

# 氟氧化物玻璃陶瓷中交叉能量传递与 荧光防伪的初步研究\*

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

<sup>1)</sup> 北京师范大学, 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 5 月 30 日收到, 2000 年 6 月 22 日收到修改稿)

研究了  $\text{Yb}^{3+}\text{Er}^{3+}$  共掺和  $\text{Er}^{3+}$  单掺氟氧化物玻璃陶瓷材料的稳态发光行为, 对氟氧化物玻璃陶瓷(FOV), 氟氧化物玻璃(FOG)和氟化物玻璃(ZBLAN)中  $\text{Yb}^{3+}\text{Er}^{3+}$  的交叉能量传递效应也进行了细致的研究. 发现在 377 nm 紫外光激发 $^4\text{G}_{11/2}$ 能级的情况下, 由于  $\text{Yb}^{3+}$  对  $\text{Er}^{3+}$  的交叉能量传递, 仅在氟氧化物玻璃陶瓷(FOV)中出现新颖的“ $^4\text{F}_{9/2}\rightarrow^4\text{I}_{15/2}$ ”的红色荧光明显增强同时 $^4\text{S}_{3/2}\rightarrow^4\text{I}_{15/2}$ 的绿色荧光明显减弱”的有趣现象, 红光增强绿光减弱总计达约  $10^3$  倍. 还对该效应用于荧光防伪的机理和意义进行了初步的分析和讨论.

关键词: 交叉能量传递, 氟氧化物玻璃陶瓷, 荧光防伪

PACC: 7855, A255R, 7840

## 1 引 言

光物理是信息社会的支柱基础与技术之一, 稀土离子非线性光物理研究则是光物理学的前沿课题, 已取得的科学成果和技术应用推广也最多<sup>[1]</sup>.

$\text{Er}^{3+}$  离子是发光现象最丰富的稀土离子之一<sup>[2-11]</sup>, 而  $\text{Yb}^{3+}$  离子由于其能级的特殊性, 在  $\text{Er}^{3+}\text{Yb}^{3+}$  离子共掺材料中, 由  $\text{Yb}^{3+}$  导致的交叉能量传递会导致  $\text{Er}^{3+}$  离子发生一些新颖的有趣的发光现象, 对其开发利用是非常重要的和有意义的. 其中荧光防伪或安全识别<sup>[12]</sup>就是应用前景极其广阔的新兴研究方向.

目前稀土离子发光的研究开发主要集中在氧化物、氟化物、氯化物、溴化物、碘化物和硫化物系统中. 实际应用中, 必须考虑材料的物理化学稳定性, 从这个角度来看, 氧化物是最好的稀土离子基质. 然而由于高的截止声子能量, 氧化物中无辐射多声子衰减速率很大, 荧光效率较低, 而氟化物由于其低的截止声子能量, 无辐射多声子衰减速率很小, 荧光效

率较高. 玻璃陶瓷作为一种不同于玻璃和晶体的特殊形态的材料, 由于它兼具氟化物材料的好的光学性质和氧化物材料的稳定性及制作加工容易等优点而引人注目<sup>[13, 14]</sup>.

本文对氟氧化物玻璃陶瓷材料中  $\text{Yb}^{3+}\text{Er}^{3+}$  的交叉能量传递效应进行了初步的研究, 发现了在 377 nm 紫外光激发 $^4\text{G}_{11/2}$ 能级的情况下, 由于  $\text{Yb}^{3+}$  对  $\text{Er}^{3+}$  的交叉能量传递, 仅在氟氧化物玻璃陶瓷(FOV)中出现新颖的“ $^4\text{F}_{9/2}\rightarrow^4\text{I}_{15/2}$ ”的红色荧光明显增强同时 $^4\text{S}_{3/2}\rightarrow^4\text{I}_{15/2}$ 的绿色荧光明显减弱”的有趣现象, 红光增强绿光减弱总计达约  $10^3$  倍. 本文还对该效应用于荧光防伪进行了初步的讨论.

## 2 实验与结果

本文所用实验测量仪器是 Fluorolog-Tau-3 荧光光谱仪, 严格调整和控制仪器的测量状态和条件, 使得不同样品的测量结果完全可以比较.

