

# 应用于白光显示的 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺碲酸盐玻璃上转换发光特性研究\*

王大刚<sup>†</sup> 周亚训 王训四 戴世勋 沈 祥 陈飞飞 王 森

(宁波大学信息科学与工程学院, 宁波 315211)

(2009 年 12 月 21 日收到; 2009 年 12 月 28 日收到修改稿)

用高温熔融法制备了  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺碲酸盐玻璃 ( $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$ ) 样品, 测试了玻璃样品的吸收光谱和上转换发光光谱, 分析了上转换发光机理. 结果发现: 在 975 nm 波长激光二极管 (LD) 激励下, 制备的碲酸盐玻璃样品可以观察到强烈的红光 (662 nm)、绿光 (546 nm) 和蓝光 (480 nm) 三基色上转换发光, 红光对应于  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  和  $\text{Ho}^{3+}$  离子  $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ , 绿光对应于  $\text{Ho}^{3+}$  离子  $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4) \rightarrow ^5\text{I}_8$ , 蓝光对应于  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  的能级跃迁. 随着  $\text{Yb}^{3+}$  离子掺杂含量和抽运功率的增加, 样品的上转换发光强度得到了一定程度的提高. 通过调整稀土掺杂的浓度得到了接近于标准的白光发射. 研究结果对于探索实现高品质的白光发光二极管 (LED) 具有实际应用意义.

**关键词:** 碲酸盐玻璃, 上转换发光, 白光,  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺

**PACC:** 4270, 3250, 3280, 3320K

## 1. 引 言

白光 LED 具有高效节能、绿色环保、无污染、寿命长等优点, 有望取代荧光灯和白炽灯, 成为新一代照明光源<sup>[1-3]</sup>. 目前实现白光 LED 的技术可以分为三种, 一是将红、绿、蓝三基色 LED 芯片组装在一起实现白光. 但是, 由于不同的 LED 器件随着温度升高, 发光亮度下降程度差别很大, 其结果是造成混合白光的色坐标的漂移. 二是用蓝色 LED 芯片激发黄色发射的 YAG:Ce 荧光粉, 蓝光和黄光组合得到白光. 由于这种白光中缺少红色光谱成分, 所以光源的显色指数较低. 三是利用近紫外 LED 芯片发出的近紫外光激发三基色荧光粉得到白光. 但是近紫外光激发同时也可能产生紫外污染<sup>[4]</sup>. 因此, 探索高品质的白光 LED 成为当前研究的热点. 稀土离子上转换可以将近红外光通过非线性多光子过程转变成各种颜色的可见光, 是目前产生白光的有效方法之一<sup>[5]</sup>. 国外 Dwivedi 等人<sup>[6]</sup> 在 Pr/Er/Yb 共掺碲酸盐玻璃中、Silva 等人<sup>[7]</sup> 在 Tm/Er/Yb 共掺氟化物玻璃中、Gouveia-Neto 等人<sup>[8,9]</sup> 在 Tm/Ho/Yb 共掺

氟锆酸盐玻璃中均实现了白光发射. Yang, Xu 等人<sup>[10-12]</sup> 对稀土共掺产生白光也做了初步研究.

本文选取声子能量相对较低 ( $720\text{ cm}^{-1}$ ) 的碲酸盐 ( $75\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO}\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3$ ) 为玻璃基质, 制备了  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺玻璃样品, 研究了玻璃样品中  $\text{Yb}^{3+}$  离子对  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  两种稀土离子的敏化作用. 同时测量了玻璃样品的吸收光谱和上转换光谱, 分析和讨论了  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺玻璃样品的上转换发光机理和稀土离子间的能量传递过程.

## 2. 实 验

选取摩尔百分比为  $[75-(x+y+z)]\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO}\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Tm}_2\text{O}_3\text{-}y\text{Ho}_2\text{O}_3\text{-}z\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $x=0, 0.5; y=0, 0.25, 0.5; z=2.0, 4.0$ ) (标记为 TZL) 组分的碲酸盐玻璃作为研究对象. 玻璃原料纯度均大于 99.99%, 样品编号和配方如表 1 所示. 精确称取混合原料 20 g, 经充分混合和均匀搅拌后, 倒入刚玉坩埚中, 置于温度为 900 °C 左右的硅碳棒电炉中熔融 30 min. 同时, 在熔融过程中通入干燥氧气以减少玻

\* 浙江省自然科学基金 (批准号: Y107070), 宁波市自然科学基金 (批准号: 2010A610172), 宁波大学学生 SRIP 项目, 宁波大学研究生创新基金和宁波大学王宽诚幸福基金资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: wangdagang1985@yahoo.cn

璃中 OH 基残留. 待搅拌澄清 10 min 后, 将熔融液体取出浇入预热的铁模上, 放入退火炉中退火, 在 350 °C 左右温度点保温 2 h 后以自然降温方式冷却到室温. 将退火后的玻璃研磨、抛光成 10 mm × 10 mm × 1 mm 规格的样品, 用于光谱特性的测试.

