

# 掺 $\text{Er}^{3+}$ 氟氧化物玻璃陶瓷的直接上转换敏化发光\*

陈晓波<sup>1)2)</sup> 李美仙<sup>1)</sup> N. Sawanobori<sup>3)</sup> 曾哲<sup>1)</sup> 聂玉昕<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 北京师范大学分析测试中心, 北京 100875)

<sup>2)</sup> 中国科学院物理研究所光物理开放研究实验室, 北京 100080)

<sup>3)</sup> Sumita Optical Glass, INC., Saitama 338, Japan)

(2000 年 2 月 29 日收到, 2000 年 5 月 20 日收到修改稿)

研究了  $\text{ErYb}$  共掺的氟氧化物玻璃陶瓷的直接上转换敏化发光现象, 发现其上转换机理主要是  $\text{Er}^{3+}$  与  $\text{Yb}^{3+}$  离子间的能量传递上转换而不是  $\text{Er}^{3+}$  离子的步进多光子吸收. 研究发现由于稀土离子优先富集到  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$  微晶中, 形成数个稀土离子组成的耦合团, 使其存在强烈的团簇效应, 一方面导致了上转换荧光非常强, 另一方面也导致了上转换荧光随抽运激光功率的对数变化  $F-P$  曲线存在逐渐弯曲的“典型”饱和现象. 还发现在  $\text{ErYb}$  共掺的氟氧化物玻璃陶瓷中, 两个处在激发态的  $\text{Yb}^{3+}$  离子形成了团簇的耦合态  ${}^2\text{F}_{5/2}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+}\text{Yb}^{3+})$ , 它在 966 nm 激光产生的一种全新的上转换合作辐射荧光.

关键词: 直接上转换敏化, 氟氧化物玻璃陶瓷, 上转换合作辐射荧光

PACC: 7855, 4255R, 7840

## 1 引 言

在近十年频率上转换研究有了突飞猛进的发展<sup>[1-3]</sup>, 但仍然面临着促使上转换研究迅速走向实际应用的. 与氟化物玻璃相比, 氧化物玻璃的化学稳定性、机械强度、激光损伤阈值等指标都有明显的优越性, 但是氧化物玻璃的声子能量远大于氟化物玻璃的声子能量, 导致了稀土离子掺杂的氧化物玻璃上转换发光的效率远小于氟化物玻璃. 人们一直在尝试制备同时具备两种玻璃优点的材料. 早在七十年代, Auzel 及合作者<sup>[4]</sup>利用特殊的工艺在常规的氧化物玻璃中嵌入稀土离子掺杂的氟化物以提高玻璃体的上转换发光效率, 但受当时工艺条件的限制, 所嵌入的氟化物微晶的粒度较大, 对可见光有较大的散射作用, 使得玻璃体变成不透明体, 这影响了材料在频率上转换的使用.

本文研究的氟氧化物玻璃<sup>[5]</sup>陶瓷<sup>[6]</sup>材料是一种利用高温热处理工艺在氟氧化物玻璃中形成约几十纳米尺寸的  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$  氟化物微晶的材料, 掺杂的稀土离子将优先富集在微晶中<sup>[6]</sup>, 其透过率基本没有损失, 与母体氟氧化物玻璃基本一样, 仅是紫

外段基质的吸收带边有因微晶的散射引起的稍微红移; 另外均匀细化的 20 nm 微晶对可见光的散射是极小的. 而  $\text{Er}^{3+}$  离子是发光现象最为丰富的一种稀土离子<sup>[7,8]</sup>, 因而对该类材料的上转换过程的研究是很有意义的.

