

文章编号: 0253-2239(2003)01-105-04

793 nm 抽运下的掺 Tm^{3+} 硝酸盐玻璃的发光特性*

戴世勋 杨建虎 李顺光 柳祝平 胡丽丽 姜中宏
(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要: 研究了掺 Tm^{3+} 硝酸盐玻璃在 793 nm 钛宝石激光器抽运下的发光特性, 结果发现除常规的 $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ 的 811 nm 荧光外, 还存在很强的 $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ 的 785 nm 二光子上转换荧光以及较弱的 710 nm 和 677 nm 三光子上转换荧光。

关键词: 发光学; 荧光; 上转换; 掺 Tm^{3+} 硝酸盐玻璃
中图分类号: TQ171.73⁺4 文献标识码: A

1 引 言

掺 Tm^{3+} 硝酸盐玻璃光纤(TDF)作为掺铽光纤放大器(TDFA)的重要组成部分已成为当前稀土掺杂光纤的研究热点^[1]。掺铽光纤之所以选择硝酸盐为基质是因为 Tm^{3+} 离子中 1.47 μm 波长对应的 $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ 跃迁的上能级 3H_4 与其相邻下能级 3H_5 之间能量间隔只有 4800 cm^{-1} 左右, 具有低声子能量的硝酸盐基质(声子能量为 700 cm^{-1})使 3H_4 向 3H_5 直接弛豫声子阶数接近 7, 有效降低了多声子弛豫速率, 从而提高了 1.47 μm 的发光效率。而石英声子能量较高(约 1100 cm^{-1}), 声子阶数较低(约为 4), 容易产生多声子弛豫而引起无辐射跃迁, 降低 1.47 μm 发光效率。另外掺铽硝酸盐光纤和氟化物(例如: ZBLAN 等)光纤相比还存在增益谱线宽、化学稳定性好、机械强度高优点^[2]。

目前, 单掺 Tm^{3+} 硝酸盐光纤频率上转换现象少有报道, 本文研究了单掺 Tm^{3+} 硝酸盐玻璃在连续 793 nm 的 Ti: Al_2O_3 激光器作用下的发光特性, 并发现了在硝酸盐玻璃中激发 Tm^{3+} 离子至 3H_4 能级后存在多波长上转换的情况, 并对其机理进行了解释。此工作一方面有助于全面了解掺 Tm^{3+} 硝酸盐材料发光特性对抽运波长的依赖性, 另外, 硝酸盐玻璃声子能量低, 是 Tm^{3+} 上转换发光的重要候选基质, 因此本工作也有助于深入细致研究单掺 Tm^{3+} 硝酸盐材料的上转换发光特性。

2 实 验

据文献[2]报道, 硝酸盐玻璃中以 Tm_2O_3 低浓度掺杂为宜, 故将 Tm_2O_3 的摩尔分数固定在 0.002, 选取组成为

$$0.70TeO_2-0.248ZnO-0.05La_2O_3-0.002Tm_2O_3$$

的玻璃为基质, 玻璃熔制实验用纯度 $\geq 99.9\%$ 的 Te_2O_3 、 Tm_2O_3 、 ZnO 、 La_2O_3 作为原料, 按配方精确称取原料约 30 g 放入 50 ml 的铂金坩埚中于 900 $^{\circ}C$ 左右的硅碳棒电炉中熔化 30~35 min, 然后经搅拌, 澄清后, 浇注在铁模上, 移入预热到一定温度(T_g 以上 30 $^{\circ}C$ 左右)的马弗炉中退火。转变温度 T_g , 析晶开始温度 T_x , 析晶峰值温度 T_c 等玻璃热分析(DTA)参量用上海天平厂生产的 CRT-2 型高温差热分析仪测试, 升温速度为 10 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ 。

吸收光谱用美国 PERKIN-ELMER 公司 LANBDA 900UV/VIS/NIR 型分光光度仪测得。常规荧光谱和上转换荧光谱测试采用了一台美国 Coherent 公司 Verdi10W 型半导体抽运激光器(输出波长 532 nm)抽运的钛宝石激光器作为抽运源, 工作波长为 793 nm, 激光器运行在连续状态, 实验装置如图 1 所示, 793 nm 的光束经单次反射后经焦距 $f = 10$ cm 的石英透镜聚焦到样品上, 采用法国 J-Y 公司的 TIA550 型光谱仪测试荧光谱线, 用它自带的尾纤置于样品附近进行荧光采集。以上所有实验都在室温下进行。

