

# Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺碲铅锌镧玻璃的能量 传递和上转换发光<sup>\*</sup>

金 哲<sup>1)†</sup> 聂秋华<sup>1)</sup> 徐铁峰<sup>1)</sup> 戴世勋<sup>1)</sup> 沈 祥<sup>1)</sup> 章向华<sup>2)</sup>

1) 宁波大学信息科学与工程学院, 宁波 315211)

2) 雷恩第一大学玻璃与陶瓷实验室, 法国雷恩 35042)

(2006 年 6 月 29 日收到, 2006 年 12 月 26 日收到修改稿)

制备了 Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺 TeO<sub>2</sub>-PbO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃, 研究了玻璃红外吸收光谱和 980 nm 激光抽运下上转换发光光谱, 分析了上转换发光机制. 基于 Tm<sup>3+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup> 的能级图及上转换机制建立了速率方程, 得出了稀土离子各能级的粒子数分布密度以及 Tm<sup>3+</sup> 与 Yb<sup>3+</sup> 之间的能量转移系数 C<sub>ij</sub> (i = 0, 1, 3). 结果表明, 随着 PbO 加入, Yb<sup>3+</sup> : <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 与 Tm<sup>3+</sup> : <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 间的能量转移不断增加, 上转换蓝光的发光强度明显增强.

关键词: 碲酸盐玻璃, 上转换发光, 能量传递, 速率方程

PACC: 4270, 3250, 3320K

## 1. 引 言

蓝绿光波段激光在高密度数据存储、海底通信、大屏幕显示(需要蓝绿光构造全色显示)、检测、荧光防伪及激光医疗等领域有着广泛的应用价值<sup>[1,2]</sup>, 而稀土离子掺杂材料的上转换发光是实现短波长固体激光器蓝绿激光输出的解决方案之一<sup>[3]</sup>, 因此稀土离子掺杂材料的上转换发光受到了广泛的重视, 并成为发光学中的一个研究热点<sup>[4-6]</sup>. 在众多三价稀土离子(Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>等)中, Tm<sup>3+</sup> 由于能够获得较强的上转换蓝光而受到广泛重视<sup>[6-8]</sup>, 但 Tm<sup>3+</sup> 在 980 nm 波段没有任何吸收峰, 也就无法利用目前已大量商用的 980 nm 的激光二极管(LD)作为抽运源, 为了克服这一缺点, 通过引入 Yb<sup>3+</sup> 充当敏化剂来实现 Yb<sup>3+</sup> 与 Tm<sup>3+</sup> 之间的能量转移, 使处于基态<sup>3</sup>H<sub>6</sub> 的 Tm<sup>3+</sup> 跃迁到激发态<sup>1</sup>G<sub>4</sub> 能级, 从而发射出蓝光.

然而, 要想获得较强且稳定的蓝光输出, 基质材料的选择也十分重要. 玻璃中的上转换发光强度主要决定于玻璃的最大声子能量, 而玻璃的网络形成体是决定玻璃最大声子能量的最主要因素<sup>[9,10]</sup>. 为了追求更高的上转换发光效率, 科研工作者在降低

玻璃的最大声子能量、寻求更低声子能量玻璃形成体方面做了大量工作. 近年来, 一系列低声子能量的玻璃被开发出来并用于提高上转换发光效率, 如卤化物玻璃和硫化物玻璃等<sup>[4,11]</sup>. 但卤化物和硫化物玻璃都存在不易制备、化学稳定性差、强度低和激光损伤阈值低等缺点, 使其在实际使用中受到了限制. 与卤化物和硫化物玻璃相比, 氧化物玻璃具有制备简单、热稳定性和化学稳定性以及强度高等优点. 在氧化物玻璃中, 碲酸盐玻璃以其较低的最大声子能量而受到了广泛关注<sup>[12]</sup>. 日本 NTT 公司(日本电信电话株式会社)已经将稀土掺杂碲酸盐玻璃拉制成光纤, 损耗也由最初的 10 dB/m 降至 0.02 dB/m, 显示了碲酸盐玻璃广泛的应用前景<sup>[13,14]</sup>. 如何提高稀土离子在碲酸盐玻璃中的发光性能已成为当前稀土离子掺杂碲酸盐玻璃研究的一个热点.