本文研究了  $\text{ErYb}$  共掺的氟氧化物玻璃陶瓷的直接上转换敏化发光现象, 发现有丰富的上转换发光. 其上转换机理主要是  $\text{Er}^{3+}$   $\text{Yb}^{3+}$  离子间的能量传递上转换而不是  $\text{Er}^{3+}$  离子的步进多光子吸收. 研究发现正是由于稀土离子优先富集到  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$  微晶中, 形成数个稀土离子组成的耦合团, 使其存在强烈的团簇效应, 这也就造成  $\text{Er}^{3+}$  离子基态布居被剧烈抽空, 一方面导致了上转换荧光非常强, 另一方面也导致了上转换荧光随抽运激光功率的对数变化  $F-P$  曲线存在逐渐弯曲的“典型”饱和现象. 本文还发现在  $\text{ErYb}$  共掺的氟氧化物玻璃陶瓷中, 两个处在激发态的  $\text{Yb}^{3+}$  离子形成了团簇的耦合态  ${}^2\text{F}_{5/2}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+}\text{Yb}^{3+})$ , 再由该团簇耦合态的激发态  ${}^2\text{F}_{5/2}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+}\text{Yb}^{3+})$  跃迁至团簇耦合态的基态  ${}^2\text{F}_{7/2}^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+}\text{Yb}^{3+})$  就产生的蓝光上转换荧光.

\* 国家自然科学基金(批准号: 19874033) 中国科学院物理研究所光物理开放研究实验室、中国科学院半导体研究所集成光电子学国家重点联合实验室开放研究基金和国家重点基础研究发展规划项目(批准号: G998061311)资助的课题.

## 2 实验与结果

本文研究了 ErYb 共掺的氟氧化物玻璃陶瓷 (ErYb:FOV) 样品的直接上转换敏化发光现象. 实验所用激光器是 966 nm 的连续波半导体激光器, 经由一透镜组汇聚在样品上, 样品所发出的荧光收集处理系统是用 EG&G 公司的 SPEX-Fluorolog-2 荧光分光光度计, 荧光收集方向与激光激发方向垂直, 样品厚度均为 3 mm. 实验装置的示意图如图 1 所示, 所有测量条件和测量状态完全相同可以保证各条测量曲线间的相对强度可以比较.

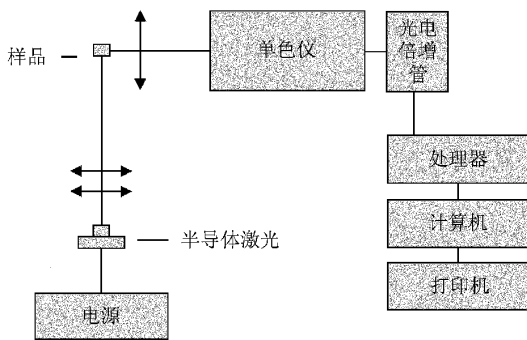


图 1 实验装置示意图

首先我们由 UV365 分光光度计测量了 ErYb:FOV 样品的吸收谱, 各能级的吸收峰位和重心的波长和波数值列于表 1; 由表 1 还不难推导出  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  的跃迁波长约为 843.2 nm,  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  的跃迁波长约为 804.1 nm. 然后由 966 nm 的半导体激光激发样品, 测量了在激光焦点处 (激光光斑约为  $0.5 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ , 荧光光斑约为  $0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ ) 的上转换发光, 其发光谱如图 2(a) 所示 (纵坐

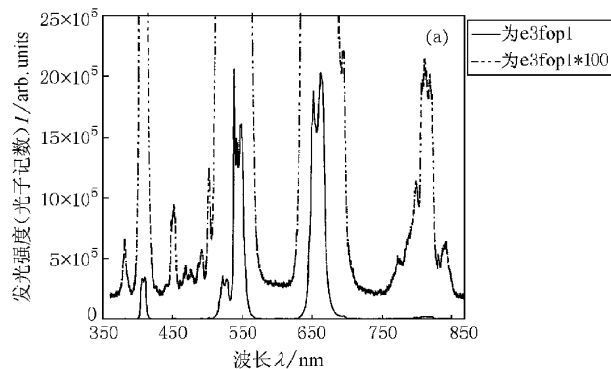


图 2(a) 激光焦点处 966 nm 激光导致的 ErYb:FOV 的上转换发光 e3fop1\*100 代表 e3fop1 曲线乘 100 倍的结果

标的荧光光强单位是 Fluorolog-2 荧光分光光度计的 PMT 的光子计数). 发现有丰富的上转换荧光, 对照表 1 的吸收参数和图 3 的能级结构<sup>9</sup> 容易对这些荧光的归属进行指认.

