

文章编号 : 0253-2239(2002)02-0233-05

Tm³⁺ 离子掺杂氟铝酸盐玻璃红外及上转换光谱性质

张 龙 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: 制备了 Tm³⁺ 掺杂氟铝酸盐玻璃, 以实测的吸收光谱使用 Judd-Ofelt 理论详细计算了 Tm³⁺ 在氟铝酸盐玻璃中的光谱参数, 在此基础上研究了 Tm³⁺ 离子掺杂氟铝酸盐玻璃的上转换光谱性质和红外光谱性质。研究表明: 在 800 nm 激光二极管激发下, 1.45 μm(³F₄→³H₄) 荧光浓度猝灭要明显强于 1.77 μm(³H₄→³H₆) 荧光; 在 655 nm 激发下上转换荧光主要是由单个 Tm³⁺ 离子的步进二光子吸收过程所致。

关键词: Tm³⁺; 红外发射; 上转换; 氟铝酸盐玻璃

中图分类号: O433 文献标识码: A

1 引 言

Tm³⁺ 离子在可见及红外波段都有着非常吸引人的发射, 有着广泛的应用前景, 是近些年研究的一个热点。¹D₂→³H₄(约 453 nm)和¹G₄→³H₆跃迁(约 476 nm)位于蓝光区域, 这在数据存储、信息技术、激光印刷、彩色显示以及医疗等方面具有十分重要的作用; ³F₄→³H₆跃迁波长约为 800 nm 处于石英光纤的第一通信窗口, 所以 Tm³⁺ 掺杂材料可以被用作通信系统中的光放大器^[1]; ³F₄→³H₄跃迁(约 1.45 μm)与水的吸收峰重叠, 因而 Tm³⁺ 掺杂材料可用来作为探测水的光源和传感器^[2]。高功率的 1.45 μm 掺 Tm³⁺ 激光器可用作 1.5 μm 掺钕放大器的有效抽运源, 提高放大器的工作效率, 增加放大器的工作带宽^[3,4]。³H₄→³H₆跃迁位于“眼睛安全”的波段, 可用于激光雷达、远距离传感器及医疗系统中^[5]。因此对 Tm³⁺ 掺杂的晶态和非晶态材料的研究吸引了大批学者, 近年来国内外许多科研工作者对 Tm³⁺ 掺杂的氟铝酸盐^[1-3]、氟化钽^[6]、氟磷酸盐^[7]及磷酸盐玻璃^[8]和晶体^[9]都作了大量的研究。

氟铝酸盐玻璃也显示了氟铝酸盐玻璃相似的应用潜力, 且许多性能方面超过氟钽镧铝钠氟化物玻璃(ZBLAN)。氟铝玻璃(AlF₃-BaF₂-SrF₂-CaF₂-MgF₂-YF₃)有着更高的玻璃转变温度、更好的化学稳定性和机械性能, 且可进行高浓度稀土离子掺杂, 在许多方面可能是光学器件的更好基质材料, 我们最近研究也发现, 在高浓度 Er³⁺ 掺杂实现 1.5 μm

微片激光器方面氟铝玻璃也明显表现出好于 ZBLAN 玻璃的性能^[10]。但对有关稀土离子在氟铝基玻璃中光谱性质的研究报道却相对较少, 本文将在 Judd-Ofelt 理论的基础上系统地研究 Tm³⁺ 离子在 AlF₃ 基玻璃中的红外及上转换光谱性质。

2 实 验

本实验中玻璃样品的基本成份为 10MgF₂-20CaF₂-10SrF₂-10BaF₂-(15-x)YF₃-xTmF₃-35AlF₃(AYF 玻璃)。将 50 g 由高纯原料配制的玻璃配合料装入白金坩埚内, 在 900 °C~1000 °C 下熔制 60 min, 倒入经预热的铝模内, 然后在接近玻璃化转变温度 T_g 下退火 10 min 后, 随炉冷却(约 2 °C/min)至室温。最后, 将熔制得到的玻璃加工成 20 mm×15 mm×3 mm 两面抛光的测试样品。

