

重金属碲酸盐玻璃中 Ho^{3+} 的红外辐射特性

张莹莹¹, 李长敏¹, 赵昕¹, 杨殿来², 林海^{1,2*}

1. 大连工业大学无机非金属材料研究所, 辽宁 大连 116034
2. 香港城市大学电子工程系, 香港 九龙

摘要 制备了高折射率 Ho^{3+} 单掺和 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺低声子能量重金属碲酸盐玻璃。根据 Judd-Ofelt 理论对吸收光谱进行拟合, 求得 Ho^{3+} 强度参数 Ω_t ($t=2, 4, 6$) 分别为 4.373×10^{-20} , 1.906×10^{-20} 和 $1.451 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 并进一步计算了 Ho^{3+} 在红外区各能级跃迁的振子强度、自发辐射跃迁概率、辐射寿命和荧光分支比等光谱参数。982 nm 激发下, 碲酸盐玻璃中 Yb^{3+} 直接敏化 Ho^{3+} , 在红外区产生有效红外发射。 Ho^{3+} 吸收与发射截面在 1.95 和 2.05 μm 处分别高达 5.63×10^{-21} 和 $6.24 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, 大于 Ho^{3+} 掺杂磷酸盐和氟化物玻璃, 这有利于降低激光抽运阈值, 实现高效 Ho^{3+} 激光输出。较低的声子能量和较大的发射截面表明, $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂碲酸盐玻璃有望成为良好的红外激光工作物质。

关键词 重金属碲酸盐玻璃; 铽; 光谱参数; 红外辐射

中图分类号: TQ171; O433

文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)04-0883-04

引言

稀土掺杂低声子能量光学玻璃在红外固体激光器、光学放大器、上转换激光器和可见显示器件等方面具有广阔的应用前景, 一直是人们研究的热点和焦点^[1-8]。特别是随着 980 和 800 nm LD 的商品化, 稀土离子掺杂玻璃的上转换荧光和红外辐射发光越来越受到广泛关注^[9,10]。许多三价稀土离子如 Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} 等在玻璃基质中可以作为吸收和发光中心^[11], 其中, Ho^{3+} 因其独特的 1.66 和 2.0 μm 发射成为颇具诱惑力的一种稀土离子。由于 2.0 μm 波段的 Ho^{3+} 固体激光器具有穿透深度浅、组织吸收系数大等优点, 目前已成功应用于骨科、眼科、神经外科、妇科、普外科、消化科等领域^[12-14]。基于 Ho^{3+} 丰富的能级和在红外与可见区的良好应用, Ho^{3+} 越来越受到人们的关注。

众所周知, 影响稀土发光效率的主要因素是基质材料的声子能量, 最大声子能量越小, 非辐射弛豫速率就越小, 发光效率也就越高。在氧化物玻璃中, 碲酸盐玻璃的声子能量小于硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃和磷酸盐玻璃, 加入氧化铽后, 不仅有助于进一步降低玻璃的声子能量, 同时有利于提高玻璃的折射率, 获得大的发射截面, 实现高效 Ho^{3+} 红外跃迁发射^[15,16]。

本工作在传统碲酸盐玻璃组分的基础上, 合成制备了

Ho^{3+} 单掺和 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的高折射率 5% Li_2O -5% K_2O -5% BaO -10% Bi_2O_3 -75% TeO_2 重金属碲酸盐玻璃。在 982 nm 激光激发下, Yb^{3+} 直接敏化 Ho^{3+} 产生有效红外发射。较低的声子能量和较大的发射截面表明, $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂碲酸盐玻璃有望成为良好的红外激光工作物质。

