

Tm³⁺/Ho³⁺ 共掺碲酸盐玻璃 2.0 μm 发光性质研究

印 冰, 杨中民, 杨钢锋, 姜中宏

(华南理工大学 特种功能材料及其制备新技术教育部重点实验室, 广东 广州 510640)

摘 要: 研究了 Tm³⁺/Ho³⁺ 离子共掺碲酸盐玻璃的光谱性质, 应用 Judd-Ofelt 理论计算了玻璃的各项光谱参数, 推导了速率方程。表明 ³H₄→³F₄ 自发辐射跃迁几率很小, 这一跃迁发射为一自终止系统。Tm³⁺ 离子 ³F₄ 上粒子数主要来源于 ³H₄+³H₆→²³F₄ 的交叉弛豫过程。玻璃的荧光光谱表明, 随着 Ho₂O₃ 浓度的增加, Tm³⁺ 离子 ³F₄→³H₆ 跃迁的 1.8 μm 发光强度降低, 而 Ho³⁺ 离子 ⁵I₇→⁵I₈ 跃迁的 2.0 μm 发光强度迅速升高, 说明 Ho₂O₃ 浓度的增加, Tm³⁺ 离子和 Ho³⁺ 离子间的能量转移作用逐渐加强。

关键词: 碲酸盐玻璃; Tm³⁺/Ho³⁺ 离子; 交叉弛豫; 能量转移

中图分类号: TQ171⁺12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2008)06-1016-03

Tm³⁺、Ho³⁺ 离子共掺是实现 2.0 μm 发光的有效途径, 2.0 μm 激光在医疗中有重要的应用^[1]。在 800 nm LD 泵浦源直接激发下, Ho³⁺ 离子不能直接被激发而获得 2.0 μm 的发光。而 Tm³⁺/Ho³⁺ 离子共掺, 通过 Tm³⁺ 离子 ³F₄ 能级对 Ho³⁺ 离子 ⁵I₇ 能级的能量转移, 敏化 Ho³⁺ 离子而得到 2.0 μm 的发光^[2]。碲酸盐玻璃具有许多优良的性质, 如有较宽的红外透过范围 (直到 6 μm), 较低的声子能量 (约 750 cm⁻¹), 高的折射率 (2.0 以上)^[3]。而且, 碲酸盐玻璃有较低的熔制温度及较高的稀土溶解能力, 是适合 Tm³⁺、Ho³⁺ 离子掺杂的良好基质材料^[4]。由于 Tm³⁺、Ho³⁺ 离子在硅酸盐、磷酸盐玻璃中很难发光, 对 Tm³⁺/Ho³⁺ 离子共掺 2 μm 发光的报道也多集中在氟化物玻璃^[5,6]以及硅酸盐玻璃光纤中^[7-9]。因此将碲酸盐玻璃的优良性质及 Tm³⁺、Ho³⁺ 离子 2.0 μm 的发光性质结合起来, 研究新型激光材料具有重要意义。本工作研究了组成为 70TeO₂-15ZnO-10Nb₂O₅-5SrO (mol%) 玻璃中 Tm³⁺/Ho³⁺ 离子共掺发光特性。探讨了不同 Ho³⁺ 离子浓度对发光强度的影响。

1 玻璃样品的制备与性能测试

稀土掺杂的碲酸盐玻璃组成 (mol%) 为: 70TeO₂-15ZnO-10Nb₂O₅-5SrO-0.5Tm₂O₃-xHo₂O₃ (x=0、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2) 及 70TeO₂-15ZnO-10Nb₂O₅-5SrO-0.2Ho₂O₃。称取 10 g 配合料, 充分混合均匀后置于铂坩埚中, 于 850 °C 下熔制 20 min, 待玻璃液澄清后浇注于预热的不锈钢模上, 成型后送入马弗炉中退火。

退火后的玻璃样品加工成 10 mm×15 mm×2 mm 试样, 两大面抛光后进行测试。

玻璃的吸收光谱测定采用 PERKIN-ELMER-LAMBDA 900UV/VIS/NIR 型分光光度计, 测量范围为 350~2300 nm, 分辨率为 1 nm。荧光光谱采用法国 J-Y 公司生产的 Triax 320 型荧光光谱仪测量, 用 2 W 中心波长 800 nm 的 LD 作为抽运源, 用 PbSe 作探测器, 信号经锁相放大器放大后记录。所有样品的测试条件保持一致, 均在室温条件下测得。

