

# Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺铋碲酸盐玻璃中的 高效蓝色上转换荧光\*

杨殿来<sup>1)</sup> 侯嫣嫣<sup>1)</sup> 赵昕<sup>1)</sup> 刘贵山<sup>1)</sup> 林海<sup>1)†</sup> 刘克<sup>2)</sup> Edwin Yue-Bun Pun<sup>2)</sup>

1) 大连轻工业学院化工与材料学院, 大连 116034)

2) 香港城市大学电子工程系, 香港九龙)

(2005 年 11 月 30 日收到; 2006 年 4 月 10 日收到修改稿)

制备了高折射率 Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺杂铋碲酸盐玻璃, 利用棱镜耦合法测量出玻璃在 632.8 和 1550 nm 波长处的折射率分别为 2.0365 和 1.9795. 对玻璃的吸收、荧光和红外透过光谱展开了测试与分析, 根据 Judd-Ofelt 理论对吸收光谱进行拟合, 求得 Tm<sup>3+</sup> 的振子强度参数  $\Omega_i$  ( $i=2, 4, 6$ ) 分别为  $3.90 \times 10^{-20}$ ,  $2.03 \times 10^{-20}$  和  $9.03 \times 10^{-21}$  cm<sup>2</sup>, 并进一步计算了 Tm<sup>3+</sup> 在玻璃中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. 在 980 nm 激光激发下测得强的蓝色三光子上转换和近红外双光子上转换荧光. 宽的红外透过窗口、高的折射率和强的蓝色上转换荧光表明, Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺铋碲酸盐玻璃有望成为高效的上转换发光和激光材料.

关键词: Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺, 铋碲酸盐玻璃, 光谱参数, 上转换荧光

PACC: 7840, 7855

## 1. 引言

稀土发光和激光材料在彩色显示、光存储、光学探测器、固体激光器、波导激光器以及光学放大器等方面有着广阔的应用前景, 一直是人们研究的热点和焦点<sup>[1-4]</sup>. 随着半导体激光技术的日趋成熟, 大功率半导体激光抽运的紧凑型固体激光器的发展令世人瞩目. 相对于晶体材料, 稀土离子掺杂玻璃具有制造周期短、易于加工、输出波长多、可调谐范围宽等优点. 氧化物玻璃的声子能量虽然高于氟化物、硫化物等非氧化物玻璃, 但具有更高的机械强度、热稳定性和化学稳定性, 能适应在恶劣环境的使用, 因此展示出诱人的前景. 碲酸盐玻璃的声子能量远低于硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃和磷酸盐玻璃, 非辐射弛豫速率小, 稀土离子可以在其中获得高效率的上转换发光, 因此成为稀土离子上转换发光材料有力的候选基质<sup>[5,6]</sup>. 加入氧化铋后, 不仅能进一步降低玻璃的声子能量, 同时有助于提高玻璃的折射率和密度, 获得高效跃迁发射. 碲酸盐玻璃同时具

备宽的红外透过区域、高的折射率以及大的稀土离子溶解度, 显示出广阔的应用空间和良好的发展前景<sup>[7-10]</sup>.

Tm<sup>3+</sup> 的  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  和  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  跃迁波长分别位于蓝光和近红外光谱区, 实现这两个发射的激发途径很多, 因此利用 Tm<sup>3+</sup> 研制新型光学和激光材料的潜力很大. Tm<sup>3+</sup> 上转换效率较低, 通过掺杂一定量的其他稀土离子可以有效提高 Tm<sup>3+</sup> 上转换发光强度. Yb<sup>3+</sup> 能级结构简单, 可避免交叉弛豫, 是 Tm<sup>3+</sup> 的理想敏化剂. Yb<sup>3+</sup> 在 980 nm 附近有着强烈的光学吸收, 处在技术成熟的半导体激光波段, 用 Yb<sup>3+</sup> 敏化 Tm<sup>3+</sup> 发射相当实用.

