

文章编号: 0253-2239(2004)08-1103-4

Er³⁺/Yb³⁺ 共掺杂氧氟硅酸盐玻璃的上转换发光*

徐时清^{1,2} 杨中民¹ 汪国年¹ 戴世勋¹ 胡丽丽¹ 姜中宏¹

(1 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)
(2 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 研究了 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺杂氧氟硅酸盐玻璃的吸收光谱、上转换光谱和拉曼光谱, 分析了氧氟硅酸盐玻璃中 Yb³⁺ 敏化 Er³⁺ 的上转换发光机理。结果表明: 通过 975 nm 的激光二极管激发, 在室温下同时观察到蓝光 (408 nm)、绿光 (529 nm 和 545 nm) 和红光 (667 nm), 分别是由于 Er³⁺ 离子 $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, 和 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁。随 Yb₂O₃ 浓度的增加, Yb³⁺ 对 Er³⁺ 的能量转移增强, 因此蓝光、绿光和红光的发光强度都增强, 强烈的绿光和红光激发是由于双光子吸收过程, 而微弱的蓝光是由于三光子吸收过程。拉曼光谱发现, 对 Er³⁺ 离子在氧氟硅酸盐玻璃中的上转换发光, 玻璃结构中的 PbF₂ 起到重要作用。

关键词: 光学材料; 上转换; 氧氟硅酸盐玻璃; Er³⁺/Yb³⁺ 共掺

中图分类号: TQ171.1⁺12 文献标识码: A

The Upconversion Luminescence of Er³⁺/Yb³⁺-Codoped Oxyfluorosilicate Glasses

Xu Shiqing^{1,2} Yang Zhongmin¹ Wang Guonian¹ Dai Shixun¹ Hu Lili¹ Jiang Zhonghong¹

(1 Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)
(2 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

(Received 9 July 2003; revised 10 October 2003)

Abstract: The absorption spectrum, upconversion spectra and Raman spectrum of Er³⁺/Yb³⁺-codoped oxyfluorosilicate glasses have been investigated, and upconversion luminescence mechanisms of Yb³⁺ sensitize Er³⁺ in oxyfluorosilicate glasses were analyzed. The results showed that blue, green and red emission centered around 408 nm, 529 nm, 545 nm, and 667 nm, corresponding to the $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, and $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ transitions of Er³⁺, respectively, were simultaneously observed at room temperature under 975 nm diode laser excitation, and the intensity for blue, green and red emissions increases with the increasing Yb₂O₃ concentrations because energy transfer from Yb³⁺ to Er³⁺ was reinforced. A two-photon upconversion process is assigned to the intense green and red emission, respectively, while a three-photon process is responsible for weak blue upconversion. Raman spectrum indicates that the lead fluoride in the glass network play an important part in upconversion fluorescence of Er³⁺.

Key words: optical material; upconversion; oxyfluorosilicate glasses; Er³⁺/Yb³⁺-codoped

1 引 言

随着信息处理、高密度数据存储、海底通信、大

* 国家自然科学基金(60207006 和 60307004)、上海市科委光科技(022261046)资助课题。

E-mail: shiqingxu75@hotmail.com

收稿日期: 2003-07-09; 收到修改稿日期: 2003-10-10

屏幕视频显示、检测及其激光医疗等领域的迅速发展^[1~4], 越来越需要效率高、性能好和价格低的可见光波长的激光光源, 尤其是蓝绿波段激光。在固体激光器中欲获得蓝绿波段的激光输出, 主要有以下三种方法: 1) 利用宽禁带半导体材料直接制作蓝绿波段的半导体激光器; 2) 利用非线性频率变换技术对固体激光进行倍频; 3) 利用上转换技术在掺稀土