2 结果与讨论

图 1 为碲酸盐玻璃中 Tm³⁺ 离子、Ho³⁺ 离子单掺及 Tm³⁺/Ho³⁺ 离子共掺的吸收光谱, Tm³⁺、Ho³⁺ 离子对应吸收峰如图中标识。Judd-Ofelt 理论^[10-12]常用来计算稀土离子在不同玻璃基质中的光谱参数如强度参数 Ω_t (t=2, 4, 6), 自发辐射跃迁几率, 荧光分支比和辐射寿命等。表 1 列出了单掺 0.5 mol% Tm₂O₃ 时计算得到的 Tm³⁺ 离子一系列光谱参数。可知 Tm³⁺ 离子的 ³H₄→³H₅、³F₄、³H₆ 跃迁的荧光分支比分别为 0.47%、1.91%、91.03%, 可看出 ³H₄→³F₄ 辐射跃迁的荧光分支比与 ³H₄→³H₆ 辐射跃迁相差 1 个数量级, ³H₄→³F₄ 自发辐射跃迁几率很小, 这一跃迁发射为一自终止系统, 表明产生 ³F₄→³F₆ 跃迁时, ³H₄ 能级上的粒子还有其它来源。

稀土离子发光强度 I 与发光能级上布居的粒子数成正比关系。粒子数越多, 则发光强度越大。设 Tm³⁺

收稿日期: 2007-06-28

基金项目: 国家自然科学基金(50402007)及教育部新世纪优秀人才项目(CNCET-04-0823)资助

作者简介: 印 冰, 男, 1978 年生, 博士, 华南理工大学光通信材料研究所, 广东 广州 510640, 电话: 020-88222992

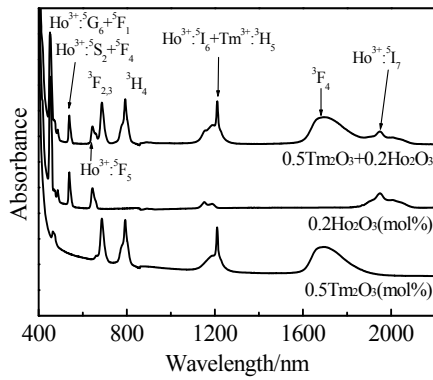


图 1 碲酸盐玻璃 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺吸收光谱

Fig.1 Absorption spectra of $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ co-doped tellurite glass

离子 $^3\text{H}_4$ 能级粒子数为 N_2 , $^3\text{F}_4$ 能级粒子数为 N_1 , 基态 $^3\text{H}_6$ 能级粒子数为 N_0 , 则速率方程表示为:

$$\frac{dN_2}{dt} = P\sigma_0 N_0 - \frac{N_2}{\tau} - CN_0 N_2 \quad (1)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \beta \frac{N_2}{\tau} + 2CN_0 N_2 - AN_1 \quad (2)$$

$$N_0 + N_1 + N_2 = N \quad (3)$$

式中, P 是光子流密度, σ_0 是从基态 $^3\text{H}_6$ 到 $^3\text{H}_4$ 的吸收截面, τ 是 $^3\text{H}_4$ 能级的寿命, C 是交叉弛豫系数, A 是 $^3\text{F}_4$ 能级的自发辐射几率, N 为总的粒子数。交叉弛豫过程不仅与离子浓度有关, 还跟泵浦功率有关。

在稳态时, $\frac{dN_2}{dt} = \frac{dN_1}{dt} = 0$, 则有:

$$P\sigma_0 N_0 = \frac{N_2}{\tau} + CN_0 N_2 \quad (4)$$

$$\beta \frac{N_2}{\tau} + 2CN_0 N_2 = AN_1 \quad (5)$$

表 1 掺 Tm^{3+} 碲酸盐玻璃的自发辐射几率 A 和跃迁分支比 β

Table 1 Spontaneous radiation transition rates A and fluorescent branch ratio β of Tm^{3+} in tellurite glass				
Initial level \rightarrow End level	Average energy/ cm^{-1}	A/s^{-1}	β	$\Omega_i (i=2, 4, 6)$ by $J-O/\times 10^{-20} \cdot \text{cm}^{-2}$
$^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	5 912.61	6.36	1	
$^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{H}_6$	8 267.19	7.55	0.992 8	
$\rightarrow ^3\text{F}_4$	2 354.58	0.05	0.002 4	$\Omega_2=4.72$
$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	12 692.77	31.96	0.910 3	
$\rightarrow ^3\text{F}_4$	6 717.16	2.53	0.019 1	$\Omega_4=0.84$
$\rightarrow ^3\text{H}_5$	4 362.58	0.62	0.004 7	
$^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$	14 835.04	31.765	0.6102 5	$\Omega_6=1.29$
$\rightarrow ^3\text{F}_4$	8 922.425	10.37	0.0591 5	
$\rightarrow ^3\text{H}_5$	6 567.845	6.925	0.036 3	
$\rightarrow ^3\text{H}_4$	2 205.265	0.245	0.001 4	