本文作者制备了高折射率 Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺杂铋碲酸盐玻璃, 利用棱镜耦合测量出玻璃的折射率. 对玻璃的吸收、荧光和红外透过光谱展开了测试与分析, 根据 Judd-Ofelt (J-O) 理论对吸收光谱进行拟合, 求得 Tm<sup>3+</sup> 的振子强度参数  $\Omega_i$ , 并进一步计算出 Tm<sup>3+</sup> 在玻璃中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. 在 980 nm 激光激发下测量到强烈的蓝色三光子上转换荧

\* 辽宁省自然科学基金(批准号: 20041067)、大连市科学技术基金(批准号: 2004166)和教育部留学回国人员科研启动基金(批准号: 2005383)资助的课题.

† E-mail: lhai8686@yahoo.com

光和近红外双光子上转换荧光. 宽的红外透过窗口、高的折射率和强烈的蓝色荧光发射表明,  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺杂铋酸盐玻璃有望成为高效上转换发光和激光材料.

## 2. 实 验

### 2.1. 玻璃制备

铋酸盐玻璃的组分为  $7.5\text{Li}_2\text{O}-7.5\text{K}_2\text{O}-5\text{BaO}-5\text{Bi}_2\text{O}_3-75\text{TeO}_2$ , 合成所用的化学药品为  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . 稀土离子以高纯氧化物  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  引入, 掺杂浓度分别为 0.50wt% 和 1.00wt%, 纯度为 99.99%.

按上述摩尔比准确称量药品装入铂金坩埚, 充分混匀后于  $200\text{ }^\circ\text{C}$  烘干 2 h, 取出放入已加热到  $840\text{ }^\circ\text{C}$  的马弗炉中熔融 20 min, 倒入冷铁板上, 然后在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  下停留 10 min, 再在  $290\text{ }^\circ\text{C}$  下退火 2 h, 之后随炉冷却到室温. 将获得的玻璃样品研磨、抛光, 加工成尺寸为  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2.1\text{ mm}$  和  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1.4\text{ mm}$  的样品. 基于阿基米德原理测得玻璃的密度为  $\rho = 5.36\text{ g/cm}^3$ , 由此计算出  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  的掺杂浓度分别为  $8.39 \times 10^{19}/\text{cm}^3$  和  $1.64 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ .

### 2.2. 玻璃折射率测定

铋酸盐玻璃的折射率一般可达到 2.0 以上<sup>[11,12]</sup>, 大的折射率有利于提高辐射跃迁概率和增大发射截面. 另外, 折射率又是光谱计算中非常重要的一个参数. 根据 J-O 理论<sup>[13-15]</sup>, 稀土离子  $4f^n$  电子组态的  $SLJ$  能级向  $S'L'J'$  能级发生电偶极跃迁的振子强度以及辐射跃迁概率都是与玻璃的折射率  $n$  有关的参数. 然而传统测量折射率的仪器阿贝折射仪最大测量范围只到 1.8, 无法测量高折射率重金属玻璃的样品. 棱镜耦合法是测定高折射率玻璃样品的一种准确、快速的方法, 且最大测量范围可以达到 1.0—2.6. 本实验中利用 Metricon 2010 型棱镜耦合法测量出玻璃在 632.8 和 1550 nm 处的折射率分别为 2.0365 和 1.9795, 根据 Cauchy 方程  $n = A + B/\lambda^2$ , 计算出  $A$  和  $B$  的值分别为 1.9681 和  $27389\text{ nm}^2$ , 从而可以进一步计算出不同波长所对应的折射率值.

### 2.3. 光学和荧光光谱测定

玻璃的吸收光谱采用 P-E Lambda 35 UV/VIS 型

光谱仪测量. 利用 Spex 500M 型单色仪测量玻璃的发射光谱, 光电倍增管作为探测器, 激发光源为 980 nm 半导体激光器. 红外透过光谱采用 Spectrum One-B FT-IR 型光谱仪记录. 所有的测试均在室温下进行.