3 实验结果与讨论

经测定, 玻璃样品密度和折射率(折射率测定波长为 587.6 nm)分别为 5.69 g/cm^3 和 2.03, 同时玻

* 国家自然科学基金(60207006)和上海市光科技项目(022261046)资助课题。

E-mail: dsx@laserglass.com.cn

收稿日期: 2002-02-08; 收到修改稿日期: 2002-03-15

璃热分析结果为 $T_g = 375\text{ }^\circ\text{C}$, $T_x = 585\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta T (T_x - T_g\text{-之差})$ 为 $205\text{ }^\circ\text{C}$, 高于文献[3, 4]中报道的几种典型的碲酸盐玻璃, 一般而言, ΔT 差值大于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 玻璃的析晶性能较好, 易于拉丝, 由此可知, 所选的碲酸盐玻璃的组分稳定。

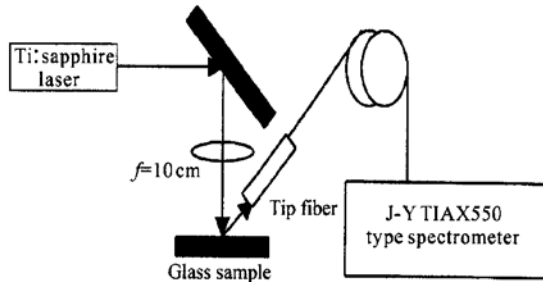


Fig. 1 Skeleton of experimental set-up

图2是测定的吸收光谱, 范围为 $350\sim 2000\text{ nm}$, 从紫外区至近红外区都有较强的吸收, 主要有5个吸收带, 且谱带的外形与峰值位置和 Tm^{3+} 在其他基质中的很相似^[5, 6], 但由于碲酸盐玻璃的紫外吸收截止波长大于 400 nm , 所以由基态向更高能级(例如, $^1D_2, ^1I_6, ^3P_0, ^3P_1$ 态等)的跃迁无法在吸收光谱中显示。根据文献[5~7]及其他等有关报道, 对各吸收峰所对应的能级跃迁作出识别, 表1列出了 Tm^{3+} 离子能级对应的峰值波长以及对应的波数。

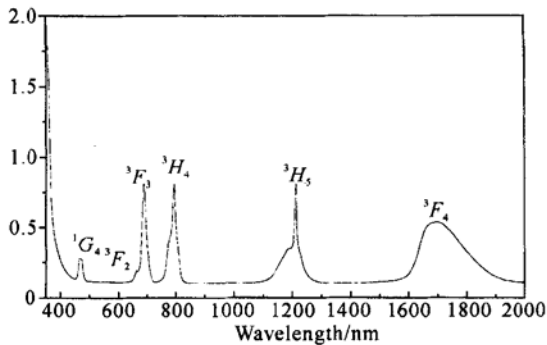


Fig. 2 Absorption spectrum of $0.70\text{TeO}_2\text{-}0.248\text{ZnO}\text{-}0.05\text{La}_2\text{O}_3\text{-}0.002\text{Tm}_2\text{O}_3$ glass at room temperature

Table 1. Absorption peak sites of every energy level of Tm^{3+} -doped tellurite glass

	Energy level	Peak wavelength/ nm	Wave number/ cm^{-1}
1	3F_4	1700	5872
2	3H_5	1213	8403
3	3H_4	793	12610
4	3F_3	689	14355
5	3F_2	663	15083
6	1G_4	465	21210

在本实验中, 用波长 793 nm 钛宝石激光器抽运该样品, 荧光测试结果发现:

1) 常规荧光最强位于 811 nm (见图3), 对应于 $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁[见图4(a)]。

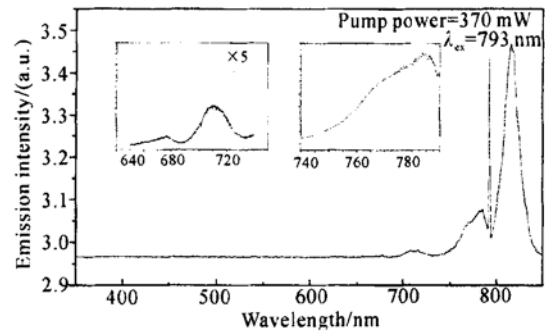


Fig. 3 Emission spectra of $0.70\text{TeO}_2\text{-}0.248\text{ZnO}\text{-}0.05\text{La}_2\text{O}_3\text{-}0.002\text{Tm}_2\text{O}_3$ glass pumped by 793 nm