1 实验部分

1.1 玻璃的合成

以摩尔比 5% Li_2O -5% K_2O -5% BaO -10% Bi_2O_3 -75% TeO_2 为基质玻璃组分, 分别添加 0.4% Ho_2O_3 和 0.05% Ho_2O_3 +0.3% Yb_2O_3 作为 Ho^{3+} 单掺及 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺原料, 所用稀土氧化物均为光谱纯, BaO , Li_2O 和 K_2O 以碳酸盐形式引入, 纯度均为 99.99%, TeO_2 和 Bi_2O_3 为高纯氧化物。按上述摩尔比准确称量药品装入铂金坩埚, 充分混均后在 200 $^\circ\text{C}$ 下预热 2 h, 后转入到升温至 940 $^\circ\text{C}$ 的马弗炉中熔融 20 min, 取出倒在冷铁板上, 在 310 $^\circ\text{C}$ 条件下退火 10 min, 随后在 300 $^\circ\text{C}$ 条件下退火 3 h, 然后随炉冷却至室温。将所制玻璃样品研磨并抛光成两面平行且透明的待测样。

1.2 光学与荧光光谱测定

Ho^{3+} 掺杂碲酸盐玻璃在 350~1100 nm 吸收光谱由 P-E Lambda 35 UV/Vis 型光谱仪测量。2.0 μm 附近的吸收光谱采用 Perkin-Elmer Lambda 900 UV-Vis-NIR 光谱仪测

收稿日期: 2007-11-25, 修订日期: 2008-02-26

基金项目: 辽宁省教育厅高等学校科学研究基金项目(05L076, 20060162)和辽宁省自然科学基金项目(20041067)资助

作者简介: 张莹莹, 女, 1983 年生, 大连工业大学无机非金属材料研究所硕士研究生 * 通讯联系人 e-mail: wjs@dlpu.edu.cn

量。利用光栅光谱仪测量玻璃近红外发射光谱,液氮冷却铈化钨作为探测器,激发光源为 982 nm 半导体激光器。

2 结果与讨论

Ho³⁺ 掺杂铋碲酸盐玻璃的吸收光谱如图 1 所示。谱线包含 8 个吸收峰,位于 419.0, 450.5, 468.5, 474.0, 486.5, 538.5, 644.0 和 913.0 nm, 分别对应从基态 ⁵I₈ 到激发态 ⁵G₅, ⁵G₆, ³K₈, ⁵F₂, ⁵F₃, ⁵F₄+⁵S₂, ⁵F₅ 和 ⁵I₅ 的跃迁。通过吸收光谱,稀土离子 Ho³⁺ 的 4fⁿ 电子组态的跃迁可以根据 J-O 理论^[17-19] 进行拟合。稀土离子 4fⁿ 电子组态的 SLJ 能级向 S'L'J' 能级发生电偶极吸收跃迁的振子强度为

$$P_{\text{cal}}[(S,L)J;(S',L')J'] = \frac{8\pi^2 mc}{3h\lambda(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle (S,L)J \| U^{(t)} \| (S',L')J' \rangle|^2$$

其中: h 为 Planck 常数; c 为光速; m 为电子质量; λ 为谱线中心波长; n 为玻璃在波长 λ 处的折射率; $|\langle (S,L)J \| U^{(t)} \| (S',L')J' \rangle|^2$ 为约化矩阵元的平方,受基质材料的影响较小; Ω_t ($t=2,4,6$) 为 J-O 强度参数,取决于基质材料的配位场特性。

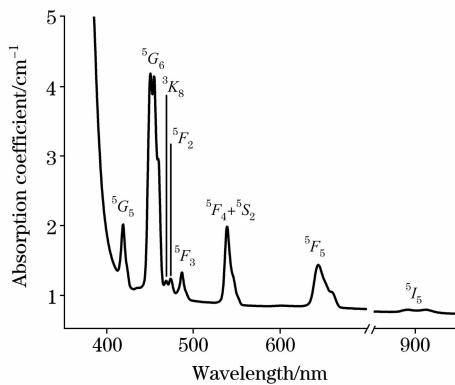


Fig. 1 Absorption spectrum of Ho³⁺ doped bismuth tellurite glasses

Ho³⁺ 由基态到激发态的实验振子强度可由下式求出

$$P_{\text{exp}} = \frac{mc^2}{\pi e^2 N} \int \alpha(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = \frac{mc^2}{\pi e^2 N} \int \frac{\ln[I_0(\bar{\nu})/I(\bar{\nu})]}{d} d\bar{\nu} = \frac{2.303mc^2}{\pi e^2 Nd} \int E(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$$

