

文章编号: 1000-324X(2007)01-0030-05

掺 Er^{3+} 硅酸盐玻璃上转换发光特性研究

李玮楠, 邹快盛, 陆 敏, 相里斌

(中国科学院西安光学精密机械研究所, 瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 西安 710068)

摘 要: 研究了掺 Er^{3+} 硅酸盐玻璃的吸收光谱和上转换光谱, 应用 Judd-Ofelt 理论计算了 Er^{3+} 强度参数 Ω_λ ($\lambda=2, 4, 6$)、跃迁振子强度、自发辐射几率、荧光分支比. 上转换光谱分析表明: 在 522、545、658nm 处有较强的绿光和红光, 分别对应于 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 、 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 、 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的跃迁, 发光曲线拟合斜率分别为 1.67, 1.94, 1.76; 上转换发光机制主要是激发态吸收和能量转换, 且均为双光子吸收过程.

关 键 词: 激发态吸收; 能量转换; 上转换发光; 双光子吸收

中图分类号: TQ171 **文献标识码:** A

Properties of Up-conversion Emission of Er^{3+} -doped Silicate Glasses

LI Wei-Nan, ZOU Kuai-Sheng, LU Min, XIANG Li-Bin

(State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics And Procession Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710068, China)

Abstract: Absorption spectra and up-conversion emission spectra of Er^{3+} -doped silicate glasses were investigated. The intensity parameters Ω_λ ($\lambda=2,4,6$), the oscillator strength, the spontaneous transition probabilities and the fluorescence branching ratios were calculated by the theory of Judd-Ofelt. The up-conversion emission spectra show there are stronger green light and red light centered about 522nm, 545nm and 658nm, corresponding to the transition of $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, and the slope of fitted lines is 1.76, 1.94, 1.67, respectively, which indicates a two-photon process for the green and red light. The up-conversion mechanisms are determined to be excited state absorption and energy transfer.

Key words excited state absorption; energy transfer; up-conversion emission; two-photon absorption

1 引言

近年来, 由于具有上转换发光特性的稀土掺杂玻璃材料在信息显示、高密度光存储、光电子以及生物医疗诊断等技术领域有着巨大的应用潜力, 因此受到了研究人员的广泛关注^[1~8]. 基质材料的最大声子能是上转换发光效率的主要影响因素. 最大声子能越小, 非辐射弛豫速率越小, 上转换效率越高; 反之, 上转换效率就越低. 目前, 研究较多的上转换发光基质玻璃为硅酸盐玻璃^[9~11]、氟化物

玻璃^[6,12~14]、磷酸盐玻璃^[12,13]等. 与其他玻璃体系相比, 硅酸盐玻璃虽然具有较高的最大声子能, 但是它易于制备, 且有良好的物理化学性能、热稳定性和机械性能, 因而引起研究人员的极大兴趣. 本工作制备了掺 Er^{3+} 硅酸盐玻璃, 应用 Judd-Ofelt 理论^[15,16] 计算了跃迁振子强度、自发辐射几率、荧光分支比, 并分析了 Er^{3+} 的上转换发光机制.

2 实验

收稿日期: 2006-02-16, 收到修改稿日期: 2006-04-10

基金项目: 陕西省自然科学基金 (2003F18); 中国科学院西安光机所所长基金 (40401194)

