

798 nm 半导体激光激发下 Yb^{3+} , Tm^{3+} ·ZBLAN 玻璃的上转换发光*

冯 衍 陈晓波 宋 峰 李 昆 李美仙 张光寅
(南开大学物理系, 天津 300071)

摘 要 在用 798 nm 半导体激光直接激发 Tm^{3+} 离子至 3F_4 能级时, Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 共掺的锆系氟化物(Tm^{3+} , Yb^{3+} ·ZBLAN) 玻璃中观测到了较强的上转换蓝光。分析了发光机理: Tm^{3+} 离子把能量传递给 Yb^{3+} 离子, 被激发的 Yb^{3+} 离子又把能量传递给 Tm^{3+} 离子, 从而把 Tm^{3+} 激发至发射蓝光的能级 1G_4 和 1D_2 。对这种泵浦机制的特点进行了讨论。

关键词 上转换, Tm^{3+} , Yb^{3+} ·ZBLAN 玻璃, 间接敏化。

1 引 言

激光频率的上转换研究在世界范围内引起了广泛兴趣, 主要因为它是实现全固体可见光激光器的最有前途的手段之一。室温下的蓝、绿、红光的上转换激光器均已实现。目前最引人瞩目的报道是室温单频光泵浦下 Pr^{3+} , Yb^{3+} ·ZBLAN 光纤中实现了 1 W 的上转换红光输出^[1]。它的泵浦机制是一种雪崩上转换过程, 利用了 Pr^{3+} 和 Yb^{3+} 离子之间的交叉弛豫。因为 Yb^{3+} 离子掺杂可以相对较高, 使得这个交叉弛豫效率很高, 而对发光效率的影响较小。这是一种典型的用 Yb^{3+} 离子敏化雪崩上转换的机制。

用 Yb^{3+} 离子作为敏化剂, 是提高上转换发光效率的重要途径。目前, 除上述对雪崩上转换的敏化外^[1, 2], 还有以下机制: 传统的直接敏化和间接敏化上转换机制。泵浦光激发 Yb^{3+} 离子, 通过 Yb^{3+} 离子向共掺的其它稀土离子如 Tm^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 等的能量传递, 把它们激发到上能级^[3~6]。这是传统的敏化机制。本文报道的是这样一种机制: 泵浦光激发 Tm^{3+} 离子到 3F_4 能级, 通过 Tm^{3+} 向 Yb^{3+} 的能量传递把 Yb^{3+} 激发到 $^3F_5/2$ 能级, 该 Yb^{3+} 离子把能量传回处在 3F_4 能级的 Tm^{3+} 离子而把它激发到 1G_4 能级^[7]。如果称前者为直接敏化的话, 则本文报道的是一种间接敏化上转换机制。

2 实验装置

所用样品为稀土掺杂的氟化锆玻璃。这种玻璃由 ZrF_4 、 BaF_2 、 LaF_3 、 AlF_3 和 NaF 共熔后

* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1998-01-15

缓慢冷却得到, 简称 ZBLAN 玻璃。配料时各种成份按摩尔分数计算, 三个样品: A 样品掺入 0.030 的 Yb^{3+} 离子和 0.005 的 Tm^{3+} 离子; B 样品掺入 0.001 的 Tm^{3+} 和 0.030 的 Yb^{3+} ; C 样品掺入 0.005 的 Tm^{3+} 。样品由北京玻璃所提供。样品经打磨、抛光, 均为厚约 5 mm 的薄块。用 UV-365 分光光度计测量了吸收谱。用 SPEX 荧光光谱仪分析了样品的常规荧光谱。上转换荧光测量是这样做的: 用一波长约为 798 nm 的半导体激光器作泵浦源, 通过一大孔径的显微镜物镜把光束聚焦至样品。紧靠样品的信号光收集端放一 QB21 滤色片, 以免散射的激光影响测量和损伤光电倍增管。上转换荧光测量用的还是 SPEX 荧光光谱仪。所有实验都在室温下进行。