本文在 Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺 TeO<sub>2</sub>-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃组分的基础上, 引入声子能量较低的 PbO, 讨论了 PbO 对玻璃红外吸收光谱以及上转换发光光谱的影响, 并建立了 980 nm 抽运光激发下 Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺 TeO<sub>2</sub>-PbO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TPZL) 玻璃的速率方程, 从理论上分析了 PbO 的引入对各能级粒子数密度及上转换发光强度的影响.

<sup>\*</sup> 浙江省自然科学基金(批准号: Y104498)和浙江省科技攻关计划(批准号: 2005C31014, 2006C21082)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: jinzhe305@163.com

## 2. 实 验

实验中选取  $(80 - x) \text{TeO}_2 - x \text{PbO} - 17 \text{ZnO} - 3 \text{La}_2 \text{O}_3 - 0.05 \text{wt} \% \text{Tm}_2 \text{O}_3 - 4 \text{wt} \% \text{Yb}_2 \text{O}_3$  ( $x = 0, 5, 10, 15, 20$ ) 系统作为研究对象, 对应的样品编号依次为 TPZL0, TPZL5, TPZL10, TPZL15, TPZL20. 所用原料均为分析纯. 按上述配比选取原料 10 g, 经充分搅拌后, 加入容积为 30 ml 的刚玉坩埚中, 置于 800—900 °C 的硅碳棒电炉中熔化 30 min. 然后将熔融态的液体倒入预热的铁模中, 成型后移入退火炉中退火, 在 320 °C 附近保温 2 h 后以 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 mm × 10 mm ×

1 mm 的样品.

采用排水失重法测玻璃密度. 用韩国 SAIRON 公司生产的 SPA-Lite 型棱镜耦合仪测量玻璃折射率. 光源选用 632.8 nm 的 He-Ne 激光器. 密度和折射率如表 1 所列. 用美国 Perkin-Elmer-Lambda 公司生产的 950UV/VIS/NIR 型分光光度计测试玻璃的吸收光谱, 测量范围为 400—2000 nm; 用法国 Jobin Yvon 公司生产的 TRIAX550 型荧光光谱仪测量样品的上转换荧光光谱, 用 980 nm LD 作为抽运源, 能级寿命由示波器 (Tektonix TDS 1012, 100MHz) 直接读出; 用美国热电集团生产的 Nicolet 380 型傅里叶红外光谱仪测量玻璃的红外吸收光谱, 范围为 400—4000  $\text{cm}^{-1}$ . 所有测试均在室温下进行.

表 1 玻璃样品的组分、密度  $\rho$ 、折射率  $n$ 、 $\text{Tm}^{3+}$  浓度  $N_{\text{Tm}}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  浓度  $N_{\text{Yb}}$

样品编号	基 质	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$n$	$N_{\text{Tm}}/10^{18} \text{cm}^{-3}$	$N_{\text{Yb}}/10^{20} \text{cm}^{-3}$
TPZL0	80TeO <sub>2</sub> -17ZnO-3La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.547	2.068	8.319	6.517
TPZL5	75TeO <sub>2</sub> -5PbO-17ZnO-3La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.720	2.082	8.579	6.720
TPZL10	70TeO <sub>2</sub> -10PbO-17ZnO-3La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.840	2.104	8.759	6.861
TPZL15	65TeO <sub>2</sub> -15PbO-17ZnO-3La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.984	2.115	8.975	7.031
TPZL20	60TeO <sub>2</sub> -20PbO-17ZnO-3La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.226	2.142	9.338	7.314

## 3. 结果及讨论

### 3.1. 红外吸收光谱

图 1 为 TPZL0, TPZL10, TPZL20 玻璃的红外吸收光谱. 由图 1 可知, 三块玻璃样品从 400—900  $\text{cm}^{-1}$  波数的红外吸收谱主要由三部分组成: 1) 440  $\text{cm}^{-1}$  处的峰值对应着 Te—O—Te 键的弯曲振动<sup>[15]</sup>; 2) 667  $\text{cm}^{-1}$  处的峰值对应着 TeO<sub>4</sub> 双锥体的伸缩振动; 3) 756  $\text{cm}^{-1}$  处的峰值对应着 TeO<sub>3</sub> 或 TeO<sub>3+1</sub> 三角锥体的伸缩振动<sup>[16]</sup>. 随着 PbO 含量的增加, TPZL 玻璃的最大声子能量从 TPZL0 的 754  $\text{cm}^{-1}$  下降到了 TPZL20 的 735  $\text{cm}^{-1}$ , 且三块玻璃样品的声子能量分布密度明显随着 PbO 含量的增加而减小, 可见 PbO 的加入对磷酸盐玻璃网络的形成产生了一定影响.