## 3. 结果及讨论

### 3.1. 吸收光谱和光谱参数的计算

$\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺杂铋酸盐玻璃的吸收光谱如图 1 所示. 从图 1 可见,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂铋酸盐玻璃在整个可见区和近红外范围都有较强的吸收, 其中  $10235\text{ cm}^{-1}$  处的吸收对应于  $\text{Yb}^{3+}$  从基态  $^2F_{7/2}$  向激发态  $^2F_{5/2}$  的跃迁. 其余  $12594$ ,  $14556$ ,  $15129$  和  $25552\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰分别对应  $\text{Tm}^{3+}$  从基态  $^3H_6$  向激发态  $^3H_4$ ,  $^3F_3$ ,  $^3F_2$  和  $^1G_4$  的吸收. 吸收光谱的谱带外形与峰值位置和  $\text{Tm}^{3+}$  在其他基质中的很相似<sup>[16-18]</sup>, 但由于铋酸盐玻璃的紫外吸收截止波长大于  $400\text{ nm}$ , 所以由基态向  $4f^n$  电子组态更高能级(例如  $^1D_2$ ,  $^1I_6$ ,  $^3P_0$ ,  $^3P_1$ ) 的跃迁无法在吸收光谱中显示.

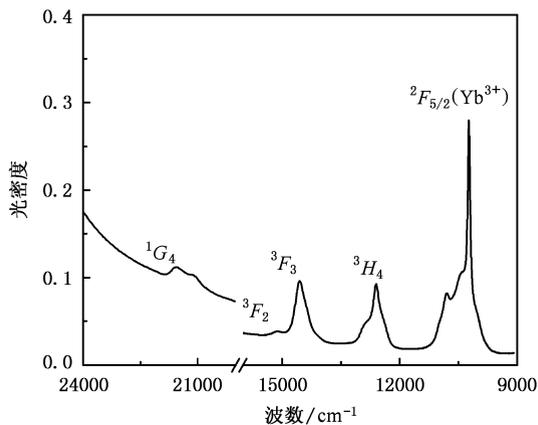


图 1 0.50wt%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  和 1.00wt%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  共掺杂铋酸盐玻璃的吸收光谱(样品厚度为 2.1 mm)

通过吸收光谱,  $\text{Tm}^{3+}$  的  $4f^n$  电子组态的辐射跃迁可以根据 J-O 理论进行拟合.  $\text{Tm}^{3+}$   $4f^n$  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

$$P_{\text{cal}}[(S, L)J \rightarrow (S', L')J'] = \frac{8\pi^2 mc}{3h\lambda(2J+1)} \frac{(n^2+2)^3}{9n} \times \sum_{l=2,4,6} \Omega_l |(S, L)J \parallel U^{(l)} \parallel (S', L')J'|^2, \quad (1)$$

式中,  $h$  为普朗克常数;  $c$  为光速;  $m$  为电子质量;  $\lambda$  为谱线中心波长;  $n$  为玻璃在波长  $\lambda$  处的折射率;  $\Omega_i$  为 J-O 振子强度参数, 取决于基质材料的配位特性;  $|(S, L)J \parallel U^{(1)} \parallel (S', L')J'|^2$  是约化矩阵元的平方, 受基质材料的影响较小.

$Tm^{3+}$  由基态到激发态的实验振子强度可由下式求出:

$$P_{exp} = \frac{mc^2}{\pi e^2 N} \int \alpha(\bar{\nu}) d\bar{\nu}, \quad (2)$$

$$\alpha(\bar{\nu}) = \frac{\ln[I_0(\bar{\nu})/I(\bar{\nu})]}{d} = 2.303E(\bar{\nu})/d, \quad (3)$$

式中,  $m$  和  $e$  分别是电子的质量和电荷;  $c$  为光速;  $N$  为  $Tm^{3+}$  的浓度;  $\alpha(\bar{\nu})$  为吸收系数, 它是波数  $\bar{\nu}$  的函数;  $d$  为吸收路径长度, 即玻璃厚度.

