

文章编号:1001-5078(2008)10-1019-04

· 光电材料与器件 ·

Yb³⁺ / Ho³⁺ 共掺碲酸盐玻璃的能量传递和上转换发光

厉旭杰, 黄 辉

(温州大学计算机科学与工程学院, 浙江 温州 325035)

摘 要:制备了 75TeO₂ - 20ZnO - (3 - x)La₂O₃ - 2Yb₂O₃ - xHo₂O₃ (TZLH $x, x = 0, 0.2, 0.4, 1, 2$ mol %), 75TeO₂ - 20ZnO - (4.6)La₂O₃ - 0.4Ho₂O₃ 系列玻璃样品, 研究了 975nm 泵浦下, 在 Yb³⁺ 离子浓度确定的情况下, Ho³⁺ 离子浓度的变化对 Ho³⁺ 上转换发光的影响并分析了上转换发光机制。结果表明, 随着 Ho³⁺ 离子含量的增大, 549nm 绿光强度先增大而后减小。在 TZLH - 0.4 玻璃中, 即含有 0.4mol% Ho₂O₃ 时, 绿光强度达到最大值。而当 Ho₂O₃ 含量超过 0.4mol% 时, 绿光强度明显降低。基于 Yb³⁺ 和 Ho³⁺ 的能级图及上转换机制建立了速率方程, 通过数值求解速率方程拟合实验测量寿命曲线, 得出了 Yb³⁺ 与 Ho³⁺ 之间的能量转移系数 C_{Di} ($i = 2, 3, 4$)。

关键词:碲酸盐玻璃; 上转换发光; 能量传递; 速率方程

中图分类号: O482

文献标识码: A

Energy Transfer and Upconversion Luminescence of Yb³⁺ / Ho³⁺ Co-doped Tellurite Glasses

LI Xue-jie, HUANG Hui

(College of Computer Science and Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China)

Abstract: 75TeO₂ - 20ZnO - (3 - x)La₂O₃ - 2Yb₂O₃ - xHo₂O₃ (TZLH $x, x = 0, 0.2, 0.4, 1, 2$ mol %), 75TeO₂ - 20ZnO - (4.6)La₂O₃ - 0.4Ho₂O₃ glasses were prepared. Effect of Ho₂O₃ content on upconversion properties of Ho³⁺ / Yb³⁺ co-doped TZLH glasses have been investigated under 975nm excitation, and upconversion luminescence mechanisms were analyzed. The result shows that the upconversion intensity is enhanced largely with increasing Ho₂O₃ content and has a maximum at 0.4mol% Ho₂O₃ content and then decreases with an increase in the Ho₂O₃ content. Rate equations based on energy levels of Yb³⁺ and Ho³⁺, and upconversion mechanisms were developed. By calculating the rate equation to fit the measured fluorescence decay, coefficients of the energy transfer rate C_{Di} ($i = 2, 3, 4$) between Yb³⁺ and Ho³⁺ were obtained.

Key words: tellurite glasses; upconversion luminescence; energy transfer; rate equation

1 引 言

蓝绿激光在信息处理、光存储、彩色显示、光电子和医疗诊断上有着巨大的应用前景, 而稀土离子掺杂材料的上转换发光是实现短波长固体激光器蓝绿激光输出的解决方案之一^[1-2]。因此, 稀土离子掺杂材料的上转换发光受到了广泛的重视, 并成为发光学中的一个研究热点^[3-4]。三价 Ho³⁺ 离子独特的能级结构, 使 Ho³⁺ 在能级的粒子向基态能级

跃迁时可发射出较强的 549nm 和 664nm 可见光, 因而 Ho³⁺ 的上转换发光受到国内外研究者的重视。目前, Ho³⁺ 上转换特性在碲酸盐玻璃中已有研究^[5]。然而, 很少报道 Yb³⁺ / Ho³⁺ 共掺条件下,