玻璃样品吸收光谱采用 Perkin-Elmer-Lambda 950 UV/VIS/NIR 型分光光度计测试, 测量范围为 350—2000 nm. 上转换发光光谱采用法国 J-Y 公司的 TRIAX 550 型荧光光谱仪测试, 测量范围为 400—720 nm, 选用 975 nm 波长半导体激光器作为激发光源. 所有测试均在室温下完成.

表 1 玻璃样品编号以及组分配方

玻璃	$\text{TeO}_2$	$\text{ZnO}$	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{Tm}_2\text{O}_3$	$\text{Ho}_2\text{O}_3$	$\text{Yb}_2\text{O}_3$
TZL1	72.5	20	5	0.5	—	2.0
TZL2	72.5	20	5	—	0.5	2.0
TZL3	72	20	5	0.5	0.5	2.0
TZL4	70	20	5	0.5	0.5	4.0
TZL5	72.25	20	5	0.5	0.25	2.0

### 3. 结果和讨论

#### 3.1. 吸收光谱

室温下测得的  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺磷酸盐玻璃样品 (TZL3) 吸收光谱如图 1 所示. 图中标出了三种掺杂离子从各自基态到激发态能级的主要吸收跃迁, 每一个吸收峰均由各离子的激发态能级标示. 其中 468 nm, 689 nm, 791 nm, 1191 nm, 1720 nm 波长处的吸收分别是由于  $\text{Tm}^{3+}$  离子从基态  $^3\text{H}_6$  能级到  $^1\text{G}_4$ ,  $^3\text{F}_3$ ,  $^3\text{H}_4$ ,  $^3\text{H}_5$  和  $^3\text{F}_4$  能级的跃迁; 449 nm, 468 nm, 486 nm, 545 nm, 645 nm, 1161 nm 和 1954 nm 处的吸收分别是由于  $\text{Ho}^{3+}$  离子从基态  $^5\text{I}_8$  能级到  $^5\text{G}_6$ ,  $^5\text{K}_8$ ,  $^5\text{F}_3$ ,  $^5\text{S}_2$ ,  $^5\text{F}_5$ ,  $^5\text{I}_6$  和  $^5\text{I}_7$  能级的跃迁. 很明

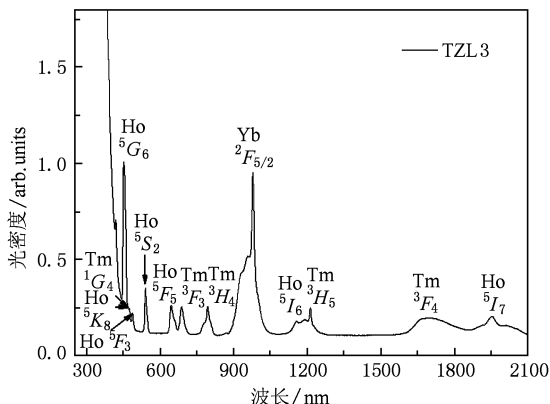


图 1  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺玻璃 (TZL3) 的吸收光谱

显, 吸收谱中位于 975 nm 附近的吸收带很强烈, 这个吸收带主要是由  $\text{Yb}^{3+}$  离子的吸收 ( $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ ) 引起的.