### 3.2. 上转换发光及其机理分析

图 2 为  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺 TPZL 玻璃在 980 nm 抽运光激发下的上转换发光光谱. 由图 2 可见, 在 400—900 nm 范围内主要有三处上转换荧光, 分别为 477 nm ( $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ ) 的蓝光、653 nm ( $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ ) 的红光和

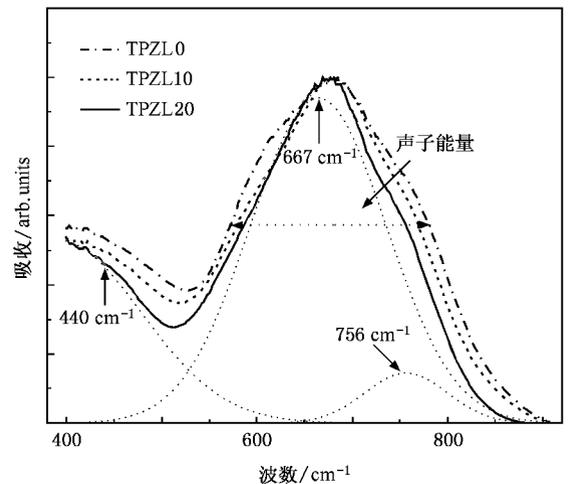


图 1 TPZL0, TPZL10, TPZL20 玻璃的红外吸收光谱

796 nm ( $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ ) 的近红外光. 结合图 3 可以清楚地看到, 随着 PbO 含量  $x$  的增加, 上转换蓝光 (477 nm)、红光 (653 nm) 和近红外光 (796 nm) 的发光强度都有明显增强. 与  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺 TPZL0 玻璃相比,  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺 TPZL20 玻璃的蓝光、红光和近红外光的发光强度分别提高了大约 3.86, 3.65 和 1.77 倍. 但近红外光和蓝光发光强度的比值 ( $I_{796\text{nm}}/I_{477\text{nm}}$ )

却随着  $\text{PbO}$  含量的增加不断下降, 这个结果表明  $\text{PbO}$  的引入对上转换蓝光发光强度的影响要大于其对近红外光发光强度的影响。

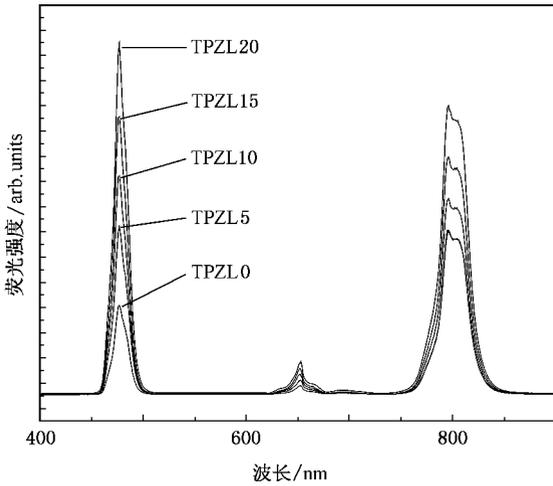


图2  $\text{TM}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺 TPZL 玻璃在 980 nm 抽运光激发下的上转换荧光光谱

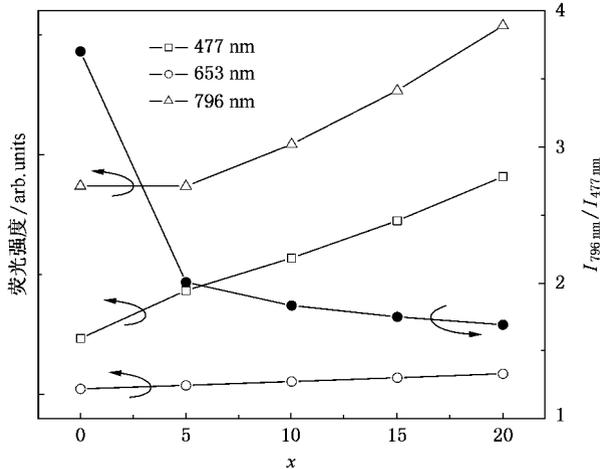


图3  $\text{PbO}$  含量  $x$  对  $\text{TM}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺 TPZL 玻璃上转换发光的影响