基金项目: 浙江省自然科学基金项目 (No. Y104498) 资助。

作者简介: 厉旭杰 (1981 -), 男, 硕士研究生, 研究方向为稀土掺杂激光玻璃和光纤研究。E-mail: lixujie101@yahoo.com.cn

收稿日期: 2008-03-29; 修订日期: 2008-05-19

Ho^{3+} 离子浓度的变化对 Ho^{3+} 上转换发光的影响以及 Yb^{3+} 与 Ho^{3+} 之间的能量转移系数。

本文研究 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺玻璃组成下的吸收和上转换发光特性,讨论了 Ho^{3+} 离子浓度的变化对 Ho^{3+} 上转换发光的影响,并建立了 975nm 激发下 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺 TZLH 玻璃的速率方程。

2 实验

选取 $75\text{TeO}_2 - 20\text{ZnO} - (3-x)\text{La}_2\text{O}_3 - 2\text{Yb}_2\text{O}_3 - x\text{Ho}_2\text{O}_3$ (TZLH x , $x = 0, 0.2, 0.4, 1, 2\text{mol}\%$), $75\text{TeO}_2 - 20\text{ZnO} - (4.6)\text{La}_2\text{O}_3 - 0.4\text{Ho}_2\text{O}_3$ 系统作为研究对象。采用排水失重法测玻璃密度;用 SPA-Lite 型棱镜耦合仪测量玻璃折射率,光源选用 632.8nm He-Ne 激光器,折射率为 2.0403。样品的吸收光谱采用 Lambda950UV/VIS/NIR 型分光光度计测定。上转换荧光光谱用 TRIAX550 型光谱仪记录,采用国产功率为 2W,波长为 975nm 的 LD 作为泵浦源。 $\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{5/2}$ 能级荧光寿命测量波长为 1.004 μm 。荧光寿命测量时采用脉冲宽度为 30ns,频率为 50Hz 的 975nm LD 作为激发源,信号经单色仪、光电倍增管传递到 TDS1012 型示波器上,通过荧光曲线的衰减确定荧光寿命。

3 结果与讨论

3.1 吸收光谱性质

图 1 显示了 Ho^{3+} 单掺(0.4mol%) 硝酸盐玻璃的吸收光谱。如图 1 所示,各个吸收峰分别对应于基态能级 $^5\text{I}_8$ 至激发态 $^5\text{I}_7, ^5\text{I}_6, ^5\text{I}_5, ^5\text{I}_4, ^5\text{F}_5, ^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4, ^5\text{F}_3, ^3\text{K}_8, ^5\text{F}_1$ 和 $^5\text{G}_6$ 的吸收跃迁。实际上,从图中可以看出,硝酸盐玻璃基质中, $^5\text{I}_5, ^5\text{I}_4$ 两个能级的吸收很弱; Ho^{3+} 在 975nm 处没有吸收。

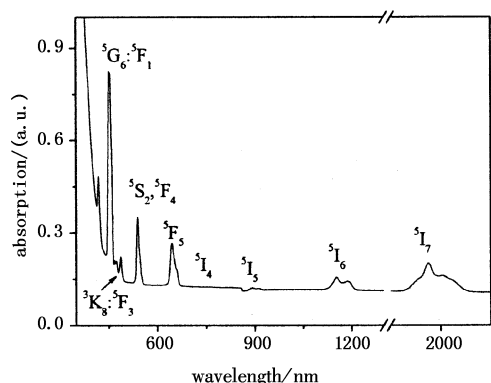


图 1 Ho^{3+} 单掺玻璃吸收光谱

3.2 上转换光谱

图 2 为 975nm LD 激光下 TZLH x ($x = 0, 0.2, 0.4, 1, 2$) 系列玻璃中 Yb^{3+} 敏化 Ho^{3+} 的上转换光谱,在 549nm 和 664nm 两个波长位置出现了明显的绿光和红光,这两处上转换荧光分别是由于 $\text{Ho}^{3+}:^5\text{S}_2(^5\text{F}_4) \rightarrow ^5\text{I}_8$ 和 $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 辐射跃迁产生。由

图可见,绿光(549nm)的峰值比红光(664nm)的峰值大。图 3 给出了在 Yb^{3+} 离子浓度确定的情况下, Ho^{3+} 离子浓度的变化对 Yb^{3+} 敏化 Ho^{3+} 上转换发光的影响。随着 Ho^{3+} 离子含量的增大,549nm 绿光强度先增大而后减小。在 TZLH-0.4 玻璃中,即含有 0.4mol% Ho_2O_3 时,绿光强度达到最大值。而当 Ho_2O_3 含量超过 0.4mol% 时,绿光强度明显降低。