作者简介: 李玮楠 (1976-), 女, 博士研究生. E-mail: liweinan100@sina.com.cn

2.1 玻璃制备

采用高温熔融工艺制备玻璃. 以摩尔百分比 $56.5\text{SiO}_2/10\text{Na}_2\text{O}/9.2\text{B}_2\text{O}_3/5.5\text{Al}_2\text{O}_3/2.5\text{CaO}/2.5\text{BaO}/2.8\text{MgO}/8.5\text{ZnO}$ 为基质玻璃, Er_2O_3 掺杂浓度分别为 0.05、0.15、0.25、0.5mol%. 原料 SiO_2 、 H_3BO_3 、 Na_2CO_3 、 CaCO_3 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 ZnO 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为分析纯, 纯度 $>99.5\%$; Er_2O_3 的纯度为 99.99%. 称取混合均匀的原料 600g 逐次加入 500mL 的石英坩埚中 (坩埚置于 1000°C 由硅碳棒加热的电炉中) 熔化 1h; 在 1250°C 将熔融体倒入 350mL Pt 坩埚搅拌均化 1h, 然后将玻璃液浇铸在事先预热的模具上, 置于退火炉内进行精密退火至室温取出. 玻璃经切割、研磨、抛光两大面加工成 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 5\text{mm}$ 和 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 1\text{mm}$ (或 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 2\text{mm}$) 的样品.

2.2 性能测试

采用排水法测定玻璃样品的密度; 用 V 棱镜测玻璃的折射率 n_d . 表 1 是各个玻璃的密度和折射率及掺杂 Er_2O_3 浓度. 光谱测试在常温下进行. 用美国 PerkinElmer 公司 Lambda 900UV/VIS/NIR Spectrometer 测定吸收光谱, 测量范围为 $300\sim 2000\text{nm}$; 采用法国 Jobin Yvon 公司 Triax 320 型光谱仪测试上转换光谱, 泵浦源为美国 Coherent 公司的 980nmLD, 最大功率是 12W, 探测器为光电倍增管 (PMT).

表 1 Er^{3+} 硅酸盐玻璃的密度和折射率

Table 1 Density and refractive index of Er^{3+} -doped silicate glasses

Er_2O_3 concentration/mol%	Density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	n_d	Thickness /mm	Er_2O_3 /wt%
0.05	2.68	1.535512	5	0.29
0.15	2.69	1.536986	5	0.86
0.25	2.718	1.540825	5	1.43
0.5	2.725	1.580444	5	2.82

3 结果和讨论

3.1 吸收光谱和上转换光谱

图 1 是不同 Er_2O_3 浓度玻璃的吸收光谱 (D 为光密度). 它们分别对应 Er^{3+} 基态 $^4I_{15/2}$ 到各激发态 $^4I_{13/2}$ 、 $^4I_{11/2}$ 、 $^4I_{9/2}$ 、 $^4F_{9/2}$ 、 $^4S_{3/2}$ 、 $^2H_{11/2}$ 、 $^4F_{7/2}$ 、 $^4F_{5/2}$ 、 $^4F_{3/2}$ 、 $^2H_{9/2}$ 、 $^4G_{11/2}$ 、 $^4G_{9/2}$ 的吸收跃迁, 中心波长分别为 1536、978、800、651、542、519、488、458、441、408、378、365nm. 由于玻璃基质没有变化, 所以稀土离子周

围的配位场不变, 从而除了峰强度和位置的微小变化外, 不同 Er^{3+} 浓度玻璃的光谱特征基本相同.

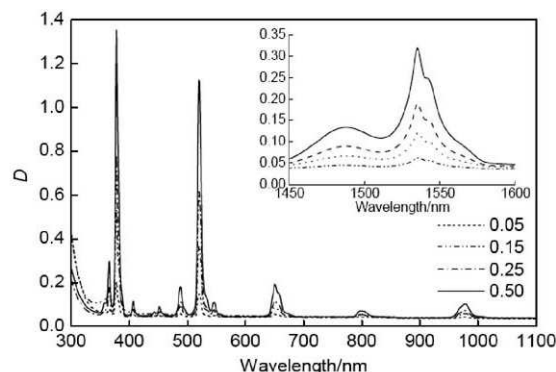


图 1 不同 Er_2O_3 浓度玻璃的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of glasses with different concentrations of Er_2O_3