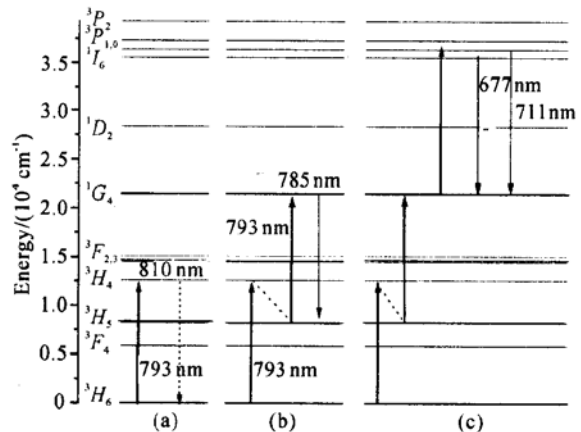


Fig. 4 Energy level diagram of Tm^{3+} and excitation mechanism of fluorescence. (a) 810 nm ; (b) 785 nm ; (c) 677 nm and 711 nm

2) 即使抽运功率增加到 800 mW , 对应于 $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ 的 $1.48\text{ }\mu\text{m}$ 左右和 $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ 左右的 $1.8\text{ }\mu\text{m}$ 的两处荧光始终没有测到。

3) 肉眼下没有观察到明显的可见光范围的上转换发光现象。

4) 近红外波段附近, 存在三处上转换荧光, 分别位于 785 nm , 710 nm , 675 nm 在(见图3), 其中 785 nm 上转换荧光很强, 710 nm 较弱, 685 nm 最弱。

根据 Judd-Ofelt 谱线强度理论^[8, 9], 利用吸收谱线可计算 Tm^{3+} 离子在该基质玻璃中的强度参量 Ω_t ($t = 2, 4, 6$), 结果为 $\Omega_2 = 3.6 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 2.0 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 1.9 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$, 计算中的均方根偏差小于 10% 。表2列出了计算的部分能级的自发辐射跃迁几率 A 、荧光分支比 β 值。

Table 2. Spontaneous emission probability A and branching ratio of radiative transitions (from 3H_4 , 3H_5 and 3F_4 level of Tm^{3+} in tellurite glass

transition	wavelength / nm	A / s^{-1}	β
${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$	2292	25	0.014
${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$	1487	131	0.081
${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$	793	1626	0.910
${}^3H_5 \rightarrow {}^3F_4$	4231	3527	0.876
${}^3H_5 \rightarrow {}^3H_6$	1211	495	0.123
${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$	1796	311	1.000

由表 2 可知 Tm^{3+} 的 ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$, 3F_4 , 3H_6 跃迁的荧光分支比分别为 1.4%、8.1%、91.5%, ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ 的自发辐射跃迁几率不到 ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ 的十分之一。因此, 直接激发 Tm^{3+} 离子至 3H_4 态下引起的 ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ 跃迁几率很小, 以至于荧光太弱难于测试到 1.47 μm 的荧光。利用氙灯抽运, 在 800~1600 nm 获得的荧光曲线见图 5。可见在 811 nm 处的荧光强度与 1.47 μm 附近的荧光强度比值约为 12:1, 与理论计算的两者荧光跃迁分支比比值相近。

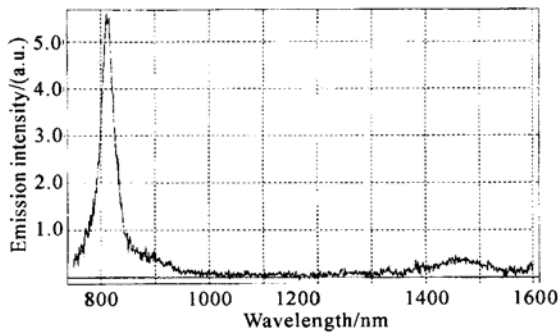


Fig. 5 Emission spectrum of Tm^{3+} in 0.70TeO₂-0.248ZnO-5La₂O₃-0.002Tm₂O₃ glass pumped by xenon lamp