通过实验中求得的吸收跃迁振子强度可以获得 J-O 振子强度参数  $\Omega_i$ .  $Tm^{3+}$  在铋硝酸盐玻璃基质中从基态  $^3H_6$  到各个激发态能级的实验振子强度和振子强度参数列于表 1.

表 1  $Tm^{3+}$  掺杂铋硝酸盐玻璃的实验振子强度和 J-O 振子强度参数

| 跃迁能级                             | 波数 / $cm^{-1}$ | 实验振子强度 / $10^{-6}$ | 振子强度参数 / $10^{-20}$ |
|----------------------------------|----------------|--------------------|---------------------|
| $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$        | 12594          | 3.578              | $\Omega_2 = 3.90$   |
| $^3H_6 \rightarrow ^3F_3, ^3F_2$ | 14556          | 4.065              | $\Omega_4 = 2.03$   |
| $^3H_6 \rightarrow ^1G_4$        | 21552          | 1.374              | $\Omega_6 = 0.903$  |

根据振子强度参数  $\Omega_i$ , 可以计算出  $Tm^{3+}$  荧光发射参数. 利用  $\Omega_i$  值和  $Tm^{3+}$  的约化矩阵元的平方, 可求出  $SLJ \rightarrow S'L'J'$  电偶极跃迁的自发辐射跃迁概率  $A$ 、荧光分支比  $\beta$  和辐射寿命  $\tau$ .

$$A[(S, L)J \{ (S', L')J' \}] = \frac{64\pi^4}{3h\lambda^3(2J+1)} \frac{n(n^2+2)^3}{9} S_{ed}, \quad (4)$$

式中  $S_{ed}$  为电偶极振子强度,

$$S_{ed} = e^2 \sum_{i=2,4,6} \Omega_i |(S, L)J \parallel U^{(1)} \parallel (S', L')J'|^2 \quad (5)$$

$$\beta[(S, L)J \{ (S', L')J' \}] = \frac{A[(S, L)J \{ (S', L')J' \}]}{\sum_{S', L', J'} A[(S, L)J \{ (S', L')J' \}]}, \quad (6)$$

$$\tau_{rad} = \left\{ \sum_{S', L', J'} A[(S, L)J \{ (S', L')J' \}] \right\}^{-1}. \quad (7)$$

计算得到的电偶极跃迁自发辐射跃迁概率  $A$ 、荧光分支比  $\beta$ 、辐射寿命  $\tau$  数值列于表 2.  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  和  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  跃迁的荧光分支比分别为 56.7% 和

89.1%, 因此, 在适当的激发光源下, 有望获得高效的蓝光和近红外发射.

表 2  $Tm^{3+}$  掺杂铋硝酸盐玻璃的自发辐射跃迁概率、荧光分支比和辐射寿命

| 跃迁能级                      | 峰值波数 / $cm^{-1}$ | 自发辐射跃迁概率 / $s^{-1}$ | 辐射寿命 / ms | 荧光分支比 / % |
|---------------------------|------------------|---------------------|-----------|-----------|
| $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ | 5594             | 423.8               | 2.360     | 1         |
| $^3H_5 \rightarrow ^3H_6$ | 8279             | 427.2               | 2.306     | 0.985     |
| $^3H_5 \rightarrow ^3F_4$ | 2685             | 6.5                 |           | 0.015     |
| $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ | 12583            | 2046                | 0.435     | 0.891     |
| $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ | 6989             | 201.2               |           | 0.087     |
| $^3H_4 \rightarrow ^3H_5$ | 4304             | 49.9                |           | 0.022     |
| $^3F_3 \rightarrow ^3H_6$ | 14481            | 3682                | 0.228     | 0.840     |
| $^3F_3 \rightarrow ^3F_4$ | 8887             | 93.3                |           | 0.021     |
| $^3F_3 \rightarrow ^3H_5$ | 6202             | 600.0               |           | 0.137     |
| $^3F_3 \rightarrow ^3H_4$ | 1898             | 7.0                 |           | 0.002     |
| $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$ | 15039            | 972.7               | 0.384     | 0.374     |
| $^3F_2 \rightarrow ^3F_4$ | 9445             | 1215                |           | 0.467     |
| $^3F_2 \rightarrow ^3H_5$ | 6760             | 388.0               |           | 0.149     |
| $^3F_2 \rightarrow ^3H_4$ | 2456             | 26.8                |           | 0.010     |
| $^3F_2 \rightarrow ^3F_3$ | 558              | 0.03                |           | ~0        |
| $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ | 20986            | 2286                | 0.248     | 0.567     |
| $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ | 15392            | 279.0               |           | 0.069     |
| $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ | 12707            | 1017                |           | 0.252     |
| $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$ | 8403             | 349.7               |           | 0.087     |
| $^1G_4 \rightarrow ^3F_3$ | 6505             | 75.8                |           | 0.019     |
| $^1G_4 \rightarrow ^3F_2$ | 5947             | 25.7                |           | 0.006     |