上转换发光强度与抽运激光功率之间的关系为

$$I_{\text{UP}} \propto I_{\text{IR}}^m,$$

式中  $I_{\text{UP}}$  为上转换发光强度,  $I_{\text{IR}}$  为抽运功率, 即输入红外激光的强度,  $m$  表示发射一个可见光子所吸收的红外光子数. 图 4 为 980 nm 抽运光激发下  $\text{TM}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺 TPZL 玻璃蓝光、红光和近红外光的发射强度与抽运功率的对数关系. 由图 4 可知, 样品的上转换荧光 477, 653 和 796 nm 曲线的斜率分别为 2.76, 2.64 和 1.95, 因此可以推断上转换蓝光(476

nm) 和红光 (653 nm) 均为三光子吸收过程, 而上转换近红外光(796 nm)为双光子吸收过程.

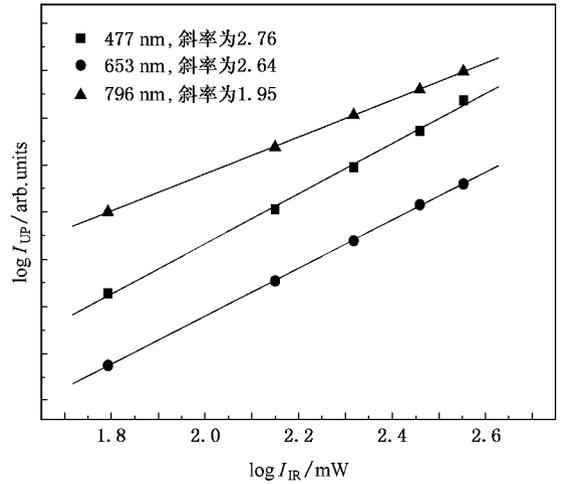
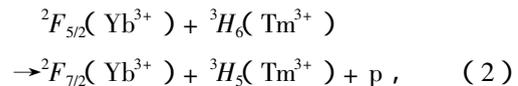


图4 上转换荧光强度与 980 nm LD 抽运功率间的对数关系

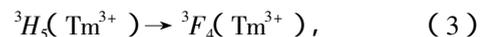
根据吸收光谱、能量匹配情况和抽运激光功率的依赖关系, 基于  $\text{TM}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  的能级图(图 5), 对  $\text{TM}^{3+}$  的上转换发光机理进行了讨论. 在 980 nm 抽运光激发下,  $\text{Yb}^{3+}$  首先由基态吸收过程(GSA)被激发至  ${}^2F_{5/2}$  能级, 之后通过多步声子辅助能量转移过程(PET1, PET2, PET3)把  $\text{TM}^{3+}$  抽运至  ${}^1G_4$  能级. 具体的上转换过程可以表示如下: GSA 为



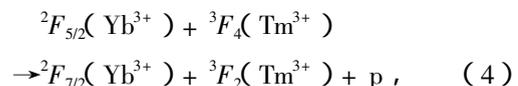
PET1 为



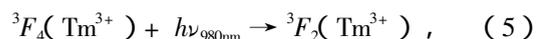
NR 为



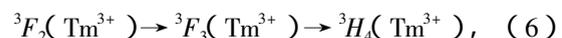
PET2 为



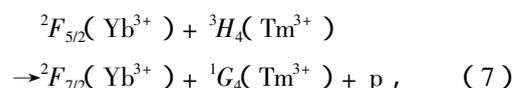
ESA 为



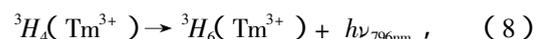
NR 为



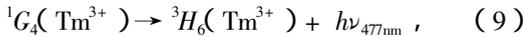
PET3 为



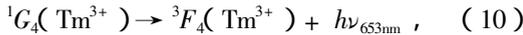
上转换近红外光的发射为



上转换蓝光的发射为



上转换红光的发射为



式中  $h$  为普朗克常量;  $\nu_\lambda$  为波长  $\lambda$  对应的频率; NR 表示  $\text{Tm}^{3+}$  的无辐射弛豫;  $p$  表示能量转移过程(ET)需要声子的参与,但不涉及具体声子数; ESA 表示激发态吸收. 由于  $\text{Yb}^{3+}: {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  的跃迁与  $\text{Tm}^{3+}: {}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ ,  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3F_2$ ,  ${}^3H_4 \rightarrow {}^1G_4$  之间跃迁的能量差并不匹配,因而  $\text{Yb}^{3+}$  与  $\text{Tm}^{3+}$  之间的 ET 以声子辅助能量转移(PET)方式进行. 从上述机理可知,上转换近红外光( ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$  跃迁)为双光子吸收过程,上转换蓝光( ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$  跃迁)和红光( ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$  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.