的晶体或玻璃中实现蓝绿激光输出。对于可见波段的半导体激光二极管(LD),蓝绿波段半导体激光二极管的开发存在一定困难,同时半导体激光二极管的光束质量不尽人意,在许多应用领域受到了限制;由半导体激光二极管抽运的倍频固体激光器,需要复杂的非线性参变过程进行频率转换,光束质量虽然很好,但系统较复杂,造价很高。上转换发光与其它方法相比具有以下优点^[5]:1)可以有效降低光致电离作用引起基质材料的衰退;2)不需要严格的相位匹配,对激发波长的稳定性要求不高;3)输出波长具有一定的可调谐性。另外,上转换发光更有利于简单、廉价及结构紧凑小型激光器系统的发展。与掺稀土的晶体相比,玻璃对稀土离子掺入的种类和数量的限制较小,具有制造周期短、易于加工、输出波长多、可调谐范围宽等优点。特别是随着 980 nm 和 800 nm 半导体激光二极管的商品化,稀土离子掺杂玻璃的上转换发光受到广泛的关注^[6]。在上转换发光的稀土离子中,Er³⁺离子是最普遍使用的而且也是最有效的一种稀土离子^[7~11]。由于基质玻璃的声子能量越低,稀土离子的上转换效率越强,因此,许多研究者主要把精力集中于氟化物玻璃的研究。然而氧化物玻璃具有较好的化学稳定性,热稳定性和光纤拉制特性,在实际应用中比氟化物玻璃更具优势。其中,特别是硅酸盐玻璃具有最好的化学稳定性和热稳定性,而且容易制成各种形状,例如棒状光纤^[12],但是由于其声子能量很大,很难在室温下观察到上转换发光现象。因此设计一种新的掺 Er³⁺ 硅酸盐基质玻璃,在室温下实现上转换发光已成当务之急。由于低浓度掺 Er³⁺ 玻璃存在吸收截面低,而高浓度掺 Er³⁺ 玻璃导致稀土离子之间发生能量转移以及稀土离子与杂质离子(如 OH⁻ 等)之间发生能量转移,引起强烈的荧光效应产生。通过掺入 Yb³⁺ 作为敏化剂可提高掺 Er³⁺ 玻璃的抽运效率^[13]。在本研究中,制备了一种新的掺 Er³⁺ 氧氟硅酸盐玻璃,研究了玻璃的吸收光谱和 Yb³⁺ 浓度对 Er³⁺ 上转换发光的影响并且分析了上转换发光机理。

2 实验方法

选取 $n(\text{SiO}_2):n(\text{PbF}_2) = 0.5:0.5$ 组份作为研究对象。原料 SiO₂ 和 PbF₂ 均为分析纯,稀土 Er₂O₃ 和 Yb₂O₃ 的纯度均为 99.99%。Er₂O₃ 的摩尔分数为 0.05, Yb₂O₃ 的摩尔分数分别为 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 和 0.05。称取混合料 50 g,充分混

合,搅拌均匀,放入有盖的氧化铝坩埚中于 900~1000 °C 的硅碳棒电炉中加热 30~60 min,将熔融液倒入预热的铁模中,成型后移入退火炉中退火,以 10 °C/h 的速度降温至室温。将退火后的玻璃研磨、抛光,制成 15 mm×20 mm×2 mm 的两大面抛光样品,用于测试光谱性质。另外,制备一个未掺杂的 $n(\text{SiO}_2):n(\text{PbF}_2) = 0.5:0.5$ 玻璃为的是用它来测试拉曼光谱。

吸收光谱用 PERKIN-ELMER-LAMBDA 900UV/VIS/NIR 型分光光度仪,测量范围为 300~1700 nm;上转换光谱测试采用法国 J-Y 公司的 TIA550 型荧光光谱仪测试,用 975 nm 半导体激光二极管作为激发源,最大功率为 2 W;拉曼光谱用 FT 型拉曼光谱仪,测量范围为 100~1500 cm⁻¹。所有测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 吸收光谱

图 1 为玻璃 $n(\text{SiO}_2):n(\text{PbF}_2):n(\text{Er}_2\text{O}_3):n(\text{Yb}_2\text{O}_3) = 0.5:0.5:0.005:0.05x$ (摩尔分数 $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ 和 0.005) 的吸收光谱。吸收峰位于 1532 nm, 801 nm, 651 nm, 542 nm, 521 nm, 487 nm, 450 nm, 442 nm, 406 nm, 378 nm, 和 364 nm 的峰值,分别对应于 Er³⁺ 从基态 ⁴I_{15/2} 到激发态 ⁴I_{13/2}、⁴I_{11/2}、⁴I_{9/2}、⁴F_{9/2}、⁴S_{3/2}、²H_{11/2}、⁴F_{7/2}、⁴F_{5/2}、⁴F_{3/2}、²H_{9/2}、⁴G_{11/2} 和 ²G_{9/2} 的跃迁。随 Yb₂O₃ 含量增加,Er³⁺ 离子的吸收峰值波长几乎没有变化,但是 975 nm 附近的吸收增加,这主要是由于 Yb³⁺ 离子的 ²F_{7/2}→²F_{5/2} 跃迁,当然也有一部分是由于 Er³⁺ 离子的 ⁴I_{15/2}→⁴I_{11/2} 跃迁,但与 Yb³⁺ 离子相比,Er³⁺ 离子在 975 nm 附近的吸收相当微弱。通过 Yb³⁺ 离子与 Er³⁺ 离子之间的共振能量传递,可提高 975 nm 的抽