### 3.2. 红外透过光谱

铋硝酸盐玻璃具有优良的红外透过性能, 红外透过光谱示于图 2, 其红外截止波长可达  $6.32 \mu m$ . 玻璃在红外区的吸收谱属于分子光谱, 该吸收主要是由于红外光的频率与玻璃中分子振动的本征频率相近或相同而引起的共振所致. 其本征频率  $\nu$  可以表示为

$$\nu = \frac{1}{2\pi} (f/m)^{1/2},$$

式中  $f$  是弹性恢复力常数,  $m$  是振动离子的约化质量,

$$m = \frac{m_c m_a}{m_c + m_a},$$

其中  $m_c$  为阳离子质量,  $m_a$  是阴离子质量. 弹性恢

复力常数  $f$  的大小可由场强  $F$  来表示,

$$F = Z/r^2,$$

其中  $Z$  为阳离子电荷,  $r$  为阳离子半径<sup>[19,20]</sup>.

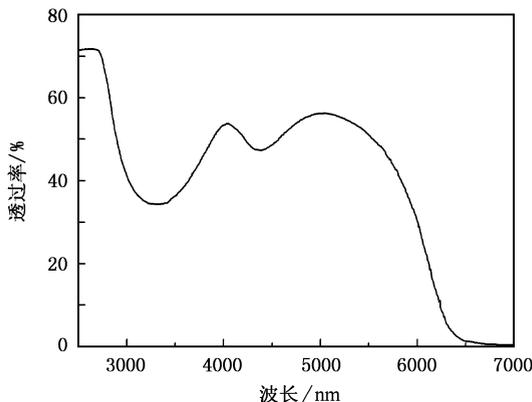


图2 0.50wt%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  掺杂铋磷酸盐玻璃的红外透过光谱(样品厚度为 1.4 mm)

氧化物玻璃中  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  等原子量均较小、场强较大,因此本征频率大,只能透过近红外而不能透过远红外. 铋磷酸盐玻璃由于阳离子与氧离子的结合键能较弱,从而导致了其本征振动频率小.  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{BiO}_2$  和  $\text{BaO}$  较其他氧化物具有较低的声子能量系数  $(f/m)^2$ , 以它们为形成体的氧化物玻璃将具有更宽的红外透过范围和低声子能量,可以在  $\text{Tm}^{3+}$  周围构成尽可能低的声子能量环境,有利于进一步提高发光跃迁的量子概率<sup>[21,22]</sup>.

### 3.3. 上转换荧光光谱和上转换机理分析

$\text{Tm}^{3+}$  单掺铋磷酸盐玻璃在 980 nm 附近没有吸收峰,因此 980 nm 激光激发下观察不到上转换荧光. 掺入  $\text{Yb}^{3+}$  后,  $\text{Yb}^{3+}$  有效吸收激发能量并传递给  $\text{Tm}^{3+}$ , 玻璃发出强烈的蓝色荧光. 图 3 给出了  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺铋磷酸盐玻璃的上转换荧光光谱. 蓝光、红光和近红外光源于 20964, 15337 和 12361  $\text{cm}^{-1}$  的发射, 分别对应于  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ ,  $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$  和  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  的跃迁. 三个发射谱带辐射能量比可由积分发射强度比表示, 即

