

镱铒共掺硼硅酸盐玻璃可见光波段扎得-奥菲而特理论分析

明成国¹ 李成仁¹ 张 丽¹ 王宝成¹ 冯兆池² 徐 倩²

(¹ 辽宁师范大学物理与电子技术学院, 辽宁 大连 116029; ² 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

摘要 采用高温烧结工艺制备了多种掺杂浓度的掺铒硼硅酸盐玻璃、镱铒共掺硼硅酸盐玻璃样品。依据扎得-奥菲而特(Judd-Ofelt, J-O)理论计算了三价铒离子扎得-奥菲而特强度参量 Ω_k ($k=2, 4, 6$) 和自发辐射寿命、自发辐射跃迁几率、荧光分支比、谱线强度等参量。用麦克库玻(McCumber)理论分析了镱铒共掺硼硅酸盐玻璃铒离子上转换红光($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$)、绿光($^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$)的受激发射截面。结果表明,随着掺铒硼硅酸盐玻璃中铒离子浓度的增加,扎得-奥菲而特参量 Ω_2 变小;镱铒共掺硼硅酸盐玻璃的 Ω_2 则随掺铒浓度的提高而增大,且高于已有的硅酸盐、氟化物、铋酸盐玻璃的相应值,同时上转换红光和绿光的受激发射截面略有增加。

关键词 扎得-奥菲而特理论; 硼硅酸盐玻璃; 镱铒共掺; 可见光波段; 受激发射截面

中图分类号 TN204; O433.4 **文献标识码** A

Spectral Investigation of Yb³⁺:Er³⁺ Co-Doped Borosilicate Glasses at Visible Band Based on Judd-Ofelt Theory

Ming Chengguo¹ Li Chengren¹ Zhang Li¹ Wang Baocheng¹ Feng Zhaochi² Xu Qian²

(¹ College of Physics and Electronic Technology, Liaoning Normal University, Dalian, Liaoning 116029, China)
(² Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, Liaoning 116023, China)

Abstract The samples of Er³⁺-doped, Yb³⁺:Er³⁺ co-doped borosilicate glasses with different dopant concentrations were prepared by the high-temperature sintering technique. Based on Judd-Ofelt (J-O) theory, the J-O intensity parameters Ω_k ($k=2, 4, 6$), spontaneous radiative lifetime, spontaneous transition probability, fluorescence branching ratio, and spectral line strength of the Er³⁺ ions were calculated. While the stimulated emission cross sections of the up-conversion red ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) and green ($^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) emission of Er³⁺ ions were analyzed using McCumber theory. The results show that J-O intensity parameter Ω_2 becomes smaller with the increase of erbium concentration in Er³⁺-doped borosilicate glasses. But for the Yb³⁺:Er³⁺ co-doped borosilicate glasses, the value of Ω_2 becomes bigger with the increase of ytterbium concentration, and bigger than that of silicate, fluorid, and bismuth glasses reported. The stimulated emission cross sections of the up-conversion red and green emission increas a little.

Key words Judd-Ofelt theory; brorsilicate glasses; Yb³⁺:Er³⁺ co-doped; visible wavelength band; stimulated emission cross section

1 引 言

稀土元素具有丰富的能级结构和光谱特性,在激光器、光电一体化等领域有重要的应用^[1,2]。如铒离子 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 跃迁辐射的 2.76 μm 激光器对含水病变组织的切除、祛斑等应用^[3], $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁辐射的 1.53 μm 掺铒光纤放大器在全光通信

网络上的应用^[4,5]等。文献[6~8]利用扎得-奥菲而特(Judd-Ofelt, J-O)理论和麦克库玻(McCumber)理论分析了掺铒碲酸盐、掺铒钒硼硅酸盐、掺铒磷酸盐等玻璃样品的光谱性质,研究了铒离子 1.53 μm 近红外发射的相关能级参量(如受激发射截面等),为掺铒光纤/光波导放大器的应用提供了理论依据。

收稿日期: 2007-08-27; **收到修改稿日期:** 2007-11-07

基金项目: 国家自然科学基金(60477023)和辽宁省科技厅基金(20062137)资助课题。

作者简介: 明成国(1978-),男,满族,辽宁葫芦岛人,硕士研究生,主要从事稀土掺杂材料发光机理与应用等方面的研究。E-mail: mingchengguo1978@163.com

导师简介: 李成仁(1962-),男,辽宁沈阳人,教授,主要从事集成光学、稀土掺杂材料发光机理与应用等方面的研究。E-mail: lshdg@sina.com.cn

近年来,利用铒离子上转换机制获得了强的可见波段发光,在彩色显示、高密度数据存储、光学温度传感器等方面呈现了巨大的应用潜力^[9~12]。本文用扎得-奥菲而特理论和麦克库玻理论研究了铈共掺硼硅酸盐样品的光谱特性和可见光波段的受激发射截面。选择硼硅酸盐作为基质材料主要考虑了其高温稳定性好、机械强度高、与光纤组分近似匹配等特点,适合于掺铒光纤温度传感器的应用。分析表明,随着铈共掺硼硅酸盐样品中铈浓度的提高,上转换红光($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$)和绿光($^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$)的受激发射截面增加,有利于上转换红光、绿光的发射。