3 结果与分析

用 798 nm 半导体激光把 Tm^{3+} 离子激发到 3F_4 能级, 在样品 A 中观测到了最强的上转换发光。峰位落在 360 nm、450 nm、475 nm 和 647 nm 处, 分别对应 $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ 、 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 、 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 和 $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$ 跃迁。 3F_4 能级吸收峰位在 791 nm, 因此选用更合适的激光器会产生更强的上转换发光。

通过由吸收谱得到的能级位置数据, 估算了所有可能的激发态吸收的波长值。发现在 798 nm 波长处不可能有激发态吸收。这说明, 798 nm 光激发下的上转换发光不是来自步进的吸收, 而是来自于掺杂离子间相互作用导致的能量传递过程。

用 798 nm 半导体激光照射样品 B, 也观测到了较强的上转换发光。因为该样品的 Tm^{3+} 的浓度很低, 其摩尔分数为 0.001, Tm^{3+} 离子之间的相互作用是非常小的, 不足以产生这么强的上转换现象。所以排除了此时的上转换发光来自 Tm^{3+} 离子之间的交叉能量传递过程的可能性。

又对 Tm^{3+} 离子单掺的样品 C 进行了测量, 在 798 nm 光激发时, 它也有上转换荧光, 但是, 如图 1 所示, 它的强度远小于上述 Yb^{3+} 、 Tm^{3+} 共掺的样品, 还不到样品 A 的荧光强度的 0.5%。所以可以肯定, 尽管激光直接被 Tm^{3+} 离子吸收, 在 Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 离子共掺的 ZBLAN 玻璃中观测到的上转换发光主要来自 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 离子之间的相互作用导致的能量传递。

为了理解其中的上转换机理, 回顾一下本实验室曾研究过的用 966 nm 激光激发 Yb^{3+} 离子时的直接敏化上转换发光过程^[6]。图 2 给出了示意图。这种多步能量传递过程可由以下方程来表达:

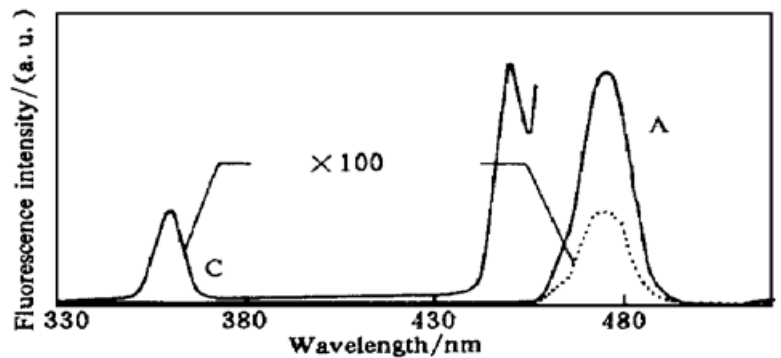
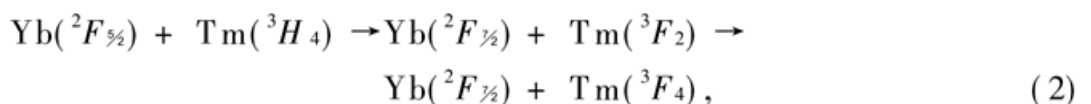
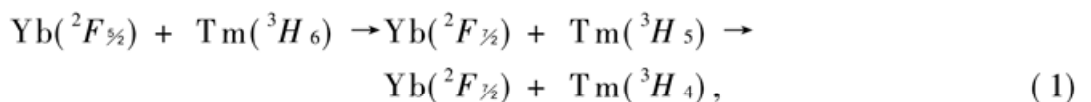


Fig. 1 The upconversion luminescence spectra of sample A and sample C under the pumping of a 798 nm laser diode

