

$\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺氧卤碲酸盐 玻璃上转换发光研究^{*}

徐时清[†] 金尚忠 赵士龙 张丽艳 王宝玲 王 玮 鲍仁强 章 珏

(中国计量学院信息工程学院 杭州 310018)

(2006 年 8 月 25 日收到 2006 年 9 月 2 日收到修改稿)

研究了 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺氧卤碲酸盐玻璃的上转换发光光谱, 分析了 Tm_2O_3 含量对 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺氧卤碲酸盐玻璃上转换发光的影响机理. 结果表明: 在 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺氧卤碲酸盐玻璃的上转换发光中, Tm^{3+} 存在较强的浓度猝灭效应. 随 Tm_2O_3 含量增加, Tm^{3+} 的上转换蓝光和红光强度先增加, 后降低, 在 0.1 mol% Tm_2O_3 达到最大. 该结果有助于进一步提高 Tm^{3+} 的上转换发光效率.

关键词: 氧卤碲酸盐玻璃, 上转换光谱, 发光机理

PACC: 4270, 3250, 3320K

1. 引 言

近年来, 随着信息处理、高密度数据存储、海底通信、大屏幕视频显示、检测及其激光医疗等领域的迅速发展^[1-5], 越来越需要效率高、性能好和价格低的可见光波长的激光光源, 尤其是蓝绿波段激光. 如在光盘存储中, 用短波长的蓝绿色激光替代红光“读写头”, 可将现有的光盘容量提高约 4 倍; 在激光打印设备中, 蓝绿色激光可以提高打印速度和分辨率; 在海底通信中, 蓝绿色激光因其对海水的极佳穿透能力而成为水下传输的窗口等等. 与其他方法相比, 通过上转换方法获得蓝绿光波段激光具有以下优点^[6]: 1) 可以有效降低光致电离作用引起基质材料的衰退; 2) 不需要严格的相位匹配, 对激发波长的稳定性要求不高; 3) 输出波长具有一定的可调谐性; 4) 上转换发光更有利于简单、廉价及结构紧凑小型激光器系统的发展. 与掺稀土晶体相比, 玻璃对掺入的稀土离子的种类和数量的限制较小, 具有制造周期短、易于加工、输出波长多、可调谐范围宽等优点. 在稀土离子中, Tm^{3+} 由于能够获得较强的上转换蓝光而受到广泛重视^[7-9]. 利用稀土离子发光实现蓝绿光输出一个急需解决的问题是基质材料的选择^[10].

目前获得蓝绿光波段激光的的基质材料均为氟化物晶体、玻璃或光纤. 这种氟化物材料的稳定性和机械强度差、抗激光损伤阈值低、工艺制作困难等缺点使得它们在实际应用中遇到了很多困难. 因此, 寻求一种合适的基质材料, 对于实现高效蓝绿光发光以至于获得实际应用显得非常必要.

据文献 [11] 报道, Tm^{3+} 即使在很低的浓度下, 荧光猝灭就很严重. 在共掺 Yb^{3+} 情况下, 随 Yb^{3+} 浓度的提高, 对 Tm^{3+} 的荧光猝灭增强较缓, 然而, 在 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺玻璃系统中, Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 仍然会发生荧光猝灭, 而且, 在不同玻璃系统中 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 发生荧光猝灭的浓度不一致. 我们已经研究了基质成分对 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺氧卤碲酸盐 (TFCB) 玻璃热稳定性和上转换发光的影响, 发现 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺 TFCB 玻璃具有较低的声子能量、较好的析晶稳定性和较强的上转换发光强度^[12]. 因此, 为了在 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺 TFCB 玻璃系统中, 获得更好的发光性能, 本文研究了 Tm_2O_3 浓度对 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺 TFCB 玻璃上转换发光的影响.

2. 实 验

选取 $60 \text{ TeO}_2 \cdot 10 \text{ PbF}_2 \cdot 20 \text{ PbCl}_2 \cdot 10 \text{ PbBr}_2 \cdot 3 \text{ Yb}_2\text{O}_3$

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 60508014 和 50502030)、浙江省自然科学基金人才专项(批准号: R406007)和浙江省教育厅重点项目(批准号: 20050359)资助的课题.