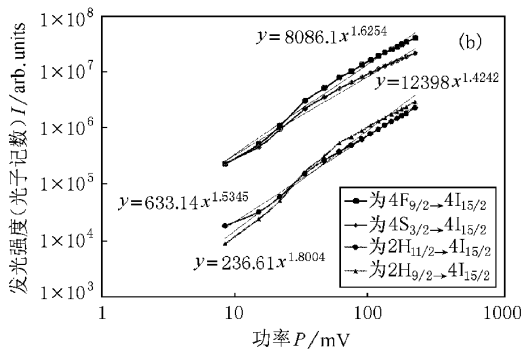


图 2(b) 激光焦点处上转换发光强度  $I$  随 966 nm 激光功率  $P$  的变化

表 1 ErYb 共掺氟氧化物玻璃陶瓷 (ErYb:FOV) 的吸收峰位

	吸收	峰位/nm	波数 $\nu/\text{cm}^{-1}$	重心(g)
1	$^4I_{13/2}$	1576(I)	6345	1525 nm
		1542	6485	
		1526	6553	$6557 \text{ cm}^{-1}$
		1509(h)	6627	
2	$^4I_{11/2}$ (Er) + $^2F_{5/2}$ (Yb)	974.0(I)(h)	10267	
		942.0	10616	
		927.0	10787	
3	$^4I_{9/2}$	822(I)	12165	
		802.5(h)	12461	
4	$^4F_{9/2}$	664(I)	15060	
		655	15267	
		652	15337	
		648(h)	15432	
5	$^4S_{3/2}$	543(I)	18416	
		540(h)	18519	
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2} = 543 \text{ nm} \rightarrow 1525 \text{ nm} = (18416 - 6557) \text{ cm}^{-1} = 11859 \text{ cm}^{-1} = 843.2 \text{ nm}$				
6	$^2H_{11/2}$	526.5(I)	18993	
		521.5(h)	19175	
		517(516.5)	19342(19361)	
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2} = 526.5 \text{ nm} \rightarrow 1525 \text{ nm} = (18993 - 6557) \text{ cm}^{-1} = 12436 \text{ cm}^{-1} = 804.1 \text{ nm}$				
7	$^4F_{7/2}$	490(I)		
		485(h)		
		483		
8	$^4F_{5/2}$	452.5(I)		
		448.5(h)		
9	$^4F_{3/2}$	440.5		
10	$(^2G^4F^2H)_{7/2}$	405		
11	$^4G_{11/2}$	387(I)(h)		
		375.5		

"L"代表波长最长能量最低的峰;"h"代表强度最强的峰;"g"代表能级重心.

