

文章编号:1004-4213(2011)01-0061-3

Tm³⁺ / Yb³⁺ 共掺杂 ZBLAN 玻璃的多光子紫外上转换发光

何春风, 赵丹, 秦冠仕, 揣晓红, 王丽丽, 郑克志, 秦伟平

(吉林大学 a. 电子科学与工程学院 集成光电子学国家重点联合实验室吉林大学实验区; b. 物理学院, 长春 130012)

摘 要:利用光谱分析手段研究了熔融淬火法制备的 Tm 和 Yb 共掺杂的重金属氟化物玻璃 ZrF₄-BaF₂-LaF₃-AlF₃-NaF 的上转换发光性质. 在 980 nm 连续激光的激发下, 观察到了较强的 363 nm (¹D₂→³H₆), 347 nm (¹I₆→³F₄) 和 291 nm (¹I₆→³H₆) 的紫外上转换发光, 以及中心位于 454 nm, 475 nm, 643 nm, 687 nm 和 804 nm 的上转换荧光. 这些上转换发射所对应的 f-f 跃迁为 ¹D₂→³F₄, ¹G₄→³H₆, ¹G₄→³F₄, ³F₃→³H₆ 和 ³H₄→³H₆. 根据上转换发光强度随泵浦光功率的双对数变化关系得到, 347 nm 和 363 nm 的发光分别属于 5 光子和 4 光子上转换过程. 结果表明: Tm 和 Yb 共掺杂的 ZrF₄-BaF₂-LaF₃-AlF₃-NaF 玻璃可以有效地把近红外波段的激光转化成紫外波段的光.

关键词:紫外上转换; Tm³⁺/Yb³⁺ 共掺; ZrF₄-BaF₂-LaF₃-AlF₃-NaF

中图分类号: O048

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20114001.0061

0 引言

多光子上转换通常被认为是获得有效紫外激光的途径, 迄今为止, 上转换已经实现了彩色显示、红外激光探测、成像、生命科学、激光、光学数据存储和温度传感器等的一系列的应用^[1-3]. 重金属氟化物玻璃基质材料的声子能量很低, 稀土离子在其中的无辐射跃迁几率小, 上转换效率高, 并且许多在氧化物及晶体中不能观察到的跃迁在重金属氟化物中能够观察到. 这些优点引起了研究者的极大兴趣. 利用重金属氟化物玻璃基质掺杂稀土发光中心来获得上转换激光是可以实现紧凑型全固态短波长激光器的可行途径. 在这些玻璃中, ZrF₄-BaF₂-LaF₃-AlF₃-NaF (ZBLAN) 以其易于制作, 掺杂稀土氟化物不引入电荷补偿等优点成为最具潜力的基质材料. Yb³⁺ 离子作为敏化中心被引入, 希望在获得有效的上转换敏化的同时不引起显著的荧光猝灭, 以提高稀土离子激活中心的上转换发光强度^[4-5]. 另外, Tm³⁺ 离子是一种倍受瞩目的光学激活中心, Tm³⁺/Yb³⁺ 共掺 ZBLAN 玻璃有着很好的光学和材料性能, 对它的深入研究具有重要意义. 但是目前关于 Tm³⁺/Yb³⁺

共掺系统在玻璃中的光谱性质的研究多集中于有氧玻璃的可见光或红外光部分^[6-8], 对于 ZBLAN 紫外波段, 尤其是 347 nm 波段的研究却未曾报道.

本文研究了 Tm³⁺/Yb³⁺ 共掺 ZBLAN 玻璃的紫外和可见上转换发光, 发现了与可见光可比拟的强紫外上转换发光, 并在 ZBLAN 玻璃中首次观察到了 347 nm 的紫外光, 这有助于促进上转换研究推向实际应用.

1 实验

1.1 样品制备

实验所用 ZrF₄ 为进口粉末材料, 稀土材料为光谱纯试剂(99.99%), AlF₃ 和 BaF₂ 等均为分析纯. 玻璃成分为 53ZrF₄-20 BaF₂-4LaF₃-3AlF₃-20NaF (数字表示 mol%). 实验中制作的样品中, Yb 和 Tm 的摩尔浓度的浓度分别为 2.5% 和 0.5%.

