

文章编号: 1000-7032(2009)06-0750-04

Tm³⁺ 和 Yb³⁺ 共掺杂 PGETYA 玻璃的直接敏化上转换发光

花景田

(长春职业技术学院, 吉林 长春 130033)

摘要: 制备了一种稀土离子掺杂的 PGETYA 氟氧玻璃材料,它不仅具有较高的上转换发光效率,而且还避免了氟化物基质的缺点。其组分为 58.52PbF₂-34.43GeO₂-3Al₂O₃-0.05Tm₂O₃-4Yb₂O₃,以共掺杂 Tm³⁺ 和 Yb³⁺ 离子为上转换研究的对象。测量了该玻璃系统在 980 nm LD 激发下的上转换发光光谱,观察到很强的 476 nm 的蓝色荧光,它来源于 Tm³⁺ 离子的 ¹G₄→³H₆ 跃迁。同时,还有两个较弱的红色荧光来源于 Tm³⁺ 离子的 ¹G₄→³H₄ 和 ³F₃→³H₆ 跃迁。对上转换发光强度与泵浦电流关系曲线的拟合结果表明:此材料的蓝色上转换为三光子过程,红色上转换为双光子过程。

关键词: 上转换; 稀土; 氟氧玻璃

中图分类号: O432.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引 言

频率上转换材料研究在近十几年来有了突飞猛进的发展^[1-4],人们广泛研究了掺杂不同稀土离子玻璃或晶体的红外到可见的上转换发光^[5-8]。稀土离子的一些能级无辐射跃迁过程是影响上转换发光效率的一个原因,这种无辐射跃迁过程是声子参与的。具有合适声子能量的基质材料,有利于提高上转换激光的运转效率。因为声子能量和多声子弛豫密切相关,声子能量的大小是上转换材料选取的重要条件。在 980 nm 激发的上转换发光材料中,氟化物的声子能量相对较低,最适宜用作上转换发光的基质材料。在氟化物材料中,重金属氟化物材料是比较理想的上转换基质材料。由于重金属氟化物声子能量最低,从而降低了稀土离子激发态的无辐射跃迁几率^[9]。但氟化物玻璃的制备条件要求很高,制备工艺复杂,需要在气氛保护的条件下进行制备,而且它的化学稳定性、机械强度和光损伤性能较差。同氟化物玻璃基质材料相反的是,氧化物玻璃基质材料声子的能量高,上转换效率低,但是它具有生成能力强,制备工艺简单,形成玻璃相的组分范围大,机械强度和化学稳定性都很好等优点。随

着上转换发光材料在各个领域应用的扩展,迫切希望有新型的上转换发光材料,它不仅需有较高的上转换发光效率,而且还应具有良好的物理和化学性能。氟氧玻璃作为适于此要求的一种基质,引起了人们的关注^[10,11]。

基于上述思想,本文制备了以 GeO₂ 为玻璃形成体氧化物,以 PbF₂、Al₂O₃ 为调整剂的氟氧玻璃体系,以共掺杂 Tm³⁺ 和 Yb³⁺ 离子为上转换研究的对象(Tm³⁺ 作为发光中心,Yb³⁺ 离子作为敏化中心)。测量了该体系的上转换发光,讨论了其上转换发光机制。

2 实 验

研究所采用的样品由 PbF₂、GeO₂、Al₂O₃、Tm₂O₃ 和 Yb₂O₃ 在高温下共熔后缓慢淬火得到,简称 PGETYA 玻璃。制备样品的原材料采用分析纯,按确定配比 58.52PbF₂-34.43GeO₂-3Al₂O₃-0.05Tm₂O₃-4Yb₂O₃ 称量 15 g。在玛瑙研钵中研磨使其充分混合均匀后装入氧化铝坩埚中,在 SGF-6-16 智能型电阻炉(山东龙口市先科仪器公司生产)中加热到 950 ℃,恒温 90 min。将熔融态液体取出倒入经预热的铜模内,然后在接近玻璃转变温度下退火 90 min 后随炉冷却至室温。最