2 样品制备

用高温固相烧结法制备了不同掺杂参量的掺铒、铈共掺硼硅酸盐玻璃系列样品^[13,14]。硼硅酸盐玻璃组分质量分数为 $w(\text{SiO}_2) = 65.6\%$, $w(\text{B}_2\text{O}_3) = 14.5\%$, $w(\text{Na}_2\text{O}) = 16.8\%$, $w(\text{BaO}) = 3.1\%$ 。在此基础上,单掺铒样品分别加了原子分数为 0.1%、0.3%、0.5% 的铈离子,相应编号为 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 ; 铈共掺样品掺杂了原子数分数为 0.1% 的铈离子,以及原子分数分别为 0.3%、0.5%、0.7% 的铈离子,依次编号为 Z_4 、 Z_5 、 Z_6 。切割、抛光后,样品尺寸均为 25 mm×15 mm×4 mm。

样品的吸收光谱由 HITACHI 200-10 型紫外可见分光光度计测量,测量范围为 200~900 nm。折射率用 2WA-J 型 Abbe 折射仪测量,其中氩离子激光器、纳光灯和氦氖激光器分别作为照射光源。

3 计算结果与讨论

图 1 是三种掺杂浓度的单掺铒硼硅酸盐玻璃样

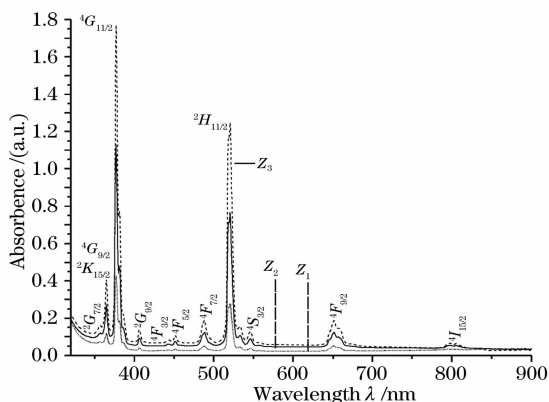


图 1 不同掺铒浓度硼硅酸盐玻璃样品 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 的吸收谱

Fig. 1 Absorption spectra of Er^{3+} -doped borosilicate glasses Z_1 , Z_2 and Z_3

品(Z_1, Z_2, Z_3)的吸收光谱(图中仅标明跃迁末态,初态均为基态 $^4I_{15/2}$)。可以看到,随着铈离子浓度增加,样品的吸收强度明显增大。掺铈浓度相同,铈离子浓度不同的铈共掺硼硅酸盐玻璃样品的吸收光谱如图 2 所示。 $Z_4 \sim Z_6$ 谱形与 Z_1 相似,主要为铈离子的吸收谱,只是在 900 nm 处呈现增强趋势,可以判断是铈离子吸收谱的前端。对图 2 进一步分析可知,随铈离子浓度增加,铈离子吸收谱的峰值强度基本不变、面积略有增大。980 nm 抽运时的光致发光谱特性参见文献^[15]。

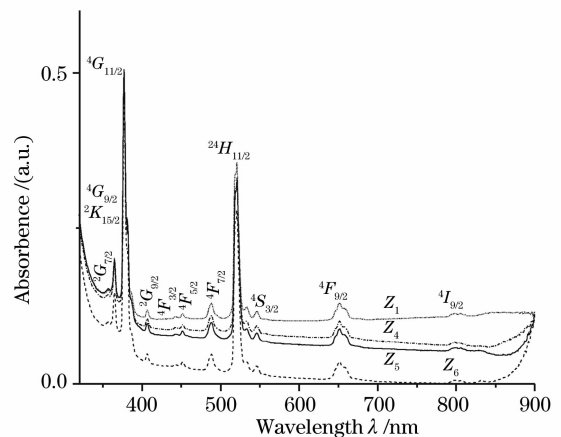


图 2 不同掺铈浓度的掺铒硼硅酸盐玻璃样品 Z_1 、 Z_4 、 Z_5 、 Z_6 的吸收谱

Fig. 2 Absorption spectra of Er^{3+} -doped, $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ co-doped samples Z_1 , Z_4 , Z_5 and Z_6

3.1 扎得-奥菲而特强度参量和谱线强度

稀土离子 4f 电子组态的辐射跃迁可用扎得-奥菲而特理论进行分析^[16,17],从初态 $|(S_1, L_1)J_1\rangle$ 到终态 $|(S_2, L_2)J_2\rangle$ 能级间的理论计算谱线强度 S_{cal} 表示为

$$S_{\text{cal}}(J_1, J_2) = S_{\text{ed}} + S_{\text{md}} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k |\langle (S_1, L_1)J_1 \| U^k \| (S_2, L_2)J_2 \rangle|^2 + e^2 \frac{1}{4m^2 c^2} |\langle (S_1, L_1)J_1 \| L + 2S \| (S_2, L_2)J_2 \rangle|^2, \quad (1)$$