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  $\Delta E$  相关的,  $\Delta E$  可以从 TPZL 玻璃的吸收光谱计算得出. 以 TPZL20 玻璃为例,在 TPZL20 玻璃(最大声子能量约为  $735 \text{ cm}^{-1}$ )中这三步能量传递的能量失配度(分别为  $1977$ ,  $954$  和  $1293 \text{ cm}^{-1}$ )都不大,同时由于稀土离子在玻璃中结构无序性较大,导致有较大的 Stark 分裂值. 因此  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  在 TPZL20 玻璃中有较大的能级展宽,使得与能量转移相关的两个跃迁的能量间隔可能是部分交叠,与晶体材料相比,其能量传递通道更大. 这种能量间隔的交叠情况可以从吸收光谱中近似反映出来:  $\text{Yb}^{3+}: {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2} = 9259-11587 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Tm}^{3+}: {}^3H_5 \rightarrow {}^3H_6 = 7776-8944 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Tm}^{3+}: {}^3F_{2,3} \rightarrow {}^3F_4 = 7462-10397 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Tm}^{3+}: {}^1G_4 \rightarrow {}^3H_4 = 7331-10503 \text{ cm}^{-1}$ . 可以得出,  $\text{Yb}^{3+}: {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  的跃迁与  $\text{Tm}^{3+}: {}^3F_{2,3} \rightarrow {}^3F_4$  和  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_4$  的跃迁是部分交叠的,而  $\text{Yb}^{3+}: {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  的跃迁与  $\text{Tm}^{3+}: {}^3H_5 \rightarrow {}^3H_6$  的跃迁虽然没有交叠,但二者的能量失配度  $\Delta E_{\text{PET1}}$  的最小值仅为  $315 \text{ cm}^{-1}$ . 另外  ${}^3H_5$  和  ${}^3F_{2,3}$  的能级寿命很短,处于这些能级上的布居粒子能迅速无辐射弛豫至  ${}^3F_4$  和  ${}^3H_4$  能级,使反向能量传递难以进行,因此 PET1, PET2 和 PET3 过程都具有较高的能量传递效率. 所以  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺的 TPZL20 玻璃在  $980 \text{ nm}$  抽运光激发下能产生较强的上转换蓝光和近红外光发射.

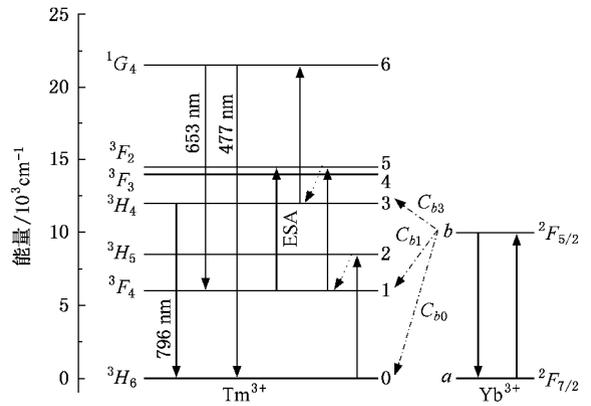


图 5  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  的能级图及其可能的上转换机理

### 3.3. 速率方程

为了对  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺 TPZL 玻璃的能量转移过程进行定量分析,需引入速率方程,计算各能级上的粒子数分布以及  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  之间的能量转移系数  $C_{b0}$ ,  $C_{b1}$  和  $C_{b3}$  (图 5). 在列出具体方程之前,需要对  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺 TPZL 玻璃的上转换过程作如下近似: (1) 通过对吸收光谱的计算发现,  $\text{Tm}^{3+}$  从  ${}^3F_4$  至  ${}^3F_2$  能级的激发态吸收过程在  $980 \text{ nm}$  抽运条件下极其微弱,与  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  之间的能量转移过程 PET2 相比可以被忽略. (2) 所有处于  ${}^3H_5$ ,  ${}^3F_3$  和  ${}^3F_2$  能级上  $\text{Tm}^{3+}$  迅速多声子弛豫至下能级<sup>[7]</sup>. (3)  $\text{Tm}^{3+}: {}^3H_4$  和  ${}^1G_4$  能级与下能级之间的波数差分别为  $4353$  和  $6425 \text{ cm}^{-1}$ , 而样品 TPZL 玻璃的声子能量在  $735$  到  $754 \text{ cm}^{-1}$  之间,它们与下能级之间的声子阶数分别为 6 阶和 8 阶,发生多声子弛豫的概率极低,因此  $\text{Tm}^{3+}: {}^3H_4$  和  ${}^1G_4$  能级与下能级之间多声子弛豫被忽略. (4) 本次实验中  $\text{Tm}^{3+}$  浓度足够低 ( $0.05 \text{ wt}\%$ ), 因此  $\text{Tm}^{3+}$  与  $\text{Tm}^{3+}$  之间的交叉弛豫过程 ( ${}^3H_4, {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4, {}^3F_4$ ) 也被合理地忽略<sup>[8]</sup>. 基于以上近似条件,稳态情况下  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺 TPZL 玻璃的速率方程可以表示为:

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= C_{b0} n_b n_0 - C_{b1} n_b n_1 \\ &\quad + (A_{32} + A_{31}) n_3 + (A_{62} + A_{61}) n_6 \\ &\quad - \frac{n_1}{\tau_1} = 0, \\ \frac{dn_3}{dt} &= C_{b1} n_b n_1 - C_{b3} n_b n_3 \\ &\quad + (A_{65} + A_{64} + A_{63}) n_6 \end{aligned} \quad (11)$$

$$-\frac{n_3}{\tau_3} = 0, \quad (12)$$

$$\frac{dn_6}{dt} = C_{b3} n_b n_3 - \frac{n_6}{\tau_6} = 0, \quad (13)$$

$$n_0 + n_1 + n_3 + n_6 = N_{\text{Tm}}, \quad (14)$$

$$\frac{dn_b}{dt} = R_{01} n_a - C_{b0} n_b n_0 - C_{b1} n_b n_1 - C_{b3} n_b n_3 - \frac{n_b}{\tau_b} = 0, \quad (15)$$

$$n_a + n_b = N_{\text{Yb}}, \quad (16)$$

式中  $n_i$  和  $\tau_i$  为第  $i$  能级上的粒子数密度和寿命;  $C_{bi}$  为  $\text{Yb}^{3+} : ^2F_{5/2}$  能级与  $\text{Tm}^{3+} : i$  能级间的能量转移系数;  $A_{ij}$  为第  $i$  能级向第  $j$  能级辐射跃迁概率;  $N_{\text{Tm}}$  和  $N_{\text{Yb}}$  分别为  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  总的粒子数密度;  $R_{01}$  为 980 nm LD 对处于基态的  $\text{Yb}^{3+}$  的抽运速率, 可由公式  $R_{01} = P\sigma_b(Ah\nu)^{18}$  求得, 其中  $P$  为抽运功率,  $\sigma_b$  为  $\text{Yb}^{3+}$  在抽运波长上的吸收截面,  $A$  为打在样品上的激光的光斑面积,  $\nu$  为抽运波长对应的频率.

两能级间布居粒子数密度的比值又可以由该能级发出的荧光强度的比值予以近似估计<sup>[17]</sup>, 所用公式为

$$\frac{I_{i0}}{I_{j0}} = \frac{h\nu_{i0} A_{i0} n_i}{h\nu_{j0} A_{j0} n_j}, \quad (17)$$

式中  $\nu_{i0}$  为从能级  $i$  到基态跃迁过程中产生的荧光频率. 以上转换发光强度最强的 TPZL20 玻璃为例, 计算得到了  $n_1/n_3 = 2.264271$ ,  $n_3/n_6 = 3.230616$ ,  $n_b/n_3 = 20.926855$ . 再应用表 2 所列参数, 求解速率方程 (11)~(16), 得到了  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  之间的 3 个能量转移系数

$$C_{b0}(\text{Yb}^{3+} : ^2F_{5/2} \rightarrow \text{Tm}^{3+} : ^3H_6) = 5.727 \times 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{s},$$

$$C_{b1}(\text{Yb}^{3+} : ^2F_{5/2} \rightarrow \text{Tm}^{3+} : ^3F_4) = 1.282 \times 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{s},$$

$$C_{b3}(\text{Yb}^{3+} : ^2F_{5/2} \rightarrow \text{Tm}^{3+} : ^3H_4) = 8.631 \times 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{s}.$$

可见  $C_{b1}$  要明显大于  $C_{b0}$  和  $C_{b3}$ , 这是由于  $\text{Yb}^{3+} : ^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  跃迁和  $\text{Tm}^{3+} : ^3F_{2,3} \rightarrow ^3F_4$  跃迁之间有较大的重叠面积和较小能量失配度的缘故.

