

# Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺氟氧硅铝酸盐玻璃 陶瓷蓝色上转换发光研究\*

甘棕松 余 华 李妍明 王亚楠 陈 晖 赵丽娟†

(南开大学物理科学学院光子学中心, 天津 300071,  
弱光非线性光子学教育部重点实验室(南开大学), 天津市信息光子材料与技术重点实验室, 天津 300457)  
(2007 年 10 月 28 日收到, 2008 年 1 月 28 日收到修改稿)

按摩尔百分比制备了组分为 30SiO<sub>2</sub>-(20-x-y)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40PbF<sub>2</sub>-10CdF<sub>2</sub>-xTm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-yYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的两组 Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺杂氟氧硅铝酸盐上转换蓝色发光玻璃陶瓷材料, 测量了其在 980 nm 激光激发下的上转换发光光谱, 分析了此材料中 Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 发光体系的上转换发光机理, 并系统地研究了 Tm<sup>3+</sup> 离子和 Yb<sup>3+</sup> 离子的浓度对该材料上转换发光性能的影响. 研究表明: 由于 Tm<sup>3+</sup> 离子之间存在着交叉弛豫作用使得蓝光(477 nm)发光强度随 Tm<sup>3+</sup> 离子浓度增加而减弱, 实验获得的最佳掺杂浓度为 x = 0.025 (mol%); 另外, 在 Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 上转换发光体系中, Yb<sup>3+</sup> 离子合作上转换能量传递过程和三光子过程是共同存在的, 随着 Yb<sup>3+</sup> 离子浓度的增加, Tm<sup>3+</sup> 离子<sup>3</sup>H<sub>4</sub> 能级到 Yb<sup>3+</sup> 离子<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 能级的反向能量传递增强使<sup>3</sup>H<sub>4</sub> 能级上粒子布居数不断减少, 三光子过程作用减弱, 但是 Yb<sup>3+</sup> 离子合作上转换能量传递过程则发挥越来越大的作用, 使上转换蓝光强度总体上不断增加.

关键词: 玻璃陶瓷, 上转换发光, Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 掺杂, 掺杂浓度

PACC: 4270, 3250, 3320K

## 1. 引 言

近年来稀土离子掺杂的玻璃基上转换发光材料由于其广泛的应用价值<sup>[1-3]</sup>和独特的优势<sup>[4]</sup>而颇受人们的关注. 利用频率上转换实现短波段激光也已成为国内外发光物理研究的热点. 在 Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> 等稀土离子中, Tm<sup>3+</sup> 离子由于能够获得较强的上转换蓝光而成为研究热点<sup>[5-10]</sup>. 在近期报道的文章中, 稀土离子的基质材料主要集中在碲酸盐玻璃, 但是碲酸盐玻璃的熔点较低, 在激光应用中可能受限. 另一方面报道声称用 Yb<sup>3+</sup> 离子作敏化中心是提高 Tm<sup>3+</sup> 离子蓝光上转换发光强度的有效途径之一, 但是只有 Tm<sup>3+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup> 离子距离较近时, Tm<sup>3+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup> 离子之间的能量传输过程才能有效发生, 而在玻璃材料中稀土离子是相对均匀地分布在玻璃体中. 改善基质玻璃的抗激光损伤域值和

减小共掺稀土离子之间的距离是目前蓝光上转换发光材料亟待解决的问题.

在众多的上转换发光玻璃材料中, 稀土掺杂氟氧化物玻璃陶瓷材料因其良好的物理、化学性能和上转换发光特性而受到人们的重视<sup>[11]</sup>. 在这种材料中, 掺有稀土离子的氟化物微晶镶嵌在氧化物基质材料中, 微晶的纳米尺寸和微晶与玻璃态间折射率的近匹配使得该玻璃材料保持很好的透明性. 这种镶嵌结构使得它具有氧化物玻璃材料高机械强度、高稳定性、易于加工、激光损伤阈值高等优点. 同时, 由于在微晶的形成过程中, 稀土离子优先富集在微晶中, 使得稀土离子的配位场环境是氟化物的低声子能量环境而提高了其上转换发光效率. 本文系统研究了 Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺的氟氧化物玻璃陶瓷在 980 nm 半导体激光激发下上转换发光的物理机理, 重点研究 Tm<sup>3+</sup> 离子和 Yb<sup>3+</sup> 离子浓度对氟氧硅铝酸盐玻璃陶瓷上转换发光性能的影响, 寻找最佳实验条件