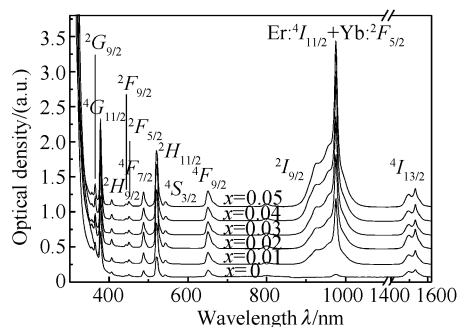


Fig.1 The absorption spectra of 0.50SiO₂-0.50PbF₂-0.005Er₂O₃- x Yb₂O₃ (molar fraction $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ and 0.05) glasses

运效率。

3.2 上转换发光光谱

在 975 nm 半导体激光二极管激发下,不同浓度 Yb^{3+} 离子敏化 Er^{3+} 离子在重金属氧氟硅酸盐玻璃中的室温上转换发光光谱如图 2 所示。由图 2 可知,可同时观察到蓝光(408 nm)、绿光(529 nm 和 545 nm)和红光(667 nm)四个发光中心,分别对应于 Er^{3+} 离子 $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 、 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 、 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁。但是与 545 nm 的绿光相比,408 nm 的蓝光发光强度比较微弱。随 Yb_2O_3 浓度增加,蓝光(408 nm)、绿光(529 nm 和 545 nm)和红光(667 nm)的发光强度都增强。

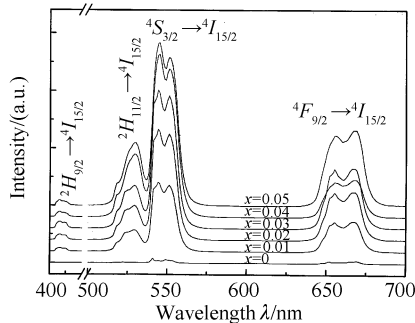


Fig. 2 The upconversion emission spectra of 0.50SiO₂-0.50PbF₂-0.005Er₂O₃-xYb₂O₃ (molar fraction $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ and 0.05) glasses

3.3 上转换发光机理分析

上转换发光强度与抽运激光功率之间的关系为:

$$I_{\text{UP}} \propto I_{\text{IR}}^m, \quad (1)$$

式中 I_{UP} 为上转换发光光强度, I_{IR} 为抽运功率,即输入红外激光的强度, m 表示发射一个可见光子所吸收的红外光子数。从上述的关系式,我们得到 975 nm 激光抽运 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂氧氟硅酸盐玻璃绿光和红光的发光强度与抽运功率的对数曲线图,如图 3 所示。由图 3 所知,上转换荧光 529 nm、545 nm

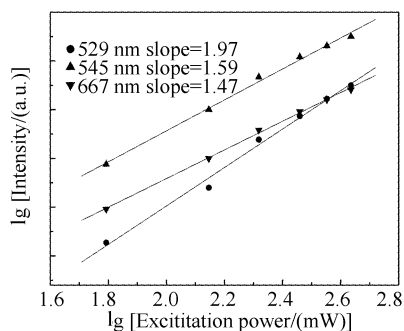


Fig. 3 Lg-lg plot of upconversion fluorescence emission intensity as a function of pump power at 975 nm

和 667 nm 曲线的斜率分别为 1.97、1.59 和 1.47。根据文献[2],我们可以推断绿光和红光均为双光子吸收过程。上转换荧光曲线的斜率差别很大可能是由于激发功率增加引起温度升高所致,这可从 529/545 比值增加得到证实;545 nm 和 667 nm 曲线的斜率偏离 2 较大的主要原因可能是激光光束在玻璃样品上聚焦太小,使样品不能均匀吸收,从而引起饱和效应,导致曲线斜率偏离 2 较大[4]。