其中: m 和 e 分别是电子的质量和电荷; c 为光速; N 为

Ho³⁺ 的浓度; $\alpha(\bar{\nu})$ 为吸收系数,是波数 $\bar{\nu}$ 的函数。

利用最小二乘拟合法,通过实验中求得的吸收跃迁振子强度可以拟合出 J-O 强度参数 Ω_t 。由下式可计算出理论振子强度和实验振子强度之间的均方根误差:

$$\delta_{\text{rms}} = \left[\sum (P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}})^2 / (N_{\text{tran}} - N_{\text{para}}) \right]^{1/2}$$

其中: N_{tran} 和 N_{para} 分别为跃迁数目和所要确定参数个数; P_{cal} , P_{exp} 分别为理论振子强度和实验振子强度。拟合过程中产生的均方根误差为 $\delta_{\text{rms}} = 9.9 \times 10^{-8}$ 。 Ω_t 是与玻璃基质材料结构密切相关的参数,其中, Ω_2 与玻璃结构对称性有关^[20], Ω_t 与配位场共价性相关^[21], Ω_4/Ω_6 为光谱品质参数。计算得到的铋碲酸盐和文献报道的不同玻璃中 Ho³⁺ 的 J-O 强度参数列于表 1。由表 1 可知, Ho³⁺ 玻璃样品 Ω_2 的值,与硼酸盐玻璃相接近,高于氟化物和磷酸盐玻璃,说明重金属碲酸盐玻璃的非对称性较氟化物玻璃和磷酸盐玻璃要高。 Ω_4/Ω_6 的值高于氟化物和硼酸盐玻璃,进一步表明 Ho³⁺ 掺杂铋碲酸盐玻璃是一种优良的光学玻璃。

Table 1 Judd-Ofelt intensity parameters ($\Omega_t \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) of Ho³⁺ in various glasses

基质玻璃	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Ω_4/Ω_6	参考文献
氟化物玻璃	1.37	2.35	2.22	1.06	[22]
氟磷酸盐玻璃	3.78	2.97	2.05	1.45	[23]
硼酸盐玻璃	4.38	1.80	1.66	1.09	[24]
铋碲酸盐玻璃	4.37	1.91	1.45	1.32	本工作

利用 Ω_t 值和 Ho³⁺ 的约化矩阵元的平方(列于表 2),根据下式可求出 SLJ → S'L'J' 电偶极跃迁的自发辐射跃迁概率 A

$$A[(S,L)J;(S',L')J'] = \frac{64\pi^2 e^2}{3h\lambda^3(2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle (S,L)J \| U^{(t)} \| (S',L')J' \rangle|^2$$

利用下式可以求出荧光分支比 β , 发射寿命 τ_{rad} :

$$\beta[(S,L)J;(S',L')J'] = \frac{A[(S,L)J;(S',L')J']}{\sum_{S',L',J'} A[(S,L)J;(S',L')J']}$$

$$\tau_{\text{rad}} = \left\{ \sum_{S',L',J'} A[(S,L)J;(S',L')J'] \right\}^{-1}$$

计算出的电偶极跃迁自发辐射跃迁概率 A, 荧光分支比 β , 发射寿命 τ_{rad} 数值列于表 2。其中, 对应于 ⁵I₇ → ⁵I₈ 的电偶极跃迁自发辐射跃迁概率为 266.7 s⁻¹, 远大于 Ho³⁺ 离子在氟化物玻璃和硼酸盐玻璃中的相应数值。

Table 2 Predicted spontaneous emission probabilities, branching ratios and radiative lifetimes of Ho³⁺ in heavy metal tellurite glass