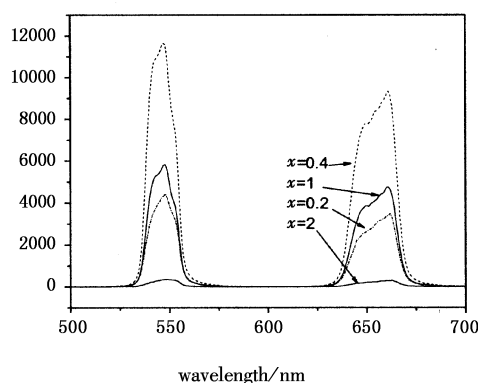


图 2 在 975nm 泵浦激发下 TZLH x ($x = 0, 0.2, 0.4, 1, 2$) 上转换荧光光谱

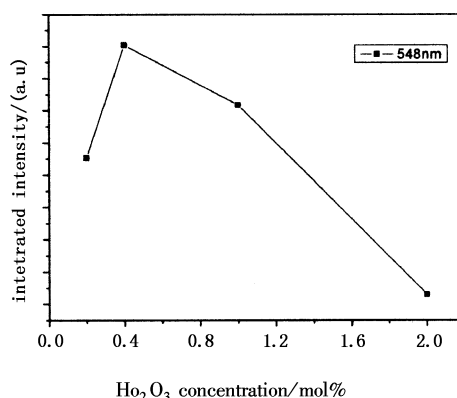


图 3 绿光(548nm)与激活离子 Ho^{3+} 浓度的相关性

3.3 上转换机理分析

基于 Yb^{3+} 和 Ho^{3+} 的能级图,对 Ho^{3+} 的上转换发光机理进行讨论。首先,在 975nm 泵浦条件下,在 975nm LD 激发下, Yb^{3+} 离子首先被激发至 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级,然后把能量传递给 Ho^{3+} ,这样 Ho^{3+} 从基态 $^5\text{I}_8$ 能级跃迁到 $^5\text{I}_6$ 能级,由于 $\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{5/2}$ 能级和 $\text{Ho}^{3+}:^5\text{I}_6$ 能级之间的不匹配,因此这个过程是一个声子辅助能量转移过程。然后,通过一样的能量转移过程, $\text{Ho}^{3+}:^5\text{I}_6$ 能级上的粒子数被激发到 $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4)$ 。除此之外, $\text{Ho}^{3+}:^5\text{I}_6$ 能级上的粒子数也可以通过激发态吸收跃迁到 $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4)$ 能级。最后, $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4)$ 上的粒子数跃迁到基态 $^5\text{I}_8$ 从而发出 549nm 的绿光。664nm 处的红光来源于 $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 跃迁。 $^5\text{F}_5$ 能级上的粒子数通过两种方式积累。一种是 $\text{Ho}^{3+}:^5\text{S}_2(^5\text{F}_4)$ 能级上的粒子数多声子弛豫到 $^5\text{F}_5$ 能级。另一种方式是 $\text{Ho}^{3+}:^5\text{I}_6$ 能级上的粒子数首先非辐射弛豫

到⁵I₇能级,然后⁵I₇能级通过激发态吸收或者与Yb³⁺:²F_{5/2}能级之间的能量转移跃迁到⁵F₅能级。

3.4 速率方程

为了对Yb³⁺/Ho³⁺共掺TZLH玻璃的能量转移过程进行定量分析,这里引入了速率方程,计算了各能级上的粒子数分布,以及Yb³⁺和Ho³⁺之间的能量转移系数C_{D2},C_{D3}和C_{D4},如图4所示。