一般而言, 在单掺杂的 Tm^{3+} 材料中, 激发 Tm^{3+} 离子的 3F_2 或 3F_3 态易实现上转换^[10, 11], 激发 3H_4 态很难实现上转换, 到目前为止, 只有 Yong Song Kim^[12] 等在 Tm^{3+} 掺杂 Ge-Ga-S 玻璃系统中用 798 nm (${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ 跃迁波长) 抽运观察到了 703 nm 附近的上转换现象, 但在本实验中, 出现了三处上转换荧光, 这是非常独特的现象。

为进一步验证上转换各谱线的跃迁机理, 图 6 给出该样品的上转换各谱线强度与抽运功率之间的双对数曲线关系, 其中荧光强度用各荧光带的积分面积表示, 图中离散点为实验所得的数据, 直线为拟合曲线, 三者的拟合公式分别为

$$\lg I = -4.57 + 1.94 \lg P,$$

$$\lg I = -7.75 + 2.83 \lg P,$$

$$\lg I = -5.65 + 2.32 \lg P,$$

式中, I 表示各荧光强度, P 为抽运功率。

785 nm 荧光的对数曲线的斜率为 1.94, 荧光强度正比于抽运功率的 1.94 次方, 即 $I \propto P^{1.94}$, 这说明 785 nm 荧光是双光子吸收, 而 677 nm 和 711 nm 荧光的对数曲线的斜率分别为 2.83 和 2.32, 荧光强度分别正比于抽运功率的 2.83 和 2.32 次方, 即 $I \propto P^{2.83}$ 和 $I \propto P^{2.32}$, 表明 677 nm 和 711 nm 荧光为三光子吸收过程。

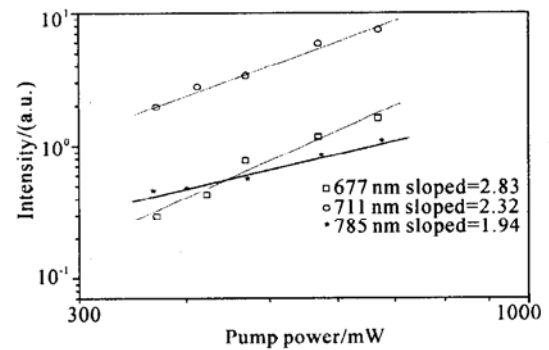
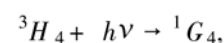
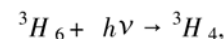
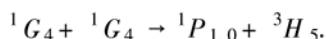


Fig. 6 Dependence of upconversion emission intensity on pump power of 793 nm laser

通过估算能级间各种跃迁的波长值, 可断定 785 nm 荧光是由 ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$ 跃迁产生的, 其过程为: 在 793 nm 激光抽运下, Tm^{3+} 离子吸收第一个光子(抽运光)从基态跃迁到 3H_4 能态上, 快速弛豫到 3H_5 态, 由于 ${}^3H_5 \rightarrow {}^1G_4$ 跃迁的能量约等于 12807 cm^{-1} , 与抽运光能量 12610 cm^{-1} 相差仅 200 cm^{-1} , 于是从 3H_5 又吸收一个光子跃迁到更高的激发态 1G_4 , 然后由激发态 1G_4 跃迁至 3H_5 态产生 785 nm 左右的荧光[见图 4(b)]。

由于激发态 1G_4 以上的能级无法从吸收光谱中直接确定, 因此借鉴文献[13]中的关于 Tm^{3+} 离子在碲酸盐玻璃的能级结构数据, 通过估算能级间各种跃迁的波长值, 经分析, 710 nm 和 677 nm 上转换荧光最有可能是由 ${}^3P_0 \rightarrow {}^1G_4$ 和 ${}^3P_1 \rightarrow {}^1G_4$ 分别跃迁产生, 其机理有可能为: Tm^{3+} 离子在吸收两个光子的基础上, 在 1G_4 态上再通过一个合作上转换过程跃迁到更高的 3P_1 或 3P_0 能级, 然后从激发态 3P_1 或 3P_0 跃迁到 1G_4 态产生 677 nm 和 711 nm 荧光。该过程可用下述方程表述:





