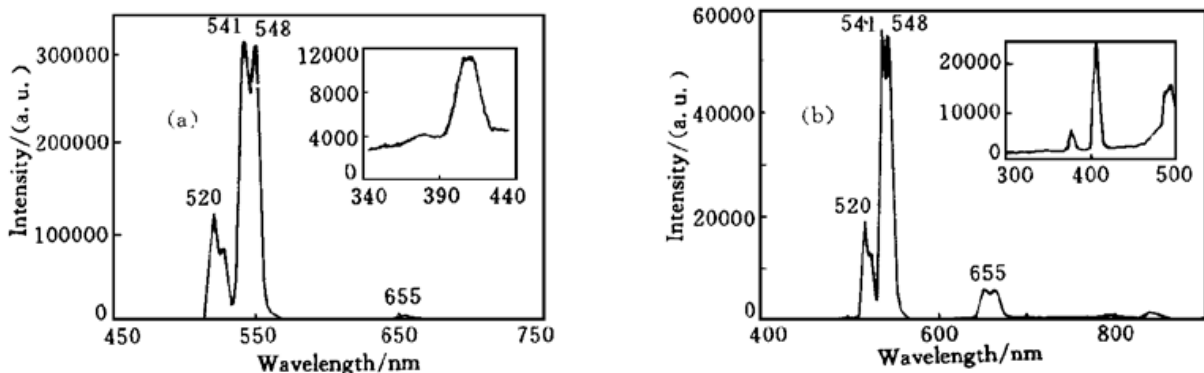


Fig. 2 (a) The upconversion fluorescence spectrum of Er³⁺·ZBLAN excited by diode laser (about 200 mW), (b) The upconversion fluorescenc spectrum of (Er³⁺, Yb³⁺)·ZBLAN excited by diode laser (about 200 mW)

377 nm、405 nm、520 nm、(541 nm、548 nm)、655 nm、790 nm 和 840 nm 等几条荧光峰。由 Er^{3+} 离子的能级结构, 可指出它们分别对应于 ${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^2S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, 和 ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ 的跃迁。

其中 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 共掺的样品的上转换荧光强度明显比 Er^{3+} 单掺的样品强很多, 540nm 等双光子上转换荧光强约 200 倍, 377

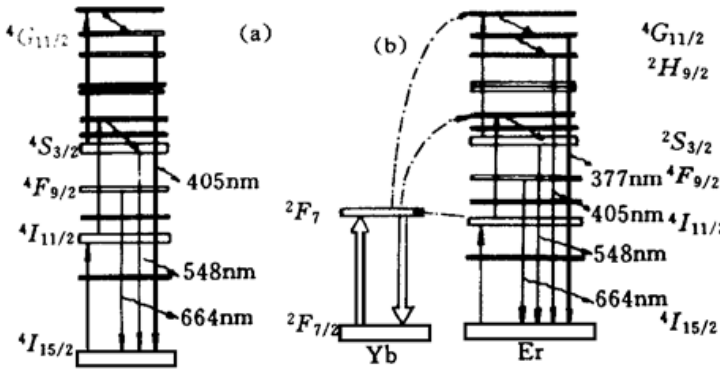


Fig. 3 (a) The schematic diagram of upconversion process of Er^{3+} · ZBLAN glass, (b) The schematic diagram of upconversion process of $(\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+})$ · ZBLAN glass

nm 的 ${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 和 405 nm 的 ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 的三光子上转换荧光则强更多, 而且在 330 nm 处有新的荧光峰出现。显然这是由 Yb^{3+} 对 Er^{3+} 的敏化作用造成的, 它包括三方面作用的结果, 第一是在 960 nm 附近 Yb^{3+} 的吸收比 Er^{3+} 强 200 倍左右, 第二是步进吸收比能量传递对能量失配要敏感得多, 第三是 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 共掺体系 Yb^{3+} 对 Er^{3+} 的能量传递的失配很小。图 3 给出了两种体系的上转换过程的示意图, 为便于比较,