光谱测试在常温下进行, 吸收光谱在 Lambda 9 UV/VIS/NIR 型分光光度计上进行, 测量范围为 300 nm~2000 nm。红外荧光光谱在 HITACHI330 型光谱仪上测定, 所用抽运源为 AlGaAs 激光二极管, 抽运波长为 800 nm, 单色仪为国产 WDG30 型, 光电倍增管是 R940-02 型, 荧光信号由 XWT-264 型记录仪记录。上转换荧光光谱是以可调谐的脉冲 DCM 染料激光器作为激发源, 实验中激发波长范围为 300 nm~850 nm。

密度和折射率用常规方法测试, 实验中样品柯西色散公式 $n(\lambda) = a + b/\lambda^2$ 中 a 、 b 常数分别为 1.4326 nm²和 3610.17 nm²。

3 结果与讨论

3.1 Tm³⁺:AYF 玻璃 Judd-Ofelt 分析

图1为 Tm³⁺:AYF 玻璃室温吸收光谱,相对应的能级也标在图 1 中。Tm 掺杂的摩尔分数 $x = 2\%$ 。

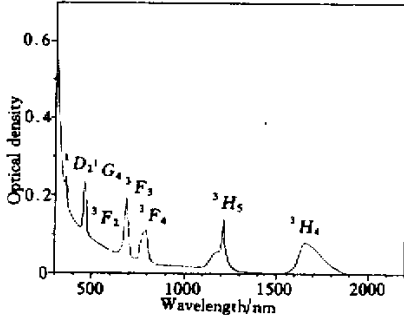


Fig. 1 Absorption spectrum of Tm³⁺ ($x = 2\%$) in AYF glass

按照 Judd-Ofelt 理论并用文献 [11] 的 Tm³⁺ 离子各跃迁的二次约化矩阵元,用最小二乘法对计算的和测量的振子强度 P_c 和 P_e (见表 1) 进行参数拟合得 Tm³⁺:AYF 玻璃的三个 J-O 参数 Ω_t 为: $\Omega_2 = 1.77 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 1.58 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 1.16 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。

Table 1. Oscillator strengths of Tm³⁺ ions in AYF glass

transitions	λ/nm	$P_c/10^{-8}$	$P_e/10^{-8}$	residuals/ 10^{-8}
$^3H_6 \rightarrow ^3H_4$	1680	161	169	+ 8
3H_5	1203	130	125	+ 5
3F_4	780	185	175	+ 10
3F_3	681	289	243	- 3
3F_2	658		49	
1G_4	462	63	51	+ 12

参数拟合线性回归的可靠性用均方根误差 δ_{ms} 来表示:

$$\delta_{\text{ms}} = \left[\frac{\sum(\Delta f)^2}{(p - q)} \right]^{1/2}$$

上式中 $\sum(\Delta f)^2$ 为测量的振子强度与计算的振子强度之间偏差的平方和, p 和 q 分别为跃迁的数目和所要确定参数的个数。从表 1 可计算得 δ_{ms} 为 13×10^{-8} , 这说明拟合的精度是很高的。

各跃迁自发辐射几率 A 、辐射能级寿命 τ_R 、跃迁分支比 β 以及积分吸收截面 Σ 等重要的光谱参数也被计算, 结果如表 2 所示。

3.2 Tm³⁺:AYF 玻璃红外光谱性质

在 800 nm 激光二极管激发下, 在 Tm³⁺:AYF 中

可以观察到位于 1.45 μm 和 1.77 μm 附近的红外荧光 (如图 2 所示), 它们分别对应于 $^3F_4 \rightarrow ^3H_4$ 和 $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁。从表 2 可以看出这两个跃迁都有较大的荧光分支比。为了理解这两个荧光跃迁的浓度依赖关系, 我们测量了不同 Tm³⁺ 浓度下的荧光强度。从图 3 可以看出, 1.77 μm 荧光发射强度随 TmF₃ 浓度的增加而增加, 在 TmF₃ 的摩尔分数为 2% 时仍没有发现荧光猝灭, 然而 1.45 μm 的发射荧光浓度猝灭却较为明显, 其最大强度出现在摩尔分数为 0.2% ~ 0.5% 的 TmF₃, 之后随着 TmF₃ 浓度增加荧光强度减小。造成这种现象的原因是 Tm³⁺ 离子间的 $^3F_4 + ^3H_6 \rightarrow 2^3H_4$ 交叉弛豫所致 (如图 4)。