[†] E-mail: shiqingxu75@hotmail.com

$\cdot x\text{Tm}_2\text{O}_3(\text{TFCB}_x, x = 0.05, 0.08, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$ 和 0.4 mol\% ,按照 Tm_2O_3 从小到大依次被命名为 $\text{TFCB}_1, \text{TFCB}_2, \text{TFCB}_3, \text{TFCB}_4, \text{TFCB}_5, \text{TFCB}_6$ 和 TFCB_7)组分作为研究对象.所用原料均为分析纯 ,其中稀土 Tm_2O_3 和 Yb_2O_3 的纯度为 99.99% .称取混合料 50 g ,充分混合 ,搅拌均匀 ,放入有盖的氧化铝坩埚中于 $700\text{—}800^\circ\text{C}$ 的硅碳棒电炉中加热 20—40 min ,将熔融液倒入预热的铁模中 ,成型后移入退火炉中退火 ,以 10°C/h 的速度降温至室温.将退火后的玻璃研磨、抛光 ,制成 $10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的两大面抛光样品 ,用于测试光谱性质.

上转换光谱测试采用法国 J-Y 公司的 TIAX550 型荧光光谱仪测试 ,用 980 nmLD 作为激发源 ,最大功率为 2 W ;能级寿命也采用 980 nmLD 作为激发源 ,寿命大小可直接由示波器读出.所有测试均在室温下进行.

3. 结果与讨论

图 1 为 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺 TFCB_3 玻璃上转换发光光谱.由图 1 可知 ,通过 980 nm LD 激发 ,在室温下可同时观察到蓝光(475 nm)和红光(649 nm) ,分别对应于 Tm^{3+} 离子的 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 和 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 跃迁(能级跃迁参见图 5).从图 1 还可以看出 ,与蓝光(475 nm)的发光强度相比 ,红光(649 nm)的激发强度相当微弱.图 2 为 Tm_2O_3 浓度对 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺 TFCB_x 玻璃上转换发光强度的影响 ,由图 2 可知 ,随 Tm_2O_3 浓度增加 ,上转换蓝光(475 nm)和红光(649 nm)的发光强度先增加 ,后降低 ,当 Tm_2O_3 浓度为 0.1 mol% 时达到最大.

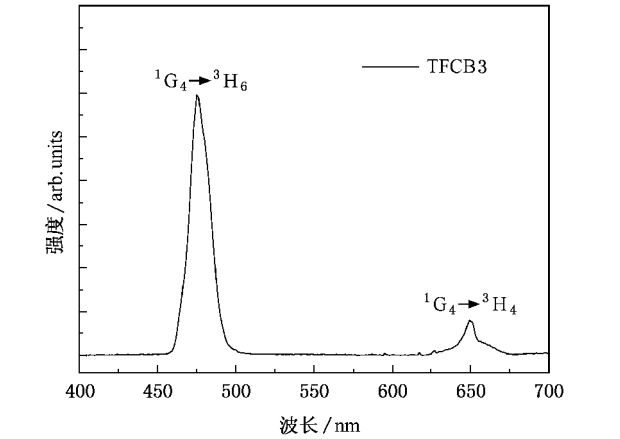


图 1 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺 TFCB_3 玻璃上转换发光光谱

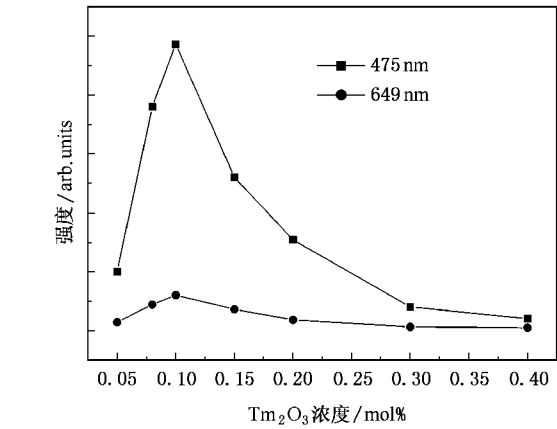


图 2 Tm_2O_3 浓度对 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 TFCB_x 玻璃上转换发光强度的影响

图 3 为 Tm_2O_3 浓度对 Yb^{3+} 离子 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级寿命的影响.由图 3 可知 ,随 Tm_2O_3 浓度增加 , Yb^{3+} 离子 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级寿命明显下降 ,表明 Yb^{3+} 到 Tm^{3+} 的能量转移效率非常高.