#### 3.2. 上转换发光光谱

在室温下用 975 nm 波长 LD 抽运测量 TZL 玻璃样品的上转换发光光谱. 图 2 (a) 为  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺样品 (TZL1) 的上转换发光光谱, 可以看到, TZL1 玻璃中存在着比较明显的蓝光 (480 nm) 和红光 (662 nm) 发射, 这分别对应于  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ,  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  能级间辐射跃迁. 图 2 (b) 为  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺样品 (TZL2) 的上转换发光光谱, 可以看到有比较强烈的绿光 (546 nm) 和红光 (662 nm) 产生, 分别对应于  $\text{Ho}^{3+}$  离子  $^5\text{S}_2 (^5\text{F}_4) \rightarrow ^5\text{I}_8$  和  $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$  的能级间辐射跃迁. 图 3 为  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  三掺样品 (TZL3, TZL4, TZL5) 的上转换发光光谱, 同时观察到了较强的红光、绿光和蓝光三基色光产生. 并且, 红绿蓝三种颜色光的上转换强度均随着  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度的增加有增强的趋势.

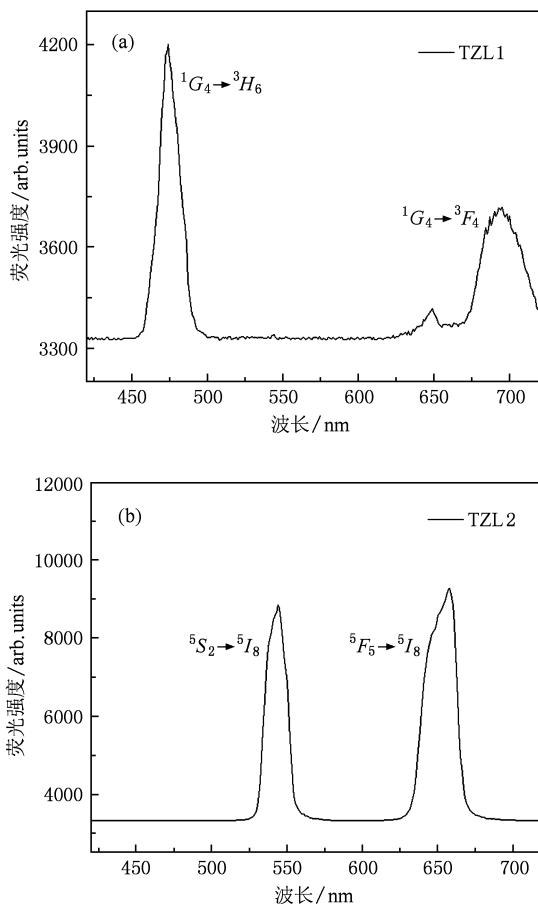


图 2 (a)  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺样品 (TZL1) 的上转换发光光谱; (b)  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺样品 (TZL2) 的上转换发光光谱

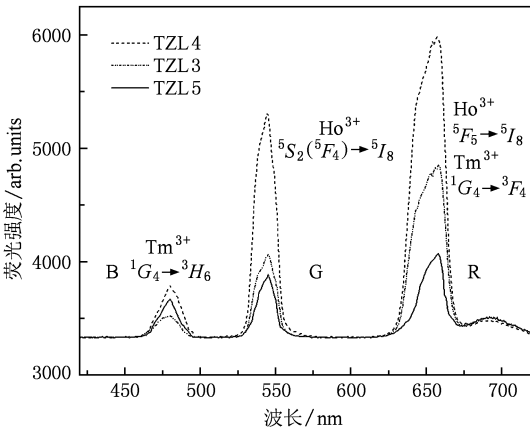


图3 Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 三掺样品 (TZL3, TZL4, TZL5) 的上转换发光光谱

稀土离子上转换发光涉及到复杂的吸收和辐射跃迁过程,在没有饱和的情况下,发光强度  $I$  与抽运光功率  $P$  有如下关系:  $I \propto P^n$ , 其中  $n$  表示每激发一个上转换光子所吸收的激发光源光子数<sup>[13]</sup>. 图4为 Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺 TZL 玻璃样品红、绿、蓝三色发光强度与抽运功率的对数依赖关系. 可以看出,红光、绿光、蓝光的发光强度都随着抽运功率的增加有增强的趋势,斜率分别为 2.09, 1.89 和 2.91, 根据文献[14], 说明上转换红光和绿光则是双光子吸收过程的结果,而上转换蓝光发射源于一个三光子吸收过程.