表 3  $\text{Tm}^{3+} : ^3H_4$  和  $^1G_4$  能级上粒子数密度及  $\text{Tm}^{3+}$  与  $\text{Yb}^{3+}$  之间的能量转移系数  $C_{bi}$  ( $i = 0, 1, 3$ )

样品编号	$n_3/10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$n_6/10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$C_{b0}/10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$C_{b1}/10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$C_{b3}/10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
TPZL0	3.656	0.518	7.336	1.084	4.113
TPZL5	3.470	0.908	7.076	1.257	7.828
TPZL10	3.549	1.014	6.770	1.313	8.185
TPZL15	3.638	1.095	6.403	1.286	8.320
TPZL20	3.646	1.129	5.727	1.282	8.631

表 2 TPZL20 玻璃中求解速率方程所需参量的取值

参 量	取 值
$P/\text{mW}$	600
$\sigma_b/10^{-20} \text{ cm}^2$	0.91
$A/\text{mm}^2$	0.1
$\nu/10^{14} \text{ s}^{-1}$	3.06
$h/10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$	6.63
$N_{\text{Tm}}/10^{18} \text{ cm}^{-3}$	9.338
$N_{\text{Yb}}/10^{20} \text{ cm}^{-3}$	7.315
$A_{31}/\text{s}^{-1}$	198.31
$A_{32}/\text{s}^{-1}$	66.28
$A_{61}/\text{s}^{-1}$	274.73
$A_{62}/\text{s}^{-1}$	1038.41
$A_{63}/\text{s}^{-1}$	409.47
$A_{64}/\text{s}^{-1}$	93.08
$A_{65}/\text{s}^{-1}$	38.83
$\tau_1/\mu\text{s}$	280
$\tau_3/\mu\text{s}$	580
$\tau_6/\mu\text{s}$	470
$\tau_b/\mu\text{s}$	520

同理, 应用速率方程求解了 TPZL0, TPZL5, TPZL10 和 TPZL15 玻璃中各能级上的粒子数密度和  $\text{Tm}^{3+}$  与  $\text{Yb}^{3+}$  之间的能量转移系数  $C_{bi}$  ( $i = 0, 1, 3$ ), 结果列于表 3. 随着 PbO 含量增加,  $\text{Yb}^{3+} : ^2F_{5/2}$  与  $\text{Tm}^{3+} : ^3H_4$  之间的能量转移系数  $C_{b3}$  明显增大. 由表 3 可知,  $\text{Tm}^{3+} : ^3H_4$  能级上的粒子数密度基本保持不变, 最终导致了  $^1G_4$  能级上粒子数密度逐渐增加, 上转换蓝光增强, 且这种趋势与实验现象是一致的, 可见对速率方程作出的近似是足够合理的. 而  $\text{Tm}^{3+} : ^3H_4$  能级上的粒子数密度虽然有个先下降后上升的过程, 但变化幅度很小, 远低于 PbO 含量增加对多声子弛豫概率的影响, 使得上转换近红外光发射缓慢增强.

## 4. 结 论

1) 随着 PbO 含量的增加, TPZL 玻璃的最大声子能量从 TPZL0 的  $754 \text{ cm}^{-1}$  下降到了 TPZL20 的  $735 \text{ cm}^{-1}$ , 且三块玻璃样品的声子能量分布密度明显随着 PbO 含量的增加而减小, 可见 PbO 的加入对硫酸盐玻璃网络的形成产生了一定影响.

2) 随着 PbO 含量的增加, 上转换蓝光(477 nm)、红光(653 nm)和近红外光(796 nm)的发光强度都有明显增强, 且 PbO 的引入对上转换蓝光发光强度的影响要大于其对近红外光的影响. 通过对上转换发光机制的分析表明, 上转换近红外光为双光子吸收

过程, 上转换蓝光和红光为三光子吸收过程.