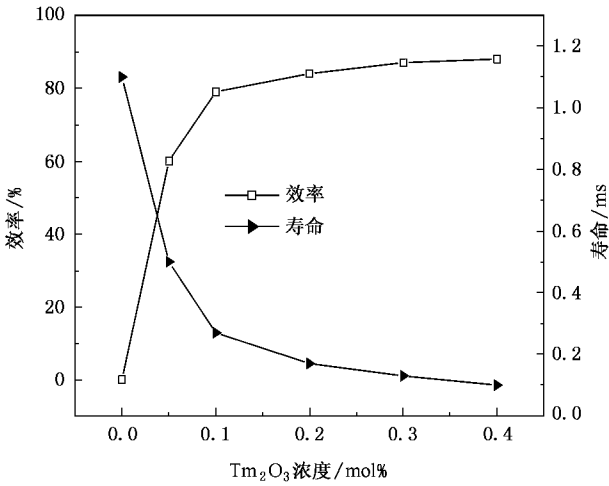


图 3 Tm_2O_3 浓度对 Yb^{3+} 离子 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级寿命和 Yb^{3+} 到 Tm^{3+} 能量转移效率的影响

Yb^{3+} 到 Tm^{3+} 的能量转移效率(η)可以通过下式计算^[41] :

$$\eta = 1 - \tau_{\text{Yb}}/\tau_{\text{Yb}}^0, \tag{1}$$

式中 τ_{Yb} 和 τ_{Yb}^0 分别为 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 TFCB_x 玻璃和 Yb^{3+} 单掺 TFCB_x 玻璃中 Yb^{3+} 离子 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级的荧光寿命. Tm_2O_3 浓度对 Yb^{3+} 到 Tm^{3+} 能量转移效率的影响如图 3 所示.由图 3 可知 ,在 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 TFCB_x 玻璃中 随 Tm_2O_3 浓度增加 , Yb^{3+} 到 Tm^{3+} 的能量转移效率增加 ,当增加到一定数值后达到饱和.

$\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺 TFCB3 玻璃上转换发光强度与抽运功率的依赖关系,如图 4 所示.由图 4 可知,在双对数坐标下,对应的蓝光(475 nm)和红光(649 nm)的斜率分别为 2.7 和 2.6,表明蓝光(475 nm)和红光(649 nm)都是三光子吸收过程^[4].

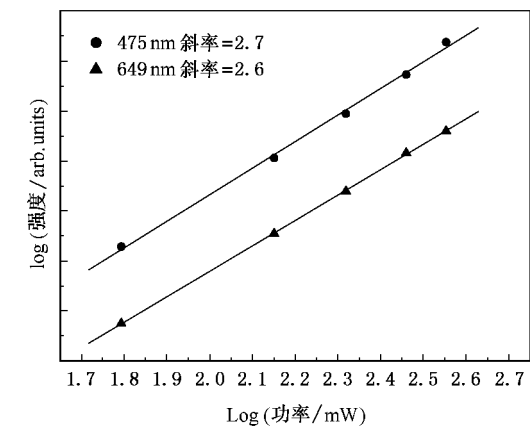
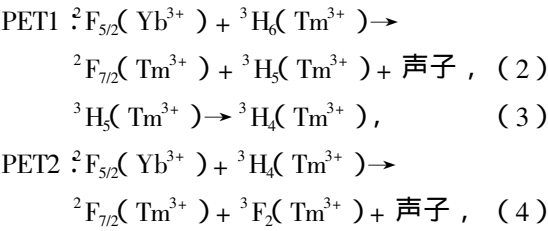


图 4 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺 TFCB3 玻璃上转换发光强度与抽运功率的依赖关系

根据 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 的能级结构,以下我们讨论了 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺金属氧卤碲酸盐玻璃中的能量传递和上转换发光机理,如图 5 所示.在 980 nm LD 激发下, Yb^{3+} 离子被激发至 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级,之后通过多步的能量传递把 Tm^{3+} 离子抽运到 $^3\text{F}_4$ 和 $^1\text{G}_4$ 能级.由于 Yb^{3+} 离子能级结构与能量转移(ET)过程可能是以声子辅助能量转移(PET)方式进行,如图 5 所示.这种机理可以表示为^[13]