收稿日期: 2009-03-25; 修订日期: 2009-06-24

基金项目: 国家自然科学基金(50572102)资助项目

作者简介: 花景田(1970-),男,吉林九台人,主要从事光信息材料与电子商务技术的研究。

E-mail: huajingtian@sohu.com, Tel: (0431)88891246

后将得到的玻璃抛光处理成 2 mm 厚的样品。

在实验中,我们测量了样品在 980 nm LD 激发下的上转换发光光谱。在测量上转换发光光谱的过程中,改变激光器工作电流,测量了上转换发光强度与激光器电流的关系,由此确定上转换机理。实验所用的激光器是 980 nm 的半导体 LD (中科院北京半导体所研制),用 SBP500 三光栅光谱仪(北京卓立汉光仪器有限公司生产)测量上转换发光光谱,用 DSC100 数据采集系统(北京卓立汉光仪器有限公司生产)采集数据。所有测量均在室温条件下进行。

3 结果与讨论

实验中,在 980 nm 激光激发下,观察到了 PGETYA 玻璃的上转换发光,在较低的激发密度下即可肉眼观察到明亮的蓝色荧光。图 1 是在 980 nm 激发下的蓝色和红色上转换发射光谱,扫描范围是从 400 ~ 730 nm。在此范围内观察到了三个上转换发射峰,中心波长分别在 476, 650, 696 nm, 分别对应于 Tm³⁺ 离子的 ¹G₄ → ³H₆, ¹G₄ → ³H₄ 和 ³F₃ → ³H₆ 跃迁,而且蓝光的发射强度远远强于红光。

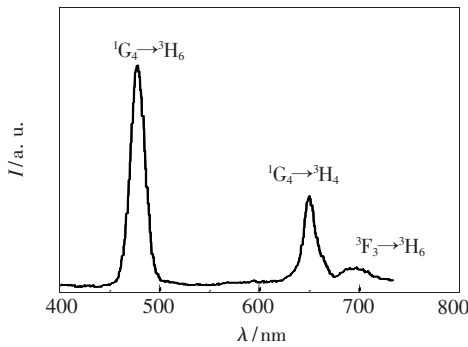
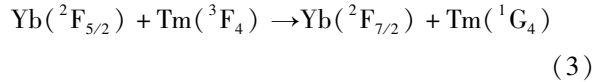
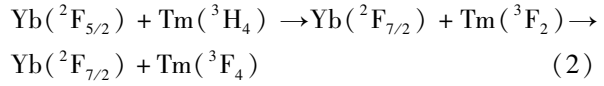
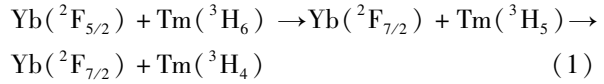


图 1 980 nm 激发下 PGETYA 的上转换发射光谱

Fig. 1 Upconversion emission spectrum of PGETYA sample under 980 nm excitation

这个过程可以用图 2 表示,首先 Yb³⁺ 离子吸收一个 980 nm 光子跃迁到 ²F_{5/2} 能级,然后通过多步能量传递,把 Tm³⁺ 离子抽运到 ³F₄ 和 ¹G₄ 能级。这种机制是 Auzel 提出的^[12]。首先,一个处在激发态的 Yb³⁺ 离子,通过能量传递使 Tm³⁺ 离子跃迁到 ³H₅ 能级,而该能级寿命很短,很快无辐射跃迁到 ³H₄ 能级,³H₄ 能级再接受一个处于激发态的 Yb³⁺ 离子的能量跃迁到 ³F₂ (³F₃) 能级,³F₂ (³F₃)

能级又无辐射跃迁到 ³F₄ 能级,³F₄ 能级又接受一个处于 ²F_{5/2} 能级的 Yb³⁺ 离子的能量跃迁到 ¹G₄ 能级。这种多步能量传递过程可以用以下方程来表述:



¹G₄ 能级布居的增加是一个三光子过程,因而可观察到 ¹G₄ → ³H₆、¹G₄ → ³H₄ 和 ³F₃ → ³H₆ 的跃迁。

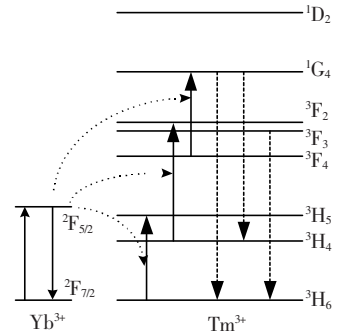


图 2 PGETYA 玻璃中 Tm³⁺ 和 Yb³⁺ 离子的能级及 980 nm 激发下蓝色和红色上转换发光机制

Fig. 2 Energy levels of Yb³⁺ and Tm³⁺, the mechanisms for blue and red upconversion emissions of Tm³⁺/Yb³⁺-doped PGETYA glass excited by 980 nm.