其中 330 nm 的 $({}^2D^4F)_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 的跃迁未标出。

仔细测量上转换发光随激光功率的变化, 比较图 4(a) 和图 4(b) 可以发现: 对于双光子荧光随激光功率变化, Er^{3+} (摩尔比为 0.3%) · ZBLAN 玻璃的双对数曲线的斜率 γ_E^2 都约为 2.1, Yb^{3+} (摩尔比为 3%) Er^{3+} (摩尔比为 0.3%) · ZBLAN 玻璃的双对数曲线的斜率 γ_{YE}^2 都约为 1.9, 即 ${}^2H_{11/2}$, ${}^2S_{3/2}$, ${}^2F_{7/2}$, ${}^4I_{11/2}$ 各能级的上转换荧光均是典型的双光子荧光; 而 377 nm 的 ${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 和 405 nm 的 ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 的上转换发光随激光功率的变化斜率均小于 3, 如图 4(c) 所示。对于 407 nm 的三光子荧光随激光功率变化, Er^{3+} (摩尔比为 0.3%) · ZBLAN 玻璃的双对数曲线的斜率 γ_E^3 为 2.45, Yb^{3+} (摩尔比为 3%) Er^{3+} (摩尔比为 0.3%) · ZBLAN 玻璃的双对数曲线的斜率 γ_{YE}^3 为 2.36, 并且 Yb^{3+} (摩尔比为 3%) Er^{3+} (摩尔比为 0.3%) · ZBLAN 玻璃有一种反常的上转换发光现象, 即三光子上转换发光达到饱和之前出现一个陡升的上转换发光随抽运激光功率的二次攀升。

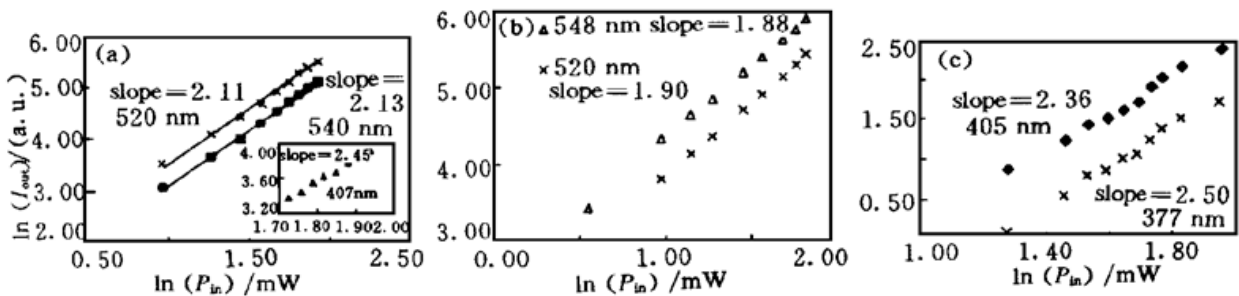


Fig. 4 (a) The variation of upconversion fluorescence strength of Er^{3+} · ZBLAN upon the pumping laser power, (b) The variation of 548 nm, 520 nm upconversion fluorescence strength of $(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$ · ZBLAN upon the pumping laser power, (c) The variation of 405 nm, 377 nm upconversion fluorescence strength of $(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$ · ZBLAN upon the pumping laser power

需要说明的是, 本实验所用的半导体激光器在稳流源的驱动下, 输出功率非常稳定, 实

验系统测量得的荧光信噪比是很高的, 一般情况下约为 10³。图 4 中三光子上转换发光随抽运激光功率的二次攀升现象不可能是由实验误差造成的。

3 理论分析

对于(Er³⁺, Yb³⁺)·ZBLAN 体系的上转换过程, 有如下的速率方程:

$$\begin{cases}
 \frac{dN_1}{dt} = Q_4N_4 + Q_{31}N_3 + Q_2N_2 - R_1N_1 - PN_1N_3 \\
 \frac{dN_2}{dt} = Q_{32}N_3 - Q_2N_2 + R_1N_1 - R_2N_2 + 2PN_1N_3 \\
 \frac{dN_3}{dt} = -Q_3N_3 + R_2N_2 - R_3N_3 - PN_1N_3 \\
 \frac{dN_4}{dt} = -Q_4N_4 + R_3N_3 \\
 N_1 + N_2 + N_3 + N_4 = 1
 \end{cases} \quad (1)$$