根据吸收光谱、能量匹配情况和与抽运功率的依赖关系,我们基于 Yb^{3+} 离子和 Er^{3+} 离子的能级图讨论 Er^{3+} 离子上转换发光机理,如图 4 所示。在 975 nm 半导体激光二极管的激发下,对于绿光上转换,首先 Er^{3+} 离子从基态 $^4I_{15/2}$ 能级被激发到 $^4I_{11/2}$ 能级通过以下三个过程:第一,基态吸收、 Yb^{3+} 离子对 Er^{3+} 离子的能量转移和 Er^{3+} 离子之间的能量转移。其中, Yb^{3+} 离子对 Er^{3+} 离子的能量转移是最主要的,因为 Yb^{3+} 离子在 975 nm 的吸收截面比 Er^{3+} 离子大很多(如图 1 所示)以及 Er^{3+} 离子单掺重金属氧氟硅酸盐玻璃的上转换发光强度很弱(如图 2 所示)。第二, $^4I_{11/2}$ 能级的 Er^{3+} 离子通过如下过程被激发到 $^4F_{7/2}$ 能级:激发态吸收、 Yb^{3+} 离子对 Er^{3+} 离子的能量转移和 Er^{3+} 离子之间的能量转移。 $^4F_{7/2}$ 能级上的 Er^{3+} 离子迅速无辐射弛豫至 $^4S_{3/2}$ 能级。 $^2H_{11/2}$ 能级的粒子数反转是由于与 $^4S_{3/2}$ 能级之间的快的热振动产生的。上述过程产生 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁,发出 529 nm 和 545 nm 的绿光。随 Yb_2O_3 浓度的增加, Yb^{3+} 离子对 Er^{3+} 离子的能量转移过程增强,所以两个绿光上转换的发光强度都增强。

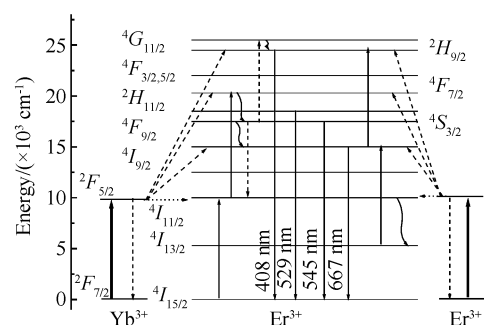


Fig. 4 Energy level diagram of Er^{3+} and Yb^{3+} , and upconversion mechanisms of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped glasses

对于红光(667 nm)上转换,主要存在两种机理。第一是 $^4S_{3/2}$ 能级上的 Er^{3+} 离子迅速无辐射弛豫至 $^4F_{9/2}$ 能级,然后产生 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁发出

667 nm 的红光;第二是 $^4I_{11/2}$ 能级的 Er^{3+} 离子通过无辐射弛豫至 $^4I_{13/2}$ 能级, $^4I_{13/2}$ 能级的 Er^{3+} 离子通过如下过程被激发到 $^4F_{9/2}$ 能级:激发态吸收、 Yb^{3+} 离子对 Er^{3+} 离子的能量转移和 Er^{3+} 离子之间的能量转移,上述过程也产生 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁发出667 nm 的红光。随 Yb_2O_3 浓度的增加, $^4S_{3/2}$ 能级和 $^4I_{13/2}$ 能级的粒子数反转增加,因此红光上转换的发光强度增强。对于蓝光上转换,直接的双光子吸收过程 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$ 是不可能存在的,到达 $^2H_{9/2}$ 能级必需存在三光子吸收过程。一个可能的机理是在 $^4S_{3/2}$ 能级发生交叉弛豫,其中一个 Er^{3+} 离子将能量传递给另外一个 Er^{3+} 离子使其跃迁至 $^4G_{11/2}$ 能级,而本身无辐射弛豫至 $^4I_{11/2}$ 能级, $^4G_{11/2}$ 能级上的 Er^{3+} 离子迅速无辐射弛豫至 $^2H_{9/2}$ 能级,然后产生 $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁发出 408 nm 的蓝光。随 Yb_2O_3 浓度的增加,交叉弛豫过程增强,因此蓝光上转换的发光强度增强。另一个可能的机理是由于 $^4F_{9/2}$ 能级的 Er^{3+} 离子吸收第三个抽运光子,发生 $^4F_{9/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$ 跃迁,使 $^2H_{9/2}$ 能级形成粒子数反转,然后通过 $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁发出蓝光,随 Yb_2O_3 浓度的增加, $^2H_{9/2}$ 能级粒子数反转也增加,因此蓝光上转换的发光强度增强。但是由于涉及上述过程的跃迁几率很小,所以蓝光上转换的发光强度很低。