\* 南开大学本科生科研创新百项工程, 国家大学生创新性实验计划(批准号: NK0713), 科技部重大科学研究计划(批准号: 2006CB921703, 2007CB307002), 国家自然科学基金(批准号: 10574074), 长江学者和创新团队发展计划(批准号: IRT0149), 高等学校学科创新引智计划(批准号: B07013)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: zhaolj@nankai.edu.cn

制备高效蓝色上转换发光材料,为实现蓝光固体激光器作理论铺垫.

## 2. 实 验

按摩尔百分比制备了组成为  $30\text{SiO}_2(20-x-y)\text{Al}_2\text{O}_3-40\text{PbF}_2-x\text{Tm}_2\text{O}_3-y\text{Yb}_2\text{O}_3$  的氟氧硅铝酸盐玻璃陶瓷材料. 选取分析纯的原料,按摩尔比精确称量 30 g 原料充分研磨、混合均匀,装入铂金坩锅中,在  $1000^\circ\text{C}$  下灼烧 120 min,在高温下将熔融的玻璃液迅速倾倒在铁盘上进行急冷,得到氟氧硅铝酸盐玻璃样品. 然后在样品的核化温度  $480^\circ\text{C}$  下热处理 8 h,制得氟氧硅铝酸盐玻璃陶瓷样品. 分别改变  $x, y$ ,可以制备 2 组摩尔比不同的样品,第一组  $x$  分别取 0.025 mol%, 0.05 mol%, 0.075 mol%, 0.1 mol%, 0.125 mol%,  $y$  取 4 mol%; 第二组  $x$  取 0.025 mol%,  $y$  分别取 2 mol%, 3 mol%, 4.5 mol%, 5 mol%, 6 mol%, 7 mol%.

上转换发光光谱的测试使用 SPEX Fluorolog-2 型分光光度计,用 980 nm 的半导体激光作激发源. X 射线衍射谱的测量使用的是 D/Max-2500 型 X 射线衍射仪, Cu 靶,扫描速度为  $4^\circ/\text{min}$ . 所有测试均在室温下进行.

## 3. 实验结果与讨论

氟氧硅铝酸盐玻璃材料经过热处理后,在原来的玻璃基质中形成了氟化物微晶,形成氟氧硅铝酸盐玻璃陶瓷材料,如图 1 所示. 从图中可以看出,热处理之后,样品的 XRD 谱峰由原来的波包形状(A)变成了有尖锐衍射峰的形状(B),这表明样品中出现了晶化现象,图中尖锐的衍射峰形对应面心立方的  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$  结构<sup>[12]</sup>. 由 Sherrer 公式,可以算得微晶的尺寸大约为 19 nm.

### 3.1. 上转换发光光谱和发光机理

图 2 为 980 nm 半导体激光激发下,  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺杂氟氧硅铝酸盐玻璃陶瓷样品( $\text{Tm}^{3+}$  离子和  $\text{Yb}^{3+}$  离子摩尔浓度比为 0.025:5 mol%) 的上转换发光光谱图. 在 980 nm 激光激发下  $\text{Tm}^{3+}$  离子产生 477 nm(蓝光)和 647 nm(698 nm)(红光)两个可见光发光谱峰和 799 nm 一个近红外光发光谱峰,分别对应  $\text{Tm}^{3+}$  离子的  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ ,  $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ ( $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$ )和

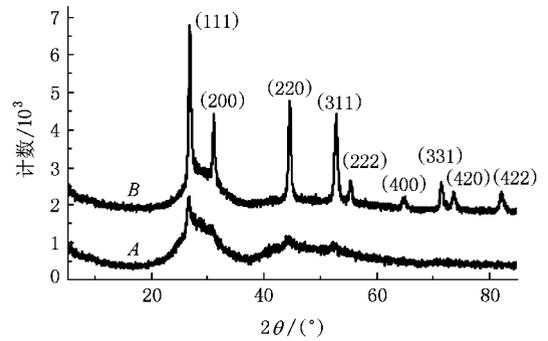


图 1  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  掺杂浓度为 0.025:5 mol% 时的 XRD 图(A 为玻璃, B 为玻璃陶瓷)