为进一步研究此材料的上转换发光过程,我们测量了样品在 980 nm 激光激发下上转换发光强度随 LD 工作电流之间的关系。因上转换发光光强与激发光强度之间有如下关系

$$I_{\text{lumin}} \propto I_{\text{excit}}^n \quad (4)$$

其中, I_{lumin} 表示上转换发光强度, I_{excit} 表示激发光强度。 n 表示发射一个可见光子所吸收的红外光子数。因为激光器的发射光强与工作电流强度是线性关系,即

$$I_{\text{excit}} = k(i - i_0) \quad (5)$$

其中 k 是与激光器性能有关的常数, i_0 为阈值电流。把式(5)带入式(4)可以得到上转换发光强度与激发光工作电流的关系:

$$I_{\text{lumin}} \propto (i - i_0)^n \quad (6)$$

设比例系数为 a , 则式(6)变为

$$I_{\text{lumin}} = a(i - i_0)^n \quad (7)$$

图 3 和图 4 分别给出样品在 980 nm LD 激发下的蓝色(476 nm)和红色(650 nm)上转换发光相对强度随着 LD 的工作电流的变化关系,其中,实心方点是实验测量值,实线是利用式(7)拟合实验数据点得到的曲线。拟合结果已在图中标明。由 n 值我们可知该样品的蓝色上转换过程为三光子过程,红色上转换过程为双光子过程。

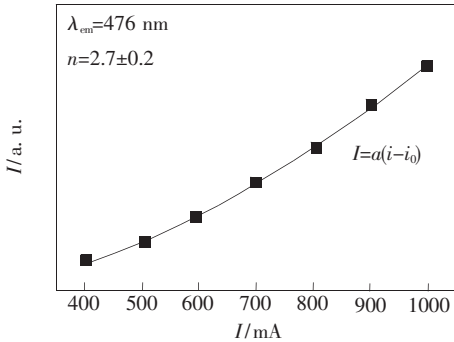


图 3 476 nm 发光强度与 980 nm LD 工作电流的关系曲线

Fig. 3 The relationship between the up-converting luminescent intensity of 476 nm emission and 980 nm-LD working current

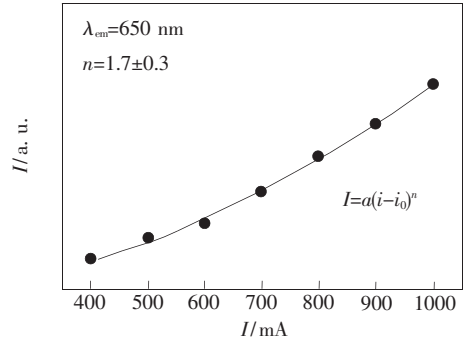


图 4 650 nm 发光强度与 980 nm LD 工作电流的关系曲线

Fig. 4 The relationship between the up-converting luminescent intensity of 650 nm emission and 980 nm-LD working current

4 结 论

Tm^{3+} , Yb^{3+} 离子共掺杂的 PGETYA 氟氧玻璃是一种上转换效率较高的发光材料。在 980 nm LD 激发下,能有效发射可见光,且可见蓝光的强度大于可见红光的强度。由发光强度与 LD 工作电流的关系曲线可知,蓝色上转换发光过程需要三个光子参与实现,而红色上转换发光需要两个光子参与实现。

参 考 文 献:

- [1] Allain J Y, Monerie M, Poignan H. Tunable green upconversion erbium fibre laser [J]. *Electron. Lett.*, 1992, **28**(2): 111-113.
- [2] Funk D S, Stevens S B, Eden J G. Excitation spectra of the green Ho: fluorozirconate glass fiber laser [J]. *IEEE Photo. Tech. Lett.*, 1993, **5**(2):154-157.
- [3] Zhao Y X, Fleming S, Poole S. 22 mW blue output power from a Pr^{3+} fluoride fibre upconversion laser [J]. *Opt. Comm.*, 1995, **114**(3-4):285-288.
- [4] Chen X B, Zhaog G Y, Song F Q. Research and development about upconversion luminescence and lasers rare earth ions materials [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 1995, **15**(3):1-6 (in Chinese).
- [5] Auzel F. Materials and devices using double pumped phosphors with energy transfer [J]. *Proc. IEEE*, 1973, **61**(6): 758-787.
- [6] Li Baozeng, Guo Hai, Chen Xuesheng, *et al.* Up-conversion luminescence of Er^{3+} and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ions doped PLZT for active electro-optical applications [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(1):62-66 (in Chinese).
- [7] Cao Chunyan, Qin Weiping, Zhang Jisen, *et al.* Upconversion emission properties of $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tri-doped YF_3 powders depending on excitation power, annealed temperature and Tm^{3+} concentration [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(5):705-709 (in Chinese).
- [8] Tao Shaohong, Jiang Haihe, Li Linfeng, *et al.* Upconversion luminescence in high doped Nd: KGW laser crystal [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(6):1003-1007 (in Chinese).
- [9] Ribeiro C T M, Zanatta A R, Nunes L A O, *et al.* Optical spectroscopy of Er^{3+} and Yb^{3+} codoped fluorindate glasses [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**(4):2256-2260.

- [10] Takahashi M, Lzuki M, Kanno R, *et al.* Up-conversion characteristics of Er^{3+} in transparent oxyfluoride glass-ceramics [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**(7):3920-3922.
- [11] Guinhos F C, Nobrega P C, Santa-Cruz P A. Compositional dependence of up-conversion process in Tm^{+3} , Yb^{3+} codoped oxyfluoride glasses and glass-ceramics [J]. *J. Alloys Compd.*, 2001, **323-324**:358-361.
- [12] Chen X B, Du W M, Sawanobori N, *et al.* An initial experimental comparative investigation of direct and indirect up-conversion sensitization of the $^1\text{G}_4$ level of Tm , Yb co-doped material [J]. *Opt. Comm.*, 2000, **181**(1-3):171-181.

Direct-sensitized Upconversion in Yb^{3+} and Tm^{3+} Codoped PGETYA Glass

HUA Jing-tian

(Changchun Vocational Institute of Technology, Changchun 130033, China)

Abstract: Over the several passed decades, the upconversion luminescence of rare earths doped glasses has been attracted much interest due to its applications in short wavelength laser devices, three dimensional displays and optical storage sources. Therefore, exploring novel materials with high luminescent efficiency and good chemical and mechanical stability has become a challenge to the researchers. It has been of technical and applied importance to understand the mechanisms of the upconversion luminescence in the inorganic materials doped by rare earths.

In this paper, a novel oxyfluoride glass sample PGETYA was prepared by a melt-quenching technique. This glass system not only has the higher up-conversion luminescence efficiency, but also avoids the drawback of both the oxide and fluoride host materials. The PGETYA sample consists of $58.52\text{PbF}_2\text{-}34.43\text{GeO}_2\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.05\text{Tm}_2\text{O}_3\text{-}4\text{Yb}_2\text{O}_3$ (in molar), among which GeO_2 is the main component, namely glass former, others are introduced as adjustors to improve the glass performance. Tm^{3+} and Yb^{3+} ions are doped as co-operative luminescent activators. The upconversion emission spectrum was measured under 980 nm excitation by using a semiconductor laser diode. Very strong blue upconversion emission at 476 nm originating from $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ transition of Tm^{3+} can be seen by naked eyes. Meanwhile two weaker red emissions originating from $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ and $^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_6$ transitions of Tm^{3+} were also observed. Upconversion luminescence intensity variations with the increase of excitation density viz the increase of LD working currents were investigated. The nonlinear curve fittings of the relationship between the up-conversion emission intensity and LD working current to the theoretical result were carried out, and it was concluded that the blue up-conversion for this material is nicely fitting in with the three-photon process and red one fulfills the two-photon process. These results suggested that the studied oxyfluoride glass with the designed composition may be a good candidate material for the practical applications in short wavelength laser and three dimensional displays.

Key words: upconversion; rare earth; fluoro-oxide glass

CLC number: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 3250F; 7855

Document code: A