式中 S_{ed} 为电偶极子跃迁的谱线强度, S_{md} 为磁偶极子跃迁的谱线强度。 Ω_k 为电偶极子跃迁的强度参量; $\langle (S_1, L_1)J_1 \| U^k \| (S_2, L_2)J_2 \rangle$ 为电偶极跃迁约化矩阵元^[18]。 $\langle (S_1, L_1)J_1 \| L + 2S \| (S_2, L_2)J_2 \rangle$ 为磁偶极跃迁约化矩阵元^[19,20]。

实验谱线强度 S_{exp} 为

$$S_{\text{exp}}(J_1, J_2) = \frac{3\nu h(2J+1)}{0.4343 \times 8\pi^3 NL} \left[\frac{9n}{(n^2+2)^2} \right] \times \int \sigma(\nu) d(\nu), \quad (2)$$

式中 ν 为谱线的中心频率, n 是样品在 ν 处的折射率, N 是样品单位体积钇离子浓度, L 为样品的厚度, $\int \sigma(\nu) d(\nu)$ 为吸收谱线下的积分面积。

表 1 是掺钇、镱钇共掺硼硅酸盐玻璃在 488 nm、589.3 nm 和 632.8 nm 波长的折射率, 用柯西 (Cauchy) 公式 $n=A+B/\lambda^2+C/\lambda^4$ 能得到样品在其它波段的折射率。

表 1 样品在 488 nm、589.3 nm 和 632.8 nm 波长的折射率

Table 1 Refractive indexes of all samples at 488 nm, 589.3 nm and 632.8 nm wavelength

Wavelength /nm			
	488.0	589.3	632.8
Sample			
Z_1	1.5288	1.5240	1.5226
Z_2	1.5313	1.5256	1.5240
Z_3	1.5323	1.5266	1.5250
Z_4	1.5313	1.5261	1.5238
Z_5	1.5324	1.5264	1.5254
Z_6	1.5320	1.5266	1.5260

选择图 1 和图 2 中 5 个较强的、仅涉及电偶极跃迁的吸收峰 ($^4F_{9/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4F_{7/2}$, $^2G_{11/2}$, $^4G_{11/2}$), 结合(1)式和(2)式, 并用最小二乘法, 计算出扎得-奥菲而特强度参量 Ω_k ($k=2, 4, 6$), 列于表 2 中。拟合误差可以用计算谱线强度和实验谱线强度之间的均方根偏差表示:

$$S_{ms} = \sqrt{(q-p)^{-1} \sum (S_{meas} - S_{cal})^2}, \quad (3)$$

式中 p 和 q 分别为跃迁的数目和所要确定的参量的个数。

Ω_2 与玻璃基质结构有关。 Ω_2 越大, 玻璃共价性越强; 反之, 离子性越强。表 2 数据显示, 对硼硅酸盐玻璃而言, 单掺钇样品 (Z_1, Z_2, Z_3) 随钇离子浓

度的增大, Ω_2 越来越小, 即钇离子周围的对称性随掺杂浓度的增大而降低。镱钇共掺样品 (Z_4, Z_5, Z_6), 钇浓度一定时, 随着镱离子浓度的增大, Ω_2 越来越大, 表明镱离子的加入增强了离子的共价性。比较掺钇浓度相同、掺镱浓度不同的样品 (即 Z_1, Z_4, Z_5 和 Z_6) 的 Ω_2 值, 可以发现, 当镱离子浓度增加到一定值时 (Z_5 和 Z_6), 掺镱样品的 Ω_2 值大于不掺镱的样品。并且样品 Z_5 和 Z_6 的 Ω_2 值比已报道的硅酸盐 ($\Omega_2 = 4.23 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)、氟化物 ($\Omega_2 = 2.91 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)、铋酸盐玻璃中 ($\Omega_2 = 3.86 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) 的数值^[21]都要大。

表 2 所有样品的 $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ 和 Ω_4/Ω_6 值

Table 2 Values of $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ and Ω_4/Ω_6 for all samples

	$\Omega_2/(10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4/(10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_6/(10^{-20} \text{ cm}^2)$	Ω_4/Ω_6
Z_1	4.5187	0.4447	0.5112	0.87
Z_2	4.1835	0.6867	0.4320	1.53
Z_3	4.1144	0.6602	0.4553	1.45
Z_4	3.7292	0.5144	0.3941	1.31
Z_5	4.7160	0.7586	0.4599	1.64
Z_6	4.8915	0.7476	0.5014	1.49

Ω_4 与 Ω_6 比值与奇晶场项的大小及跃迁分支比有密切的关系, 比值大说明晶场的三次项强于五次项。值得一提的是, 表 2 中硼硅酸盐的 Ω_6 值小于硅酸盐样品的相应值 $0.84 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ^[22], 原因在于样品中 SiO_2 的含量远大于 B_2O_3 的含量, 且 Si-O 键共价性强于 B-O 键。由于 Si-O 键对 B-O 键的取代, 使玻璃基质的总体共价性增强, 从而使 Er-O 键的共价性增强, 导致强度 Ω_6 较小。