跃迁	能量/cm ⁻¹	U ⁽²⁾	U ⁽⁴⁾	U ⁽⁶⁾	辐射跃迁概率/s ⁻¹	荧光分支比	辐射寿命/ms
⁵ I ₅ → ⁵ I ₈	10 953	0	0.009 886	0.093 605	213.2	0.419	1.97
⁵ I ₅ → ⁵ I ₇	5 827	0.002 721	0.022 590	0.888 721	279.1	0.548	
⁵ I ₅ → ⁵ I ₆	2 272	0.043 865	0.170 519	0.572 928	16.6	0.033	
⁵ I ₆ → ⁵ I ₈	8 681	0.008 286	0.038 322	0.691 775	646.4	0.903	1.40
⁵ I ₆ → ⁵ I ₇	3 555	0.031 919	0.133 605	0.930 878	69.6	0.097	
⁵ I ₇ → ⁵ I ₈	5 126	0.024 989	0.134 447	1.521 769	266.7	1	3.75

图2为 Ho^{3+} 在红外区的发射光谱,由于用982 nm激光器激发玻璃样品时, Ho^{3+} 没有相匹配的能级,因此 Ho^{3+} 不能直接吸收982 nm的光。因为 Yb^{3+} 在982 nm处有较大的吸收截面,能够有效吸收该波长辐射,而 Yb^{3+} 的 $^2F_{5/2}$ 能级和 Ho^{3+} 的 5I_6 能级非常接近,故 Yb^{3+} 的共掺杂有助于将激发能传递给 Ho^{3+} ,实现 Ho^{3+} 的红外辐射。

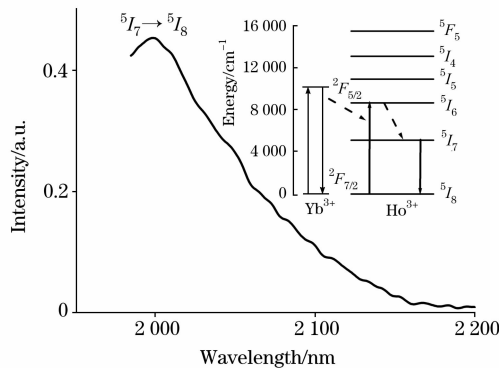


Fig. 2 Infrared emission spectrum of Ho^{3+} doped bismuth tellurite glasses and energy level diagrams of Ho^{3+} and Yb^{3+}

通过吸收光谱,利用下式可求得 Ho^{3+} 在铋碲酸盐玻璃中的吸收和自发发射截面

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{abs}} &= \frac{\ln[I_0(\lambda)/I(\lambda)]}{N_0 d} = \frac{2.303 \log[I_0(\lambda)/I(\lambda)]}{N_0 d} \\ &= \frac{2.303 E(\lambda)}{N_0 d} \\ \sigma_{\text{em}}(\lambda) &= \sigma_{\text{abs}}(\lambda) \frac{Z_l}{Z_u} \exp[(E_{z+1} - hc\lambda^{-1})/kT] \\ &= \sigma_{\text{abs}}(\lambda) \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left[\frac{hc}{kT} \left(\frac{1}{\lambda_p} - \frac{1}{\lambda}\right)\right]\end{aligned}$$

其中, $I_0(\lambda)$ 表示通过样品前的入射光强, $I(\lambda)$ 为通过样品后的透射光强, N_0 为 Ho^{3+} 的离子数密度, $E(\lambda)$ 为吸收度, d 为吸收路径长度,即玻璃厚度。 Z_l 和 Z_u 分别为低能态和高能态的配分函数。 E_{z+1} , λ_p , h , c , k 和 T 分别代表零线能,峰波长,普朗克常数,光速,波尔兹曼常数和室温温度。