按玻璃成分的比例, 称量总重为 10 g 的材料粉末并放入研钵中充分研磨约 2 h. 将研磨充分、混合均匀的混合物倒入白金坩埚中, 再将白金坩埚放入电阻炉中进行烧结. 烧制温度为 1 200 °C, 恒温 10 min. 烧结过程结束后, 立即取出样品, 熔融状态

基金项目: 国家高技术研究发展(No. 2009AA03Z309)、吉林省科技厅国际合作项目(No. 20100702)和吉林大学基本科研业务费项目(No. 421033461411)资助

第一作者: 何春风(1980-), 女, 讲师, 博士后, 主要研究方向为稀土上转换发光及应用. Email: hecf@jlu.edu.cn

导师: 秦伟平(1961-), 男, 教授, 主要研究方向为稀土纳米发光材料及其光学性质. Email: wpqin@jlu.edu.cn

收稿日期: 2010-07-19; 修回日期: 2010-09-02

下倒入预热过的铝板上进行急速冷却,得到表面平整的透明玻璃片.

1.2 性能测试

测试了掺杂不同稀土离子样品的吸收光谱,测试范围为 300~1 100 nm,所用仪器为日本岛津 UV/Vis/NIR-3 600 紫外-分光光度计.用日本日立 F-4500 测量样品的上转换发光光谱,980 nm 激光二极管为激发光源,狭缝为 2.5 nm.所有测试均在室温下完成.

2 结果与讨论

2.1 Tm 离子的吸收光谱

合成 Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 共掺杂 ZBLAN 后,用紫外分光光度计测试样品在 300~1 100 nm 范围内的吸收,如图 1.可以看出,样品在可见以及近红外光波段都有很强的吸收,而且在紫外部分的吸收也很强,其中 980 nm 附近的吸收峰来自 Yb^{3+} 离子.不同掺杂浓度的样品吸收谱除了强度不同外,它们的吸收光谱的吸收峰位和形状基本相间.根据材料的吸收特性,选择 980 nm 连续激光器为激发光源.

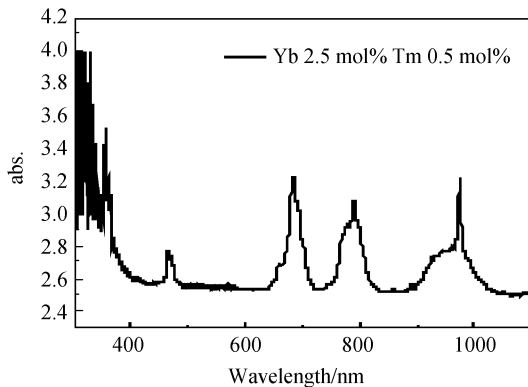


图 1 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 ZBLAN 玻璃的吸收光谱
Fig. 1 Absorption spectrum of the $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped ZBLAN

2.2 Tm 离子的上转换发光光谱

在 980 nm 激光激发下,肉眼可见明亮的蓝紫色发光.本文测量了 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 ZBLAN 的 200~1 000 nm 波长范围的上转换发光光谱,结果列于图 2.由图 2 可以看出光谱中存在丰富的上转换发光谱线,分别位于 291、347、363、454、475、643、687 和 804 nm.通过与吸收光谱和能级结构的比较可以指出这些上转换发光为 $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 、 $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 、 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 、 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 、 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 、 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 、 $^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 和 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 能级跃迁.200~400 nm 紫外上转换发光结果列于图 3.由图 3 发现 347 nm 和 363 nm 的发射很强,这意味着 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 ZBLAN 材料可以将近红外的连续激光转换成短波长的紫外光.