$^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  能级跃迁. 与上转换红光(647 nm 和 698 nm)相比, 477 nm 的上转换蓝光强度约高出 3.2 倍. 需要强调的是, 无论是热处理前还是热处理后的样品, 即使是在很低的激发功率下, 仍可用肉眼观察到比较强的上转换发光. 热处理后的样品在相同的激发条件下, 上转换发光强度较热处理前的样品有较大的提高. 这表明氟氧硅铝酸盐玻璃陶瓷材料是具有潜在应用价值的高效上转换蓝光发光材料.

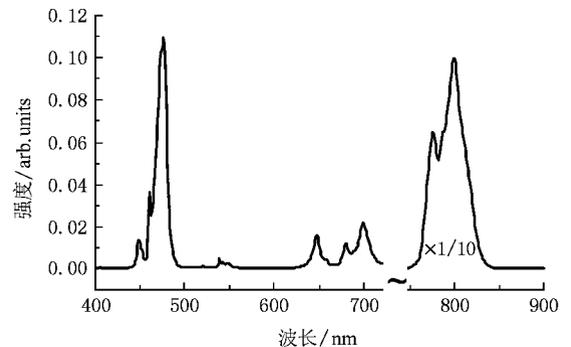


图 2  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺杂氟氧硅铝酸盐玻璃陶瓷上转换发光光谱图

980 nm 半导体激光激发下, 氟氧硅铝酸盐玻璃陶瓷材料产生上转换蓝光、红光和近红外上转换发光的跃迁过程如下<sup>[13,14]</sup>: 首先  $\text{Yb}^{3+}$  离子吸收一个 980 nm 的光子发生  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  的跃迁, 处于激发态的  $\text{Yb}^{3+}$  离子将能量转移给基态  $\text{Tm}^{3+}$  离子( $^3H_6$  能级)而使其跃迁到  $^3H_5$  能级, 处于该能级的  $\text{Tm}^{3+}$  离子通过无辐射弛豫而到达  $^3F_4$  能级, 然后处于  $^3F_4$  能级的  $\text{Tm}^{3+}$  离子通过吸收一个 980 nm 的光子或者通过  $\text{Yb}^{3+}$  离子到  $\text{Tm}^{3+}$  离子的能量转移而跃迁到  $^3F_{2,3}$  能级, 处于  $^3F_{2,3}$  能级的  $\text{Tm}^{3+}$  离子一部分向基态跃迁

产生 698 nm 的红色发光,该过程为双光子过程,另一部分通过无辐射弛豫到达 $^3H_4$ 能级,最后处于 $^3H_4$ 能级的 $\text{Tm}^{3+}$ 离子一部分通过吸收一个 980 nm 的光子或者通过 $\text{Yb}^{3+}$ 离子到 $\text{Tm}^{3+}$ 离子的能量转移而跃迁到 $^1G_4$ 能级,另一部分向基态跃迁产生 799 nm 近红外上转换发光,为双光子过程.处于 $^1G_4$ 能级的 $\text{Tm}^{3+}$ 离子可以向基态 $^3H_6$ 能级跃迁产生 477 nm 的蓝色上转换发光,也可以向 $^3F_4$ 能级跃迁产生 647 nm 的红色上转换发光,该过程表明 $\text{Tm}^{3+}$ 离子上转换蓝光和红光发射是三光子吸收过程产生的.上述过程图示于图 3,分析表明 980 nm 激光激发下 $\text{Tm}^{3+}$ 离子的蓝色上转换发光是三光子过程,红色上转换发光是三光子和双光子共存的过程,近红外的 799 nm 上转换发光为两光子过程.