图3呈现了 Ho^{3+} 在铋碲酸盐玻璃中的吸收和发射截面。在1.95和2.05 μm 处, Ho^{3+} 在铋碲酸盐玻璃中的最大数值分别为 5.63×10^{-21} 和 $6.24 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$,高于 Ho^{3+} 掺杂磷酸盐和氟化物玻璃,大的吸收截面和发射截面有利于降低激光抽运阈值,实现高效率激光输出。

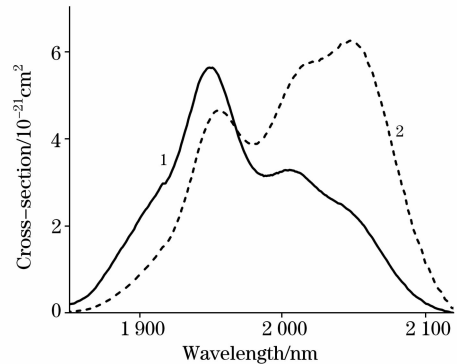


Fig. 3 Absorption cross-sections (σ_{abs} , curve 1) and emission cross-sections (σ_{em} , curve 2) of Ho^{3+} in Ho^{3+} doped bismuth tellurite glasses

3 结论

本工作制备了高折射率 Ho^{3+} 单掺和 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺重金属碲酸盐玻璃($5\text{Li}_2\text{O}-5\text{K}_2\text{O}-5\text{BaO}-10\text{Bi}_2\text{O}_3-75\text{TeO}_2$),并对玻璃的吸收光谱和红外发射光谱展开了测试与分析,利用Judd-Ofelt理论对吸收光谱进行拟合,求得 Ho^{3+} 的振子强度参数($t=2, 4, 6$)分别为 4.373×10^{-20} , 1.906×10^{-20} 和 $1.451 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$,尝进一步计算了 Ho^{3+} 的自发辐射跃迁概率、辐射寿命和荧光分支比等光谱参数。在982 nm激光激发下, Yb^{3+} 直接敏化 Ho^{3+} 产生有效2.0 μm 红外发射。铋碲酸盐玻璃中的 $\text{Ho}^{3+} 5I_7 \rightarrow 5I_8$ 跃迁的吸收与发射截面最大值分别为 $5.63 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 和 $6.24 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$,高于 Ho^{3+} 掺杂磷酸盐和氟化物玻璃,有助于实现 Ho^{3+} 的高效红外发射。较低的声子能量和较大的发射截面表明, $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂铋碲酸盐玻璃有望成为良好的红外激光工作物质。

参 考 文 献

- [1] YIN Bing, YANG Zhong-min, YANG Gang-feng, et al (印冰, 杨中民, 杨钢锋, 等). Journal of Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 2007, 35(7): 914.
- [2] YANG Hai-gui, DAI Zhen-wen, SUN Zhi-wei, et al(杨海贵, 戴振文, 孙志伟, 等). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2005, 26(1): 42.
- [3] YANG Dian-lai, LIN Hai, HOU Yan-yan, et al(杨殿来, 林海, 侯嫣嫣, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(1): 86.
- [4] CHEN Bao-jiu, WANG Hai-yu, QIN Wei-ping, et al(陈宝玖, 王海宇, 秦伟平, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(3): 257.
- [5] DAI Shi-xun, HU Li-li, LIU Zhu-ping, et al(戴世勋, 胡丽丽, 柳祝平, 等). Acta Optica Sinica(光学学报), 2002, 22(5): 627.
- [6] XIONG Wei, LIN Shu-kun, HUANG Xiao-hui(熊巍, 林树坤, 黄晓辉). Chinese Journal of Rare Earths Society(中国稀土学报), 2004, 22(6): 891.
- [7] JIANG Cheng, NIE Qiu-hua, XU Tie-feng, et al(姜程, 聂秋华, 徐铁峰, 等). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2006, 27(4): 474.