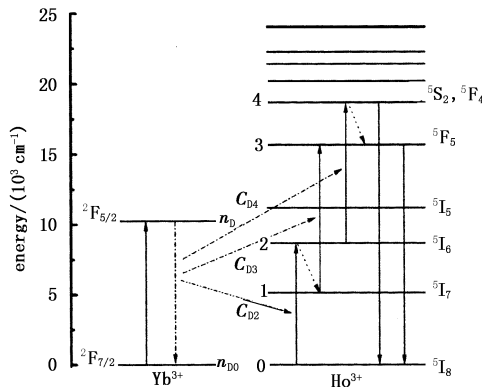


图4 Yb³⁺和Ho³⁺的能级图及其可能的上转换机理

在列出具体方程之前,需要定量分析Ho³⁺离子的多声子弛豫过程,理论上,多声子弛豫可以由下面的公式^[6-7]进行计算:

$$W_{mpr} = B \exp(-\alpha \Delta E) \tag{1}$$

式中,B和α是不同类型玻璃的特征参数,文献^[7]中报道,在硝酸盐玻璃系统中B和α的值分别为10^{7.97}s⁻¹和4.7×10⁻³cm。因此,通过公式(1)我们就能计算多声子弛豫速率。文献中报道硝酸盐玻璃的声子能量ħω大约为750cm⁻¹^[8],通过吸收谱(如图1所示)我们可以得到,Ho³⁺:⁵I₆→⁵I₇和⁵S₂(⁵F₄)→⁵F₅之间的能级差在硝酸盐玻璃中分别约为3540cm⁻¹和3025cm⁻¹。因此Ho³⁺:⁵I₆→⁵I₇跃迁和⁵S₂(⁵F₄)→⁵F₅跃迁的多声子弛豫速率分别确定为

6397s⁻¹和7.2×10⁴s⁻¹。所以,Ho³⁺:⁵I₆→⁵I₇跃迁和⁵S₂(⁵F₄)→⁵F₅跃迁的多声子弛豫速率在硝酸盐玻璃系统中不可忽略。由于Ho³⁺:⁵I₆→⁵I₇跃迁和⁵S₂(⁵F₄)→⁵F₅跃迁较大的多声子弛豫,导致⁵I₇能级和⁵F₅能级上的离子数不能被忽略。通过以上理论分析,基于先前的研究^[9]对Yb³⁺/Ho³⁺共掺氟化物玻璃,考虑Ho³⁺:⁵I₆→⁵I₇跃迁和⁵S₂(⁵F₄)→⁵F₅跃迁存在较大的多声子弛豫,针对TZLH-0.4玻璃样品,我们采用了更合适的理论速率方程模型来研究Yb³⁺/Ho³⁺共掺的能量转移机理。Yb³⁺/Ho³⁺共

掺硝酸盐玻璃的速率方程可以表示为:

$$\frac{dn_D}{dt} = \sigma_D \phi n_{D0} - C_{D2} n_D n_0 - C_{D3} n_D n_1 - C_{D4} n_D n_2 - \tau_D^{-1} n_D \tag{2}$$

$$\frac{dn_1}{dt} = W_{21} n_2 - C_{D3} n_D n_1 - \tau_1^{-1} n_1 \tag{3}$$

$$\frac{dn_2}{dt} = C_{D2} n_D n_0 - C_{D4} n_D n_2 - W_{21} n_2 - \tau_2^{-1} n_2 \tag{4}$$

$$\frac{dn_3}{dt} = C_{D3} n_D n_1 + W_{43} n_4 - \tau_3^{-1} n_3 \tag{5}$$

$$\frac{dn_4}{dt} = C_{D4} n_D n_2 - W_{43} n_4 - \tau_4^{-1} n_4 \tag{6}$$

式中,σ_D为施主离子的吸收交叉界面;φ为入射光子流;n_{D0}和n₀分别是施主离子和受主离子的基态粒子数;W_{ij}为第i能级向第j能级多声子弛豫速率;C_{Di}为Yb³⁺:²F_{5/2}能级与Ho³⁺:i能级间的能量转移系数;n_i和τ_i为第i能级上的粒子数密度和寿命。

采用四阶龙格-库塔方法^[10]可以数值求解五个粒子数能级方程式(2)~式(6)。在975nm泵浦条件下,初始条件为:n_D(0)=0,n₁(0)=0,n₂(0)=0,n₃(0)=0和n₄(0)=0。在速率方程中大部分参数通过直接测量或者Judd-Ofelt理论^[11-12]计算得到。三个能量转移系数C_{D2},C_{D3}和C_{D4}通过最好的拟合使速率方程的解和实验测量的荧光寿命曲线一致。表1显示了在速率方程中拟合实验结果最佳的参数值。