除上述激发态吸收过程产生的上转换发光外, $\text{Yb}^{3+}$ 离子的合作上转换能量传递过程也是不容忽视的<sup>[15]</sup>: $\text{Yb}^{3+}$ 离子吸收一个 980 nm 的光子而发生 $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 的跃迁,两个处于激发态的 $\text{Yb}^{3+}$ 离子可将能量转移给处于基态的 $\text{Tm}^{3+}$ 离子( $^3H_6$ 能级).两个 $\text{Yb}^{3+}$ 离子的 $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 跃迁与 $\text{Tm}^{3+}$ 离子从基态跃迁到 $^1G_4$ 能级在能量上相差约 $556 \text{ cm}^{-1}$ ,在氟化物微晶中约折合成 2 个声子能量.在声子的辅助下,合作上转换能量传递使 $\text{Tm}^{3+}$ 离子直接跃迁至 $^1G_4$ 能级.这个过程被称为声子辅助的合作上转换能量传递过程,该过程在 $\text{Yb}^{3+}$ 离子的浓度较大的条件下有助于 $\text{Tm}^{3+}$ 离子的蓝色发光.

### 3.2. $\text{Tm}^{3+}$ 和 $\text{Yb}^{3+}$ 离子浓度对 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺氟氧硅铝酸盐玻璃陶瓷上转换发光的影响

在 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的氟氧硅铝酸盐玻璃陶瓷中,由于重金属离子的聚集作用稀土离子主要掺杂于氟化物微晶中,与一般稀土掺杂的玻璃材料相比,氟化物微晶中的稀土离子之间的距离缩短,稀土离子之间的能量传输概率增加.稀土离子的掺杂浓度是影响稀土离子之间能量传输过程的重要因素之一.为了研究 $\text{Tm}^{3+}$ 离子和 $\text{Yb}^{3+}$ 离子浓度对 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺氟氧硅铝酸盐玻璃陶瓷材料上转换发光的影响,我们测量了在不同 $\text{Tm}^{3+}$ 离子和 $\text{Yb}^{3+}$ 离子浓度下 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺氟氧硅铝酸盐玻璃陶瓷的上转换发光光谱,旨在分析 980 nm 激光激发下的上转换发光的能量传输过程,为提高蓝色上转换发光提供理论依据.

在相同的实验配置下和激发光强度下,连续测

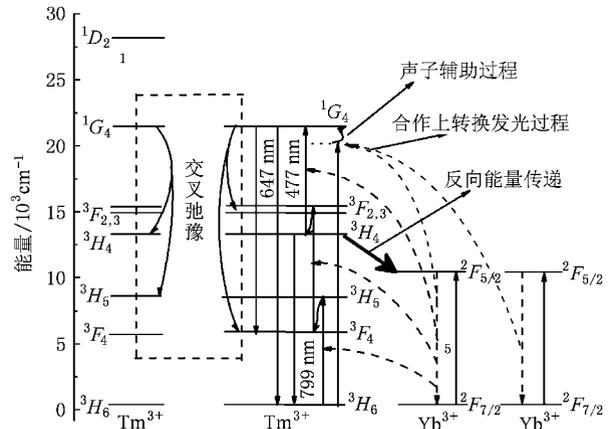


图 3  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  的能级图和  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  体系上转换发光机理示意图

量了不同 $\text{Tm}^{3+}$ 离子和 $\text{Yb}^{3+}$ 离子浓度样品的上转换发光光谱,在 400—900 nm 的波长范围内,光谱的谱峰位置和形状与图 1 相同,但是各谱峰的相对强度发生变化.为了便于上转换发光相对强度的比较,先把 400—900 nm 的波长范围内测量的光谱积分面积归一化,然后计算出不同 $\text{Tm}^{3+}$ 离子和 $\text{Yb}^{3+}$ 离子浓度下 $\text{Tm}^{3+}$ 离子 477 nm 发光强度和 647 nm 发光强度的相对值的变化规律.如图 4 所示, $\text{Yb}^{3+}$ 离子浓度(4 mol%)不变,改变 $\text{Tm}^{3+}$ 离子浓度时,在相同的激发条件下,随着 $\text{Tm}^{3+}$ 离子浓度的增加,上转换蓝光(477 nm)发光强度逐渐减弱,上转换红光(647 nm)发光强度略有下降; $\text{Tm}^{3+}$ 离子浓度(0.025 mol%)不变,在相同的激发条件下,随着 $\text{Yb}^{3+}$ 离子浓度的增加,上转换蓝光发光强度和上转换红光发光强度均逐渐增加,但是蓝光强度比红光强度增加更快.