3) 基于  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  的能级图及上转换机制建立了速率方程, 解得了各能级上的粒子数分布密度和  $\text{Tm}^{3+}$  与  $\text{Yb}^{3+}$  之间的能量转移系数  $C_{bi}$  ( $i = 0, 1, 3$ ). 由于  $\text{Yb}^{3+} : ^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  跃迁和  $\text{Tm}^{3+} : ^3F_{2,3} \rightarrow ^3F_4$  跃迁之间有较大的重叠面积和较小能量失配度, 所以  $C_{b1}$  的值要明显大于  $C_{b0}$  和  $C_{b3}$ . 随着 PbO 含量增加,  $\text{Yb}^{3+} : ^2F_{5/2}$  与  $\text{Tm}^{3+} : ^3H_4$  之间的能量转移系数  $C_{b3}$  逐渐增大, 使得  $\text{Tm}^{3+} : ^1G_4$  能级上粒子数密度逐渐增加, 上转换蓝光增强, 且这种趋势与实验现象是一致的. 由此可见, 对速率方程作出的近似是足够合理的.

- [ 1 ] Oliveira A S , de Araujo M T , Gouveia-Neto A S *et al* 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 604
- [ 2 ] Huang L H , Liu X R , Xu W *et al* 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 5550
- [ 3 ] Xu S Q , Zhang Z X , Fang D W *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3694 ( in Chinese )[ 徐时清、张在宣、方达伟等 2005 物理学报 **54** 3694 ]
- [ 4 ] Qiu J B , Kawamoto Y 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 954
- [ 5 ] Su F N , Deng Z D 2006 *Chin. Phys.* **15** 1096
- [ 6 ] Duan Z C , Zhang J J , He D B *et al* 2006 *Chin. Phys.* **15** 209
- [ 7 ] Yeh D C , Sibley W A , Suscavage M J 1988 *J. Appl. Phys.* **63** 4644
- [ 8 ] Zhang Q Y , Li T , Jiang Z H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 1
- [ 9 ] Weber M J 1968 *Phys. Rev.* **171** 283
- [ 10 ] Boyer J C , Vetrone F , Capobianco J A *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 9460
- [ 11 ] Oliveira A S , de Araujo M T , Gouveia-Neto A S *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 753
- [ 12 ] Vetrone F , Boyer J C , Capobianco J A *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1752
- [ 13 ] Yang Z M , Zhang Q Y , Liu Y H *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2013 ( in Chinese )[ 杨中民、张勤远、刘粤惠等 2005 物理学报 **54** 2013 ]
- [ 14 ] Neindre L L , Jiang S , Hwang B C 1999 *J. Non-cryst. Solids* **255** 97
- [ 15 ] Jha A , Shen S , Naftaly M 2000 *Phys. Rev. B* **62** 6215
- [ 16 ] Ivanova T Y , Man 'shina A A , Kurochkin A V *et al* 2002 *J. Non-cryst. Solids* **298** 7
- [ 17 ] Chung W J , Heo J 2001 *J. Am. Ceram. Soc.* **84** 348
- [ 18 ] Yamauchi H , Murugan G S , Ohishi Y 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 043505

# Energy transfer and upconversion luminescence of $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped lanthanum-zinc-lead-tellurite glasses<sup>\*</sup>

Jin Zhe<sup>1)†</sup> Nie Qiu-Hua<sup>1)</sup> Xu Tie-Feng<sup>1)</sup> Dai Shi-Xun<sup>1)</sup> Shen Xiang<sup>1)</sup> Zhang Xiang-Hua<sup>2)</sup>

1) *College of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China*

2) *Laboratoire des Verres et Ceramiques, Universite de Rennes I, Rennes 35042, France*

( Received 29 June 2006 ; revised manuscript received 26 December 2006 )

## Abstract

$\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped lanthanum-zinc-lead-tellurite glasses were prepared. Infrared spectrum and upconversion luminescence spectra under 980 nm excitation were studied, and the upconversion luminescence mechanisms were discussed. Rate equations based on energy levels of  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  and the upconversion mechanisms were developed, and population density in different levels and coefficients of the energy transfer rate  $C_{bi}$  ( $i = 0, 1, 3$ ) between  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  were obtained. The results indicated that, with increasing PbO content in the glass, the energy transfer between  $\text{Yb}^{3+} : ^2F_{5/2}$  and  $\text{Tm}^{3+} : ^3H_4$  was intensified, and upconversion luminescence intensity of blue emission was enhanced significantly.

**Keywords** : tellurite glasses, upconversion luminescence, energy transfer, rate equation

**PACC** : 4270, 3250, 3320K

<sup>\*</sup> Project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China ( Grant No. Y104498 ) and the Science and Technology Key Program of Zhejiang Province, China ( Grant Nos. 2005C31014, 2006C21082 ).

<sup>†</sup> E-mail : jinzhe305@163.com