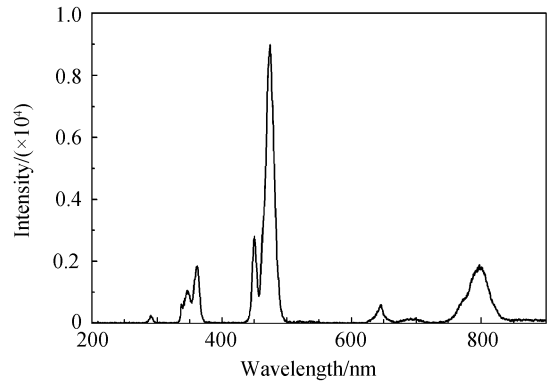


图 2 980 nm 激光激发下 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的上转换发光光谱

Fig. 2 Up-conversion fluorescence spectrum under 980 nm excitation

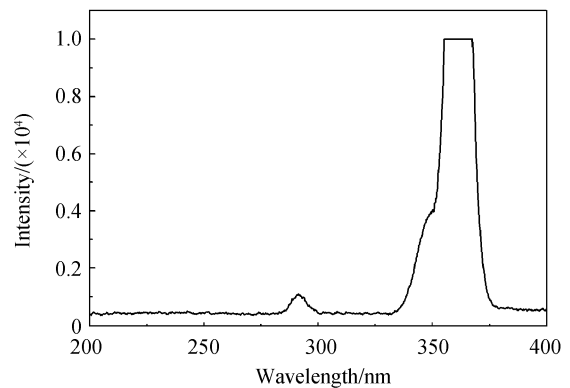


图 3 紫外部分的上转换发光光谱

Fig. 3 Up-conversion fluorescence spectrum in UV region

图 4 给出了 Tm^{3+} 及 Yb^{3+} 能级简图,并在图中标出了可能的上转换过程. Yb^{3+} 吸收能量后,持续不断地把能量传递给 Tm^{3+} ,以布居 $^3\text{H}_5$ 、 $^3\text{F}_3$ ($^3\text{F}_2$) 及 $^1\text{G}_4$ 能级.由于在能量传递 $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ (Yb^{3+}): $^1\text{G}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ (Tm^{3+}) 中能量失配 ($\sim 3\ 516\ \text{cm}^{-1}$) 比较大,交叉弛豫过程 $^3\text{F}_2 + ^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6 + ^1\text{D}_2$ (Tm^{3+}) 在布居 $^1\text{D}_2$ 能级时起了很大作用^[9].

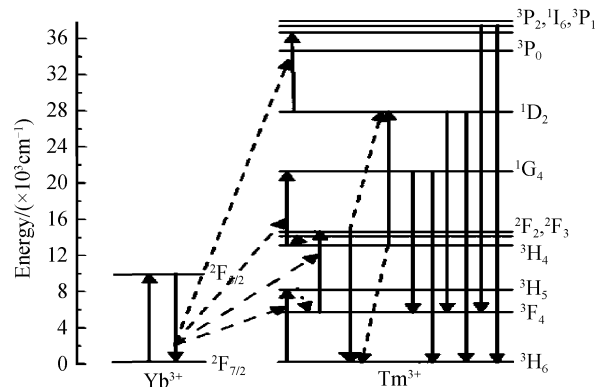


图 4 Yb^{3+} 及 Tm^{3+} 能级简图

Fig. 4 Energy level diagrams of Yb^{3+} ions and Tm^{3+} ions and UC emission mechanism

为了更好地理解上转换机理,本文改变泵浦激光功率,逐点测量了上转换发光强度 I 随 980 nm 泵浦激光功率 P 的变化,其中信号强度由光谱峰包络

线和基线之间的积分面积来代表. 用最小平方拟合办法来获取双对数 $\log I \sim \log P$ 曲线的斜率, 线性拟合的斜率 n 值即为光子数. 由计算可知: 其中 687 nm 和红光 804 nm 发光属于双光子过程; 对于 643 nm 的可见光发射, n 值为 2.64, 意味着 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 上转换发光属于 3 光子过程; 紫外 363 nm 的 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 的上转换发光属于 4 光子过程; 另外, 发现紫外 347 nm 上转换发光的 $\log I \sim \log P$ 曲线的斜率为 4.64, 说明了 347 nm 发光是五光子上转换过程. 得到的部分双对数 $\log I \sim \log P$ 曲线如图 5.

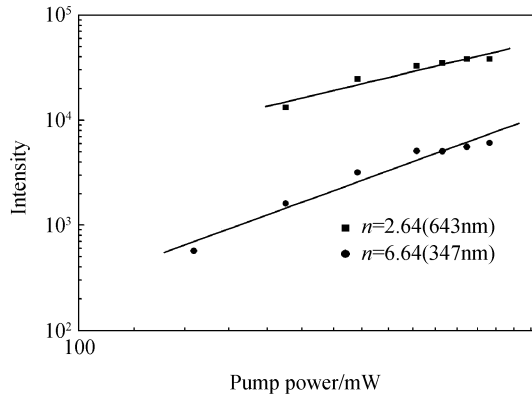


图 5 上转换发光强度随激发光功率的关系

Fig. 5 Plots (log-log) of emission intensity versus excitation power

3 结论

本文研究了在 980 nm 半导体激光激发下 Tm, Yb 共掺 ZBLAN 里 Yb^{3+} 敏化 Tm^{3+} 的可见和多光子紫外上转换发光. 为了更好的理解上转换发光现象, 测量了吸收光谱和上转换发射光谱, 指出了上转换荧光峰的归属. 347 nm 和 363 nm 紫外上转换发光来自 $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 和 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 的辐射跃迁. 用功率依赖实验证实了 $^1\text{I}_6$ 、 $^1\text{D}_2$ 和 $^1\text{G}_4$ 能级的上转换发光分别是五光子、四光子和三光子上转换过程, 而 $^3\text{F}_3$ 能级和 $^3\text{H}_4$ 能级的上转换发光是双光子上转换过程.