随着 $\text{Tm}^{3+}$ 离子浓度的增加 477 nm 蓝光发光强度逐渐减小,647 nm 红光发光强度略有下降这一现象是由于 $\text{Tm}^{3+}$ 离子之间的交叉弛豫作用引起的.由 $\text{Tm}^{3+}$ 离子的能级结构可知, $\text{Tm}^{3+}$ 离子之间有比较丰富的交叉弛豫通道.在偶极-偶极相互作用下,交叉弛豫概率 $P$ 可表示为<sup>[16]</sup>

$$P \propto (\Pi \times S)R^6, \quad (1)$$

式中 $R$ 为 $\text{Tm}^{3+}$ 离子间的平均距离, $\Pi$ 为跃迁的电偶极概率的乘积, $S$ 为一个主要由交叉弛豫的两个跃迁的能量失配度 $\Delta E$ 决定的量.对于 $^1G_4$ 能级,交叉弛豫作用包括



即一个处于 $^1G_4$ 能级的 $\text{Tm}^{3+}$ 离子和一个处于基态的 $\text{Tm}^{3+}$ 离子发生交叉弛豫作用后其中一个 $\text{Tm}^{3+}$ 离

子处于 $^3H_4$ 能级,另一个 $Tm^{3+}$ 离子处于 $^3H_5$ 能级或者其中一个 $Tm^{3+}$ 处于 $^3F_4$ 能级,另一个 $Tm^{3+}$ 离子处于 $^3F_{2,3}$ 能级,图3中的虚方框表示了上述交叉弛豫过程,表明原来处于 $^1G_4$ 能级上的 $Tm^{3+}$ 离子在交叉弛豫作用后可以处于 $^3H_4, ^3H_5, ^3F_4, ^3F_{2,3}$ 等各能级处.这两个过程均使得 $^1G_4$ 能级上的粒子布居数减小从而引起蓝色上转换发光强度减弱.由此得出结论:在 $Tm^{3+}/Yb^{3+}$ 共掺的氟氧硅铝酸盐玻璃陶瓷中,随着 $Tm^{3+}$ 离子浓度的增加(1)式中的 $R$ 值变小,交叉弛豫概率 $P$ 变大, $Tm^{3+}$ 离子之间的交叉弛豫过程导致蓝色上转换发光强度随着 $Tm^{3+}$ 离子浓度的增加而减小.由于647 nm的上转换红光也来源于 $^1G_4$ 能级,所以随着 $Tm^{3+}$ 离子浓度的增加,其发光强度也相应减弱.

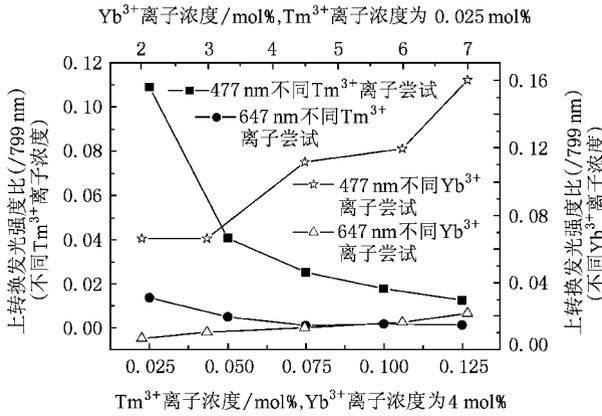


图4  $Tm^{3+}$  离子、 $Yb^{3+}$  离子浓度对  $Tm^{3+}/Yb^{3+}$  体系上转换发光强度的影响

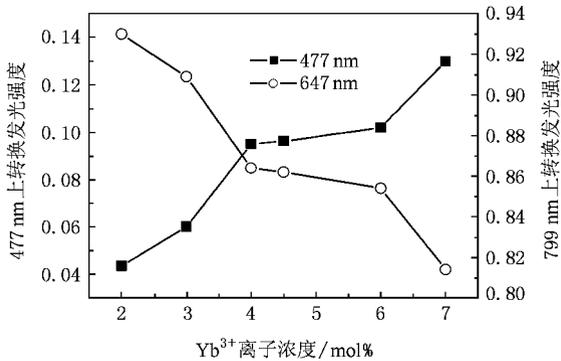


图5 477 nm 和 799 nm 处发光强度随  $Yb^{3+}$  离子掺杂浓度变化情况

$Yb^{3+}$  离子是敏化中心,其作用是激发态的 $Yb^{3+}$ 离子将能量传递给 $Tm^{3+}$ 离子.一般情况下, $Yb^{3+}$ 离子浓度越高,这种传递过程就会越强,越有利于