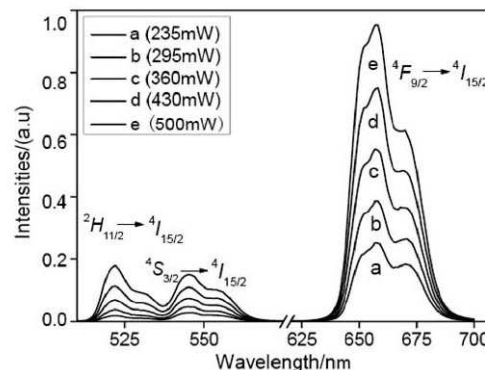


图 2 0.5mol% Er_2O_3 浓度玻璃的上转换光谱

Fig. 2 Up-conversion spectra of glasses with 0.5mol% Er_2O_3

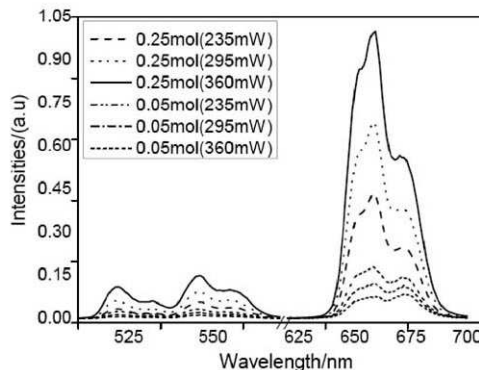


图 3 0.05mol% 和 0.25mol% Er_2O_3 玻璃上转换光谱

Fig. 3 Up-conversion spectra of glasses with 0.05mol% Er_2O_3 and 0.25mol% Er_2O_3

图 2、3 分别为 0.5mol%、0.05mol% 和 0.25mol% Er_2O_3 玻璃在不同泵浦功率激发下的上转换发光. 图中显示: ①有三个发光峰, 分别对应 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁发射的 522nm 绿光、 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁发射的 545nm 绿光和 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁发射的 658nm 红光; ②三个发光峰的强度随着

泵浦功率和掺杂浓度的增大而增大, 谱线轮廓也逐渐变宽; ③红光强度要远大于绿光强度, 这与以往报道不相同^[6~13, 17~19]. 在文献^[6~13, 17~19]

中, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的跃迁强度要远大于或大于 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的跃迁强度. 红光强度大说明在 $^4F_{9/2}$ 能级上布局的粒子数较多. 从 Er^{3+} 离子能级