本文初步研究了  $\text{Yb}^{3+}\text{Er}^{3+}$  共掺氟氧化物玻璃陶瓷(EY-FOV)和  $\text{Er}^{3+}$  单掺氟氧化物玻璃陶瓷(E-FOV)中的  $\text{Yb}^{3+}$  对  $\text{Er}^{3+}$  的交叉能量传递的研

\* 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和国家重点基础研究发展规划项目(批准号: G1998061311)资助的课题.

究<sup>[15,16]</sup>.由实验测量了它们的常规激发谱,结果如图1和表1所示.测得它们 ${}^4F_{9/2}$ 能级的激发谱的谱峰主要有 ${}^4G_{11/2}$  ( ${}^2G^4F^2H$ ) $_{9/2}$ ,  ${}^4F_{3/2}$ 和 ${}^4F_{5/2}$ ,  ${}^4F_{7/2}$ ,  ${}^2H_{11/2}$ 以及 ${}^4S_{3/2}$ 几个激发谱峰,谱峰波长依次分别

是 377, 404, 440 和 448 (485, 490), 521 以及 540 nm,  $Yb^{3+}Er^{3+}$  共掺(EY-FOV)和  $Er^{3+}$  单掺(E-FOV)氟氧化物玻璃陶瓷的荧光激发谱相对强度如表1所示依次分别是:

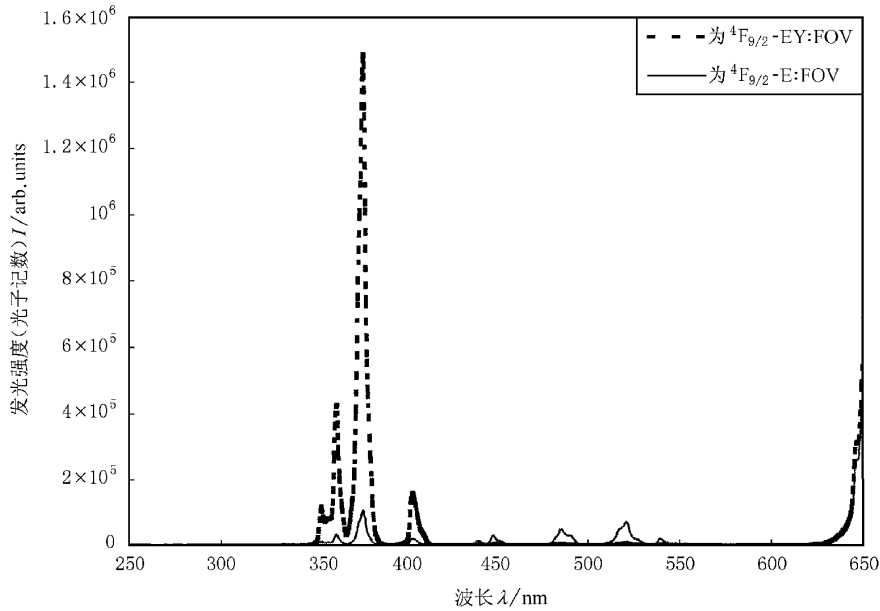


图1  $ErYb$  共掺和  $Er$  单掺氟氧化物玻璃陶瓷(FOV)的 663.85 nm 荧光的激发谱

表1  $Yb^{3+}Er^{3+}$  共掺和  $Er^{3+}$  单掺氟氧化物玻璃陶瓷的  $Er^{3+}$  离子的常规激发谱

	${}^4G_{11/2}$	$({}^2G^4F^2H)_{9/2}$	${}^4F_{3/2}$ , ${}^4F_{5/2}$	${}^4F_{7/2}$	${}^2H_{11/2}$	${}^4S_{3/2}$	${}^4F_{9/2}$
$Er(0.5) {}^4F_{9/2}$	$5.58 \times 10^5$	$1.14 \times 10^5$	$2.19 \times 10^5$	$4.08 \times 10^5$	$5.94 \times 10^5$	$1.02 \times 10^5$	
$Er(0.5)Yb(0.5) {}^4F_{9/2}$	$7.53 \times 10^6$	$8.47 \times 10^5$	$2.82 \times 10^4$	$2.95 \times 10^4$	$5.04 \times 10^4$	$8.36 \times 10^3$	
比例 $\beta = ErYb/Er$	13.50	7.43	0.13	0.072	0.10	0.082	
$Er(0.5) {}^4S_{3/2}$	$2.12 \times 10^7$	$4.67 \times 10^6$	$8.79 \times 10^6$	$1.83 \times 10^7$	$2.58 \times 10^7$		
$Er(0.5)Yb(9.5) {}^4S_{3/2}$	$5.00 \times 10^5$	$4.31 \times 10^5$	$5.60 \times 10^5$	$2.15 \times 10^6$	$3.44 \times 10^6$		
比例 $\beta = ErYb/Er$	0.024	0.092	0.064	0.12	0.13		
$Er(0.5) {}^4I_{9/2}$	$3.22 \times 10^4$		$2.42 \times 10^3$	$4.49 \times 10^3$	$6.00 \times 10^3$	$7.90 \times 10^2$	$3.90 \times 10^3$
$Er(0.5)Yb(9.5) {}^4I_{9/2}$	$3.83 \times 10^4$		$1.82 \times 10^4$	$9.16 \times 10^3$	$1.50 \times 10^4$	$3.52 \times 10^3$	$3.19 \times 10^4$
比例 $\beta = ErYb/Er$	1.18		7.52	2.04	2.50	4.46	8.18

$\beta({}^4G_{11/2}) = 13.50$ ,  $\beta[({}^2G^4F^2H)_{9/2}] = 7.43$ ,  $\beta({}^4F_{3/2}$ 和 ${}^4F_{5/2}) = 0.13$ ,  $\beta({}^4F_{7/2}) = 0.072$ ,  $\beta({}^2H_{11/2}) = 0.10$ 和 $\beta({}^4S_{3/2}) = 0.082$ .显然对于 ${}^4F_{9/2}$ 能级  $Yb^{3+}$  离子的引入非常易于从 ${}^4G_{11/2}$ 能级更多的获得很多能量,而从 ${}^4F_{3/2}$ 和 ${}^4F_{5/2}$ ,  ${}^4F_{7/2}$ 以及 ${}^2H_{11/2}$ 和 ${}^4S_{3/2}$ 能级获得的能量则明显减少.测得氟氧化物玻璃陶瓷的 ${}^4S_{3/2}$ 能级激发谱的谱峰主要有 ${}^4G_{11/2}$  ( ${}^2G^4F^2H$ ) $_{9/2}$ ,  ${}^4F_{3/2}$ 和 ${}^4F_{5/2}$ ,  ${}^4F_{7/2}$ 以及 ${}^2H_{11/2}$ 几个激发谱峰,  $Yb^{3+}Er^{3+}$  共掺和  $Er^{3+}$  单掺氟氧化物玻璃陶瓷的 ${}^4S_{3/2}$ 能

级的激发谱相对强度也如表1所示,依次分别是: $\beta({}^4G_{11/2}) = 0.024$ ,  $\beta[({}^2G^4F^2H)_{9/2}] = 0.092$ ,  $\beta({}^4F_{3/2}$ 和 ${}^4F_{5/2}) = 0.064$ ,  $\beta({}^4F_{7/2}) = 0.12$ 和 $\beta({}^2H_{11/2}) = 0.13$ .显然  $Yb^{3+}$  离子的引入使得 ${}^4S_{3/2}$ 能级从 ${}^4G_{11/2}$  ( ${}^2G^4F^2H$ ) $_{9/2}$ ,  ${}^4F_{3/2}$ 和 ${}^4F_{5/2}$ ,  ${}^4F_{7/2}$ 和 ${}^2H_{11/2}$ 能级获得的能量都明显减少.测得氟氧化物玻璃陶瓷的 ${}^4I_{9/2}$ 能级激发谱的谱峰主要有 ${}^4G_{11/2}$  ( ${}^2G^4F^2H$ ) $_{9/2}$ ,  ${}^4F_{3/2}$ 和 ${}^4F_{5/2}$ ,  ${}^4F_{7/2}$ ,  ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$ 以及 ${}^4F_{9/2}$ 几个激发谱峰,  $Yb^{3+}Er^{3+}$  共掺和  $Er^{3+}$  单掺氟氧化物玻璃陶瓷