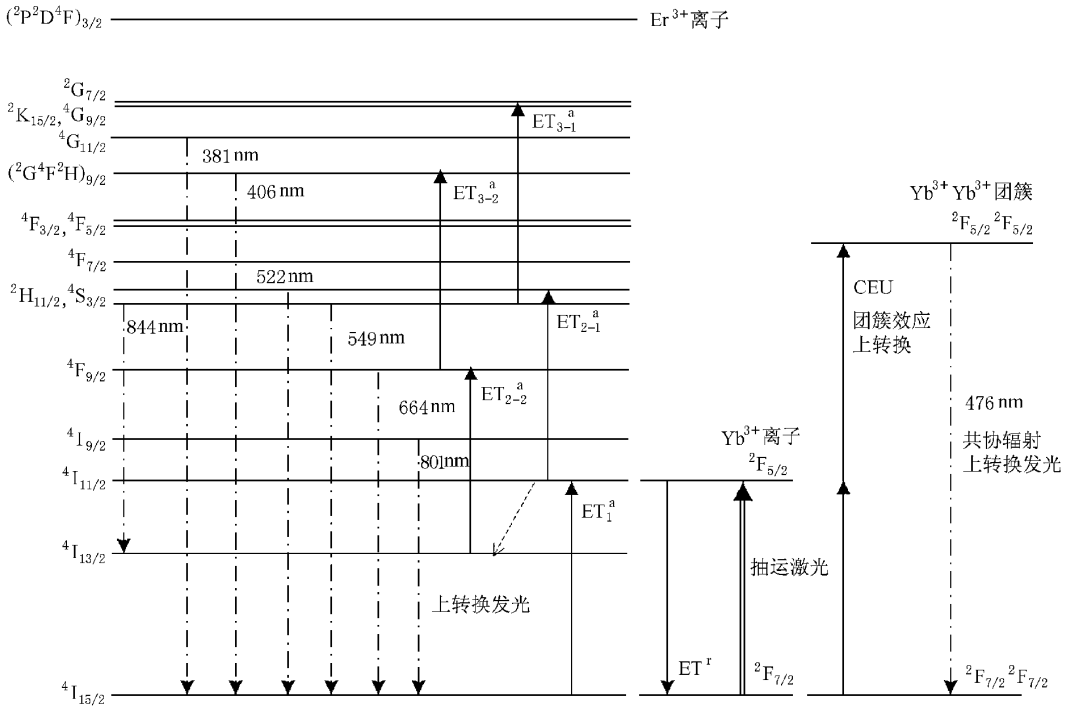


图 3  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  离子的能级结构和上转换过程示意图

其中较强的有(664.0,653.5 nm)(549.0,542.5,539.0 nm),(527.0,521.5 nm)和(409.5,405.5 nm)四条荧光,容易指出它们依次分别是  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  和  $(^2\text{G}^4\text{F}^2\text{H})_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  的跃迁.中等强度的上转换荧光有{843.5 nm,[(820.5,813.0 nm)(801.0,774.5 nm)]}一簇荧光,除(820.5,813.0 nm)荧光外,容易指出843.5 nm和(801.0,774.5 nm)荧光依次分别是  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{31/2}$  和  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  的跃迁.另外,还有很弱的491.0(476.5,468.5 nm),453.0和381 nm的四条荧光,除(476.5,468.5 nm)荧光外,也容易指出491.0,453.0和381 nm荧光依次分别是  $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  和  $^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  的跃迁.改变激光的功率仔细测量了这些上转换发光强度随激光功率的变化如图2(b)所示,其结果列于表2.其中,每个荧光信号的强度是以该荧光信号的面积来表征的.

表 2  $\text{ErYb}$  共掺氟氧化物玻璃陶瓷( $\text{ErYb FOV}$ )上转换发光随抽运激光功率的双对数变化  $F-P$  曲线的斜率

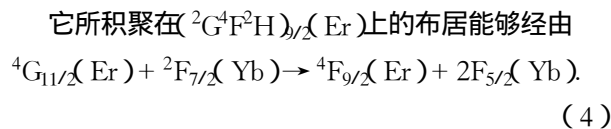
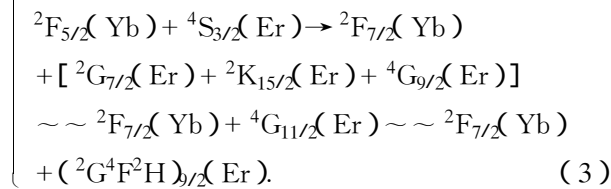
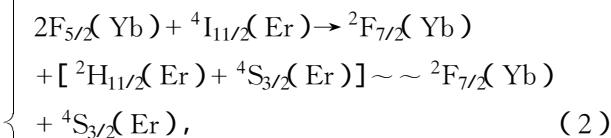
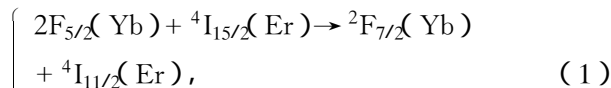
峰位	665 nm	549 nm	522 nm	406 nm
跃迁	$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	$^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$
斜率 $\gamma$	1.625	1.424	1.535	1.800