- [8] WANG Ji-wei, SONG Hong-wei, XIA Hai-ping, et al(王绩伟, 宋宏伟, 夏海平, 等). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2003, 24(1): 81.
- [9] KANG Dong-guo, CHEN Xiao-bo, LI Song, et al(康洞国, 陈晓波, 李 菘, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(1): 1.
- [10] YUAN Jian-hui, ZENG Xiao-ying, ZHANG Zhen-hua (袁剑辉, 曾晓英, 张振华). Journal of Optoelectronics • Laser (光电子 • 激光), 2006, 17(5): 591.
- [11] Lin H, Pun E Y B, Liu X R. J. Non-Crystal. Solids, 2001, 283(1-3): 27.
- [12] HUANG Chu-yun, YAO Yu-cheng, LI Zheng-jia(黄楚云, 姚育成, 李正佳). Laser Journal(激光杂志), 2006, 27(1): 9.
- [13] Li F, Wang J, Tang Q, et al. J. Lumin., 2007, 124(2): 187.
- [14] Boyer J C, Vetrone F, Capobianco J A, et al. J. Appl. Phys., 2003, 93(12): 9460.
- [15] YANG Zhong-min, ZHANG Qin-yuan, JIANG Zhong-hong(杨中民, 张勤远, 姜中宏). Journal of Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 2005, 33(6): 732.
- [16] De Vila L D, Gomes L, Tarelho L V G. J. Appl. Phys., 2004, 95(10): 5451.
- [17] Judd B R. Phys. Rev., 1962, 127: 750.
- [18] Ofelt G S. J. Chem. Phys., 1962, 37(3): 511.
- [19] Carnall W T, Fields P R, Rajnak K. J. Chem. Phys., 1968, 49(10): 4424.
- [20] Yang Y M, Yao B Q, Chen B J, et al. Opt. Mater., 2007, 29(9): 1159.
- [21] Tanabe S, Ohyagi T, Todoroki S, et al. J. Appl. Phys., 1993, 73(12): 8451.
- [22] Rakov N, Maciel G S, De Araugo Cid B, et al. J. Appl. Phys., 2002, 91(3): 1272.
- [23] Van Deun R, Binnemans K, Gorller-Walrand C, et al. J. Alloys. Compd., 1999, 283(1-2): 59.
- [24] Sooraj Hussain N, Ali N, Dias A G, et al. Thin Solid Films, 2006, 515(1): 318.

Infrared Radiative Characteristic of Ho^{3+} in Heavy Metal Tellurite Glasses

ZHANG Ying-ying¹, LI Chang-min¹, ZHAO Xin¹, YANG Dian-lai², LIN Hai^{1,2*}

1. Institute of Inorganic Nonmetal Materials, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China

2. Department of Electronic Engineering, City University of Hong Kong, Kowloon, Hong Kong, China

Abstract Ho^{3+} doped and $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped low phonon heavy metal tellurite glasses with large refractive indices were designed and fabricated. Based on optical absorption, Judd-Ofelt parameters Ω_2 , Ω_4 and Ω_6 were derived to be 4.373×10^{-20} , 1.906×10^{-20} and 1.451×10^{-20} cm^2 , respectively. Then the radiative transition probabilities, radiative lifetimes and fluorescence branching ratios were calculated. The efficient infrared emission in $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped bismuth tellurite glass system was recorded under the pumping of a 982 nm diode laser and Yb^{3+} was considered to be a preferable sensitizer for catching remarkable pumping energy and transferring considerable energy to Ho^{3+} . The maximum absorption and calculated emission cross sections are 5.63×10^{-21} cm^2 at 1.95 mm and 6.24×10^{-21} cm^2 at 2.05 mm, respectively, which are larger than the values in phosphate and fluoride glasses, and are beneficial in lowering laser threshold as well as realizing efficient laser output of Ho^{3+} . Low maximum photon energy and high emission cross sections indicate that $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped low phonon bismuth tellurite glasses will be promising infrared laser materials.

Keywords Heavy metal tellurite glasses; Ho^{3+} ; Spectral parameters; Infrared radiation

(Received Nov. 25, 2007; accepted Feb. 26, 2008)

* Corresponding author