表 2 掺 Er^{3+} 硅酸盐玻璃的光谱参数
Table 2 Spectrum parameters of silicate glasses

Intinal state → Final state	f_{cal} / 10^{-6}	A_{ed} / S^{-1}	A_{md} / S^{-1}	β	f_{cal} / 10^{-6}	A_{ed} / S^{-1}	A_{md} / S^{-1}	β
0.05mol% Er_2O_3					0.15mol% Er_2O_3			
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	0.5049	60.2474	33.2409	1	0.5257	71.5114	33.3368	1
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	0.5392	10.9896	7.3205	0.3507	0.5578	11.3917	7.3416	0.3464
→ $^4I_{15/2}$	0.2113	33.8980		0.6493	0.2199	35.3470		0.6536
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	0.0329	0.2390	1.2201	0.0290	0.0335	0.2440	1.2236	0.0291
→ $^4I_{13/2}$	0.2067	10.7477		0.2134	0.2170	11.3044		0.2244
→ $^4I_{15/2}$	0.1592	38.1563		0.7576	0.1566	37.6003		0.7464
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	0.2450	3.2401		0.0149	0.2511	3.3271		0.0150
→ $^4I_{11/2}$	0.5636	22.6053		0.0754	0.5872	23.5967		0.0774
→ $^4I_{13/2}$	0.1791	21.0753		0.0554	0.1796	21.1736		0.0551
→ $^4I_{15/2}$	0.8881	325.0676		0.8543	0.8926	327.3327		0.8524
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	0.0000	0.0000		0.0000	0.0000	0.0000		0.0000
→ $^4I_{9/2}$	0.1611	9.4284		0.0632	0.1655	9.7056		0.0618
→ $^4I_{11/2}$	0.0380	4.0653		0.0272	0.0397	4.2582		0.0271
→ $^4I_{13/2}$	0.1999	44.1396		0.2958	0.2102	46.5072		0.2963
→ $^4I_{15/2}$	0.1729	94.5700		0.6137	0.1819	96.4819		0.6147
Ω_λ		$\Omega_2=4.29 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ $\Omega_4=0.77 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ $\Omega_6=0.46 \times 10^{-20} \text{cm}^2$				$\Omega_2=4.40 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ $\Omega_4=0.76 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ $\Omega_6=0.48 \times 10^{-20} \text{cm}^2$		
R_{ms}		0.0586×10^{-7}				0.0317×10^{-7}		
0.25mol% Er_2O_3					0.5mol% Er_2O_3			
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	0.5654	77.7785	33.5872	1	0.5397	78.9280	36.2452	1
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	0.5988	12.2888	7.3968	0.3402	0.5705	12.3192	7.9821	0.3486
→ $^4I_{15/2}$	0.2363	38.1719		0.6598	0.2232	37.9298		0.6514
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	0.0358	0.2622	1.2328	0.0278	0.0343	0.2643	1.3304	0.0292
→ $^4I_{13/2}$	0.2340	12.2496		0.2279	0.2238	12.3265		0.2255
→ $^4I_{15/2}$	0.1657	39.9938		0.7442	0.1605	40.7500		0.7454
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	0.2682	3.5721		0.0147	0.2487	3.4841		0.0148
→ $^4I_{11/2}$	0.6313	25.4943		0.0771	0.5975	25.3869		0.0769
→ $^4I_{13/2}$	0.1910	22.6358		0.0551	0.1828	22.7874		0.0547
→ $^4I_{15/2}$	0.9507	350.3858		0.8531	0.9169	355.5140		0.8536
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	0.0000	0.0000		0.0000	0.0000	0.0000		0.0000
→ $^4I_{9/2}$	0.1774	10.4546		0.0615	0.1704	10.5637		0.0617
→ $^4I_{11/2}$	0.0428	4.6091		0.0271	0.0409	4.6424		0.0271
→ $^4I_{13/2}$	0.2267	50.4209		0.2964	0.2168	50.7305		0.2964
→ $^4I_{15/2}$	0.1962	104.6009		0.6150	0.1876	105.2433		0.6148
Ω_λ		$\Omega_2=4.68 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ $\Omega_4=0.80 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ $\Omega_6=0.52 \times 10^{-20} \text{cm}^2$				$\Omega_2=4.21 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ $\Omega_4=0.75 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ $\Omega_6=0.48 \times 10^{-20} \text{cm}^2$		
R_{ms}		0.0195×10^{-7}				0.0220×10^{-7}		

图看出(图 4), $^4F_{9/2}$ 能级粒子数增加的途径有: a) 由于 $^4F_{7/2}$ 能级的 Er^{3+} 寿命较短, 因此它们快速无辐射跃迁至 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级. 而处于 $^4S_{3/2}$ 能级的部分 Er^{3+} 又无辐射弛豫至 $^4F_{9/2}$ 能级; b) 处于 $^4I_{13/2}$ 能级的部分 Er^{3+} 通过激发态吸收跃迁至 $^4F_{9/2}$ 能级.