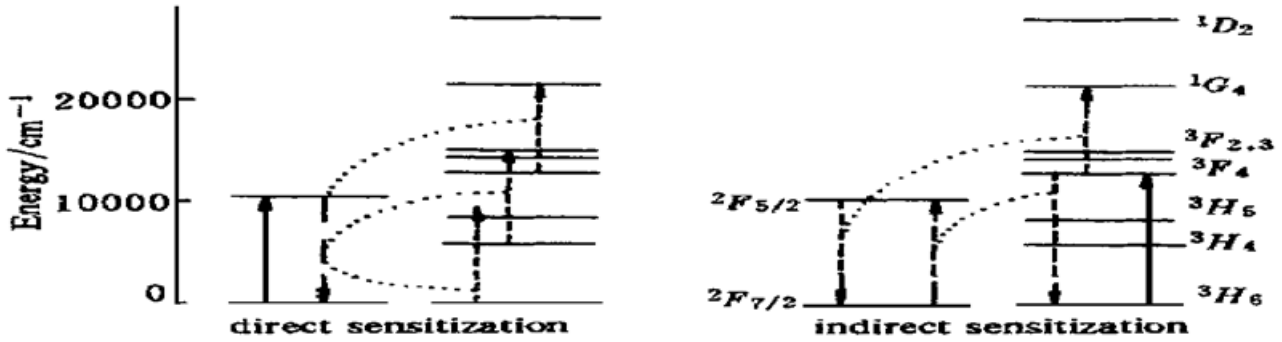


Fig. 2 Schematic diagrams of Yb³⁺ direct-sensitized and indirect-sensitized upconversion processes in Tm³⁺ and Yb³⁺ double-ion system. Solid arrows are pump; transitions linked by a dashed line represent energy transfers



1) 一个处在 ^{3F_{5/2}} 能级的 Yb³⁺ 离子把能量传递给处在基态的 Tm³⁺ 离子, 从而把它激发到 ^{3H₅} 能级, 迅速无辐射弛豫到 ^{3H₄} 能级; 2) 另一个激发态 Yb³⁺ 离子通过能量传递把处在 ^{3H₄} 能级的 Tm³⁺ 离子激发至 ^{3F_{2,3}}、^{3F₃} 能级, 接着无辐射弛豫到 ^{3F₄} 能级; 3) 进一步的能量传递把 Tm³⁺ 离子激发到 ^{1G₄} 能级。

现在, 798 nm 的激光直接把 Tm³⁺ 离子泵浦到 ^{3F₄} 能级, 如果有 Yb³⁺ 离子处在 ^{2F_{5/2}} 能级上, 只需第三步 Yb³⁺ 向 Tm³⁺ 的能量传递, Tm³⁺ 离子可以直接被激发到 ^{1G₄} 能级。

那么 Yb³⁺ ^{2F_{5/2}} 上的布居从哪儿来呢? 考虑 Tm³⁺ 离子的能级结构和亚稳态, 唯一可能的方式是从 Tm³⁺ 离子 ^{3F₄} 能级到 Yb³⁺ 离子 ^{2F_{5/2}} 能级的能量传递。这是一个多声子过程, 在以前的研究中一直是作为一种起负面影响的效应。做对应 Yb³⁺ ^{2F_{5/2}} 能级发光的 1020 nm 的激发谱(图 3), 可以看到对应于 ^{3F₃} 和 ^{3F₄} 的峰。这在实验上直接说明该步能量传递确实存在。所以, 可以确定, 798 nm 激发下 Yb³⁺ 和 Tm³⁺ 共掺的 ZBLAN 玻璃中 ^{1G₄} 能级的发光来源于以下两步能量传递过程:

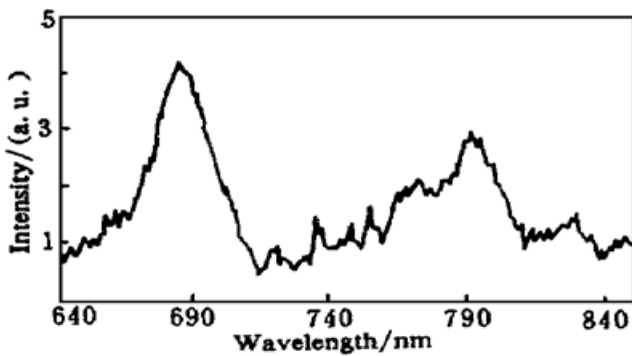
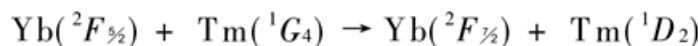