$$\int_{\nu_1}^{\nu_2} \rho_{\text{blue}}(\bar{\nu}) d\bar{\nu} : \int_{\nu_1}^{\nu_2} \rho_{\text{red}}(\bar{\nu}) d\bar{\nu} : \int_{\nu_1}^{\nu_2} \rho_{\text{NIR}}(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \\ = \int_{\nu_1}^{\nu_2} I_{\text{blue}}(\bar{\nu}) d\bar{\nu} : \int_{\nu_1}^{\nu_2} I_{\text{red}}(\bar{\nu}) d\bar{\nu} : \int_{\nu_1}^{\nu_2} I_{\text{NIR}}(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (8)$$

式中  $\rho(\bar{\nu})$  为能量密度. 三个激发峰的积分强度比为 72.6:1.8:25.6, 由于  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  跃迁的积分发射强度占整个可见区(400—700 nm)发射强度比的

97.6%, 所以获得的上转换荧光为纯正的蓝光.

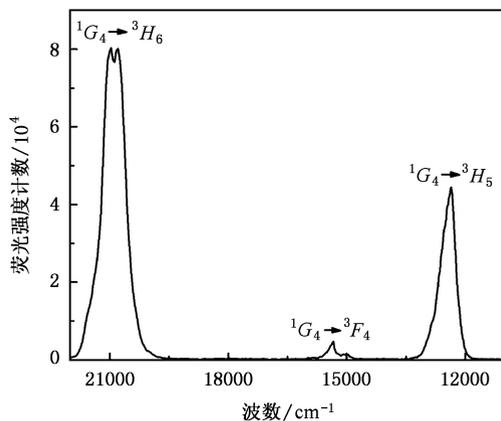


图3 980 nm 激光激发下 0.50wt%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  和 1.00wt%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  共掺杂铋磷酸盐玻璃的上转换荧光谱

在上转换发光过程中, 上转换荧光强度  $I_{\text{up}}$  随着激发功率  $I_{\text{IR}}$  变化, 二者遵从如下关系:

$$I_{\text{up}} \propto I_{\text{IR}}^m, \quad (9)$$

式中  $m$  为上转换发光过程需要的激发光光子数, 上转换谱线强度与激发功率之间是双对数关系, 其曲线斜率为  $m$ . 图 4 给出了 20747  $\text{cm}^{-1}$  蓝光和 12376  $\text{cm}^{-1}$  近红外光的这种对数关系, 它们分别对应的  $m$  值为 2.45 和 1.67. 可以断定, 蓝光和近红外光的发射分别为三光子和双光子过程.

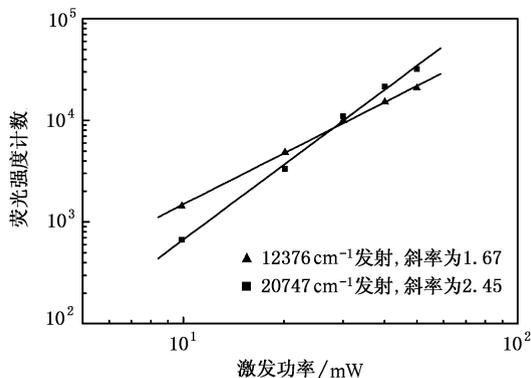


图4 0.50wt%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  和 1.00wt%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  共掺铋磷酸盐玻璃上转换荧光强度与 980 nm 半导体激光器激发功率之间的关系

为了更好地解释 980 nm 激光激发下  $\text{Tm}^{3+}$  的上转换发光过程,  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺铋磷酸盐玻璃的能级图示于图 5. 在 980 nm 激光激发下, 处于激发态的  $\text{Yb}^{3+}$  把能量传递给  $\text{Tm}^{3+}$ , 从而将  $\text{Tm}^{3+}$  从基态激发到  $^3H_5$  能级, 然后快速地弛豫到  $^3F_4$  能级(图 5 过程 1).  $\text{Yb}^{3+}$  进一步向  $\text{Tm}^{3+}$  传递能量, 将其激发到  $^3F_2$

能级,然后弛豫到低的亚稳态 $^3H_4$ (图5过程2).处于 $^3H_4$ 亚稳态的 $Tm^{3+}$ ,再一次接收 $Yb^{3+}$ 传递的能量后,被激发到 $^1G_4$ 能级(图5过程3).