$Tm^{3+}$  离子的上转换发光.但是,由于 $Tm^{3+}$ 离子的 $^3H_4$ 能级与 $Yb^{3+}$ 的 $^2F_{5/2}$ 能级相接近, $Tm^{3+}$ 离子的 $^3H_4$ 能级的激发态电子可能向 $Yb^{3+}$ 离子的 $^2F_{5/2}$ 能级传递能量,这个过程相对处于 $^2F_{5/2}$ 能级的 $Yb^{3+}$ 离子将能量传递给 $Tm^{3+}$ 离子而称之为反向能量传递过程,如图3所示.这个过程随着 $Yb^{3+}$ 离子浓度的增加而逐渐增强,所以达到一定浓度时,反向能量传递过程将限制 $Tm^{3+}$ 离子 $^3H_4$ 能级上的粒子布居数的增加,从而使 $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ 的799 nm上转换发光强度减弱.图5所示的结果表明随着 $Yb^{3+}$ 离子浓度的增加,799 nm发光强度确实逐渐减弱.

但是,随着 $Yb^{3+}$ 离子浓度的增加,在 $Yb^{3+}$ 离子浓度超过3 mol%时,477 nm和799 nm发光强度之比由1:15.2开始增加,当 $Yb^{3+}$ 离子浓度达到7 mol%时,两者发光强度之比变为1:6.3.如图4所示.考虑到在 $Tm^{3+}$ 离子的三光子发光过程中, $Tm^{3+}$ 离子的 $^3H_4$ 能级和 $^1G_4$ 能级是密切关联的, $Tm^{3+}$ 离子 $^1G_4$ 能级上的粒子来源于 $Tm^{3+}$ 离子 $^3H_4$ 能级上的粒子, $^3H_4$ 能级上粒子布居数的减少,将直接导致 $^1G_4$ 能级上粒子布居数的减少,进而使477 nm上转换蓝光发光强度的减弱.但是这与图4所示的实验结果相违背.我们认为,在799 nm处发光强度逐渐减弱时,477 nm处的发光强度的逐渐增强是 $Yb^{3+}$ 离子的合作上转换能量传递过程造成的.在制备的 $Tm^{3+}/Yb^{3+}$ 共掺杂氟氧硅铝酸盐玻璃陶瓷材料中, $Tm^{3+}$ 离子浓度很小,而 $Yb^{3+}$ 离子浓度很大,在热处理形成微晶的过程中,稀土离子富集于氟化物微晶中,使得微晶中的 $Yb^{3+}$ 离子浓度变得更大而有利于 $Yb^{3+}$ 离子成团,从而为 $Yb^{3+}$ 离子的合作上转换能量传递过程提供了有利的条件. $Yb^{3+}$ 离子的合作上转换能量传递过程不需要经过 $Tm^{3+}$ 离子 $^3H_4$ 能级而将 $Tm^{3+}$ 离子激发到 $^1G_4$ 能级,这个过程可以补偿由于 $^3H_4$ 能级上粒子布居数的减少而导致的 $^1G_4$ 能级上粒子布居数的减少.随着 $Yb^{3+}$ 离子浓度的增加, $Yb^{3+}$ 离子成团的趋势越来越强,这个过程发挥的作用也越来越强,所以尽管 $^3H_4$ 能级上粒子布居数不断减少,三光子过程作用减弱,但是 $Yb^{3+}$ 离子合作上转换能量传递过程将发挥越来越大的作用,所以上转换蓝光和上转换红光强度一直保持增加.由此可知,在 $Tm^{3+}/Yb^{3+}$ 共掺杂氟氧硅铝酸盐玻璃陶瓷材料中, $Tm^{3+}/Yb^{3+}$ 发光体系的发光过程是 $Yb^{3+}$ 离子合作上转换能量传递(双光子)过程和三光子过程共同存在