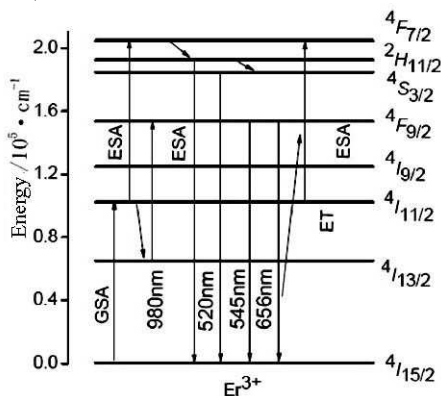


图 4 Er^{3+} 能级图

Fig. 4 Energy level of Er^{3+}

Judd-Ofelt 理论能够在一定精度内定量计算稀土离子的发光强度, 它不必考虑材料的具体组成结构, 而通过吸收光谱计算出强度参数, 进而计算电偶极跃迁几率、荧光分支比、能级寿命等. 根据 Judd-Ofelt 理论计算的不同浓度 Er^{3+} 发光强度见表 2. 可看出 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁的振子强度和荧光分支比分别是 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁的振子强度和荧光分支比的 5 倍和 1.5 倍左右, 表中 R_{ms} 为计算误差.

3.2 上转换光谱分析

上转换发光为反斯托克斯 (Antistokes) 发光, 是用长波长的光源获取短波长的激光输出, 又称为频率上转换或能量上转换. 目前普遍认可的上转换机制主要为: 激发态吸收 (ESA)、能量转换 (ET) (包括连续能量转移 SET、交叉弛豫 CR 和合作上转换 CU) 以及光子雪崩 (PA).

上转换发光强度 I_{up} 和泵浦激光功率 I_p 之间的关系为 $I_{\text{up}} \propto I_p^n$, n 表示发射一个可见光子所吸收的红外光子数. 从上述关系式可以得到 980nm LD 泵浦掺铒硅酸盐玻璃上转换发光强度与泵浦光功率的对数曲线, 如图 5 示. 图中 522、545 和 658nm 上转换发光曲线的拟合直线斜率分别为 1.67、1.94、1.76. 由文献 [20] 可以推断出绿光和红光上转换均为双光子吸收, 其上转换过程主要为激发态吸收, 结合 Er^{3+} 的能级图 (见图 4) 说明上转换发光过程: (1) 处于 $^4I_{15/2}$ 基态 Er^{3+} 离子吸收一个泵浦光子通过基态吸收 (GSA) 跃迁至激发态 $^4I_{11/2}$,

因 Er^{3+} 在 $^4I_{11/2}$ 能级上的寿命较短, 所以部分离子无辐射跃迁到 $^4I_{13/2}$ 能级; (2) 由于能量近乎匹配, 处于 $^4I_{13/2}$ 或 $^4I_{11/2}$ 的 Er^{3+} 离子还可以再吸收一个泵浦光子通过激发态吸收 (ESA) 分别激发到 $^4F_{9/2}$ 和 $^4F_{7/2}$ 能级; (3) 处于 $^4F_{7/2}$ 能级的 Er^{3+} 离子无辐射弛豫至能级 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$. $^2H_{11/2}$ 能级的离子数增加是由于与 $^4S_{3/2}$ 能级之间的热平衡振动产生的. 当 $^4F_{9/2}$ 、 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级上的 Er^{3+} 离子跃迁回基态 $^4I_{15/2}$ 时就分别发射出 658nm 红光和 522、545nm 绿光.

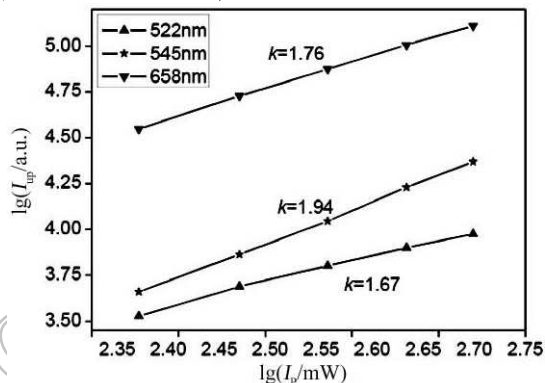


图 5 上转换光谱强度与泵浦功率关系

Fig. 5 Relation between strength of up-conversion spectrum and pump power

4 结论

1. 应用 Judd-Ofelt 理论计算了 Er^{3+} 离子从各激发态向较低能级跃迁的光谱强度参数 Ω_λ ($\lambda=2$ 、4、6)、振子强度、自发辐射几率、荧光分支比. 随着掺杂离子浓度的增加, a) Ω_2 值增大, 在掺杂 Er_2O_3 浓度为 0.25mol% 时达到最大值, Ω_4 和 Ω_6 值变化不大; b) 跃迁振子强度、自发辐射几率、荧光分支比有增有减, 变化不大; c) $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁的振子强度和荧光分支比分别是 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁的 5 倍和 1.5 倍左右.