表 3 列出了 Z_1, Z_4, Z_5, Z_6 五个能级的实验谱线强度 S_{exp} 和计算谱线强度 S_{cal} 。可以看到拟合误差 S_{ms} 较小, 说明计算准确。

表 3 样品 Z_1, Z_4, Z_5 和 Z_6 的实验谱线强度和计算谱线强度

Table 3 Measured and calculated spectral-line strengths of samples Z_1, Z_4, Z_5 and Z_6

Transition	Wavelength /nm	Spectral-line strength / (10^{-20} cm^2)			
		Z_1	Z_4	Z_5	Z_6
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	651	$S_{exp} = 0.4885442$	$S_{exp} = 0.4767191$	$S_{exp} = 0.6467724$	$S_{exp} = 0.6602643$
		$S_{cal} = 0.4892370$	$S_{cal} = 0.4741891$	$S_{cal} = 0.6428878$	$S_{cal} = 0.6559690$
$^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$	521	$S_{exp} = 3.4424571$	$S_{exp} = 2.8279130$	$S_{exp} = 3.5943840$	$S_{exp} = 3.6761060$
		$S_{cal} = 3.4155962$	$S_{cal} = 2.8769770$	$S_{cal} = 3.6793300$	$S_{cal} = 3.8022530$
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$	488	$S_{exp} = 0.3798250$	$S_{exp} = 0.3262011$	$S_{exp} = 0.4046254$	$S_{exp} = 0.4277399$
		$S_{cal} = 0.3859133$	$S_{cal} = 0.3226814$	$S_{cal} = 0.3997819$	$S_{cal} = 0.4242012$
$^4I_{15/2} \rightarrow ^2G_{11/2}$	406	$S_{exp} = 0.1098452$	$S_{exp} = 0.0858312$	$S_{exp} = 0.1064377$	$S_{exp} = 0.1151028$
		$S_{cal} = 0.1215906$	$S_{cal} = 0.1071202$	$S_{cal} = 0.1373538$	$S_{cal} = 0.1435508$
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$	377	$S_{exp} = 4.5033479$	$S_{exp} = 3.7786510$	$S_{exp} = 4.8486390$	$S_{exp} = 5.0404360$
		$S_{cal} = 4.4428550$	$S_{cal} = 3.7409740$	$S_{cal} = 4.7832530$	$S_{cal} = 4.9434960$
S_{ms}		$4.8 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$	$4.6 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$	$7.9 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$	$11.4 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$

3.2 自发跃迁几率、辐射寿命和荧光分支比

利用扎得-奥菲而特理论,可以计算自发跃迁几率 A

$$A(J_1, J_2) = \frac{64\pi^4}{3h\lambda^3(2J_1 + 1)} \left[\frac{S_{ed}n(n^2 + 2)^2}{9 + n^3S_{md}} \right], \quad (4)$$

辐射寿命

$$\tau = 1 / \sum A(J_1 \rightarrow J_2), \quad (5)$$

荧光分支比

$$\beta(J_1 \rightarrow J_2) = A(J_1 \rightarrow J_2)\tau. \quad (6)$$

表 4 样品 Z_1 、 Z_4 、 Z_5 和 Z_6 中 Er^{3+} 离子的自发辐射几率 A 、荧光分支比 β 和辐射寿命 τ_{rad}

Table 4 Predicted spontaneous radiation transitions probability A , fluorescent branch ratios β and radiation lifetimes τ_{rad} of Er^{3+} ions in samples Z_1 , Z_4 , Z_5 and Z_6

Transition	Wavelength /nm	Z_1				Z_4			
		$A_{\text{ed}}/\text{s}^{-1}$	$A_{\text{md}}/\text{s}^{-1}$	$\beta/\%$	$\tau_{\text{rad}}/\text{ms}$	$A_{\text{ed}}/\text{s}^{-1}$	$A_{\text{md}}/\text{s}^{-1}$	$\beta/\%$	$\tau_{\text{rad}}/\text{ms}$
${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	1531	39.83	38.96	1	12.69	31.82	38.96	1	14.13
${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	976.2	65.32		78.64	12.04	51.65		75.77	14.67
$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	2696.1	6.47	11.3	21.36		5.22	11.3	24.23	
${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	800.1	30.16		62.37	20.68	34.32		70.14	20.44
$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	1677.1	15.89		32.86		12.32		25.18	
$\rightarrow {}^4I_{11/2}$	4437.7	0	2.29	4.77		0	2.29	4.68	
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	651	406.12		88.1	2.17	393.63		89.1	2.26
$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	1133.2	24.57		5.33		23.52		5.31	
$\rightarrow {}^4I_{11/2}$	1955	28.73		6.23		22.69		5.13	
$\rightarrow {}^4I_{9/2}$	3494.5	2.34		0.33		1.93		0.44	
${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	545.4	415.06		67.65	1.63	320.13		67.59	2.11
$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	847.5	166.20		27.09		128.13		27.03	
$\rightarrow {}^4I_{11/2}$	1236.1	12.57		2.05		9.88		2.08	
$\rightarrow {}^4I_{9/2}$	1713.3	18.32		3.21		15.52		3.27	
${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	377	16371.68		90.04	0.055	13785.29		88.72	0.064
$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	500.3	1086.85		5.98		946.09		6.05	
$\rightarrow {}^4I_{11/2}$	614.3	187.70		1.03		214.52		1.37	
$\rightarrow {}^4I_{9/2}$	712.9	168.36		0.93		139.16		0.89	
$\rightarrow {}^4F_{9/2}$	895.7	534.01		2.94		442.14		2.83	
$\rightarrow {}^2H_{11/2}$	1364.1	9.65		0.02		9.49		0.06	
${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	521	4154.09		≈ 1	0.241	3920.16		≈ 1	0.255
${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	488	963.45		≈ 1	1.04	805.59		≈ 1	1.24
${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	451	484.83		≈ 1	2.06	373.76		≈ 1	2.67
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	445.5	414.93		≈ 1	2.41	319.88		≈ 1	3.13