的过程.但是  $\text{Yb}^{3+}$  离子的浓度增加是有限的,文献 [17 和 [18] 中认为在很高的  $\text{Yb}^{3+}$  离子掺杂浓度下,材料中的  $\text{Yb}^{3+}$  离子将可能发生浓度猝灭现象,使得  $\text{Yb}^{3+}$  离子  $^2F_{5/2}$  能级的荧光寿命减少.在  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺氟氧硅铝酸盐玻璃陶瓷材料中  $\text{Yb}^{3+}$  离子的浓度猝灭途径主要有:1) 激活能在  $\text{Yb}^{3+}$  离子间快速迁移并最终传递到杂质离子而形成猝灭中心;2)  $\text{Yb}^{3+}$  离子与材料基质相互作用而将激活能传递给材料中的缺陷,特别是微晶中掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  离子形成的点缺陷以及微晶与玻璃基质界面的缺陷,这些缺陷俘获激活能而形成猝灭中心.  $\text{Yb}^{3+}$  离子  $^2F_{5/2}$  能级荧光寿命的减少,导致向  $\text{Tm}^{3+}$  离子能量传递的能力减弱,从而不利于  $\text{Tm}^{3+}$  离子的蓝色上转换发光.

## 4. 结 论

本文通过改变  $\text{Tm}^{3+}$  离子和  $\text{Yb}^{3+}$  离子的浓度研

究了氟氧硅铝酸盐玻璃陶瓷的上转换发光机理和发光性质.实验发现,由于  $\text{Tm}^{3+}$  离子之间存在着交叉弛豫作用,随着  $\text{Tm}^{3+}$  离子浓度的增加,交叉弛豫过程使得上转换蓝光强度降低,实验获得的最佳浓度为 0.025 mol%. 对于  $\text{Yb}^{3+}$  离子,由于  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  发光体系中存在着  $\text{Tm}^{3+}$  离子的  $^3H_4$  能级向  $\text{Yb}^{3+}$  离子的  $^2F_{5/2}$  能级的反向能量传递以及两个处于激发态的  $\text{Yb}^{3+}$  离子将能量传递给处于基态的  $\text{Tm}^{3+}$  离子的合作上转换能量传递过程,随着  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度的增加,  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^3H_4$  能级到  $\text{Yb}^{3+}$  离子  $^2F_{5/2}$  能级的反向能量传递过程增强使  $^3H_4$  能级上粒子布居数不断减少,三光子过程作用减弱;但是  $\text{Yb}^{3+}$  离子合作上转换能量传递过程发挥越来越大的作用,使上转换蓝光强度总体上不断增加.实验表明  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺氟氧硅铝酸盐玻璃陶瓷材料是一种优质的上转换蓝色发光材料,具有很好的潜在应用价值.

- [1] Xu S Q, Yang Z M, Wang G N, Dai S X, Hu L L, Jiang Z H 2004 *Acta Opt. Sin.* **24** 1103 (in Chinese) [徐时清、杨中民、汪国年、戴世勋、胡丽丽、姜中宏 2004 光学学报 **24** 1103]
- [2] 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
- [3] Huang L H, Liu X R, Xu W, Chen B J, Lin J L 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 5550
- [4] Marie-France Joubert 1999 *Opt. Mater.* **11** 181
- [5] Rakov N, Maciel G S, Sundheimer M L, Menezes L S, Gomes A S L, Messaddeq Y, Cassanjes F C, Poivier G, Ribeiro S J L 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 6337
- [6] Zhao C, Zhang Q Y, Chen D D, Jiang Z H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4194 (in Chinese) [赵纯、张勤远、陈东丹、姜中宏 2007 物理学报 **56** 4194]
- [7] Han L, Song F, Zou C G, Su J, Yan L H, Tian J G, Zhang G Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4187 (in Chinese) [韩琳、宋峰、邹昌光、苏静、闫立华、田建国、张光寅 2007 物理学报 **56** 4187]
- [8] Xu S Q, Jin S Z, Zhao S L, Zhang L Y, Wang B L, Wang W, Bao R Q, Zhang J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2714 (in Chinese) [徐时清、金尚忠、赵士龙、张丽艳、王宝玲、王玮、鲍仁强、章珏 2007 物理学报 **56** 2714]
- [9] Jin Z, Nie Q H, Xu T F, Dai S X, Shen X, Zhang X H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2261 (in Chinese) [金哲、聂秋华、徐铁峰、戴世勋、沈祥、章向华 2007 物理学报 **56** 2261]
- [10] Yang D L, Hou Y Y, Zhao X, Liu G S, Lin H, Liu K 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4304 (in Chinese) [杨殿来、侯嫣嫣、赵昕、刘贵山、林海、刘克 2006 物理学报 **55** 4304]
- [11] Wang Y, Ohwaki J 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 3268
- [12] Yu H, Zhao L J, Meng J, Liang Q, Yu X Y, Tang B Q, Xu J J 2005 *Chin. Phys.* **14** 1799
- [13] Guinhos F C, Nobrega P C, Santa-Cruz P A 2001 *J. Alloys Compd.* **323-324** 358
- [14] Vermelho M V D, Araujo M T, Gouveia E A, Gouveia-Neto A S, Aitchison J S 2001 *Opt. Mater.* **17** 419
- [15] Yang L W, Liu Z W, Xiao S G 2004 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **24** 779 (in Chinese) [杨利文、刘政威、肖思国 2004 光谱学与光谱分析 **24** 779]
- [16] Kushida T 1973 *J. Phys. Soc.* **34** 1318
- [17] Yang P Z, Deng P Z, Yin Z W 1999 *Chin. J. Lumin.* **4** 325 (in Chinese) [杨培志、邓佩珍、殷之文 1999 发光学报 **4** 325]
- [18] Sumida D S, Fan T Y 1994 *Opt. Lett.* **19** 1343