的荧光激发谱相对强度也如表 1 所示,依次分别是:  
 $\beta(^4G_{11/2}) = 1.18$ ,  $\beta(^4F_{3/2}$ 和 $^4F_{5/2}) = 7.52$ ,  $\beta(^4F_{7/2}) = 2.04$ ,  $\beta(^2H_{11/2}) = 2.50$ ,  $\beta(^4S_{3/2}) = 4.46$  和  $\beta(^4F_{9/2}) = 8.18$ . 显然  $Yb^{3+}$  离子的引入使得 $^4I_{9/2}$ 能级从 $^4G_{11/2}$  ( $^2G^4F^2H$ ) $_{9/2}$ ,  $^4F_{3/2}$ 和 $^4F_{5/2}$ ,  $^4F_{7/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ 和 $^4F_{9/2}$ 能级获得的能量都稍有增加.

本文还由实验测量了  $Yb^{3+} Er^{3+}$  共掺(EY-FOV)和  $Er^{3+}$  单掺(E-FOV)氟氧化物玻璃陶瓷的常规发光谱. 结果如图 2 和表 2 所示. 测得它们的 $^4G_{11/2}$ 能级的发光谱主要有( $^2G^4F^2H$ ) $_{9/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ , 以及 $^4F_{9/2}$ 几个发射谱峰, 谱峰波长依次分别是:(405, 409nm), (520, 526nm)和(539, 542, 548nm), (653, 664 nm); 激发 $^4G_{11/2}$ 能级其  $Yb^{3+}$

$Er^{3+}$  共掺和  $Er^{3+}$  单掺氟氧化物玻璃陶瓷的荧光发射谱相对强度如表 2 所示, 依次分别是:  
 $\beta[(^2G^4F^2H)_{9/2}] = 0.033$ ,  $\beta(^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}) = 0.023$ ,  $\beta(^4F_{9/2}) = 14.8$ . 另外, 测得它们的( $^2G^4F^2H$ ) $_{9/2}$ 能级的发光谱主要有 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{9/2}$ 两个发射谱带; 激发( $^2G^4F^2H$ ) $_{9/2}$ 能级其  $Yb^{3+} Er^{3+}$  共掺和  $Er^{3+}$  单掺氟氧化物玻璃陶瓷的荧光发射谱相对强度也如表 2 所示, 依次分别是:  
 $\beta(^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}) = 0.083$ ,  $\beta(^4F_{9/2}) = 8.08$ . 另外, 还测得它们的 $^2H_{11/2}$ 能级的发光谱主要有 $^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{9/2}$ 两个发射谱峰;  $Yb^{3+} Er^{3+}$  共掺和  $Er^{3+}$  单掺氟氧化物玻璃陶瓷的荧光发射谱相对强度也如表 2 所示依次分别是:  
 $\beta(^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}) = 0.15$ ,  $\beta(^4F_{9/2}) = 0.085$ .