表1 硝酸盐玻璃中求解速率方程所需参数

参数	值	参数	值	参数	值	参数	值
Ω ₂	5.31 × 10 ⁻²⁰ cm ²	Ω ₄	2.28 × 10 ⁻²⁰ cm ²	Ω ₆	1.43 × 10 ⁻²⁰ cm ²	σ	7.53 × 10 ⁻²¹ cm ²
n ₀	1.62 × 10 ²⁰ cm ⁻³	n _{D0}	8.52 × 10 ²⁰ cm ⁻³	W ₂₁	6397s ⁻¹	W ₄₃	7.2 × 10 ⁴ s ⁻¹
τ _D ⁻¹	662s ⁻¹	τ ₁ ⁻¹	352s ⁻¹	τ ₂ ⁻¹	305s ⁻¹	τ ₃ ⁻¹	10122s ⁻¹
τ ₄ ⁻¹	3435s ⁻¹	C _{D2}	2.63 × 10 ⁻¹⁸ cm ³ /s	C _{D3}	6.11 × 10 ⁻¹⁸ cm ³ /s	C _{D4}	4.06 × 10 ⁻¹⁷ cm ³ /s

图5和图6显示了549nm和664nm的拟合曲线和实验测量的荧光寿命曲线。拟合曲线通过最佳参数求解速率方程获得。从图中我们可以看到,理论计算和实验测量的荧光寿命曲线拟合相当好。通过拟合实验测量的寿命曲线获得的三个能量转移系数C_{D2},C_{D3}和C_{D4}分别为C_{D2}=2.63×10⁻¹⁸cm³/s,C_{D3}=6.11×10⁻¹⁸cm³/s,C_{D4}=4.06×10⁻¹⁷cm³/s。能量转移系数C_{D2}比能量转移系数C_{D3}和C_{D4}小是因为Yb³⁺:²F_{5/2}和Ho³⁺:⁵I₆之间存在较大的能级差引起。图7显示了Yb³⁺/Ho³⁺共掺TZLH-0.4玻璃中Ho³⁺:⁵I₇,⁵I₆,⁵F₅,⁵S₂(⁵F₄)和Yb³⁺:²F_{5/2}能级的

离子数密度,从图中可以看出 Ho^{3+} 和 Yb^{3+} 各个能级从初始状态到稳态的变化过程,稳态条件下 $^5\text{F}_5, ^5\text{S}_2(^5\text{F}_4)$ 能级上的离子数密度还是比较大能产生较强的红光和绿光。

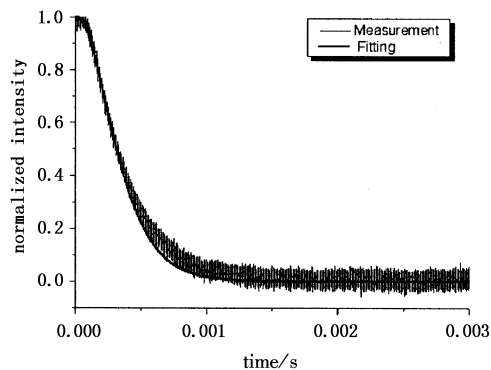


图5 $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (664nm) 跃迁的归一化的荧光寿命曲线和速率方程拟合的曲线

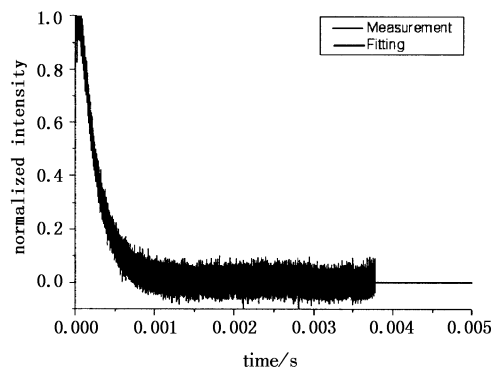


图6 $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4) \rightarrow ^5\text{I}_8$ (549nm) 跃迁的归一化的荧光寿命曲线和速率方程拟合的曲线