# Investigation on up-conversion luminescence of $\text{Tm}^{3+}$ and $\text{Yb}^{3+}$ codoped oxy-fluorosilicate glass ceramics<sup>\*</sup>

Gan Zong-Song Yu Hua Li Yan-Ming Wang Ya-Nan Chen Hui Zhao Li-Juan<sup>†</sup>

( Photonics Center , College of Physical Science , Nankai University , Tianjin 300071 , China )

( Tianjin Key Laboratory of Photonics Material and Technology for Information Science and The Key Laboratory of

Weak Light Nonlinear Photonics( Nankai University ,Tianjin 300457 ) , Ministry of Education , China )

( Received 28 October 2007 ; revised manuscript received 28 January 2008 )

## Abstract

Two series of  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  codoped oxy-fluorosilicate glass ceramics with the composition of  $30\text{SiO}_2-(20-x-y)\text{Al}_2\text{O}_3-40\text{PbF}_2-10\text{CdF}_2-x\text{Tm}_2\text{O}_3-y\text{Yb}_2\text{O}_3$  were prepared and characterized. The up-conversion spectra of the samples were investigated and the up-conversion luminescence mechanisms of  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  system were analyzed. The effects of  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  concentration on up-conversion luminescence spectra were systematically studied. The results suggest that blue up-conversion emission intensity decreases when  $\text{Tm}^{3+}$  concentration increases due to the cross relaxation interaction between  $\text{Tm}^{3+}$  ions. The optimum  $\text{Tm}^{3+}$  concentration is 0.025 mol%. Three-photon process and  $\text{Yb}^{3+}$  ion cooperative up-conversion energy transfer process co-exist in the  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  up-conversion luminescence system. When  $\text{Yb}^{3+}$  concentration increases, due to the energy back-transfer process of  ${}^3H_4(\text{Tm}^{3+}) \rightarrow {}^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$ , the blue up-conversion emission intensity would decrease. With the help of  $\text{Yb}^{3+}$  ion cooperative up-conversion energy transfer, the blue up-conversion emission intensity actually increases, which is in accordance with the experimental results.

**Keywords** : oxy-fluorosilicate glass ceramics , up-conversion luminescence ,  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  codoped , doping concentration

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

<sup>\*</sup> Project supported by the " 100 Projects " of Creative Research for the Undergraduates of Nankai University , the National Creative Research Projects for the Undergraduates ( Grant No. NK0713 ) , the National Natural Scientific Foundation of China ( Grant No. 10574074 ) , the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University ( Grant No. IRT0149 ) , the Chinese National Key Basic Research Special Fund ( Grant Nos. 2006CB921703 and 2007CB307002 ) and 111Project ( Grant No. B07013 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : zhaolj@nankai.edu.cn