### 3 分 析

仔细观察图2(b)和表2的实验结果,可以发现上转换荧光非常强,且上转换荧光随抽运激光功率的对数变化  $F-P$  曲线存在明显的逐渐弯曲的饱和现象,显然,549和522 nm 荧光是双光子上转换荧光,406 nm 荧光是三光子上转换荧光,导致这种强烈的“逐渐弯曲”和“斜率”比正常值小很多的原因可以肯定主要是  $\text{Er}^{3+}$  离子基态布居被抽空很多造成的.这是  $\text{ErYb}$  共掺的氟氧化物玻璃陶瓷的特别物理现象,即由于氟氧化物玻璃陶瓷是由氟氧化物玻璃微晶化而成的,这些微晶的尺寸很小仅有几十纳米,而稀土离子又是优先富集在  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$  微晶中,它们就被  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$  微晶屏蔽而不会直接与母体玻璃上的非成键的  $\text{O}-\text{Si}$  或  $\text{O}-\text{Al}$  耦合,因而上转换效率也就与纯的氟化物玻璃或晶体相当而较高.另外正是由于稀土离子优先富集到  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$  微晶中,形成数个稀土离子组成的耦合团,使其存在强烈的团簇效应,上转换的敏化作用和敏化效果都非常强,从而导致了实验观察到的很强的上转换发光.这也就造成  $\text{Er}^{3+}$  离子基态布居被剧烈抽空,因而这种“典型”的饱和现象就非常突出.

由图 3 的能级结构图不难分析出该 ErYb :FOV 系统上转换机理. 从能量匹配的角度上看, 966 nm 抽运激光的光子能量为  $10352 \text{ cm}^{-1}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$  能级的能量为  $10346 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[9]</sup>,  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$  跃迁的能量为  $10188 \text{ cm}^{-1}$ , 仅相差  $164 \text{ cm}^{-1}$ ; 而  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$  跃迁的能量约为  $8876 \text{ cm}^{-1}$ , 与 966 nm 激光相差  $1470 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$  跃迁的能量约为  $8829 \text{ cm}^{-1}$ , 与 966 nm 激光相差  $1517 \text{ cm}^{-1}$ , 因此从理论上讲,  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$  和  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2} \sim ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$  的步进双光子吸收的概率是不大的, 而  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$  的步进双光子吸收的概率是很大的. 即假如上转换机理是步进多光子吸收, 则  $^4\text{F}_{7/2}$  的上转换荧光应是相当大的. 但事实上由图 2(a) 的实验结果可以看出,  $^4\text{F}_{7/2}$  的上转换荧光相对  $^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$  来说是相当小的, 这说明由 Er<sup>3+</sup> 离子步进双光子吸收上转换导致的上转换荧光与由 Er<sup>3+</sup> Yb<sup>3+</sup> 离子间能量传递上转换导致的上转换荧光相比是非常小的. 因此可以肯定 ErYb :FOV 在 966 nm 的连续波半导体激光器的激发下的 Er<sup>3+</sup> 离子的直接上转换敏化发光的机理主要是 Er<sup>3+</sup> Yb<sup>3+</sup> 离子间的能量传递而不是 Er<sup>3+</sup> 离子的步进多光子吸收.