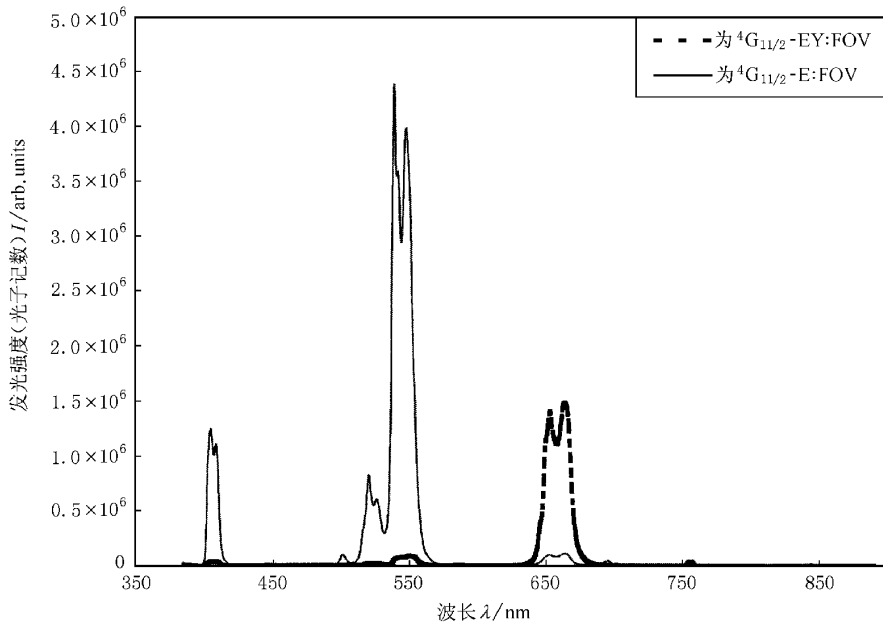


图 2  $ErYb$  共掺和  $Er$  单掺氟氧化物玻璃陶瓷(FOV)的 377.5 nm 荧光的发射谱

表 2  $Yb^{3+} Er^{3+}$  共掺和  $Er^{3+}$  单掺氟氧化物玻璃陶瓷的  $Er^{3+}$  离子的常规发射谱

	$^4G_{11/2}$	$(^2G^4F^2H)_{9/2}$	$^4F_{3/2}$ , $^4F_{5/2}$	$^4F_{7/2}$	$^2H_{11/2}$ , $^4S_{3/2}$	$^4F_{9/2}$
$Er(0.5) ^4G_{11/2}$		$1.05 \times 10^7$			$7.30 \times 10^7$	$2.06 \times 10^6$
$Er(0.5)Yl(9.5) ^4G_{11/2}$		$3.46 \times 10^5$			$1.71 \times 10^6$	$3.03 \times 10^7$
比例 $\beta = ErYb/Er$		0.033			0.023	14.8
$Er(0.5) (^2G^4F^2H)_{9/2}$					$1.47 \times 10^7$	$3.85 \times 10^5$
$Er(0.5)Yl(9.5) (^2G^4F^2H)_{9/2}$					$1.22 \times 10^6$	$3.11 \times 10^6$
比例 $\beta = ErYb/Er$					0.083	8.08
$Er(0.5) ^2H_{11/2}$					$4.31 \times 10^7$	$1.42 \times 10^6$
$Er(0.5)Yl(9.5) ^2H_{11/2}$					$6.35 \times 10^6$	$1.21 \times 10^5$
比例 $\beta = ErYb/Er$					0.15	0.085

本文的结果说明,交叉能量传递是一种能量转移机理,而不是一种能量耗损机理.而  $\text{Yb}^{3+}$  离子的引入,在强的交叉能量富集通道和弱的交叉能量损失通道的情况下,可以获得荧光的很大增强,而反之就会造成荧光的很大减弱.因而造就了  $\text{Yb}^{3+}$  离子丰富多彩的交叉能量传递发光现象.