总之, 由于碲酸盐材料的声子能量低的特性, 以及 1G_4 和 1H_5 态与各自相邻下能级之间的声子阶数较高(约为 $\Delta E/\hbar\omega$, 其中 ΔE 为相邻两能级之间间距, $\hbar\omega$ 为基质声子能量), 无辐射跃迁几率小, 相应 1G_4 和 1H_5 停留时间长, 容易产生上转换现象。

结论 在 Tm^{3+} 掺杂的碲酸盐玻璃中, 用793 nm抽运光激发 Tm^{3+} 离子的 3H_4 态很难有效实现 ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ 跃迁的1.47 μm 荧光, 同时也说明793 nm波长不适合作为碲酸盐光纤在S波段实现增益的抽运波长。发现由于碲酸盐玻璃低声子能量的特性, 用793 nm激发 3H_4 态同样会产生多声子吸收的上转换现象。

参考文献

- Shen S, Maftaly M, Wilson S J. Thulium-doped tellurite glasses for S-band. *Opt. Fiber Commun. Conf (OFC)*, March 17~ 22, 2001, Anaheim, California. Paper TuQ6
- Wang J S, Vogel E M, Snitzer E. Tellurite glass: A new candidate for fiber devices. *Opt. Mater.*, 1994, **3**(4): 187~ 203
- Doo Hee Cho, Yong Gyu Choi *et al.*. Energy transfer from $Tm^{3+}: {}^3F_4$ to $Dy^{3+}: {}^6H_{11/2}$ in oxyfluoride tellurite glasses. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **322**(5): 263~ 266
- Neindre L L, Jiang S B, Hwang B C *et al.*. Effect of relative alkali content on absorption linewidth in erbium-doped tellurite glasses. *J. Non-Crystalline Solids*, 1999, **255**(1): 97~ 102
- Jayasankar C K, Devi A R. Optical properties of Tm^{3+} ions in lithium borate glasses. *Opt. l Mater.*, 1996, **5**: 185~ 201
- Tanabe S, Tamai K, Hirao K *et al.*. Excited-state absorption mechanisms in red-laser-pumped UV and unconvensions in Tm^{3+} -doped fluoroaluminate glass. *Phys. Rev. (B)*, 1993, **47**(5): 2507~ 2514
- Becker P C, Olsson N A, Simpson J R. *Erbium-Doped Fiber Amplifiers Fundamentals and Technology*. New York: Academic Press, 1999. 95
- Judd B R. Optical absorption intensities in rare earth ions. *Phys. Rev.*, 1962, **127**(3): 750~ 761
- Ofelt G R. Intensities of crystal spectra of rare earth ions. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**(3): 511~ 520
- Hirao K, Tamai K, Tanabe S *et al.*. Frequency upconversion and its new mechanism in Tm^{3+} -doped fluoroaluminate glasses. *J. Non-Crystalline Solids*, 1993, **160**(3): 261~ 267
- Hanna D C, Percival R M, Perry I R *et al.*. Frequency upconversion in Tm- and Yb: Tm-doped silica fibers. *Opt. Commun.*, 1990, **78**(2): 187~ 194
- Kim Y S, Cho W Y, Shin Y B *et al.*. Emission characteristics of Ge-Ga-S glasses doped with Tm^{3+}/Ho^{3+} . *J. Non-Crystalline Solids*, 1996, **203**(1~ 3): 176~ 181
- Spector N, Reisfeld R, Boehm L. Eigenstates and radiative transition probabilities for $Tm^{3+} ({}^4f_{12})$ in phosphate and tellurite glass. *Chem. Phys. Lett.*, 1977, **49**(1): 49~ 53

Luminescence of Tm^{3+} -Doped Tellurite Glass Pumped at 793 nm

Dai Shixun Yang Jianhu Li Shunguang Liu Zhuping Hu Lili Jiang Zhonghong
(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)
(Received 8 February 2002; revised 15 March 2002)

Abstract: The luminescence of Tm^{3+} -doped tellurite glass pumped by 793 nm Ti: Al_2O_3 laser is studied. It is found that there are both strong 785 nm two-photon upconversion fluorescence of ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$ transition and weak three-photon upconversion 710 nm, 677 nm, fluorescence. The main fluorescence is at 810 nm, which corresponds to ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ transition. No fluorescence at 1480 nm (${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$) and 2300 nm (${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$) were observed.

Key words: luminescence; fluorescence; upconversion; Tm^{3+} -doped tellurite glass