为了简化起见, 能级(1, 2, 3, 4)分别对应 Er 离子的 ($\dot{I}_{15/2}$, $\dot{I}_{11/2}$, $\dot{S}_{3/2}$, $\dot{H}_{3/2}$), 并仅考虑能级 1-2 与 2-3 之间的交叉作用。其中, N_i 为能级 i 上的布居数, Q_{ij} 表示能级 i 到能级 j 的辐射跃迁速率和无辐射跃迁速率之和, Q_i 表示能级 i 向下能级跃迁速率之和, P 为交叉跃迁速率, R_i 为抽运激发速率。显然, R_i 包含了 Er 离子的光激发跃迁和 Yb 离子对 Er 离子的能量传递项, 其总和应该仍与激光光强成正比。

1) 若只考虑双光子过程, 则可将上式中的 N_4 项去掉, 四能级方程退化为三能级方程, 这里的 R_1 不能忽略。先取 $P = 0$, 即交叉项不存在, 可以得到如下的稳态解:

$$\begin{cases}
 N_1 = \frac{Q_2Q_3 + Q_{31}R_2}{Q_2Q_3 + Q_{31}R_2 + Q_3R_1 + R_2R_1} \\
 N_2 = \frac{Q_3R_1}{Q_2Q_3 + Q_{31}R_2 + Q_3R_1 + R_2R_1} \\
 N_3 = \frac{R_2R_1}{Q_2Q_3 + Q_{31}R_2 + Q_3R_1 + R_2R_1}
 \end{cases} \quad (2)$$

显然, 双光子上转换发光的强度由 N_3 决定, 而 R_1 、 R_2 均与抽运光强成正比, 因此上转换发光强度在抽运光强较弱时与抽运光强成平方关系, 随着抽运光的增强而逐渐趋向饱和。代入一系列参数, 可以模拟出这一关系曲线, 如图 5 所示。

若考虑 $P \neq 0$, 则稳态解的形式变得复杂了, 这里仅将 N_3 的表达式列出:

$$N_3 = \frac{[-(PQ_2) - Q_2Q_3 + PR_2 - Q_{31}R_2 - Q_3R_1 - R_2R_1 + (P^2Q_2^2 + 2PQ_2^2Q_3 + Q_2^2Q_3^2 - 2P^2Q_2R_2 - 2PQ_2Q_3R_2 + 2PQ_2Q_{31}R_2 + 2Q_2Q_3Q_{31}R_2 + P^2R_2^2 - 2PQ_{31}R_2^2 + Q_{31}^2R_2^2 + 2PQ_2Q_3R_1 + 2Q_2Q_3^2R_1 - 2PQ_2R_2R_1 + 2PQ_3R_2R_1 + 2Q_2Q_3R_2R_1 + 4PQ_{31}R_2R_1 + 2Q_3Q_{31}R_2R_1 + 2PR_2^2R_1 + 2Q_{31}R_2^2R_1 + Q_3^2R_1^2 + 2Q_3R_2R_1^2 + R_2^2R_1^2)^{1/2}]}{2P(-Q_2 + Q_3 + Q_{31} + R_2)} \quad (3)$$

计算结果(如图 6 的双对数曲线)表明, 在 P 值较小时, 其曲线也出现与图 5 相类似的饱和现

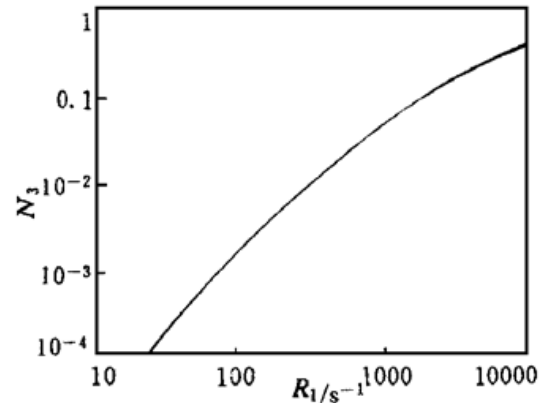


Fig. 5 The numerical value simulated curve of two-photon upconversion luminescence intensity N_3 upon pumping laser power R_1