Fig. 3 Excitation spectrum of Yb³⁺ ^{2F_{5/2}} level in Tm³⁺ Yb³⁺ ZBLAN glass, in which there are two peaks corresponding to ^{2F₃} and ^{3F₄} level, respectively. So the energy transfer from Tm³⁺ ^{3F₄} to Yb³⁺ proves to exist experimentally

Yb(^2F_{5/2}) + Tm(^3F₄) → Yb(^2F_{5/2}) + Tm(^3H₆)
Yb(^2F_{5/2}) + Tm(^3F₄) → Yb(^2F_{5/2}) + Tm(^1G₄)

首先, 被 798 nm 二极管激光泵浦到 ^{3F₄} 能级的 Tm³⁺ 离子向 Yb³⁺ 离子传递能量而把 Yb³⁺ 离子激发到 ^{2F_{5/2}} 能级; 然后被激发的 Yb³⁺ 离子通过能量传递把已处在 ^{3F₄} 能级的 Tm³⁺ 离子进一步激发到 ^{1G₄} 能级。

实验测量了上转换发光强度随入射激光功率的变化, 见图 4。双对数坐标下, 对于 ^{1G₄} → ^{3H₆} 475 nm 和 ^{1D₂} → ^{3H₆} 360 nm 发光, 斜率分别为 1.487 和 2.396。所以进一步验证了 ^{1G₄} 能级的发光主要是一种双光子过程。而对于 ^{1D₂} 发光, 可以认为主要来源于如下面方程所表达的进一步的 Yb³⁺ 向 Tm³⁺ 的能量传递, 把 Tm³⁺ 从 ^{1G₄} 能级激发到 ^{1D₂} 能级:



4 讨 论

在 Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 双离子体系中, 要实现上转换蓝色激光, 用约 800 nm 激光的间接敏化机制泵浦与用约 970 nm 激光的直接敏化机制泵浦相比, 有以下特点:

首先, 高功率的 800 nm 半导体激光器比 970 nm 的半导体激光器技术上更成熟, 更廉价, 因而前者更实用。

其次, 约 800 nm 激光激发下的上转换是一种两步机制, 比约 970 nm 激发下少一步, 这就减少了布居数在中间能级上的损失, 更易于提高上转换效率。在 Tm^{3+} , Yb^{3+} ·ZBLAN 玻璃中, 798 nm 激发下比 970 nm 激发下, 上转换蓝光弱。这主要是因为从 Tm^{3+} (3F_4) 向 Yb^{3+} ($^2F_{7/2}$) 的能量传递是一种多声子过程。按照本文的计算方法^[6], (从 3F_4 能级的最低斯塔克能级到 $^2F_{7/2}$ 能级的最高斯塔克能级) 能级间隔差约为 1700 cm^{-1} , 而 ZBLAN 玻璃的声子截止频率小(约 580 cm^{-1}), 所以过程的阶数高, 几率小^[8]。若是在声子能量较高的材料中, 这一步能量传递的几率会大大提高。再考虑声子能量高带来的其它负面效应, 如多声子无辐射弛豫, 则存在一些最佳声子谱的材料, 可以发挥出这种间接敏化机制的优势。

另外, 这种机制在保证较强的上转换效率的同时, 避免了 Yb^{3+} 直接敏化时, 由于 Yb^{3+} 离子浓度很高, 对激光吸收强烈, 而造成沿光纤纵向泵浦不均匀的问题。

最后, 对这种泵浦机制的研究会促进对声子在上转换中作用的进一步认识, 从而能够找到一些特殊的上转换机制, 可以提高高声子材料(如石英光纤)中的上转换效率。若能达到可实用的水平, 将是非常有意义的。