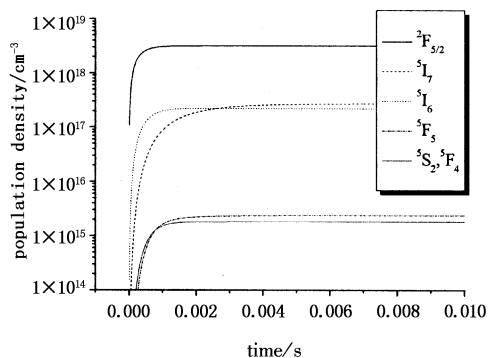


图7 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺 TZLH 玻璃中 $\text{Ho}^{3+}: ^5\text{I}_7, ^5\text{I}_6, ^5\text{F}_5, ^5\text{S}_2(^5\text{F}_4)$ 和 $\text{Yb}^{3+}: ^2\text{F}_{5/2}$ 能级的离子数密度

4 结论

基于上转换光谱,研究 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺 TZLH 玻璃的上转换特性。研究表明随着 Ho^{3+} 离子含量的增大,549nm 绿光强度先增大而后减小。在 TZLH-0.4 玻璃中,即含有 0.4mol% Ho_2O_3 时,绿光强度达到最大值。而当 Ho_2O_3 含量超过 0.4mol% 时,绿光强度明显降低。针对 TZLH-0.4 玻璃样品,采用了更合适的理论速率方程模型来研究

$\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺的能量转移机理。通过数值求解速率方程拟合实验测量的荧光寿命曲线,从而获得的三个能量转移系数 C_{D2}, C_{D3} 和 C_{D4} 分别为 $C_{D2} = 2.63 \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$, $C_{D3} = 6.11 \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$, $C_{D4} = 4.06 \times 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{s}$ 。

参考文献:

- [1] Song Feng, Chen Xiaobo, Zhang Guangyin. Upconversion fiber lasers doped with rare-earth ions [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 1997, 36(5): 1-5.
- [2] E Snitzer, R Woodcock. $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ glass laser [J]. Appl. Phys. Lett., 1965, 6(3): 45-46.
- [3] S F Collins, G W Baxter, S A Wade, et al. Comparison of fluorescence-based temperature sensor schemes: Theoretical analysis and experimental validation [J]. J. Appl. Phys., 1998, 84(9): 4649-4654.
- [4] M Tsuda, K Soga, H Inoue, et al. Effect of Yb^{3+} doping on upconversion emission intensity and mechanism in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped fluorozirconate glasses under 800 nm excitation [J]. J. Appl. Phys., 1999, 86(11): 6143-6149.
- [5] Gouveia-Neto A S, Bueno L A, Afonso A C M, et al. Upconversion luminescence in $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ - and $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped fluorogermanate glass and glass ceramic [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354: 509.
- [6] Nie Q H, Li X J, Dai S X, et al. Energy transfer and upconversion luminescence in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped lanthanum-zinc-lead-tellurite glasses [J]. Journal of Luminescence, 2008, 128: 135-141.
- [7] R Reisfeld, C K Jorgensen. Handbook on the physics and Chemistry of Rare Earths [C]//Amsterdam: Gschneidner K A, Jr and Eyring L Elsevier Science, 1987(9): 1-90.
- [8] Dai S X, Zhang X H, Xu T F, et al. High efficiency infrared-to-visible upconversion emission in $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, and Ho^{3+} codoped tellurite glasses [J]. Chin. Phys. Lett., 2006, 23: 1810.
- [9] B Peng, T Izumitani. Blue, green and 0.8 μm $\text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ doped upconversion laser glasses, sensitized by Yb^{3+} [J]. Optical Materials, 1995, (4): 701-711.
- [10] W H Press, S A Teukolsky, W T Vetterling, et al. The art of scientific computing [M]. 2nd. Cambridge: Cambridge University Press, 1992.
- [11] B R Judd. Optical absorption intensities of rare-earth ions [J]. Phys. Rev., 1962, 127: 750.
- [12] S J Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare earth ions [J]. Chem. Phys., 1962, 37(3): 511-520.