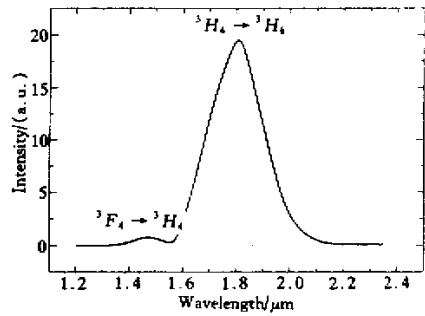


Fig. 2 Fluorescence spectrum of Tm³⁺ in AYF glass excited by 800 nm laser diode

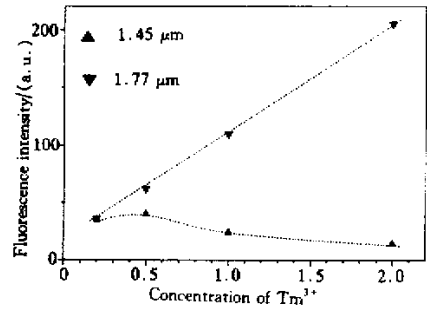


Fig. 3 Effect of Tm³⁺ concentration on the fluorescent intensities of $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ (1.77 μm) and $^3F_4 \rightarrow ^3H_4$ (1.45 μm) in AYF glasses

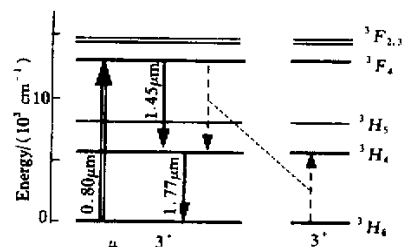


Fig. 4 Energy-level diagram of Tm³⁺ ions, showing infrared emission and the cross-relaxation process

Table 2. Predicted radiative transition probabilities(A), total radiative transition probabilities(A_T), radiative lifetime(τ_R), branching ratios(β), integrated absorption cross-section for stimulated emission(Σ) for certain selected excited levels of Tm^{3+} in AYF glasses. Wavelengths are determined from emission spectra when possible

transition	wavelength/nm	A/s^{-1}	A_T/s^{-1}	τ_R/ms	$\Sigma/10^{-18} \text{ cm}$	β
${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$	1770	110.2	110.2	9.07	2.228	1
${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$	797	536.7	646.7	1.54	2.186	0.83
3H_4	1450	97.6			1.323	0.15
3H_5	2280	12.4			0.416	0.02
${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$	476	462.4	1080.5	0.93	0.662	0.43
3H_4	651	82.5			0.223	0.08
3H_5	778	381.6			1.481	0.35
3F_4	1181	111.0			1.505	0.10
3F_3	1531	33.6			0.508	0.03
3F_2	1678	9.4			0.171	0.01
${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_6$	362	5810.3			14341.1	0.07
3H_4	453	6508.1	8.426	0.45		
3H_5	513	74.9	0.125	0.005		
3F_4	660	826.7	2.301	0.06		
3F_3	758	458.4	1.688	0.03		
3F_2	790	573.1	2.294	0.04		
1G_4	1487	89.6	1.278	0.006		

在 $\text{Tm}^{3+}:\text{AYF}$ 玻璃中, ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ 和 ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ 跃迁之间的能量失配度 ΔE (约 944 cm^{-1}) 是比较小的, 因此在高浓度 Tm^{3+} 掺杂时, ${}^3F_4 + {}^3H_6 \rightarrow 2 {}^3H_4$ 交叉弛豫作用将很明显。由于交叉弛豫过程几率 $P_{CR} \propto R^{-6}$ [12] (R 为 Tm^{3+} 离子间距), 当增加 Tm^{3+} 离子浓度时 (R 变小), ${}^3F_4 + {}^3H_6 \rightarrow 2 {}^3H_4$ 交叉弛豫几率增加, 这样一来 3F_4 能级布居数势必减小, 相反 3H_4 能级布居数则增加。结果使得 ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ 跃迁荧光发射浓度猝灭向 Tm^{3+} 低浓度方向迁移, 而 ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ 跃迁则向 Tm^{3+} 高浓度方向迁移。也就是说, 由于此交叉弛豫过程, ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ 荧光的最大强度将出现在一个较高的 Tm^{3+} 浓度直到 ${}^3F_4 + {}^3H_6 \rightarrow 2 {}^3H_4$ 饱和, 相反, ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ 荧光的最大强度就将出现在一个较低的 Tm^{3+} 浓度。