象, 而当 P 较大时, P 的加入会使上转换发光在饱和之前出现陡升。由于使双光子过程达到饱和的激光光强很强, 因此在图 3 的, 548、520 nm 双光子上转换发光强度随激发光强度的双对数关系曲线中, 并不能很清晰地看到饱和现象的存在, 更不能看到上转换发光达到饱和之前出现的一个陡升。而在下面的三光子过程的计算和与实验结果的比照分析中, 将能够清楚地看到这一点。

2) 考虑了 N_4 项的计算, 速率方程的稳态解更为复杂, 但仍可解析地得到。类似于前面的推导, 在 $P = 0$ 时, N_4 具有较为简单的形式:

$$N_4 = \frac{R_1 R_2 R_3}{Q_2 Q_3 Q_4 + Q_3 Q_4 R_1 + Q_{31} Q_4 R_2 + Q_4 R_1 R_2 + Q_2 Q_4 R_3 + Q_4 R_1 R_3 + Q_4 R_2 R_3 + R_1 R_2 R_3} \quad (4)$$

与双光子过程不同的是, N_4 先以接近(小于 3) 三次方的关系变化, 最后达到饱和。若计及 P 的影响, N_4 的形式则非常复杂, 显然, 由于 R_3 的作用, N_4 将会把前面提到的 N_3 的陡升进行放大, 从而导致图 7 的模拟数值计算中比双光子过程更为明显的二次攀升现象。这一数值计算与实验结果图 4(c) 很好地吻合。

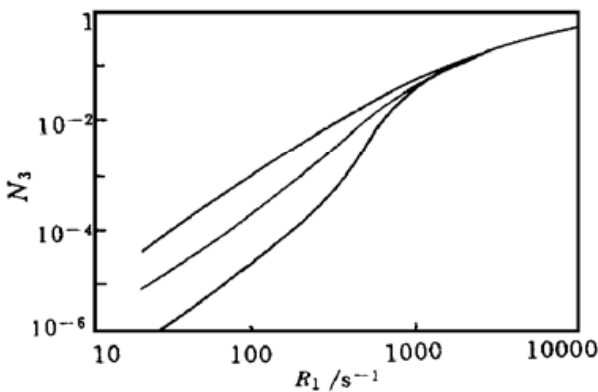


Fig. 6 The numerical value simulated curve of two-photon upconversion luminescence intensity N_3 upon pumping laser power R_1 when influence of cross relaxation P is counted. (the more left the curve is at, the smaller the P is.)

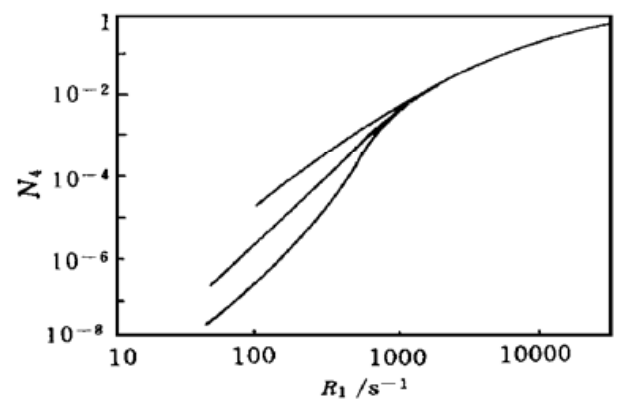


Fig. 7 The numerical value simulated curve of three-photon upconversion luminescence intensity N_3 upon pumping laser power R_1 when influence of cross relaxation P is counted. (The more left the curve is at, the smaller the P is.)