有趣的是 665 nm 上转换荧光还有相当的三光子荧光的成分. 由图 3 可以看出, 由 Yb<sup>3+</sup> 离子到 Er<sup>3+</sup> 离子的多步能量传递只能导致  $^4\text{S}_{3/2}$  能级的发光带有一点三光子荧光的成分, 完全不能导致  $^4\text{F}_{9/2}$  能级的发光带有一点三光子荧光的成分. 事实上仔细观察可以发现对于下述的这一路能量传递上转换通道:



这条交叉能量弛豫通道把布居传递到  $^4\text{F}_{9/2}$  (Er) 能级上, 而且 Yb<sup>3+</sup> 离子的布居还被抽运到了激

发态, 这条强烈的交叉能量弛豫通道的传递量子效率也就是大于 1 的. 因此导致了  $^4\text{F}_{9/2}$  能级的 665 nm 上转换荧光还有相当的三光子荧光的成分.

对于 (831, 805 nm) 范围的峰位为 (820.5, 813.0 nm) 的荧光, 由于第一其峰位与  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  的跃迁波长 804.1 nm 相差很多, 第二 (820.5, 813.0 nm) 的荧光与  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  荧光的相对强度比, 和  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  与  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  荧光的相对强度比相差很多. 因此 (820.5, 813.0 nm) 的荧光不是  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  的上转换荧光, 事实上 (820.5, 813.0 nm) 的荧光峰位波长与  $(^2\text{G}^4\text{F}^2\text{H})_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  的跃迁波长的两倍是很接近的, 可以相信这是  $(^2\text{G}^4\text{F}^2\text{H})_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  上转换荧光的谐波.

最为有趣的是 (476.5, 468.5 nm) (20986, 21345  $\text{cm}^{-1}$ ) 的上转换荧光! 从图 2(a) 可以看出, 474 nm 荧光是落在 491.0 和 453.0 nm 的  $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  和  $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  荧光之间, 因此 (476.5, 468.5 nm) 荧光不可能是 Er<sup>3+</sup> 离子的高激发态至基态的跃迁; 又因为不存在 (476.5, 468.5 nm) 荧光能量相匹配的至第一激发态的荧光跃迁, 所以也不可能是 Er<sup>3+</sup> 离子的高激发态至第一激发态的跃迁; 并且, 假如真的存在 (476.5, 468.5 nm) 波长 Er<sup>3+</sup> 离子的高激发态至第一激发态的荧光跃迁, 那么这个荧光也不可能是双光子上转换荧光, 因为两个抽运激光光子不可能把它激发到这样高的上能级. 总之, (476.5, 468.5 nm) 荧光肯定不是常规的 Er<sup>3+</sup> 离子的上转换荧光.

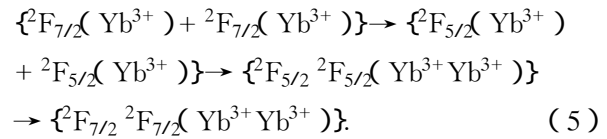
由于此 ErYb :FOV 样品中, Er<sup>3+</sup> 离子的浓度很低, Yb<sup>3+</sup> 离子的浓度很高, 因此完全有理由相信这是两个 Yb<sup>3+</sup> 离子形成的团簇的耦合态的一种上转换合作辐射荧光!<sup>[8, 10]</sup> 事实上 (476.5, 468.5 nm) 荧光的光子能量为 (20986, 21345  $\text{cm}^{-1}$ ), 966 nm 抽运激光的光子能量为  $10352 \text{ cm}^{-1}$ , 由表 1 Yb<sup>3+</sup> 离子的  $^2\text{F}_{5/2}$  能级的峰位有 10267, 10616 和 10787  $\text{cm}^{-1}$ , 从能量关系上看这也是完全合理的. 即  $10352 \text{ cm}^{-1}$  的 966 nm 抽运激光很容易使 Yb<sup>3+</sup> 离子被激发至  $^2\text{F}_{5/2}$  能级, 其大部分布居将落在最低的 10267  $\text{cm}^{-1}$  的 Stark 子能级上, 容易看出 10267  $\text{cm}^{-1}$  的 Stark 子能级和 (10616, 10787  $\text{cm}^{-1}$ ) 的 Stark 子能级形成的两个 Yb<sup>3+</sup> 离子团簇的耦合态的能量为 (20883, 21054  $\text{cm}^{-1}$ ), 与 (476.5, 468.5 nm) 荧光的光子能量 (20986, 21345  $\text{cm}^{-1}$ ) 是非常符合的. 因而可以相信这是两个激发态 Yb<sup>3+</sup> 离子形成的团簇的耦合态的