另外, $Tm^{3+}$ 也可以通过两个激发态吸收(ESA)过程(图5),从基态 $^3F_4$ 跃迁到 $^1G_4$ 能级.不论是能量转换过程还是激发态吸收过程, $Yb^{3+}$ 在蓝色和近红外上转换过程中都表现出很好的敏化作用.

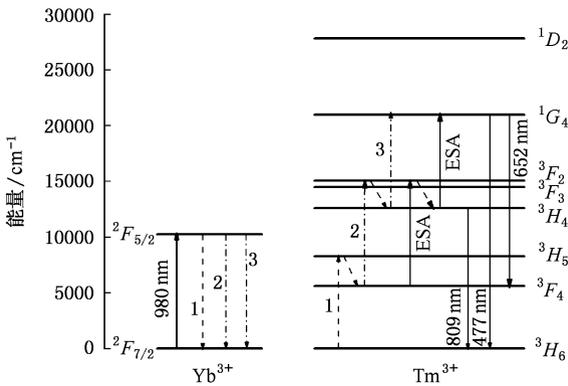


图5 铽磷酸盐玻璃中 $Yb^{3+}$ 敏化 $Tm^{3+}$ 的上转换发光能级示意图

由于三光子的上转换发光受抽运能量的影响更大,当激发功率大于30 mW时,蓝光的发射强度将超过近红外光.当激发功率大于50 mW时,在980 nm

激光激发下,便可观察 $Tm^{3+}/Yb^{3+}$ 共掺杂铽磷酸盐玻璃发出明亮的蓝光.表明980 nm半导体激光器是 $Tm^{3+}/Yb^{3+}$ 共掺杂铽磷酸盐玻璃有效的上转换荧光激发光源.

## 4. 结 论

制备了高折射率 $Tm^{3+}/Yb^{3+}$ 共掺杂铽磷酸盐玻璃,利用棱镜耦合测量出玻璃在632.8和1550 nm波长下的折射率分别为2.0365和1.9795,根据Cauchy方程,计算出A和B的值分别为1.9681和27389 nm<sup>2</sup>.对玻璃的吸收、荧光和红外透过光谱展开了测试与分析,根据J-O理论,求得 $Tm^{3+}$ 的振子强度参数 $\Omega_i$ ( $i = 2, 4, 6$ )分别为 $3.90 \times 10^{-20}$ ,  $2.03 \times 10^{-20}$ ,  $9.03 \times 10^{-21}$  cm<sup>2</sup>,并进一步计算出 $Tm^{3+}$ 在玻璃中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.在980 nm激光激发下测量到强烈的蓝色和近红外上转换荧光,并讨论了蓝色、近红外上转换荧光强度与激光功率的关系,判断出蓝光和近红外的发射分别为三光子和双光子过程.宽的红外透过窗口、高的折射率和强烈的蓝色上转换荧光表明, $Tm^{3+}/Yb^{3+}$ 共掺杂铽磷酸盐玻璃有望成为高效上转换发光和激光材料.