以上分析说明了正是由于 Er 离子间交叉弛豫作用的存在, 使得有可能在某些激发态上以量子效率大于 1 的速率积聚布居, 也就使得由该激发态介入而导致的上转换荧光剧烈增强; 但由交叉弛豫作用导致的雪崩过程是有阈值的^[12-14], 它要求激发速率足够大时才能发生, 这也就是说, 图 4(c) 和图 6, 图 7 的实验和理论计算曲线中的二次攀升现象都是发生在刚刚出现饱和时, 因为只有此时激发速率才足够大, 相关激发态上的布居才足够多, 雪崩过程才能建立起来, 因而这种二次攀升现象也是一种类雪崩上转换过程。而实验发现的(Yb^{3+} , Er^{3+})·ZBLAN 体系和 Er^{3+} ·ZBLAN 体系上转换现象的不同则说明了在(Yb^{3+} , Er^{3+})·ZBLAN 体系中由于 Yb 离子对 Er 离子的交叉能量传递的作用, 使得 Er 离子的激发速率很高, 有可能超过类雪崩过程的阈值而出现这种二次攀升现象。而 Er^{3+} ·ZBLAN 体系中由于 Er 离子的激发速率很低, 则难以出现二次攀升现象。

进一步的数值计算表明, 交叉弛豫项 P 的增加会使陡升点左移, 也即二次攀升的阈值减小。这与雪崩上转换的研究中发现的交叉弛豫项 P 的增加会使雪崩上转换的阈值减小的结论

是一致的^[12-14]。

计算中, 均取 $Q_2 = 500 \text{ s}^{-1}$, $Q_{31} = 2000 \text{ s}^{-1}$, $Q_{32} = 8000 \text{ s}^{-1}$, $Q_4 \approx Q_3$, $R_1 \approx R_2 \approx R_3$, 这里的近似, 仅仅是为了计算中参数的简洁, 对所得结果在定性上没有任何影响。进一步的计算有待这些参数的完全定量化, 并且还可以通过实验拟合的方法拟合出象交叉速率等更多的重要参数。

结 论 Er·ZBLAN 和(Yb³⁺, Er³⁺)·ZBLAN 玻璃在 966 nm 半导体激光激发下,

1) 548 nm 和 520 nm 双光子上转换荧光均未出现明显的饱和。

2) (Yb³⁺, Er³⁺)·ZBLAN 玻璃样品的 405 nm 和 377 nm 三光子上转换荧光出现了明显的饱和, 并且在达到饱和之前出现一个陡升的上转换发光随激光功率二次攀升的现象。

3) 由稳态速率方程的数值计算与实验测量结果的比照分析得出其机制为:

当 Er³⁺ 离子间的交叉弛豫 P 很小时, 上转换发光是随抽运激光功率的增强而逐渐趋向饱和的; 但对于双光子荧光因抽运激光功率不够大使之未达到饱和点。

当 Er³⁺ 离子间的交叉弛豫 P 较大时, Er³⁺ 离子在某些激发态上以量子效率大于 1 的速度集聚布居; 对于(Yb³⁺, Er³⁺)·ZBLAN 玻璃, 由于 Yb³⁺ 和 Er³⁺ 离子间的交叉能量传递速率很大, 致使 Er³⁺ 离子的上转换激发速率 R 很大, 在上转换发光达到饱和之前超过了类雪崩过程的阈值, 造成上转换发光出现一个陡升。