一种合作辐射荧光. 其上转换过程是: 首先处在基态  ${}^2F_{7/2}$  的单个  $Yb^{3+}$  离子吸收抽运光子能量而激发到了  ${}^2F_{5/2}$ , 然后两个处在激发态的  $Yb^{3+}$  离子形成团簇的耦合态  ${}^2F_{5/2}{}^2F_{5/2}(Yb^{3+}Yb^{3+})$ , 再由该团簇耦合态的激发态  ${}^2F_{5/2}{}^2F_{5/2}(Yb^{3+}Yb^{3+})$  跃迁至团簇耦合态的基态  ${}^2F_{7/2}{}^2F_{7/2}(Yb^{3+}Yb^{3+})$  就产生了 (476.5, 468.5 nm) 荧光.

最后, 我们不难给出上述这些上转换过程的通道. 如图 3 的能级结构图所示. 图 3 中  $ET^r$  代表释放能量的传递,  $ET^a$  代表吸收能量的传递; CEU 代表团簇效应上转换. 其中  $Yb^{3+}$  离子至  $Er^{3+}$  离子的能量传递通道为:  $Yb^{3+}$  离子至  $Er^{3+}$  离子的第一步能量传递  $ET_1$  是  $\{ {}^2F_{5/2}(Yb^{3+}) \rightarrow {}^2F_{7/2}(Yb^{3+}), {}^4I_{15/2}(Er^{3+}) \rightarrow {}^4I_{11/2}(Er^{3+}) \}$ ;  $Yb^{3+}$  离子至  $Er^{3+}$  离子的第二步能量传递有两条  $\{ ET_{2-1} \text{ 是 } \{ {}^2F_{5/2}(Yb^{3+}) \rightarrow {}^2F_{7/2}(Yb^{3+}), {}^4I_{11/2}(Er^{3+}) \rightarrow {}^2H_{11/2}(Er^{3+}) \} \}$ ,  $ET_{2-2}$  是  $\{ {}^2F_{5/2}(Yb^{3+}) \rightarrow {}^2F_{7/2}(Yb^{3+}), {}^4I_{13/2}(Er^{3+}) \rightarrow {}^4F_{9/2}$

$(Er^{3+}) \}$ ;  $Yb^{3+}$  离子至  $Er^{3+}$  离子的第三步能量传递也有两条,  $ET_{3-1}$  是  $\{ {}^2F_{5/2}(Yb^{3+}) \rightarrow {}^2F_{7/2}(Yb^{3+}), {}^4S_{3/2}(Er^{3+}) \rightarrow {}^2G_{7/2}(Er^{3+}) \}$ ,  $ET_{3-2}$  是  $\{ {}^2F_{5/2}(Yb^{3+}) \rightarrow {}^2F_{7/2}(Yb^{3+}), {}^4F_{9/2}(Er^{3+}) \rightarrow ({}^2G^4F^2H)_{9/2}(Er^{3+}) \}$ . 构成上述能量传递通道的原因一是有恰当的能量匹配, 二是  ${}^2I_{11/2}(Er^{3+}), {}^4I_{13/2}(Er^{3+}), {}^4S_{3/2}(Er^{3+}), {}^4F_{9/2}(Er^{3+})$  都是较好的亚稳态<sup>[11]</sup>.

由两个  $Yb^{3+}$  离子形成的团簇的耦合态导致的团簇效应上转换的通道也如图 3 所示, 即



谨向中国国家教育部北京师范大学陈文博、范国英、杨展如教授, 刘玉花女士, 刘大禾教授, 郑东东先生, 刘京英、陈恋女士和北京大学宋增福、吴瑾光、王国文教授致以衷心的感谢!