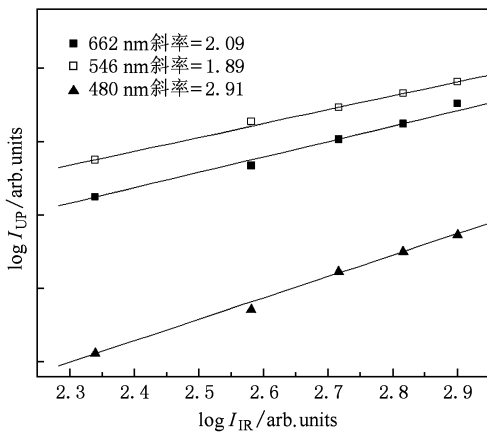


图4 Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺 TZL 玻璃上转换发光强度与抽运功率关系图

### 3.3. 上转换发光机理分析

根据吸收光谱和能量匹配情况,基于 Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 和 Ho<sup>3+</sup> 离子的能级图,对玻璃样品中 Yb<sup>3+</sup> 离

子敏化 Tm<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> 离子的上转换发光机理进行讨论,如图5所示. 在 975nm 波长 LD 的激发下,对于蓝光上转换发光过程:第1步, Yb<sup>3+</sup> 离子与 Tm<sup>3+</sup> 离子之间发生的能量转移(ET):  ${}^2F_{5/2}(Yb^{3+}) + {}^3H_6(Tm^{3+}) \rightarrow {}^2F_{7/2}(Yb^{3+}) + {}^3H_5(Tm^{3+})$ , 使 Tm<sup>3+</sup> 离子从基态  ${}^3H_6$  能级激发到  ${}^3H_5$  能级;第2步,  ${}^3H_5$  能级上的 Tm<sup>3+</sup> 离子迅速无辐射弛豫至  ${}^3F_4$  能级,处于  ${}^3F_4$  能级上 Tm<sup>3+</sup> 离子再通过如下过程被激发到  ${}^3F_3$  能级,激发态吸收(ESA):  ${}^3F_4(Tm^{3+}) + a \text{ photon} \rightarrow {}^3F_3(Tm^{3+})$  和 Yb<sup>3+</sup> 离子与 Tm<sup>3+</sup> 离子之间发生的能量转移:  ${}^2F_{5/2}(Yb^{3+}) + {}^3F_4(Tm^{3+}) \rightarrow {}^2F_{7/2}(Yb^{3+}) + {}^3F_3(Tm^{3+})$ , 然后,  ${}^3F_3$  能级上的 Tm<sup>3+</sup> 离子迅速无辐射弛豫至  ${}^3H_4$  能级;第3步,处于  ${}^3H_4$  能级上 Tm<sup>3+</sup> 离子再次通过 ESA:  ${}^3F_4(Tm^{3+}) + a \text{ photon} \rightarrow {}^1G_4(Tm^{3+})$  和 Yb<sup>3+</sup> 离子与 Tm<sup>3+</sup> 离子之间的能量转移:  ${}^2F_{5/2}(Yb^{3+}) + {}^3H_4(Tm^{3+}) \rightarrow {}^2F_{7/2}(Yb^{3+}) + {}^1G_4(Tm^{3+})$  被激发到  ${}^1G_4$  能级. 最后,一部分 Tm<sup>3+</sup> 离子通过  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$  能级间跃迁,发射出 480 nm 的蓝光.

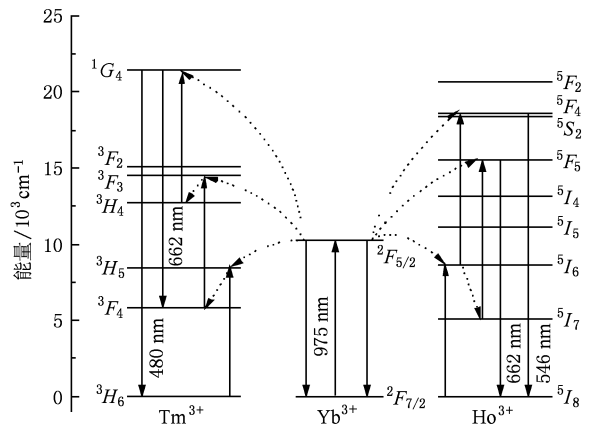


图5 Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> 和 Ho<sup>3+</sup> 离子能级以及在 TZL 玻璃中的跃迁机理图