Transition	Wavelength /nm	Z_5				Z_6			
		$A_{\text{ed}}/\text{s}^{-1}$	$A_{\text{md}}/\text{s}^{-1}$	$\beta/\%$	$\tau_{\text{rad}}/\text{ms}$	$A_{\text{ed}}/\text{s}^{-1}$	$A_{\text{md}}/\text{s}^{-1}$	$\beta/\%$	$\tau_{\text{rad}}/\text{ms}$
${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	1531	38.29	38.96	1	12.94	41.11	38.96	1	12.49
${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	976.2	62.20		77.91	12.52	66.49		78.66	11.83
$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	2696.1	6.33	11.3	22.09		6.77	11.3	21.3	
${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	800.1	50.27		75.03	14.92	49.68		73.38	14.77
$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	1677.1	14.44		21.54		15.71		23.20	
$\rightarrow {}^4I_{11/2}$	4437.7	0	2.29	3.43		0	2.29	0.34	
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	651	533.66		89.66	1.68	544.52		89.3	1.64
$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	1133.2	31.87		5.35		32.42		5.32	
$\rightarrow {}^4I_{11/2}$	1955	27.26		4.58		29.19		4.79	
$\rightarrow {}^4I_{9/2}$	3494.5	2.44		0.41		2.53		0.59	

表 4 给出了掺铒、镱共掺硼硅酸盐玻璃样品 Z_1 和 Z_4 、 Z_5 、 Z_6 的自发跃迁几率 A_{ed} 、 A_{md} , 荧光强度分支比 β 和辐射寿命 τ_{rad} 。计算结果显示, 硼硅酸盐玻璃中铒离子的自发辐射寿命比已有报道的硅酸盐样品^[22] 的寿命要长。根据(1)式和(4)式可知, 电偶极谱线强度与 Ω_2 、 Ω_4 和 Ω_6 成正比, 并且电偶极跃迁几率与电偶极谱线强度成正比。由于样品 Ω_4 和 Ω_6 的值比一般报道的硅酸盐样品的值小一倍左右, 导致电偶极跃迁几率较小, 荧光寿命增长。

(续表)

Transition	Wavelength /nm	Z_5				Z_6				
		A_{ed}/s^{-1}	A_{md}/s^{-1}	$\beta/\%$	τ_{rad}/ms	A_{ed}/s^{-1}	A_{md}/s^{-1}	$\beta/\%$	τ_{rad}/ms	
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	545.4	373.58		67.4	1.8	407.30		67.2	1.65	
	$\rightarrow ^4I_{13/2}$	847.5	149.52	26.9		163.01		26.9		
	$\rightarrow ^4I_{11/2}$	1236.1	11.70	2.15		12.67		2.09		
	$\rightarrow ^4I_{9/2}$	1713.3	19.41	3.49		20.51		3.81		
$^4G_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	377	17626.03		88.5	0.0502	18216.52		88.53	0.0486	
	$\rightarrow ^4I_{13/2}$	500.3	1225.35	6.15		1264.55		6.15		
	$\rightarrow ^4I_{11/2}$	614.3	314.80	1.58		310.84		1.51		
	$\rightarrow ^4I_{9/2}$	712.9	175.71		0.88	182.61			0.887	
	$\rightarrow ^4F_{9/2}$	895.7	560.14		2.81	580.64			2.82	
	$\rightarrow ^2H_{11/2}$	1364.1	12.97		0.065	13.19			0.103	
	$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	521	5013.45		≈ 1	0.199	5180.93		≈ 1	0.193
		$^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	488	980.07	≈ 1	1.001	1058.88		≈ 1	0.944
$^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$		451	436.17	≈ 1	2.29	475.44		≈ 1	2.1	
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$		445.5	373.29	≈ 1	2.68	406.89		≈ 1	2.46	