$^3\text{F}_2(\text{Tm}^{3+}) \rightarrow ^3\text{F}_3(\text{Tm}^{3+}) \rightarrow ^3\text{F}_4(\text{Tm}^{3+}) (5)$
PET3 $^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^3\text{F}_4(\text{Tm}^{3+}) \rightarrow$
 $^2\text{F}_{7/2}(\text{Tm}^{3+}) + ^1\text{G}_4(\text{Tm}^{3+}) + \text{声子}. (6)$
(3)和(5)式表示 Tm^{3+} 离子的无辐射弛豫.在 $^1\text{G}_4$ 能级的电子辐射跃迁到基态 $^3\text{H}_6$ 能级发出 475 nm 的蓝光.另外,部分 $^1\text{G}_4$ 能级的电子辐射跃迁到 $^3\text{H}_4$ 能级发出 649 nm 的红光,可能 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 跃迁的概率较小,因此 649 nm 的红光的发光强度较小.从上述机理可知,上转换蓝光($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁)和红光($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 跃迁)为三光子吸收过程.这与图 4 所表示的上转换发光强度与抽运功率的关系是一致的.

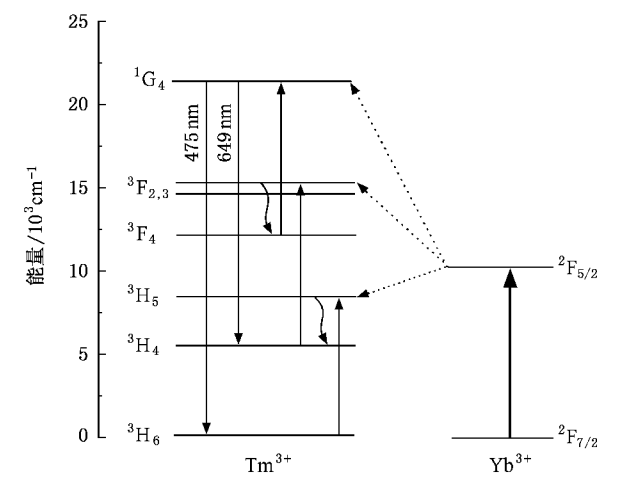


图 5 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 离子的能级结构和可能的上转换机理

这三步能量转移(PET1, PET2 和 PET3)的效率是与相应跃迁的能量失配度 ΔE 相关的, ΔE 可以从 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺 TFCB3 玻璃的吸收光谱计算得出,表 1 给出了 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺 TFCB3 玻璃的计算结果.从表 1 可以看出相对于 TFCB 玻璃 730 cm^{-1} 的声子能量^[12], PET1, PET2 和 PET3 的 ΔE 值都是较小的.

表 1 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺 TFCB 玻璃的声子辅助能量转移 ΔE 值和交叉弛豫			
上转换能量转移	$\Delta E/\text{cm}^{-1}$	交叉弛豫	$\Delta E/\text{cm}^{-1}$
PET1: $\text{Yb}(^2\text{F}_{5/2}) + \text{Tm}(^3\text{H}_6) \rightarrow \text{Yb}(^2\text{F}_{7/2}) + \text{Tm}(^3\text{H}_5)$	1943	$^1\text{G}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4 + ^3\text{F}_2$	496
PET2: $\text{Yb}(^2\text{F}_{5/2}) + \text{Tm}(^3\text{H}_4) \rightarrow \text{Yb}(^2\text{F}_{7/2}) + \text{Tm}(^3\text{F}_2)$	1011	$^1\text{G}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4 + ^3\text{F}_3$	1009
PET3: $\text{Yb}(^2\text{F}_{5/2}) + \text{Tm}(^3\text{F}_4) \rightarrow \text{Yb}(^2\text{F}_{7/2}) + \text{Tm}(^1\text{G}_4)$	1129	$^1\text{G}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5 + ^3\text{F}_4$	513
* PET4: $\text{Tm}(^3\text{F}_4) + \text{Yb}(^2\text{F}_{7/2}) \rightarrow \text{Yb}(^2\text{F}_{5/2}) + \text{Tm}(^3\text{H}_6)$	1431	$^3\text{F}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4 + ^3\text{H}_4$	915

* PET4 是反向能量传递过程.

由于稀土离子在玻璃中,尤其是在结构无序性较大的重金属氧卤玻璃中(有较大的 Stark 分裂值^[14]),Yb³⁺ 和 Tm³⁺ 有较大的能级展宽,因此 Yb³⁺ 离子²F_{5/2}→²F_{7/2}发射与 Tm³⁺ 离子相应吸收的能量间隔可能是部分交叠的.这也使得实际的能量失配度 Δ*E* 比表 1 中的数值还要小.因此,PET1,PET2 和 PET3 过程在重金属氧卤硝酸盐玻璃中就具有较高的能量转移效率,所以通过 980 nmLD 激发 Yb³⁺/Tm³⁺ 共掺 TFCB 玻璃能获得较强的蓝光和红光上转换发光.