### 3 讨 论

本文同时还测量了  $\text{Yb}^{3+}\text{Er}^{3+}$  共掺和  $\text{Er}^{3+}$  单掺氟氧化物玻璃(FOG)  ${}^4\text{G}_{11/2}$  能级的常规发光谱,以及  $\text{Yb}^{3+}\text{Er}^{3+}$  共掺和  $\text{Er}^{3+}$  单掺氟化物(ZBLAN)玻璃  ${}^4\text{G}_{11/2}$  能级的常规发光谱,结果列于表 3. 由表 3 显然可以看出,在 377 nm 紫外光激发  ${}^4\text{G}_{11/2}$  能级的情况下,对于 ZBLAN 玻璃,  $\text{Yb}^{3+}$  离子的引入仅是略微增大了  ${}^4\text{F}_{9/2}$  能级的发光强度同时略微减小了  $({}^2\text{G}^4\text{F}^2\text{H})_{9/2}$  和  $({}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2})$  能级的发光强度,这是由于 ZBLAN 玻璃  $\text{Yb}^{3+}$  离子的溶解度较小造成的.对于氟氧化物玻璃在 377 nm 紫外光激发下,由于  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度较大,  ${}^4\text{F}_{9/2}$  能级发光强度的增强及同时  $({}^2\text{G}^4\text{F}^2\text{H})_{9/2}$  和  $({}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2})$  能级发光强度的减小就更明显一些.而对于氟氧化物玻璃陶瓷在 377 nm 紫外光激发下,  ${}^4\text{F}_{9/2}$  能级发光强度的增强及同时  $({}^2\text{G}^4\text{F}^2\text{H})_{9/2}$  和  $({}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2})$  能级发光强度的减小就极其明显了.特别是红光与绿光的强度比  $\gamma$  从  $\text{Er}^{3+}$  单掺的  $\gamma_{\text{FOV}}^{\text{E}} = 2.82 \times 10^{-2}$  提高到  $\text{Yb}^{3+}\text{Er}^{3+}$  共掺的  $\gamma_{\text{FOV}}^{\text{EX}} = 1.93 \times 10^1$ , 提高了约  $\gamma_{\text{FOV}}^{\text{EX}}/\gamma_{\text{FOV}}^{\text{E}} = 10^3$  倍.造成这种现象的物理原因从图 3 可以看出,即由于  $\{ {}^4\text{G}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}, {}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2} \}$  的交叉能量传递,使得  ${}^4\text{G}_{11/2}$  能级上的布居能跃过  ${}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2}$  能级而直

接转移到能级  ${}^4\text{F}_{9/2}$  上,而由于氟氧化物玻璃陶瓷特殊的微晶结构,使得稀土离子浓缩在几十纳米的微晶中,形成相互作用很强的团簇,大大加强了  $\{ {}^4\text{G}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}, {}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2} \}$  的交叉能量传递,从而造成了氟氧化物玻璃陶瓷中  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  的红光明显增加同时  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  的绿光明显减弱的有趣现象.改善材料的制备工艺和  $\text{YbEr}$  的敏化配方,还可进一步提高氟氧化物玻璃陶瓷红光与绿光的强度比  $\gamma$ . 事实上,由表 3 可以看出,对于氟氧化物玻璃有  $\gamma_{\text{FOG}}^{\text{EX}}/\gamma_{\text{FOG}}^{\text{E}} = 10.6$ ; 对于 ZBLAN 玻璃有  $\gamma_{\text{ZBLAN}}^{\text{EX}}/\gamma_{\text{ZBLAN}}^{\text{E}} = 1.43$ . 因此显然目前氟氧化物玻璃陶瓷已实现的强度比  $\gamma$  就已可用来实现“高级荧光防伪”.

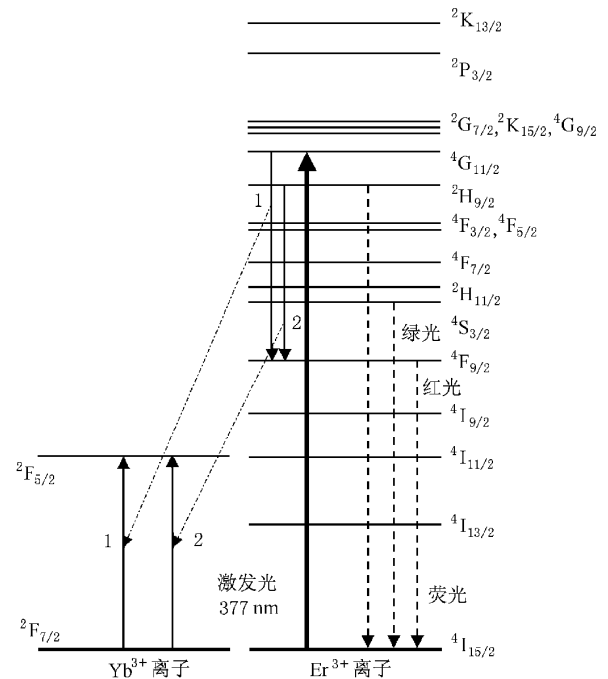


图 3  $\text{Yb}^{3+}\text{Er}^{3+}$  共掺体系的交叉能量传递示意图

表 3  $\text{Yb}^{3+}\text{Er}^{3+}$  共掺和  $\text{Er}^{3+}$  单掺的氟氧化物玻璃陶瓷、氟氧化物玻璃和 ZBLAN 玻璃的  ${}^4\text{G}_{11/2}$  能级常规发射谱