3.3 吸收截面和发射截面

根据麦克库玻理论可知, 稀土离子的发射截面与吸收截面的之间存在如下可逆关系^[23]:

$$\sigma_e(\nu) = \sigma_a(\nu) \exp[(\epsilon - h\nu)/kT], \quad (7)$$

式中 ϵ 为与温度有关的激发能量, k 为玻尔兹曼常量, T 为绝对温度。

吸收截面可以由吸收光谱得到:

$$\sigma_a(\nu) = \frac{1}{0.4343NL} \lg \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)}, \quad (8)$$

式中 $I_0(\nu)$ 和 $I(\nu)$ 分别为光通过样品前后的强度。 ϵ 的计算公式为^[24]

$$\epsilon = kT \ln \left[\frac{c^2 A}{8\pi n^2 \int \nu^2 \sigma_a(\nu) \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) d\nu} \right], \quad (9)$$

由(4)式、(8)式和(9)式计算出样品 Z_1 、 Z_4 、 Z_5 和 Z_6 上转换红光和上转换绿光的值, 其结果列见表 5。

表 5 样品 Z_1 、 Z_4 、 Z_5 、 Z_6 上转换红光和绿光的 ϵ 值

Table 5 ϵ values of the up-conversion red and green emissions for samples Z_1 , Z_4 , Z_5 and Z_6

	ϵ	
	Red ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$)	Green ($^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$)
Z_1	15189.62	19205.44
Z_4	15173.23	19179.93
Z_5	15215.30	19223.46
Z_6	15215.09	19225.59

图 3 是样品 Z_5 的上转换 651 nm 红光发射截面和吸收截面的合成图。可以看出, 发射截面的峰值强度不仅低于吸收截面的峰值强度, 而且发射截面的峰值波长相对于吸收截面的峰值向长波方向移动约 9 nm。 Z_4 、 Z_5 、 Z_6 上转换红光发射截面的合成图(图 4), 三者峰值波长近似相同, 半峰全宽均在 30 nm

左右。但 Z_4 的受激发射截面明显小于 Z_5 和 Z_6 的受激发射截面, 最大者为 Z_6 ($0.18 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)。

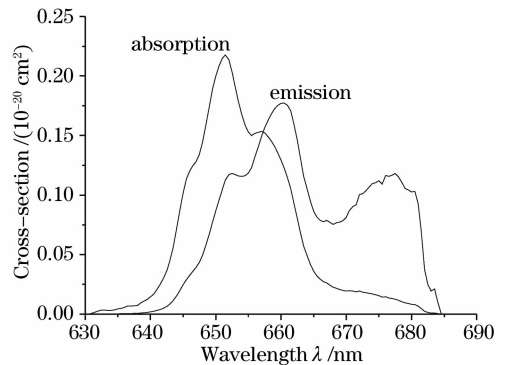


图 3 样品 Z_5 在 651 nm 的吸收截面和受激发射截面
Fig. 3 Absorption cross section and stimulated emission cross section of sample Z_5 at 651 nm

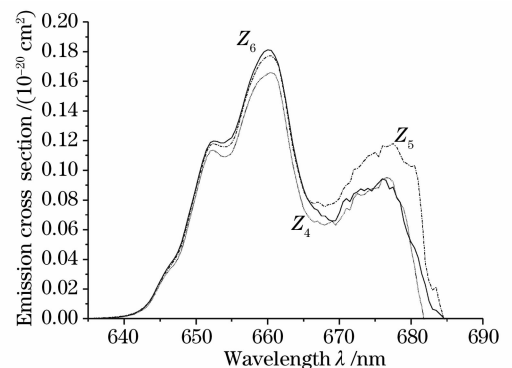


图 4 样品 Z_4 、 Z_5 、 Z_6 在 651 nm 的受激发射截面
Fig. 4 Stimulated emission cross section of samples Z_4 , Z_5 and Z_6 at 651 nm

样品 Z_5 的上转换 521 nm 绿光发射截面和吸收截面如图 5 所示。发射截面的峰值波长相对于吸收截面也有一约个 1 nm 的红移, 并且与图 3 相反,

发射截面的峰值强度高于吸收截面的峰值强度,也未显示出能级劈裂。同样, Z_4 和 Z_6 的上转换绿光发射截面和 Z_5 基本相似,半峰全宽皆在7 nm左右,如图6所示。最大发射截面仍然是样品 Z_6 ,为 $2.35 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。

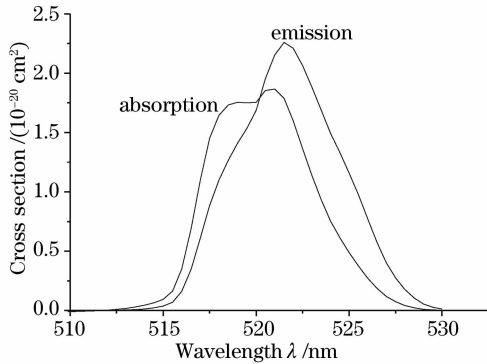


图5 样品 Z_5 在521 nm的吸收截面和受激发射截面

Fig. 5 Absorption cross section and stimulated emission cross section of sample Z_5 at 521 nm