3.3 $\text{Tm}^{3+}:\text{AYF}$ 玻璃上转换光谱性质

用 655 nm 激发光对 $\text{Tm}^{3+}:\text{AYF}$ 玻璃进行抽运, 发现有位于紫外 362 nm 、蓝光 453 nm 及近红外 793 nm 的荧光, 增加抽运功率, 在 476 nm 的荧光峰也能被观测到。图 5 是摩尔分数为 0.5% 的 Tm^{3+} 掺杂的 AYF 玻璃在 655 nm 激发下的荧光光谱图。仔细测量这四条荧光随抽运功率的关系 (如图 6), 发现 362 nm 、 453 nm 和 476 nm 荧光的双对数关系是斜率近似 2 的直线, 因而证明了它们是双光子荧

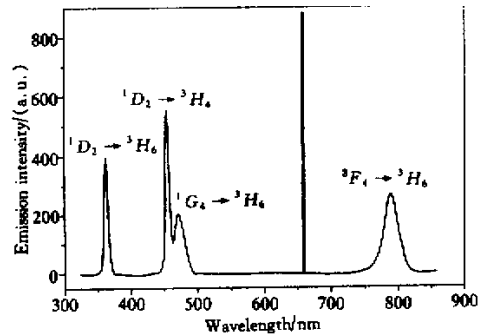


Fig. 5 Emission spectrum of AYF glass doped with Tm^{3+} ($x=0.5\%$) pumped by 655 nm dye DCM

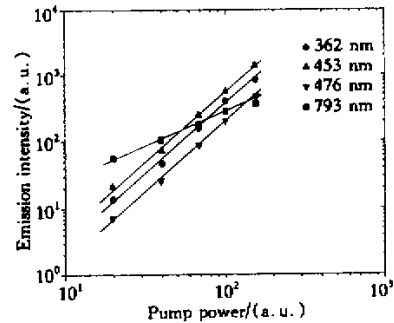


Fig. 6 The log-log plot of the fluorescence intensity versus pump power

光, 根据 Tm^{3+} 的能级结构 (如图 7) 容易指出 362 nm 、 453 nm 和 476 nm 荧光分别是 ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_6$ 、

$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 及 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 的双光子上转换荧光；793 nm 荧光的斜率为 1，是单光子吸收的普通荧光，对应于 $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁。从表 2 可以看出这些跃迁都有较大的荧光分支比。

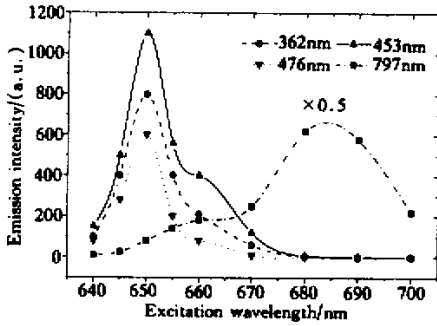


Fig. 7 Dependence of emission intensity on excitation wavelength

我们知道，上转换过程主要由单离子激发态吸收或两离子间能量传递过程所控制。在这里，如果上转换效应是由各吸收了单个抽运光子的两个 Tm^{3+} 离子间的能量传递所导致，则上转换荧光的最佳抽运波长应与 793 nm 的 $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ 非上转换跃迁的最佳激发波长一样，也就是使 $^3F_{2,3}$ （或者说是 3F_4 ）能级产生最大布居数的激发波长（ $^3H_6 \rightarrow ^3F_{2,3}$ 跃迁的最匹配波长）；如果上转换效应是由单个 Tm^{3+} 离子的步进多光子吸收所致，则由于 $^3H_6 \rightarrow ^3F_2$ 与 $^3F_4 \rightarrow ^1D_2$ 跃迁的能量间隔存在一定的失配度（如图 8），故上转换荧光的最佳激发波长将与 793 nm 的最佳激发波长不同。