谨向李美仙、宋峰、张光寅等同志致以衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Hewes R A, Saver J F. Infrared excitation processes for the visible luminescence of Er³⁺, Ho³⁺ and Tm³⁺ in Yb³⁺-sensitized rare earth trifluorides. *Phys. Rev.*, 1969, **182**(2): 427~ 436
- [2] Inokuti M, Hiragana F. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence. *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**(4): 1978~ 1989
- [3] Snitzer E, Woodcock R. Yb³⁺-Er³⁺ glass laser. *Appl. Phys. Lett.*, 1965, **6**(3): 45~ 46
- [4] Miyakawa T, Dexter D L. Cooperative and stepwise excitation of luminescence: Trivalent rare-earth ions in Yb³⁺-sensitized crystals. *Phys. Rev. (B)*, 1970, **1**(1): 70~ 80
- [5] Hebert T, Wannemacher R, Lenth W *et al.*. Blue and green CW upconversion lasing in Er·YLiF₄. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(17): 1727~ 1786
- [6] Whitley T J, Millar C A, Wyatt R *et al.*. Upconversion pumped green lasing in Erbium doped fluorozirconate fibre. *Electron. Lett.*, 1991, **27**(20): 1785~ 1786
- [7] Allain J Y, Moneria M, Poignant H *et al.*. Tunable green upconversion erbium fibre laser. *Electron. Lett.*, 1992, **28**(2): 111~ 113
- [8] Nakazawa M, Yamada E, Kubota H *et al.*. 10 Gbit/s soliton data transmission over one million kilometres. *Electron. Lett.*, 1991, **27**(14): 1270~ 1272
- [9] Laporta P, de Silvestri S, Magni V *et al.*. Diode-pumped CW bulk Er·Yb glass laser. *Opt. Lett.*, 1991, **16**(24): 1952~ 1954
- [10] Chen Xiaobo, Hao Zhao, Zhang Guangyin *et al.*. Multi-photon upconversion process in Er-doped, Er- and Yb-codoped ZBLAN. *Proc. SPIE*, 1996, **2897**: 279~ 283
- [11] 陈晓波, 侯延冰, 郝昭等. 上转换敏化与声子的价值. 凝聚态光学性质的研究的进展, 上海: 复旦大学出版社, 1996. 87~ 87
- [12] 毛育红, 陈晓波, 张光寅等. 四能级稳态雪崩上转换过程的计算分析. 发光学报, 1995, **16**(2): 134

~ 138

- [13] 毛育红, 陈晓波, 张光寅等. 三能级稳态雪崩上转换过程的计算分析. 中国激光, 1995, **22**(7) : 516 ~ 518
- [14] 毛育红, 陈晓波, 张光寅等. 四能级动态雪崩上转换的计算分析. 光谱学与光谱分析, 1995, **15**(4) : 1~ 4

A New Kind of Quasi-Avalanche Up-Conversion Luminescence in Er^{3+} and Yb^{3+} Co-Doped ZBLAN Glasses

Chen Xiaobo¹⁾ Hao Zhao²⁾ Wang Hong³⁾

Deng Zhiwei¹⁾ Sun Yinguan¹⁾ Zhao Chengyi¹⁾ Nie Yuxin²⁾

1), *Analytical and Testing Center of Beijing Normal University, Beijing 100875*
 2), *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*
 3), *Physics Department, Tianjin Education College, Tianjin 300020*

(Received 15 April 1998; revised 16 September 1998)

Abstract The upconversion luminescence phenomena induced by 966 nm diode laser in Er^{3+} -ZBLAN and Yb^{3+} - Er^{3+} -ZBLAN glasses are studied. A new kind of quasi-avalanche up-conversion luminescence phenomenon is found. The results calculated from state rate equations are coincident with the experiment. When cross-relaxation P between Er^{3+} ions is very small, up-conversion fluorescence intensity enhances gradually along with the increase of pumping laser power and tends gradually to saturation; when cross-relaxation P is large, duo to the large energy cross-transfer of Yb^{3+} - Er^{3+} -ZBLAN glass between Yb^{3+} and Er^{3+} ions, the upconversion excitation velocity R of Er^{3+} ion is high enough to lead the up-conversion luminescence having a steep raise before it gets saturation. This is the phenomenon of “second uprising” observed in the experiment induced by quasi-avalanche effect.

Key words up-conversion luminescence, quasi-avalanche effect, “second uprising” phenomenon, Yb^{3+} and Er^{3+} ions, ZBLAN glasses.