Wright 通过速率方程模型推导出 Yb³⁺/Tm³⁺ 系统在抽运功率不是很大的情况下,¹G₄→³H₆ 跃迁上转换荧光强度分别有如下关系^[15]:

$$I \propto \phi^3 N_{\text{Yb}}^3 N_{\text{Tm}}, \tag{7}$$

式中 *N*_{Yb} 和 *N*_{Tm} 分别为 Yb³⁺ 和 Tm³⁺ 离子的浓度,φ 为抽运激光功率密度.Wright 在得到上述关系时,做了一些近似:来自³F₄,³H₄ 和¹G₄ 的跃迁被忽略,³F₂ 能级仅仅无辐射弛豫到³F₄ 能级.上面的关系式表明在 980 nm 抽运下,¹G₄→³H₆ 跃迁上转换过程是三光子吸收过程,这与我们的实验结果是一致的.但是按照 Wright 的关系式,这个荧光强度线性依赖于 Tm³⁺ 离子浓度,但在我们的实验中并没有观察到这种关系(如图 2 所示).

在 φ 和 *N*_{Yb} 不变的情况下,当 Tm³⁺ 离子浓度增加到一定浓度,这个跃迁出现荧光强度下降的情况,我们认为这种荧光浓度猝灭主要是由于 Tm³⁺ 离子间的交叉弛豫作用引起的.在偶极-偶极相互作用下,交叉弛豫概率 *P*_{CR} 可表示为^[16]

$$P_{\text{CR}} = \text{constant} \times (\Pi \times S) / R^6, \tag{8}$$

式中 *R* 为 Tm³⁺ 离子间的平均距离,*S* 是一个线性重叠量,主要由交叉弛豫的两个跃迁之间的能量失配度 Δ*E* 来决定,Π 为这两个跃迁的电偶极概率的乘积.表 1 列举了 Tm³⁺ 离子可能存在的交叉弛豫过程以及它们的 Δ*E* 值,表中的每一项都包含了两个过程,例如¹G₄+³H₆→³H₅+³F₄ 包括(¹G₄→³H₅,³H₆→³F₄)和(¹G₄→³F₄,³H₆→³H₅)两个过程,从表 1 可见,

与¹G₄ 能级相关的交叉弛豫通道是非常丰富的,而且它们有着较小的能量失配度.随 Tm³⁺ 离子浓度增加,Tm³⁺ 离子间的平均距离 *R* 减小,导致与¹G₄ 能级相关的这些交叉弛豫作用相应增强,¹G₄ 能级的粒子布居数减少,所以当 Tm³⁺ 离子浓度增加到一定程度,上转换发光强度会下降,因此这些交叉弛豫过程将对¹G₄ 能级布居数有很大的影响.图 6 为 Tm₂O₃ 浓度对¹G₄ 能级寿命的影响.从图 6 可知,随 Tm₂O₃ 浓度增加,¹G₄ 能级寿命逐渐降低,表明这些交叉弛豫对¹G₄ 能级寿命也有较大影响,导致¹G₄ 能级寿命降低,从而也导致上转换发光降低.

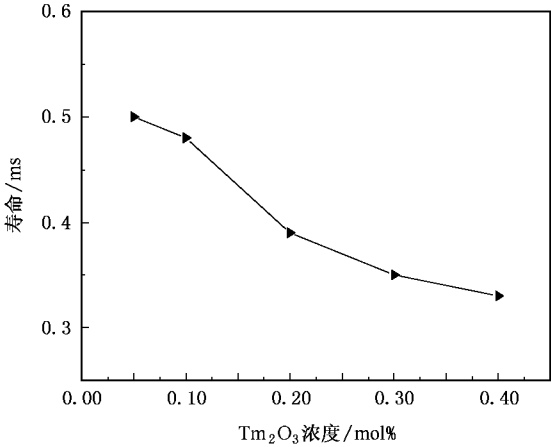


图 6 Tm₂O₃ 浓度对¹G₄ 能级寿命的影响

4. 结 论

研究了 Tm₂O₃ 含量对 Tm³⁺/Yb³⁺ 共掺氧卤硝酸盐玻璃的上转换发光的影响.结果发现随 Tm₂O₃ 含量增加,Yb³⁺ 离子²F_{5/2} 能级寿命明显下降,Yb³⁺ 到 Tm³⁺ 的能量转移效率增加,但当增加到一定数值后达到饱和,Tm³⁺ 的上转换蓝光和红光强度先增加,后降低,在 0.1 mol% Tm₂O₃ 达到最大.上转换机理分析表明,上转换蓝光和红光都是由于三光子吸收过程.