2. 上转换光谱分析表明: 在 522、545、658nm 处有较强的绿光和红光, 分别对应于 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 、 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 、 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的跃迁, 658nm 红光强度要远大于 522nm 绿光强度和 545nm 绿光强度; 上转换荧光曲线拟合斜率分别为 1.67、1.94、1.76; 荧光强度随着泵浦光功率和掺杂浓度的增大而增大, 谱线轮廓逐渐变宽.

3. 上转换发光机制主要是激发态吸收和能量转换, 且均为双光子吸收过程.

致谢 感谢华南理工大学光学材料研究所的冯洲明老师在上转换光谱测试中给予的帮助; 感谢宁波

大学信息科学与工程学院的戴世勋老师和金哲老师在光谱强度参数计算中给予的帮助.

参考文献

- [1] Wang Y, Ohwaki J. *J. Appl. Phys.*, 1993, **74** (2): 1272–1278.
- [2] Pan Z, Morgan S H, Loper A, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1995, **77** (9): 4688–4692.
- [3] Sun H T, Zhang D B, Xu S Q. *Chin Phys. Lett.*, 2004, **21** (9): 1759–1761.
- [4] Oliverira A S, Araujo M T, Gouveia-Neto A S, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1998, **83** (1): 604–606.
- [5] Hehlen M P, Cockfoft N J, Gosnell T R, *et al.* *Opt. Lett.*, 1997, **22** (11): 772–774.
- [6] Xu ShiQing, Zhang JunJie, Dai ShiXun, *et al.* *Journal of Inorganic Materials*, 2004, **19** (6): 1415–1418.
- [7] Yang ZhongMin, Zhang QingYuan, Liu YueHui, *et al.* *Acta Phys Sinica*, 2005, **54** (5): 2015–2018.
- [8] Wen Lie, Yang JianHu, Hu LiLi. *Acta Phys Sinica*, 2004, **53** (12): 4378–4381.
- [9] Zhang DeBao, Dai NengLi, Qi ChangHong, *et al.* *Acta Optic Sinica*, 2003, **23** (4): 505–510.
- [10] Xu ShiQing, Yang ZhongMin, Wang GuoNian, *et al.* *Acta Optic Sinica*, 2004, **24** (8): 1103–1106.
- [11] Zhang DeBao, Chen BaoYu, Liu ZhuPing, *et al.* *China Journal of Laser*, 2005, **32** (1): 110–114.
- [12] Zheng HaiXing, Wu GuangZhao, Gan FuXi. *Acta Phys Sinica*, 1985, **34** (12): 1582–1594.
- [13] Tsuda M, Soga K, Inoue H, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1999, **85** (1): 29–37.
- [14] Cheng LiHong, Cao WangHe, Xia Tian. *China Journal of Lumin*, 2004, **25** (4): 354–358.
- [15] Judd B R. *Phys. Rev.*, 1962, **127** (3): 750–761.
- [16] Ofelt G S. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37** (3): 511–520.
- [17] Song F, Zhang G Y, Shang M R, *et al.* *J. Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79** (12): 1748–1750.
- [18] Wu ChangFeng, Qin GuanShi, Qin WeiPing. *Journal of The Chinese Rare Earth Society*, 2001, **19** (6): 522–525.
- [19] Chen BaoJiu, Zhou Wei, Qin WeiPing. *China Journal of Lumin*, 2001, **22** (4): 43–47.
- [20] Huang L H, Liu X R, Xu W, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2001, **90** (8): 5550–5553.