	${}^4\text{G}_{11/2}$	$({}^2\text{G}^4\text{F}^2\text{H})_{9/2}$	${}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{F}_{5/2}$	${}^4\text{F}_{7/2}$	${}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2}$	${}^4\text{F}_{9/2}$	$\gamma$
Er :FOV		$1.06 \times 10^7$			$7.30 \times 10^7$	$2.06 \times 10^6$	$2.82 \times 10^{-2}$
ErYb : FOV		$3.46 \times 10^5$			$1.71 \times 10^6$	$3.03 \times 10^7$	$1.93 \times 10^1$
比例 $\beta = \text{ErYb}/\text{Er}$		0.033			0.023	14.8	
Er :FOG		$2.22 \times 10^6$			$3.47 \times 10^7$	$3.79 \times 10^5$	$1.09 \times 10^{-2}$
ErYb : FOG		$1.90 \times 10^6$			$1.31 \times 10^7$	$1.53 \times 10^6$	$1.17 \times 10^{-1}$
比例 $\beta = \text{ErYb}/\text{Er}$		0.85			0.37	4.03	
Er ZBLAN		$1.09 \times 10^7$			$3.79 \times 10^8$	$5.38 \times 10^6$	$1.42 \times 10^{-2}$
ErYb ZBLAN		$9.60 \times 10^6$			$3.41 \times 10^8$	$6.98 \times 10^6$	$2.05 \times 10^{-2}$
比例 $\beta = \text{ErYb}/\text{Er}$		0.88			0.90	1.30	

事实上我们知道,初级荧光防伪的原理是由一短波光激发而发射出一条可见的荧光,由于要考虑磨损等因素,为了确保技术可靠需要留有余地,因而荧光的检出限需比荧光的最大发光强度小数倍,这样一来新的一种防伪工具推出后,就给伪造者以可乘之机,虽然伪造的赝品达不到标准样品的发光强度,却能达到检出限的发光强度,使得防伪的可靠性受到影响.而这种高级的荧光防伪的原理在于它是由一短波光激发而发射出的两条可见的荧光  $A$  和  $B$ ,监测的是  $A$  和  $(A/B)$ ,这样一来防伪的标准就提高了很多.特别是随着“防伪物体”的使用,防伪荧光粉会因为磨损或涂污等原因致使荧光强度有所减

小,但荧光的比例  $(A/B)$  是基本不会改变的,因此这种“高级荧光防伪”的先进性和可靠性就要提高很多.具体地说, $A$  就是本文的红光 $^4F_{9/2}$ 能级的发光, $A$  可设为必须达到一个基本的检出限; $B$  就是本文的绿光( $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ )能级的发光,由于 $(A/B) = \gamma \approx 20$  ( $A/B$ )可设为  $15 < (A/B) < 25$ ;  $A$  和  $B$  又都位于人眼和探测器都很灵敏的区域,因而可以达到很好的防伪效果.特别是强度比  $\gamma$  是很灵敏地依赖于材料微晶化的工艺条件的,因而是很难于伪造的,防伪的效果也就非常可靠!

谨向北京大学宋增福教授和北京师范大学刘忠敏教授、张光寅教授、何琛娟博士致以衷心的感谢!