当 Tm^{3+} 离子之间不发生交叉弛豫^[13], 或者离子浓度很小而交叉弛豫几率较低时, $c \approx 0$ 可以忽略不计。

$$N_2 = \tau\sigma_0 N_0 P \quad (6)$$

$$AN_1 = \beta \frac{N_2}{\tau} = \beta\sigma_0 N_0 P \quad (7)$$

可以得到: $I \propto AN_1 \propto P$, 即产生单光子吸收下转换过程, 发光强度与泵浦功率之间是线性关系。当 Tm^{3+} 离子浓度较大时, 即 $C > 0$ 。在较低功率泵浦情况下: $N \approx N_0 \gg N_2 \gg N_1$, 由方程 (4) 和 (5) 可得: $AN_1 \propto P$, 随着泵浦功率的增大, $^3\text{H}_4$ 能级上的粒子数逐渐增多。高功率泵浦下, 只有当 $N_0 = N_2$ 时, N_0 与 N_2 乘积即交叉弛豫取得极大值, 代入方程 (4) (5) 得到极值情况下粒子数与泵浦功率之间的关系:

$$I \propto AN_1 \propto P^2 \quad (8)$$

因此, 当 Tm^{3+} 离子之间发生交叉弛豫时, 稳态下发光强度与泵浦功率之间的关系满足指数形式, 指数介于 1~2 之间。单掺碲酸盐玻璃 1.8 μm 发光强度随泵浦功率变化的趋势见图 2 中小图 ($\log I \sim \log P$ 关系)。

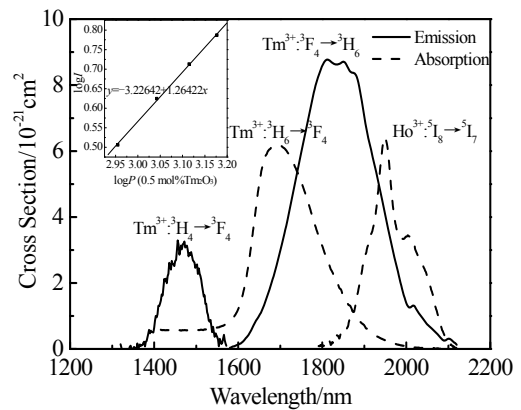


图 2 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺的吸收发射截面

Fig.2 Cross sections of the emission and the absorption in 0.2 Ho_2O_3 and 0.5 Tm_2O_3 co-doped sample

当发生交叉弛豫过程, 拟合线性方程斜率 k 将满足 $1 < k < 2$ 。图 2 中线性方程为 $y = -3.226 42 + 1.264 22x$, 斜率为 1.26, 表明 Tm^{3+} 离子之间产生了交叉弛豫过程, $^3\text{F}_4$ 能级上的粒子数较多的来源于交叉弛豫过程。

图 2 中 $Tm^{3+}:^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ 的发射截面和 $Ho^{3+}:^5I_8 \rightarrow ^5I_7$ 吸收截面之间发生重叠,表明 Tm^{3+} 离子和 Ho^{3+} 离子之间产生了有效的能量转移过程。 $Tm^{3+}:^3H_4 \rightarrow ^3H_4$ 的发射截面与 $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ 的吸收截面之间发生重叠,也证明了 Tm^{3+} 离子之间交叉弛豫的产生。图 3 所示为不同 Ho_2O_3 浓度下共掺碲酸盐玻璃的荧光光谱。

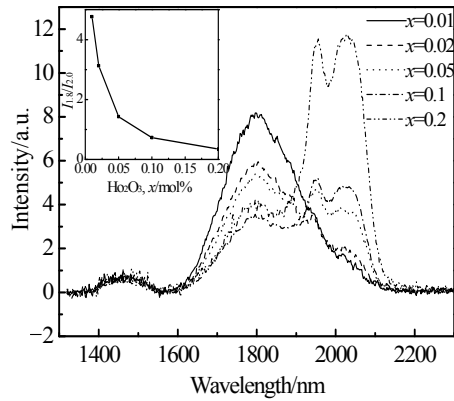


图 3 Tm^{3+}/Ho^{3+} 共掺碲酸盐玻璃发射光谱

Fig.3 Emission spectra of the Tm^{3+}/Ho^{3+} co-doped tellurite glass for $70TeO_2-15ZnO-10Nb_2O_5-5SrO-0.5Tm_2O_3-xHo_2O_3$