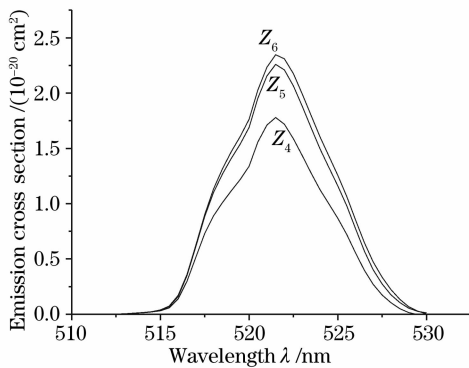


图6 样品 Z_4 、 Z_5 、 Z_6 在521 nm的受激发射截面

Fig. 6 Stimulated emission cross sections of samples Z_4 , Z_5 and Z_6 at 521 nm

图4和图6表明,铈钇共掺硼硅酸盐玻璃样品中,钇离子浓度一定时,增加铈离子浓度,有利于增强上转换红光和绿光的发射强度。

4 结 论

利用扎得-奥菲而特理论计算钇离子的扎得-奥菲而特强度参量 Ω_k ,以及自发辐射寿命 τ 、自发辐射跃迁几率 A 、荧光分支比 β 、谱线强度 S 等参量,并用麦克库玻理论分析了铈钇共掺硼硅酸盐玻璃样品钇离子上转换红光($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$)、绿光($^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$)的受激发射截面。结果表明,扎得-奥菲而特强度参量 Ω_2 有明显规律:单掺钇系列,钇浓度增加 Ω_2 减小;铈钇共掺系列,铈浓度增加 Ω_2 增加,且大于已有报道的硅酸盐、氟化物、铋酸盐玻璃的 Ω_2 值,表

明该体系基质材料的共价性较强。计算结果同时表明,掺铈浓度的提高,不仅改善了钇离子的激活度,也使钇在521 nm上转换绿光和651 nm上转换红光的受激发射截面增大。说明增加敏化剂铈离子浓度,有利于钇离子的上转换发光。

参 考 文 献

- 1 A. J. Kenyon. Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics[J]. *Progress in Quant. Electron.*, 2002, **26**(2): 225~284
- 2 Li Chengren, Song Shide, Zhou Songqiang *et al.*. Investigation of laser anneal on Yb-Er co-doped Al_2O_3 films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(7): 1322~1326
李成仁,宋世德,周松强等. 铈钇共掺 Al_2O_3 薄膜激光退火研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(7): 1322~1326
- 3 A. S. S. de Camargo, É. R. Botero, É. R. M. Andreeeta *et al.*. 2.8 and 1.55 μm emission from diode-pumped Er^{3+} -doped and Yb^{3+} co-doped lead lanthanum zirconate transparent ferroelectric ceramic[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(24): 24112-1~6
- 4 Li Shufeng, Li Chengren, Song Changlie. Er-doped and Yb/Er co-doped Al_2O_3 waveguide amplifier[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(5): 928~934
李淑凤,李成仁,宋昌烈. 掺Er及Yb/Er共掺 Al_2O_3 光波导放大器的理论与实验研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(5): 928~934
- 5 Wang Jiehong, Mu Huan, Jin Guoliang *et al.*. The characteristic of Er-doped phosphate glass waveguide amplifier[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(1): 99~104
王洁红,慕 桓,金国良等. 掺铈磷酸盐玻璃波导放大器的特性研究[J]. *光学学报*, 2005, **25**(1): 99~104
- 6 Oprea Isabella-Ioana, Hartmut Hesse, Klaus Betzler. Luminescence of erbium-doped bismuth-borate glasses[J]. *Opt. Mater.*, 2006, **28**(10): 1136~1142
- 7 Chen Baoyu, Zhao Shilong, Zhang Debao. Spectroscopic properties of Er^{3+} doped $\text{TeO}_2\text{WO}_3\text{Na}_2\text{O}$ glasses for ion-exchanged waveguide devices[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(3): 364~368
陈宝玉,赵士龙,张德宝. 掺铈铋-铈-钠玻璃基质的光谱性质研究[J]. *光学学报*, 2005, **25**(3): 364~368
- 8 Zhang Xudong, Xu Tiefeng, Nie Qiuhua *et al.*. Investigation of spectral properties and thermal stability of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses[J]. *Acta Chin. Phys.*, 2007, **56**(3): 1758~1764
张旭东,徐铁锋,聂秋华等. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺碲硼硅酸盐玻璃的光谱性质和热稳定性研究[J]. *物理学报*, 2007, **56**(3): 1758~1764
- 9 Li Chengren, Dong Bin, Li Lei *et al.*. Green and red up-conversion emissions and thermometric application of Er^{3+} -doped silicate glass[J]. *Chin. Phys. B*, 2008, **17**(1): 224~227
- 10 Ma Hongping, Xu Shiqing. Influence of OH^- on upconversion luminescence of Er^{3+} -doped tellurite glasses [J]. *Chin. J. Lasers*, 2006, **33**(8): 1113~1116
马红萍,徐时清. OH^- 对掺 Er^{3+} 磷酸盐玻璃上转换发光的影响[J]. *中国激光*, 2006, **33**(8): 1113~1116
- 11 Gang Zhou, Shixun Dai, Chunlei Yu *et al.*. Enhancement of upconversion luminescence due to the formation of nanocrystals in Er^{3+} -doped tellurite glasses[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2006, **4**(1): 36~38
- 12 Chengren Li, Bin Dong, Shufeng Li *et al.*. Er^{3+} - Yb^{3+} co-doped silicate glass for optical temperature sensor[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **443**(4~6): 426~429