结 论 当用 798 nm 半导体激光激发 Tm^{3+} 离子至 3F_4 能级时, Tm^{3+} , Yb^{3+} ·ZBLAN 玻璃发射出较强的蓝光。下述两步能量传递过程是该上转换发光的主要机制: 处在 3F_4 能级的 Tm^{3+} 离子把激发能传递给 Yb^{3+} 离子, 而把它激发到 $^2F_{7/2}$; 处在 $^2F_{7/2}$ 的 Yb^{3+} 离子向 Tm^{3+} 进行能量传递而把它从 3F_4 能级激发到 1G_4 能级。由于是两步过程并且泵浦光波长在 800 nm 左右, 这种间接敏化过程比传统的 Yb^{3+} 敏化下的三步过程更有意义。

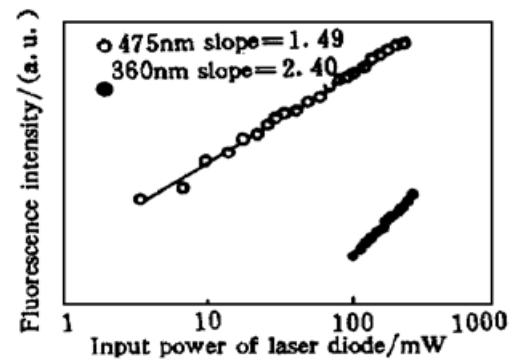


Fig. 4 The dependence of upconversion luminescence intensities versus laser power, which are straight lines with slopes 1.49 and 2.40 for 475 nm and 360 nm emissions, respectively

参 考 文 献

- [1] Sandrock T, Scheife H, Heumann E *et al.*. High-power continuous-wave upconversion fiber laser at room temperature. *Opt. Lett.*, 1997, **22**(11): 808~ 810
- [2] Xie P, Gosnell T R. Room-temperature upconversion fiber laser tunable in the red, orange, green, and blue spectral regions. *Opt. Lett.*, 1995, **20**(9): 1014~ 1016
- [3] Zou X L, Toratani H. Dynamics and mechanisms of up-conversion processes in Yb^{3+} sensitized Tm^{3+} - and Ho^{3+} -doped fluorozirconaluminate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, **181**(1, 2): 87~ 99
- [4] Auzel F. Materials and devices using double-pumped phosphors with energy transfer. *Proc. IEEE*, 1973, **61**: 758~ 786
- [5] Mita Y, Yamamoto H, Katayanagi K *et al.*. Energy transfer processes in Er^{3+} - and Yb^{3+} -doped infrared upconversion materials. *J. Appl. Phys.*, 1995, **78**(2): 1219~ 1223

- [6] 冯 衍, 陈晓波, 郝 昭等. Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 共掺 ZBLAN 玻璃中的能量传递和上转换. 物理学报, 1997, **46**(12) : 2454~ 2460
- [7] Zhang X X, Hong P, Bass M *et al.*. Blue upconversion with excitation into Tm ions at 780 nm in Yb- and Tm-codoped fluoride crystals. *Phys. Rev. (B)*, 1994, **51**(14) : 9298~ 9301
- [8] Reisfeld R, Jorgensen C K. *Lasers and Excited States of Rare Earths*. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 1977. 169~ 172

Upconversion Luminescence of Tm^{3+} , Yb^{3+} ·ZBLAN Glass Under 798 nm LD Pumping

Feng Yan Chen Xiaobo Song Feng Li Kun
Li Meixian Zhang Guangyin
(*Physics Department, Nankai University, Tianjin 300071*)
(Received 1 January 1998)

Abstract Tm^{3+} and Yb^{3+} co-doped ZBLAN glass emits strong blue lights when pumped by a 798 nm laser diode which excites Tm^{3+} ions to 3F_4 level. The energy transfer processes between Yb^{3+} and Tm^{3+} ions both forward and backward prove to be the origin of upconverted emissions. A brief discussion on this upconversion pump scheme is presented.

Key words upconversion, Yb^{3+} , Tm^{3+} ·ZBLAN glass, indirect sensitization.