对于绿光上转换发光:第1步,处于基态  ${}^5I_8$  能级的 Ho<sup>3+</sup> 离子通过 Yb<sup>3+</sup> 离子与 Ho<sup>3+</sup> 离子之间的能量转移:  ${}^2F_{5/2}(Yb^{3+}) + {}^5I_8(Ho^{3+}) \rightarrow {}^2F_{7/2}(Yb^{3+}) + {}^5I_6(Ho^{3+})$  被激发到  ${}^5I_6$  能级. 第2步,  ${}^5I_6$  能级上的一部分 Ho<sup>3+</sup> 离子再通过激发态吸收(ESA):  ${}^5I_6(Ho^{3+}) + a \text{ photon} \rightarrow {}^5S_2(5F_4)(Ho^{3+})$  和 Yb<sup>3+</sup> 离子与 Ho<sup>3+</sup> 离子之间发生的能量转移:  ${}^5I_6(Yb^{3+}) + {}^3F_4(Ho^{3+}) \rightarrow {}^2F_{7/2}(Yb^{3+}) + {}^5S_2(5F_4)(Ho^{3+})$  跃迁

到 $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4)$ 能级上;最后, $\text{Ho}^{3+}$ 离子通过 $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4)$ → $^5\text{I}_8$ 的能级跃迁,发射出 546 nm 波长的绿光。

对于红光上转换,主要存在 2 种发光机理. 第 1 种是一部分处于 $^1\text{G}_4$ 能级上的  $\text{Tm}^{3+}$ 离子在 $^1\text{G}_4$ → $^3\text{F}_4$ 能级间跃迁发出 662 nm 的红光;第 2 种是处于 $^5\text{I}_6$ 能级上的一部分  $\text{Ho}^{3+}$ 离子通过无辐射弛豫至 $^5\text{I}_7$ 能级, $^5\text{I}_7$ 能级上的  $\text{Ho}^{3+}$ 离子再通过激发态吸收(ESA): $^5\text{I}_7(\text{Ho}^{3+}) + \text{a photon} \rightarrow ^5\text{F}_5(\text{Ho}^{3+})$ 和  $\text{Yb}^{3+}$ 离子与  $\text{Ho}^{3+}$ 离子之间发生的能量转移: $^5\text{I}_7(\text{Yb}^{3+}) + ^3\text{F}_4(\text{Ho}^{3+}) \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^5\text{F}_5(\text{Ho}^{3+})$ 跃迁到 $^5\text{F}_5$ 能级上,最后通过  $\text{Ho}^{3+}$ 离子的 $^5\text{F}_5$ → $^5\text{I}_8$ 能级间跃迁,也产生 662 nm 波长的红光。

### 3.4. 上转换白光发射色坐标图

对于可见光,人们总是以人眼的视觉观测结果来加以评定,色度学就是以人眼特性为基础对可见光进行颜色度量的科学. 任何一种光源的颜色均可以用 CIE 于 1931 年建立的一个二维色度空间中的一个点( $x, y$ )和亮度来表示. 图 6 是根据 CIE1931 色度系统标准绘制的色度图. 从图 3 中上转换发光光谱可看出当稀土配方为  $0.5\text{Tm}^{3+}/0.25\text{Ho}^{3+}/2.0\text{Yb}^{3+}$ 时(TZL5),红、绿、蓝三基色上转换发光强度近似为 1:1:1,根据文献[5],此时样品发射出的白光(色坐标  $x=0.355, y=0.361$ )接近于标准白光(EE)(色坐标  $x=0.333, y=0.333$ ),图 6 内插图为 TZL5 样品发射白光的实物图. 如果在玻璃中增加  $\text{Tm}^{3+}$ 的浓度(未发生浓度淬灭时),这样可使蓝光强度增强,最终得到更近似于标准白光的发射。