- [1] J. Y. Allain, M. Monerie, H. Poignant, *Electron. Lett.*, **28** (1992), 111.  
 [2] Y. Zhao, S. Fleming, S. Poole, *Opt. Commun.*, **114** (1995), 285.  
 [3] X. B. Chen, G. Y. Zhang, Z. F. Song, *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **15** (1995), 1 (in Chinese) [陈晓波、张光寅、宋增福, 光谱学与光谱分析, **15** (1995), 1].  
 [4] F. Auzel, D. Pecile, D. Morin, *J. Electrochem. Soc.*, **122** (1975), 101.  
 [5] X. B. Chen, Y. X. Nie *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **48** (1999), 192 (in Chinese) [陈晓波、聂玉昕等, 物理学报, **48** (1999), 192].

- [6] Y. H. Wang, Junichi Ohwaki, *Appl. Phys. Lett.*, **63** (1993), 3268.  
 [7] X. B. Chen *et al.*, *Acta Physica Sinica (Overseas Edition)*, **2** (1993), 695.  
 [8] X. B. Chen, Y. X. Nie *et al.*, *Acta Physica Sinica (Overseas Edition)*, **8** (1999), 216.  
 [9] W. T. Carnall, R. Field, K. T. Rajnank, *J. Chem. Phys.*, **49** (1968), 4424.  
 [10] X. B. Chen, M. X. Li, K. Li, Y. Feng, S. Z. Bi, G. Y. Zhang, Y. G. Sun, *Opt. Commun.*, **160** (1999), 364.  
 [11] X. B. Chen, Y. X. Nie *et al.*, *Proc. SPIE*, **2897** (1996), 279.

## DIRECT UPCONVERSION SENSITIZATION LUMINESCENCE OF $\text{Er}^{3+}$ OXYFLUORIDE GLASSCERAMICS\*

CHEN XIAO-BO<sup>a,b)</sup> LI MEI-XIAN<sup>a)</sup> N. SAWANOBORI<sup>c)</sup> ZENG ZHE<sup>a)</sup> NIE YU-XIN<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> (Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

<sup>b)</sup> (Laboratory of Optical Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

<sup>c)</sup> (Sumita Optical Glass, INC., Saitama 338, Japan)

(Received 27 February 2000; revised manuscript received 20 May 2000)

### ABSTRACT

This paper researches the direct up-conversion sensitization luminescence of  $\text{ErYb}$  codoped oxyfluoride glassceramics ( $\text{ErYb}:\text{FOV}$ ) excited by CW 966 nm-diode laser. It is found that the upconversion mechanism of direct upconversion sensitization luminescence of  $\text{YbEr}:\text{FOV}$  sample is mainly the energy transfer between  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  ion but not the step-by-step absorption of single  $\text{Er}^{3+}$  ion. This oxyfluoride vitroc ceramics is forming  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$  fluoride micro-crystallines. And the rare earth ions tend to concentrate in the micro-crystalline in which there is an intense cluster effect. So upconversion luminescence is very strong. On the other hand, the log-log variation of up-conversion luminescence intensity with laser power emerges a kind of "typical saturation phenomenon", in which  $F-P$  curve is bended gradually resulting from population exhausting in ground state. We also find a new kind of up-conversion cooperative radiation fluorescence originating from a kind of Couple State of cluster consisting of two  $\text{Yb}^{3+}$  ions in this  $\text{ErYb}:\text{FOV}$ .

**Keywords** : direct up-conversion sensitization, oxyfluoride glassceramics, up-conversion cooperative radiation fluorescence

**PACC** : 7855, 4255R, 7840

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19874033) by the Opening Research Foundation of Laboratory of Optical Physics, Institute of Physics and Laboratory of Integrated Photoelectronics, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences and by the State Key Program of Basic Research of China (Grant No. G1998061311).