我们已研究了未掺杂重氟硅酸盐玻璃的拉曼光谱^[14],研究发现未掺杂氧氟硅酸盐玻璃的的最大声子能量为 904 cm^{-1} ,小于硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃和磷酸盐玻璃,与锆酸盐玻璃和碲酸盐玻璃相当,分析发现这主要是由于 PbF_2 的加入引起基质玻璃声子能量降低,从而使 Er^{3+} 离子在氧氟硅酸盐玻璃中的多声子弛豫率降低,所以使 Er^{3+} 离子在氧氟硅酸盐玻璃中获得较强的上转换发光。

结论 室温下通过 975 nm 的半导体激光二极管抽运,在 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺氧氟硅酸盐玻璃中可获得蓝光、绿光和红光上转换发光。绿光和红光上转换发光是由于双光子吸收过程,而蓝光是由于三光子吸收过程。随 Yb_2O_3 浓度的增加, Yb^{3+} 离子对 Er^{3+} 离子的能量转移过程增强,所以蓝光、绿光和红光上转换的发光强度都增强。拉曼光谱分析发现氟硅酸

盐玻璃中 PbF_2 的引入引起声子能量降低,有利于获得蓝光、绿光和红光上转换发光。

参 考 文 献

- Oliveira A S, Araujo M T, Gouveia A S *et al.*. Upconversion fluorescence spectroscopy of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped heavy metal $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$ glass. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**(1):604~606
- Huang L H, Liu X R, Xu W *et al.*. Infrared and visible luminescence properties of Er^{3+} and Yb^{3+} ions codoped $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ glass under 978 nm diode laser excitation. *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**(11): 5550~5553
- Wang Y, Ohwaki. High-efficiency infrared to visible upconversion of Er^{3+} in BaCl_2 . *J. Appl. Phys.*, 1993, **74**(2): 1272~1278
- Pan Z, Morgan S H, Loper A *et al.*. Infrared to visible upconversion in Er^{3+} doped lead germanate glass: effects of Er^{3+} ion concentration. *J. Appl. Phys.*, 1995, **77**(9): 4688~4692
- France M. Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials. *Opt. Mater.*, 1999, **11**:181~203
- Lin H, Meredith G, Jiang S B *et al.*. Optical transitions and visible upconversion in Er^{3+} doped niobic tellurite glass. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(1): 186~191
- Soga K, Inoue H, Makishima A. Calculation and simulation of spectroscopic properties for rare earth ions in chloro-fluorozirconate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, **274**: 69~74
- Lin H, Pun E Y B, Liu X R. Er^{3+} -doped $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ glass for infrared and upconversion applications. *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, **283**(1): 27~33
- Higuchi H, Takahashi M, Kawamoto Y. Optical transitions and frequency upconversion emission of Er^{3+} ions in $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-La}_2\text{S}_3$ glasses. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**(1): 19~27
- Tsuda M, Soga K, Inoue H. Upconversion mechanism in Er^{3+} -doped fluorozirconate glasses under 800 nm excitation. *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**(1): 29~37
- Snoeks E, Hoven G N, Polman A. Optimization of an Er-doped silica glass optical waveguide amplifier. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1996, **32**: 1680~1684
- Xu S Q, Yang Z M, Dai S X *et al.*. Spectral properties of erbium-doped oxyfluoride silicate glasses for broadband optical amplifier. *Chin. Phys. Lett.* (中国物理快报), 2003, **20**(6):905~908
- Petit L, Cardinal T, Videau J J. Effect of the introduction of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ on erbium luminescence in tellurite glasses. *J. Non-Crystalline Solids*, 2002, **298**(1): 76~88
- Xu S Q, Yang Z M, Wang G N *et al.*. Upconversion fluorescence spectroscopy of Er^{3+} -doped lead oxyfluorosilicate glasses. *Chin. Opt. Lett.* (中国光学快报), 2003, **1**(9): 544~546