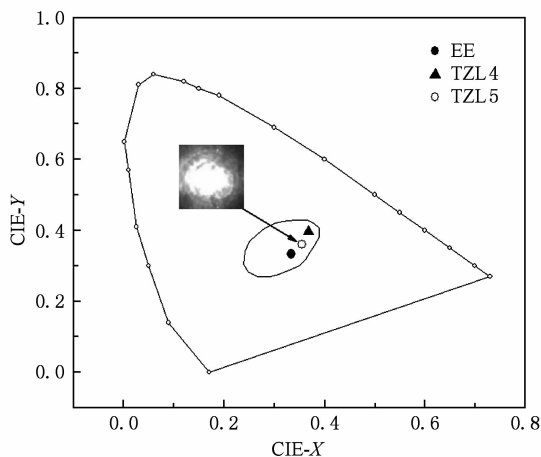


图 6 CIE1931 色度系统的色度图

## 4. 结 论

制备了  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺磷酸盐玻璃样品,测试了样品的吸收光谱、上转换发光光谱,分析和讨论了  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺玻璃样品的上转换发光机理和能量转移过程. 研究结果表明,  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺磷酸盐玻璃上转换发光可以产生红、绿、蓝三种颜色的可见光,同时通过改变敏化剂  $\text{Yb}^{3+}$ 离子浓度和抽运功率强度发现, TZL 玻璃上转换发光强度随着  $\text{Yb}^{3+}$ 离子浓度和抽运功率强度的增加而增强. 通过在玻璃中合理配比稀土离子掺杂浓度,实现了接近于标准的白光发射,说明该  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺的磷酸盐玻璃可以作为白光 LED 用的理想材料。

[1] Nakamura S, Mukai T, Sench M 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 1687  
 [2] Bergh A, Craford G, Duggal A, Duggal A, Haitz R 2001 *Physics Today* **54** 42  
 [3] Wang Z J, Li P L, Wang Y, Yang Z P, Guo Q L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1257 (in Chinese) [王志军、李盼来、王颖、杨志平、郭庆林 2009 物理学报 **58** 1257]  
 [4] Xu G F, Rao H B, Yu X M, Li J F, Hou B 2007 *Advanced Display* **8** 59 (in Chinese) [徐国芳、饶海波、余心梅、李君飞、侯斌 2007 显示技术 **8** 59]  
 [5] Chen D Q, Wang Y S, Yu Y L, Huang P, Weng F Y 2008 *J. Solid State Chem.* **181** 2763  
 [6] Dwivedi Y, Rai A, Rai S B 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 3509  
 [7] Silva J E C, Sa G F, Santa-Cruz P A 2002 *J. Alloys Compd.* **344** 260

[8] Gouveia-Neto A S, Bueno L A, Nascimento R F, Silva E A, Costa E B, Nascimento V B 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 1114  
 [9] Gouveia-Neto A S, Bueno L A, Nascimento R F, Costa E B, Ribeiro S J L, Messaddeq Y 2009 *Phys. Chem. Glasses* **50** 37  
 [10] Yang Z M, Jiang Z H 2005 *J. Non-Cryst. Solids* **351** 2576  
 [11] Yang Z M, Feng Z M, Jiang Z H 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 1629  
 [12] Xu S Q, Wang W, Deng D G, Zhao S L, Wang H P, Ju D H 2008 *J. Rare Earths* **26** 895  
 [13] 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]  
 [14] Duan Z C, Zhang J J, He D B, Dai S X, Hu L L 2006 *Chin. Phys.* **15** 209

# Upconversion luminescence of $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped tellurite glass used for white light emission\*

Wang Da-Gang<sup>†</sup> Zhou Ya-Xun Wang Xun-Si Dai Shi-Xun Shen Xiang Chen Fei-Fei Wang Sen

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

(Received 21 December 2009; revised manuscript received 28 December 2009)

## Abstract

$\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped tellurite glass ( $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$ ) was prepared by conventional melt-quenching method. The absorption spectra and upconversion spectra of the glass were measured, and the upconversion luminescence mechanism was analyzed. Intensive red (662 nm), green (546 nm) and blue (480 nm) emissions of the tellurite glass were simultaneously observed at room temperature under 975 nm LD excitation. Upconversion red luminescence are due to the energy transition of  $\text{Tm}^{3+}$  ion:  $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$  and  $\text{Ho}^{3+}$  ion:  $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ , while upconversion green and blue are the results of  $\text{Ho}^{3+}$  ion:  $^5S_2 \rightarrow ^5I_8$  and  $\text{Tm}^{3+}$  ion:  $^5S_2(^5F_4) \rightarrow ^5I_8$ , respectively. With the increasing of  $\text{Yb}^{3+}$  content and the pump power, upconversion luminescence are also enhanced. The white light close to the standard white light emission has been obtained by adjusting the concentration of rare earth doping. Our result has practical significance for developing high-quality white LED.

**Keywords:** tellurite glasses, upconversion luminescence, white light,  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoping

**PACC:** 4270, 3250, 3280, 3320K

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. Y107070), the Natural Science Foundation of Ningbo City, China (Grant No. 2010A610172), the Graduate SRIP Foundation of Ningbo University, China, the Graduate Innovation Foundation of Ningbo University, China and K. C. Wang Magna Foundation of Ningbo University, China.

<sup>†</sup> E-mail: wangdagang1985@yahoo.cn