- [ 1 ] The National Natural Science Foundation of China J. E. Chen *et al.*, Optical Physics Science ( Science Press: ISBN 7-03-004298-0/O·745, Beijing, 1994 ) [ in Chinese ] 国家自然科学基金委员会 陈佳洱等人 光物理学(科学出版社:ISBN 7-03-004298-0/O·745 北京,1994)].
- [ 2 ] X. B. Chen J. K. Chen *Chinese J. Lasers(English Edition)*, **1** (1992), 389.
- [ 3 ] X. B. Chen *et al.*, *Acta Physica Sinica(Overseas Edition)*, **2** (1993), 695.
- [ 4 ] T. Q. Zhang Q. H. Gong *et al.*, *Acta Physica Sinica(Overseas Edition)*, **8** (1999), 383.
- [ 5 ] X. B. Chen *et al.*, *Chinese Phys. Lett.*, **10** (1993), 242.
- [ 6 ] X. B. Chen, G. Y. Zhang *et al.*, *Proc. SPIE*, **2897** (1996), 279.
- [ 7 ] X. B. Chen *et al.*, *Acta Optica Sinica*, **19** (1999), 1698 [ in Chinese ] 陈晓波等, *光学学报*, **19** (1999), 1698].
- [ 8 ] X. B. Chen Z. F. Song, Y. X. Nie *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **48** (1999), 216 [ in Chinese ] 陈晓波、聂玉昕等, *物理学报*, **48** (1999), 216].
- [ 9 ] X. B. Chen, J. K. Chen, Y. B. Liu, J. J. Li, *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **12** (1992), 13 [ in Chinese ] 陈晓波、陈金铠、刘言滨、李加季, *光谱学与光谱分析*, **12** (1992), 13].
- [ 10 ] X. B. Chen *et al.*, *Opt. Commun.*, **160** (1999), 364.
- [ 11 ] X. B. Chen *et al.*, *Proc SPIE*, **3622** (1999), 169.
- [ 12 ] A. N. Kuzmin *et al.*, *Acta Physica Polonica*, **A90** (1996), 423.
- [ 13 ] F. Auzel, D. Pecile, D. Morin, *J. Electrochem. Soc.*, **122** (1975), 101.
- [ 14 ] Y. H. Wang, J. Ohwaki, *Appl. Phys. Lett.*, **63** (1993), 3268.
- [ 15 ] Z. F. Song, Mechanism and Application of Atom and Crystal Spectrum ( Science Press, Beijing, 1987 ) [ in Chinese ] 宋增福, 原子光谱及晶体光谱原理与应用 (科学出版社, 北京, 1987)].
- [ 16 ] X. B. Chen *et al.*, *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **19** (1999), 513 [ in Chinese ] 陈晓波等, *光谱学与光谱分析*, **19** (1999), 513].

# INITIAL STUDY ABOUT CROSS-ENERGY-TRANSFER AND FLUORESCENCE GUARD-AGAINST-FORGE IN OXYFLUORIDE VITROCERAMICS\*

CHEN XIAO-BO<sup>a)b)</sup> N. Sawanobori<sup>c)</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 30 May 2000; revised manuscript received 22 June 2000)

## ABSTRACT

This paper studies the steady state luminescent behavior of  $\text{Yb}^{3+}\text{Er}^{3+}$  codoped and  $\text{Er}^{3+}$  mono-doped oxyfluoride vitroc ceramic materials. The cross-energy-transfer effect between  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  ions in oxyfluoride vitroc ceramics (FOV), oxyfluoride glass (FOG) and fluoride glass (ZBLAN) materials have been studied carefully also. Some new luminescence phenomenon is found as described in the following. When the  ${}^4\text{G}_{11/2}$  level of Er-doped FOV is excited by 377 nm ultraviolet light, there appear a very strong green  ${}^4\text{S}_{3/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{15/2}$  fluorescence and a middle strong red  ${}^4\text{F}_{9/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{15/2}$  fluorescence. However, when the  ${}^4\text{G}_{11/2}$  level of ErYb-codoped FOV is excited by 377 nm ultraviolet light, the red  ${}^4\text{F}_{9/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{15/2}$  fluorescence is increased about ten times, and meanwhile the green  ${}^4\text{S}_{3/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{15/2}$  fluorescence is decreased about 100 times. The variation of the red-green light ratio is about 1000 times. This interesting phenomenon exists only in FOV but not in FOG and ZBLAN. This paper also discuss how to apply this effect to the Fluorescence Guard-Against-Forge in practice.

**Keywords** : cross-energy-transfer, oxyfluoride vitroc ceramics, fluorescence guard-against-forge

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

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