图 7 表示了这四条荧光的峰值强度随激发波长的变化，可以看出对于上转换荧光最佳的激发波长为 650 nm，而对于 793 nm 的普通荧光最佳激发波长则在 680 nm~690 nm 之间。这较大的差值表明

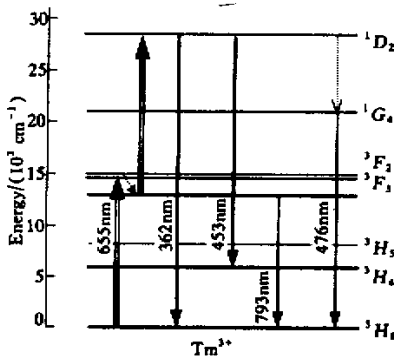


Fig. 8 Energy level diagram of Tm^{3+} and fluorescence mechanism excited by 655 nm dye DCM

上转换荧光主要是由单个 Tm^{3+} 离子的步进二光子吸收所致，这也是与 $^3F_{2,3}$ 的能级寿命很小有关， $^3F_{2,3}$ 的能级寿命很小使得 $^3F_{2,3}$ 能级的粒子很快弛豫至 3F_4 能级，因而能量传递难以进行。也就是说下面的过程将是 362 nm 和 453 nm 上转换荧光的主要机制： Tm^{3+} 离子吸收一个光子被激发至 $^3F_{2,3}$ 能级，由于能级寿命很小很快无辐射弛豫至 3F_4 能级，紧接着这个 Tm^{3+} 离子又吸收一个光子而跃迁至 1D_2 能级。

从表 2 我们知道，在 $Tm^{3+} : A Y F$ 玻璃中， 1D_2 能级与 1G_4 能级间的能量间隔约为 6725 cm^{-1} ，这对于最大声子能量约为 630 cm^{-1} 的 A Y F 玻璃而言是相当大的，因而从 1D_2 到 1G_4 的无辐射跃迁几率将是很低的；而且 $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$ 的辐射跃迁几率及荧光分支比（仅为 0.006）都很低。这就意味着对于 476 nm 上转换荧光而言，其跃迁上能级 1G_4 的布居将主要不是通过上面的过程来自 1D_2 能级（如图 8）。

我们认为 476 nm 上转换荧光可能主要是以下面的方式进行的：在吸收一个光子后被激发至 $^3F_{2,3}$ 能级的 Tm^{3+} 离子，无辐射弛豫至 3F_4 能级后又弛豫至 3H_4 能级，在 3H_4 能级的 Tm^{3+} 离子又吸收一个光子而跃迁至 1G_4 能级（如图 9）。

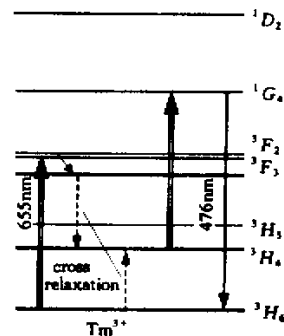


Fig. 9 The excitation mechanism of the 476 nm blue upconversion fluorescence

这一分析的理由如下：1) 从吸收谱及表 2，我们知道 $^3H_4 \rightarrow ^1G_4$ 的峰值约在 650 nm，与抽运波长吻合得很好；2) 从上一节我们已经知道，交叉弛豫过程 $^3F_4 + ^3H_6 \rightarrow 2^3H_4$ 在 $Tm^{3+} : A Y F$ 玻璃中有较大的几率，使得 $^3F_4 \rightarrow ^3H_4$ 的几率远大于 $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$ ；3) 从表 2 可以看出 3H_4 能级寿命要远大于 3F_4 能级，这也使得 $^3H_4 \rightarrow ^1G_4$ 的步进二光子吸收跃迁几率远大于 $^3F_4 \rightarrow ^1D_2$ 跃迁。

结论 使用 J-O 理论计算得到 Tm^{3+} 掺杂的 AYF 玻璃的三个 J-O 参量为 $\Omega_2 = 1.77 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 1.58 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 1.16 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.