[1] Jiang X Y, Zhang Z L, Zheng X Y et al 2001 *Thin Solid Films* **401** 251  
 [2] Huang S H, Wang X J, Meltzer R S et al 2001 *J. Lumin.* **94—95** 119  
 [3] Xie D T, Wu J G, Ma G et al 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1773 (in Chinese) [谢大、吴瑾光、马刚等 1999 *物理学报* **48** 1773]  
 [4] Yang J H, Dai N L, Dai S X et al 2003 *Chin. Phys.* **12** 669  
 [5] Xu S Q, Sun H T, Dai S X et al 2005 *Solid State Commun.* **133** 89  
 [6] Song F, Su J, Tan H et al 2004 *Opt. Commun.* **241** 455  
 [7] Chen X B, Song Z F 2004 *Chin. Phys.* **13** 329  
 [8] Wang J S, Vogel E M, Snitzer E 1994 *Opt. Mater.* **4** 187  
 [9] Lin H, Liu K, Pun E Y B et al 2004 *Chem. Phys. Lett.* **398** 146  
 [10] Chen B Y, Liu Y H, Chen D D et al 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3418 (in Chinese) [陈炳炎、刘粤惠、陈东丹等 2005 *物理学报* **54** 3418]

[11] Annapurna K, Dwivedi R N, Kumar A et al 1999 *Spectrochim. Acta A* **56** 103  
 [12] Kumar A, Rai D K, Rai S B 2002 *Spectrochim. Acta A* **58** 2115  
 [13] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750  
 [14] Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511  
 [15] Carnall W T, Fields P R, Rajnak K 1968 *J. Chem. Phys.* **49** 4424  
 [16] Choi Y G, Kim K H, Lee B J et al 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **278** 137  
 [17] Ozena G, Aydinlib A, Cenk S et al 2003 *J. Lumin.* **101** 293  
 [18] Doualan J L, Girard S, Haquin H et al 2003 *Opt. Mater.* **24** 563  
 [19] Dumbaugh W H, Lapp J C 1992 *J. Am. Ceram. Soc.* **75** 2315  
 [20] Condrate R A 1994 *Key Eng. Mater.* **94—95** 209  
 [21] Chen Y, Huang Y D, Huang M L et al 2004 *Opt. Mater.* **25** 271  
 [22] Bayya S S, Harbison B B, Sanghera J S et al 1997 *J. Non-Cryst. Solids* **212** 198

# Intense blue upconversion fluorescence of $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped bismuth tellurite glasses \*

Yang Dian-Lai<sup>1)</sup> Hou Yan-Yan<sup>1)</sup> Zhao Xin<sup>1)</sup> Liu Gui-Shan<sup>1)</sup>

Lin Hai<sup>1)†</sup> Liu Ke<sup>2)</sup> Edwin Yue-Bun Pun<sup>2)</sup>

1) *Faculty of Chemical Engineering and Materials, Dalian Institute of Light Industry, Dalian 116034, China*

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

( Received 30 November 2005 ; revised manuscript received 10 April 2006 )

## Abstract

In this paper,  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped bismuth tellurite glasses with high refractive index have been synthesized. The refractive index of  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped bismuth tellurite glasses were measured by Metricon 2010 prism coupler at two wavelengths, and the values  $n_1 = 2.0365$  at 632.8 nm and  $n_2 = 1.9795$  at 1550 nm were obtained. The absorption spectra, fluorescence spectra and infrared transmittance spectra of this glass were measured and analyzed. Based on Judd-Ofelt theory, and intensity parameters  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4$  and  $6$ ) were obtained to be  $3.90 \times 10^{-20}$ ,  $2.03 \times 10^{-20}$  and  $9.03 \times 10^{-21}$   $\text{cm}^2$ , respectively. Then the radiative transition probabilities, radiative lifetimes and fluorescence branching ratio were calculated. Intense blue three-photon upconversion fluorescence and near-infrared two-photon upconversion fluorescence were investigated under the excitation of 980 nm diode laser at room temperature. Wide infrared transmission window, high refractive index and strong blue three-photon upconversion emission of  $\text{Tm}^{3+}$  indicate that  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped LKBBT glasses are promising upconversion optical and laser materials.

**Keywords :**  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped, bismuth tellurite glasses, optical parameters, upconversion fluorescence

**PACC :** 7840, 7855

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Liaoning Province, China ( Grant No. 20041067 ), the Science and Technology Foundation of Dalian, China ( Grant No. 2004166 ) and the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars from Ministry of Education of China ( Grant No. 2005383 ).

† E-mail : lhai8686@yahoo.com