随着 Ho_2O_3 浓度的增加, $1.8 \mu m$ 的发射强度降低, 而 $Ho^{3+}:^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ 在 $2.0 \mu m$ 处的发射强度迅速升高。表明, 随着 Ho_2O_3 浓度的增加, Tm^{3+} 离子和 Ho^{3+} 离子之间的能量转移作用加强。因此 Tm^{3+} 离子 $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ 的跃迁发光强度减弱, 而 Ho^{3+} 离子 $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ 的跃迁发光强度逐渐增强。当 Tm^{3+} 离子向 Ho^{3+} 离子进行能量转移时, 可以把这 2 种离子看作 1 种耦合系统。此时 Tm^{3+}/Ho^{3+} 共掺时的激发并非平衡状态, 离子间的能量传递是依靠“近场作用”下的共振传递。随 Ho_2O_3 浓

度不同时 2 个波段发光强度的比值 $I_{1.8}/I_{2.0}$ 变化见图 3 中小图。随着 Ho_2O_3 浓度的增加, $2.0 \mu m$ 的发光增强, 而 $1.8 \mu m$ 的发光减弱, 且二者的比值 $I_{1.8}/I_{2.0}$ 是逐渐减小的, 说明 Tm^{3+} 离子向 Ho^{3+} 离子的能量转移效率逐渐提高。 Ho^{3+} 离子在 $2.0 \mu m$ 附近较强的发射, 说明了这种能量转移十分有效。

3 结 论

Tm^{3+} 离子 3F_4 上粒子数来源于交叉弛豫过程; Tm^{3+}/Ho^{3+} 离子共掺情况下, 存在 $Tm^{3+}:^3F_4 \rightarrow Ho^{3+}:^5I_7$ 之间的能量转移; 随 Ho^{3+} 离子浓度的增加, 使 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 离子之间的能量转移作用加强, 使 3F_4 到 3H_6 的发光强度减弱, 而 5I_7 到 5I_8 的跃迁发光强度增强; Tm^{3+} 到 Ho^{3+} 的能量转移比率随 Ho_2O_3 浓度的增加而增加。

参考文献 References

- [1] Moulton P F. *Laser Focus World* [J], 1992, 28: 65
- [2] Zou X, Toratani H. *J Non-Cryst Solids*[J], 1996, 195(1): 113
- [3] da Vila L D et al. *Opt Mater*[J], 2005, 27: 1333
- [4] Huang L et al. *J Non-Cryst Solids*[J], 2004, 345/346: 349
- [5] Doshida M, Obara M. *Jpn J Appl Phys*[J], 1995, 34: 6079
- [6] Jackson S D. *Electron Lett* [J], 2000, 37(13): 819
- [7] Clarkson W A et al. *Opt Lett*[J], 2002, 27(22): 1989
- [8] El-Sherif A F, King T A. *Opt Lett* [J], 2003, 28(1): 22
- [9] Tsang Y H et al. *Opt Commun*[J], 2004, 231: 357
- [10] Judd B R. *Phys Rev*[J], 1962, 127: 750
- [11] Ofelt G S. *J Chem Phys*[J], 1962, 37: 511
- [12] Tanabe S et al. *Phy Rev B*[J], 1993, 47(5): 2507
- [13] Allain J Y et al. *Electron Lett*[J], 1991, 27: 1513

2.0 μm Fluorescence Spectra of Tellurite Glasses Co-Doped with Tm-Ho

Yin Bing, Yang Zhongmin, Yang Gangfeng, Jiang Zhonghong

(Key Laboratory of Specially Functional Materials and Advanced Manufacturing Technology, Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The spectroscopic characteristics of Tm^{3+}/Ho^{3+} co-doped tellurite glasses have been investigated. The spectroscopy parameters are calculated by using the Judd-Ofelt theory. The rate equations and the intensity relation of $1.8 \mu m$ emission with the pump power prove that the particle number in 3F_4 comes from the cross-relaxation process of $^3H_4+^3H_6 \rightarrow 2^3F_4$. The emission spectra of $Tm^{3+}-Ho^{3+}$ co-doped glasses show that with increasing the Ho_2O_3 concentration, the intensity of $1.8 \mu m$ emission decreases, while $2.0 \mu m$ emission intensities increases. The ion energy transfer from Tm^{3+} to Ho^{3+} becomes stronger with the increase of Ho_2O_3 concentration.

Key words: tellurite glass; Tm^{3+}/Ho^{3+} co-doped; cross-relaxation; energy transfer

Biography: Yin Bing, Candidate for Ph. D, Institute of Optical Communication Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510640, P. R. China, Tel: 0086-20-8822292