在 800 nm 激光二极管激发下, Tm^{3+} :AYF 玻璃能够获得较强的红外荧光发射: $^3F_4 \rightarrow ^3H_4$ (约 1.45 μm) 和 $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ (约 1.77 μm), 且因 $^3F_4 + ^3H_6 \rightarrow 2^3H_4$ 交叉弛豫过程的强烈作用, 使 1.45 μm 荧光的浓度猝灭要明显强于 1.77 μm 荧光。

在 655 nm 激发下能够观测到 362 nm ($^1D_2 \rightarrow ^3H_6$)、453 nm ($^1D_2 \rightarrow ^3H_4$) 和 476 nm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$) 双光子上转换荧光以及 793 nm ($^3F_4 \rightarrow ^3H_6$) 普通荧光, 上转换荧光主要是由单个 Tm^{3+} 离子的步进二光子吸收过程所致。

参 考 文 献

[1] Zou X, Izumitani T. Fluorescence mechanisms and dynamics of Tm^{3+} singly doped and Yb^{3+} , Tm^{3+} double doped glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 1993, **162**(1):58~67

[2] Mcalavey F J, Macraith B D. Diode-pumped thulium-doped zirconium fluoride fibre as a fluorescent source for water sensing. *Electron. Lett.*, 1995, **31**(16):1379~1380

[3] Miyajima Y, Komukai T, Sugawe T. 1-W cw Tm-doped fluoride fiber laser at 1.47 μm . *Electron. Lett.*, 1993, **29**(8):660~661

[4] Percival R M, Williams J R. Highly efficient 1.064 μm upconversion pumped 1.47 μm thulium doped fluoride fibre amplifier. *Electron. Lett.*, 1994, **30**(20):1684~1685

[5] Hanna D C, Percival R M, Smart R G *et al.*. Efficient and tunable operation of a Tm-doped fibre laser. *Opt. Commun.*, 1990, **75**(3A):283~286

[6] Brenier A, Pedrini C, Morine B *et al.*. Fluorescence Mechanisms in Tm^{3+} singly doped and Tm^{3+} , Ho^{3+} double doped indium-based fluoride glasses. *Phys. Rev. (B)*, 1990, **41**(8):5364~5371

[7] Stokowski S E, Martin W E, Yarena S M. Optical and laser properties of fluorophosphate glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 1980, **40**(1~3):481~487

[8] Chen X B, Zhang G Y, Mao H Y *et al.*. Research on the upconversion luminescence of Tm^{3+} ion in crystal and amorphous pentaphosphate material. *J. Lumin.*, 1996, **69**(2):151~160

[9] Chen X B, Zhang G Y. A compound up-conversion luminescence mechanism in crystalline $\text{TmP}_5\text{O}_{12}$. *Opt. Commun.*, 1993, **102**(3A):293~296

[10] Zhang Long, Hu Hefang, Lin Fengying. Emission properties of highly doped Er^{3+} fluoroaluminate glass. *Mater. Lett.*, 2001, **47**(2):189~193

[11] Spector N, Reisfeld R, Boehm L. Eigenstates and radiative transition probabilities for Tm^{3+} ($^4f^{12}$) in phosphate and tellurite glasses. *Chem. Phys. Lett.*, 1977, **49**(1):49~53

[12] Wright J C. Up-conversion and excited state energy transfer in rare earth doped materials. *Top. Appl. Phys.*, 1976, **15**:239~255

IR Emission and Frequency Upconversion in Tm^{3+} Doped Fluoroaluminate Glass

Zhang Long Qi Changhong Lin Fengying Hu Hefang

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

(Received 2 March 2001; revised 11 April 2001)

Abstract: The fluoroaluminate glasses doped with Tm^{3+} were prepared. The spectroscopic parameters have been calculated for Tm^{3+} doped fluoroaluminate (AYF) glass based on the measured absorption spectra using Judd-Ofelt theory. IR emission and frequency upconversion of Tm^{3+} doped fluoroaluminate glass were investigated. The results show that the concentration quenching is more significant for 1.45 μm -emission ($^3F_4 \rightarrow ^3H_4$) than for 1.77 μm -emission ($^3H_4 \rightarrow ^3H_6$) under the 800 nm excitation. The mechanism of upconversion, excited at 655 nm, was proved to be a simple excited state absorption (ESA) process.

Key words: Tm^{3+} ; IR emission; upconversion; fluoroaluminate glass