- 13 Chengren Li, Changlie Song, Shufeng Li *et al.*. Experimental investigation of photoluminescence spectra of Yb^{3+} sensitized Er^{3+} -doped glass samples in series[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(11): 664~667
- 14 Li Chengren, Song Changlie, Rao Wenxiong *et al.*. Experiment investigation of photoluminescence spectrum of two erbium-doped glass samples in series[J]. *Acta Chin. Phys.*, 2003, **52**(3): 751~755
李成仁, 宋昌烈, 饶文雄等. 两片掺钕玻璃样品级联荧光光谱的实验研究[J]. *物理学报*, 2003, **52**(3): 751~755
- 15 Zhou Songqiang, Li Chengren, Liu Zhongfan *et al.*. Multiwave spectroscopic properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped silicate glasses [J]. *Acta Photonica Sinica*, (accepted)
周松强, 李成仁, 刘中凡等. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺硅酸盐玻璃样品的多波段光谱特性[J]. *光子学报*, (已接收)
- 16 Judd B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions[J]. *Phys. Rev. B*, 1963, **127**(3): 750~761
- 17 G. S. Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare earth ions[J]. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**(3): 551~520
- 18 Weber M J. Probabilities for radiative and nonradiative decay of Er^{3+} in LaF_3 [J]. *Phys. Rev.*, 1967, **157**(2): 262~272
- 19 C. A. Morrison, R. P. Leavitt. Crystal-field analysis of triply ionized rare earth ions in lanthanum trifluoride[J]. *J. Chem. Phys.*, 1979, **71**(6): 2366~2374
- 20 Leavitt R P, Morrison C A. Crystal-field analysis of triply ionized rare earth ions in lanthanum II . Intensity calculations[J]. *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**(2): 749~756
- 21 Li Guangpo, Xu Tiefeng, Nie Qiuhua *et al.*. Spectroscopic properties and Judd-Ofelt theory analysis of Er^{3+} doped tellurite glass[J]. *Chin. J. Luminescence*, 2006, **27**(2): 164~168
李广坡, 徐铁峰, 聂秋华等. 掺 Er^{3+} 碲酸盐玻璃的光谱性质与 Judd-Ofelt 理论分析[J]. *发光学报*, 2006, **27**(2): 164~168
- 22 Sun Jiangting, Zhang Jiahua, Chen Baojiu *et al.*. Preparation and optical properties of Er^{3+} doped gadolinium borosilicate glasses [J]. *J. Rare Earths*, 2004, **22**(6): 832~836
孙江亭, 张家骅, 陈宝玖等. 新型掺钕钆硼硅酸盐玻璃的制备和光学性质的研究[J]. *中国稀土学报*, 2004, **22**(6): 832~836
- 23 D. E. McCumber. Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra [J]. *Phys. Rev. A*, 1964, **136**(4A): A954~A957
- 24 Li Maohe, Hu Hefang, Qi Changhong. A method to calculate the emission cross section of rare-earth ions[J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(5): 626~629
李毛和, 胡和方, 祁长鸿. 一种稀土离子发射截面的计算方法[J]. *光学学报*, 2001, **21**(5): 626~629

Chinese Optics Letters (《中国光学快报》)“生物光子学”专题 征 稿 启 事

光学技术给生物医学成像、传感以及诊断学领域带来了重大变革,并产生了巨大影响。例如,内窥镜激光共聚焦显微镜、光学相干层析技术(OCT)等光学成像技术为生物组织提供了高分辨率的三维影像;而各种光学传感技术也被应用于生物医学中提供高灵敏度的痕量气体分析和化学分析。*Chinese Optics Letters* (《中国光学快报》)计划于2008年12月推出“生物光子学”专题栏目,现特向国内外广大读者以及作者征集“生物光子学”方面原创性的研究论文,旨在集中反映该领域基础理论的研究进展以及最先进的临床试验水平。

征稿范围包括:

- Optical imaging techniques
- Non-invasive optical diagnostics
- Laser tissue treatment
- Optical bio-sensors
- Optical biomedical instrumentation
- Other

Feature Editor:

Jin U. Kang

Department of Electrical and Computer Engineering, Johns Hopkins University

截稿日期:2008年7月15日

投稿方式以及格式:可直接将稿件电子版发至邮箱:col@mail.shnc.ac.cn(主题标明“生物光子学专题投稿”),或通过网上投稿系统直接上传稿件(投稿类型选择 focus issue submission),详情请参见《中国光学快报》网站:<http://www.col.org.cn>。投稿必须是英文稿,其电子版请使用 Latex 或者 MS-Word 格式。有任何问题请发邮件至 col@mail.shnc.ac.cn 询问。