Multi-photon UV Upconversion Luminescence of Yb^{3+} and Tm^{3+} Co-doped ZBLAN Glass

HE Chun-feng, ZHAO Dan, QIN Guan-shi, CHUAI Xiao-hong, WANG Li-li, ZHENG Ke-zhi, QIN Wei-ping

(a. State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering;
b. College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: The ultraviolet upconversion luminescence properties of the Tm^{3+} ion sensitized by the Yb^{3+} ion were studied, in fluoride glass as excited by a 980 nm continuous wave diode laser. Red, blue, and even ultraviolet emissions were observed with $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ glass, and it was also found that the peaks at 291, 347, 363, 454, 475, 643, 687 and 804 nm correspond to the transitions of $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_6$, and $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, respectively. According to the relationship between the pump power and the upconversion peaks intensity, 347 nm and 363 nm ultraviolet emissions are five photon and four photon processes respectively. The research results show that the $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ glass of the Tm^{3+} ion sensitized by the Yb^{3+} ion can effectively transform the near-infrared waveband laser to the ultraviolet.

Key words: Ultraviolet upconversion; $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped; $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$

稀土离子上转换机制的研究对指导激光材料的配制、提高稀土离子的上转换效率、促进实现小型全固化蓝绿光激光器的发展有着重要的理论意义与实际意义.

参考文献

- [1] DOWNING E, HESSELINK L, RALSTON J, *et al.* A three-color, solid-state, three-dimensional display [J]. *Science*, 1996, **273**(5279): 1185-1187.
- [2] BALDA R, GARCIA-ADEVA A J, VODA M, *et al.* Upconversion processes in Er^{3+} -doped KPb_2Cl_5 [J]. *Physical Review B*, 2004, **69**(20): 205203-205210.
- [3] SANDERS S, WAARTS R G, MEHUYS D G, *et al.* Laser diode pumped 106 mW blue upconversion fiber laser [J]. *Applied Physics Letters*, 1995, **67**(13): 1815-1817.
- [4] MARTIN I R, MENDEZ RAMOS J, RODRIGUEZ V D, *et al.* Increase of the 800 nm excited Tm^{3+} blue upconversion emission in fluorindate glasses by codoping with Yb^{3+} ions [J]. *Optical Materials*, 2003, **22**(4): 327-333.
- [5] NOGINOV M A, CURLEY M, VENKATESWARU P, *et al.* Excitation scheme for the upper energy levels in a $\text{Tm} : \text{Yb} : \text{BaY}_2\text{F}_8$ laser crystal [J]. *JOSA B*, 1997, **14**(8): 2126-2136.
- [6] ZHANG Xi-yan, LIU Quan-sheng, JI Hong-lei, *et al.* Preparation and luminescence property of fluorophosphate glass ceramic doped with rare earth ions [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(Sup1): 168-170.
张希艳, 刘全生, 季洪雷, 等. 稀土掺杂氟磷酸盐微晶玻璃的制备与发光性能 [J]. *光子学报*, 2008, **37**(Sup1): 168-170.
- [7] ZHANG Hong-wei, YANG Qiu-hong, XU Jun, *et al.* Spectroscopy characteristics of Yb-doped yttrium lanthanum oxide transparent laser ceramics [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(2): 286-289.
张红伟, 杨秋红, 徐军, 等. Yb^{3+} 氧化镧钪透明激光陶瓷的光谱特性 [J]. *光子学报*, 2007, **36**(2): 286-289.
- [8] WANG Meng, YI Li-xia, ZHANG Li-yan, *et al.* 2 μm fluorescence performance of Yb-Tm-Ho triply-doped fluorophosphate glass under 980 nm excitation [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(Sup1): 5-9.
王孟, 衣丽霞, 张丽艳, 等. 980 nm 泵浦下 Yb-Tm-Ho 三掺氟磷酸盐玻璃的 2 μm 荧光性质 [J]. *光子学报*, 2008, **37**(Sup1): 5-9.
- [9] WANG Guo-feng, QIN Wei-ping, WANG Li-li, *et al.* Intense ultraviolet upconversion luminescence from hexagonal $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ microcrystals [J]. *Optics Express*, 2008, **16**(16): 11907-11914.