[1] Oliveira A S , Araujo M T , Gouveia-Neto A S , Sombra A S B , Medeiros-Neto J A , Aranha N 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 604

[2] Huang L H , Liu X R , Xu W , Chen B J , Lin J L 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 5550

[3] Pan Z , Morgan S , Loper A , King V , Long B H , Collins W E 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 4688

[4] Xu S Q , Fang D W , Zhang Z X Zhao S L , Zhang L Y , Wang B L , Jiang Z H 2005 *Chin. Phys.* **14** 2246

- [5] Xu S Q , Wang G N , Zhang J J , Dai S X , Hu L L , Jiang Z H 2004 *J. Non-Cry. Solids* **336** 230
- [6] Xu S Q , Wang G N , Zhang J J , Dai S X , Hu L L , Jiang Z H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1840 (in Chinese) [徐时清、汪国年、张军杰、戴世勋、胡丽丽、姜中宏 2004 物理学报 **53** 1840]
- [7] Rakov N , Macie G S , Sundheimer M L , Menezes L S , Gomes A S L 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 6337
- [8] Martin I R , Rodriguez V D , Guyot Y , Guy S , Boulon G , Joubert M F 2000 *J. Phys. : Condens. Matter.* **12** 1507
- [9] Xu S Q , Yang Z M , Wang G N , Zhang J J , Dai S X , Hu L L , Jiang Z H 2004 *Spectrochimica Acta A* **60** 3025
- [10] Xu S Q , Sun H T , Dai S X , Zhang J J , Hu L L , Jiang Z H 2005 *Solid State Commu.* **133** 89
- [11] Fen X , Chen X B , Hao Z , Zhang G Y , Song F , Li M X 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 2454 (in Chinese) [冯 衍、陈晓波、郝 昭、张光寅、宋 峰、李美仙 1997 物理学报 **46** 2454]
- [12] Xu S Q , Zhang Z X , Fang D W , Dong Q M , Jiang Z H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3694 (in Chinese) [徐时清、张在宣、方达伟、董前民、姜中宏 2005 物理学报 **54** 3694]
- [13] Auzal F E 1973 *Proc. IEEE* **61** 758
- [14] Peters P M , Houde-Walter N 1998 *J. Non-Cryst Solids* **239** 162
- [15] Wright J C 1976 *Top. Appl. Phys.* **15** 239
- [16] Kushida T 1973 *J. Phys. Soc. Jpn.* **34** 1318

Upconversion luminescence of $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped oxyhalide tellurite glasses^{*}

Xu Shi-Qing[†] Jin Shang-Zhong Zhao Shi-Long Zhang Li-Yan

Wang Bao-Ling Wang Wei Bao Ren-Qiang Zhang Jue

(College of Information Engineering , China Jiliang University , Hangzhou 310018 , China)

(Received 25 August 2006 ; revised manuscript received 2 September 2006)

Abstract

The upconversion luminescence spectra of $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped oxyhalide tellurite glasses have been investigated , and the action mechanisms of Tm_2O_3 content on upconversion luminescence of $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped oxyhalide tellurite glasses were analyzed. The results showed that there exists concentration quenching of Tm^{3+} in oxyhalide tellurite glasses. With increasing Tm_2O_3 content , upconversion blue and red emission intensities of Tm^{3+} first increase , reach its maximum at $\text{Tm}_2\text{O}_3\% = 0.1\text{ mol}\%$, and then decrease. The obtained results are conducive to increase upconversion luminescence efficiency of Tm^{3+} .

Keywords : oxyhalide tellurite glasses , upconversion spectroscopy , luminescence mechanism

PACC : 4270 , 3250 , 3320K

* Project supported by the National Nature Science Foundation of China (Grant Nos. 60508014 and 50502030) , the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (Grant No. R406007) , and the Key Project by Department of Education of Zhejiang Province in 2005 (Grant No. 20050359) .

[†] E-mail : shiqingxu75@hotmail.com