

# ZBLAN 玻璃中 $\text{Nd}^{3+}$ , $\text{Tm}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ 的上转换发光特性

杨志萍, 杜海燕, 孙家跃\*, 王 葳

北京工商大学化学与环境工程学院, 北京 100037

**摘要** 采用高温固相法制备了 Nd, Tm 和 Yb 掺杂的 ZBLAN 玻璃上转换材料。 $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  的摩尔浓度分别固定为 0.01%, 0.3%,  $\text{Nd}^{3+}$  摩尔浓度变化范围为 0.1%~2%。在室温下, 测试了样品在 300~1 000 nm 间的吸收光谱。在 798 nm 近红外光激发下, 测试了样品的上转换光谱。实验发现, 样品在 798 nm 红外光激发下发出了较强的多波段(红, 蓝和绿)的可见光。由上转换可见光各波段的发射谱线, 给出了能级跃迁机制。蓝光主要来源于  $\text{Tm}^{3+}$  的激发态 $^1G_4$  到基态 $^3H_6$  的跃迁, 绿光来源于  $\text{Nd}^{3+}$  的 $^2H_{7/2}$  到基态 $^1I_{9/2}$  的跃迁, 红光来源于  $\text{Nd}^{3+}$  的 $^2H_{11/2}$  到基态 $^1I_{9/2}$  的跃迁。研究发现, 在  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ : ZBLAN 玻璃样品中存在激发态吸收, 能量转移和交叉弛豫等上转换过程。其发光机理是  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  离子之间的能量转移。根据  $\text{Nd}^{3+}$  摩尔浓度不同其上转换发光强度不同, 分析了掺入稀土的浓度对上转换发光效率的影响。当  $\text{Nd}^{3+}$  浓度为 1.5%(摩尔分数)时上转换发光最强, 大于 1.5%后发光开始减弱。

**关键词** 上转换发光;  $\text{Nd}^{3+}$ ;  $\text{Tm}^{3+}$ ;  $\text{Yb}^{3+}$ ; ZBLAN 玻璃; 稀土离子; 荧光光谱

**中图分类号**: O482.3, O614.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)06-1489-04

## 引言

关于玻璃基质材料中的上转换发光现象最早是在石英玻璃基质中发现的, 但由于当时其上转换发光效率低, 且需要在低温条件下工作而未引起广泛注意。Poulain<sup>[1]</sup>等发现了掺杂的锆系氟化物(ZBLAN)玻璃具有优良的上转换荧光特性。氟化物玻璃的上转换效率比石英等氧化物玻璃高近 4 个数量级<sup>[2]</sup>, 并且能够在室温下运转和控制成光纤, 从而引起人们的广泛关注。ZBLAN 玻璃在紫外到红外光谱具有优良的透光性, 容易制备易拉制低损耗光纤, 可高浓度掺杂各种稀土离子。ZBLAN 玻璃之所以成为人们青睐的掺稀土离子发光的基质材料, 主要是因为它具有较低的声音能量, 只有  $330 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[3]</sup>, 远低于其它晶体和玻璃。稀土离子一些能级的无辐射跃迁过程是影响上转换激光效率的一个原因, 这个无辐射跃迁过程是声音参与的<sup>[4]</sup>。低的声音能量可降低发射过程中稀土离子的无辐射跃迁几率, 提高稀土离子中间亚稳态能级的荧光寿命, 从而有效地提高稀土离子的发光效率。ZBLAN 玻璃光学性能优越, 对它的研究日益受到重视, 近来得到广泛的应用和研究。

目前, 在 ZBLAN 中已经实现了  $\text{Pr}^{3+}$ <sup>[5,6]</sup>,  $\text{Er}^{3+}$ <sup>[7]</sup>,

$\text{Yb}^{3+}$ <sup>[8]</sup>,  $\text{Tm}^{3+}$ <sup>[9,10]</sup>,  $\text{Dy}^{3+}$ <sup>[11]</sup> 和  $\text{Nd}^{3+}$ <sup>[12,13]</sup>,  $\text{Ho}^{3+}$ <sup>[14]</sup> 等上转换发光的研究。一般来说, 只掺杂一种稀土离子的上转换材料, 其发光效率不高。多年来人们试图在上转换材料中加入敏化剂, 以能够合成高效的上转换材料。近来主要是单掺和双掺两种稀土离子, 有关 ZBLAN 中多掺稀土离子报道相对较少。本文主要是研究 ZBLAN 中掺杂 Nd, Tm, Yb 三种离子的上转换发光, 在 ZBLAN 基质中掺入不等量的 Nd, Tm, Yb, 在特定条件下熔制不同的玻璃样品。以不可见的红外光(798 nm)照射样品, 通过观测样品发出的可见光的波长, 发光强度等, 分析上转换的机理, 以及掺入稀土元素的摩尔比对样品上转换发光效率的影响。

## 1 样品制备与测试

实验所用  $\text{ZrF}_4$  为进口粉末材料, 稀土材料为光谱纯试剂(99.99%),  $\text{AlF}_3$  和  $\text{BaF}_2$  等均为分析纯。玻璃成分为  $53\text{ZrF}_4-20\text{BaF}_2-4\text{LaF}_3-3\text{AlF}_3-20\text{NaF}$ (数字表示 mol%)。实验中一共制作了 5 个样品: 基质材料相同, 其中  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  的浓度保持固定不变, 摩尔浓度分别为 0.01%, 0.3%,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  的摩尔浓度依次为 0.1%, 0.4%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 表 1 为样品配比表。

收稿日期: 2008-03-28, 修订日期: 2008-07-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(20876002)和北京市自然科学基金重点项目(09B0054)资助

作者简介: 杨志萍, 女, 1982 年, 北京工商大学化学与环境工程学院硕士研究生 e-mail: yangzp917@sohu.com

\* 通讯联系人 e-mail: sunjy@btbu.edu.cn

**Table 1** The mol percentage of the sample

样品	ZrF <sub>4</sub> mol%	BaF <sub>2</sub> /mol%	LaF <sub>3</sub> /mol%	AlF <sub>3</sub> /mol%	NaF /mol%	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /mol%	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /mol%	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /mol%
ZBLAN1	53	20	4	3	20	0.01	0.3	0.1
ZBLAN2	53	20	4	3	20	0.01	0.3	0.4
ZBLAN3	53	20	4	3	20	0.01	0.3	1.0
ZBLAN4	53	20	4	3	20	0.01	0.3	1.5
ZBLAN5	53	20	4	3	20	0.01	0.3	2.0

按玻璃成分的比例,称量总重为 5 g 的材料粉末。将称好的材料放入研钵中充分研磨约 2 h。将研磨充分、混合均匀的混合物倒入刚玉锅中,再将刚玉锅放入电阻炉中进行烧结。温度制度由程序控制,由室温匀速升温至 300 °C,恒温 30 min;继续升温至 600 °C,恒温 15 min;再升至 800 °C,恒温 10 min。烧结过程结束后,立即热出料方式取出样品,熔融状态下倒入预热过的铝板上进行急速冷却,得到表面平整的透明玻璃片。

用积分球测试了掺杂不同稀土离子样品的吸收光谱,测试范围为 300~1 000 nm,所用仪器为日本岛津 UV/Vis/NIR-3600 紫外-分光光度计。用美国 PE LS55 Luminescence Spectrometer 测量样品的上转换光谱,氙灯为激发光源,狭缝为 10 nm。测试样品表面未抛光,所有测试均在室温条件下完成。

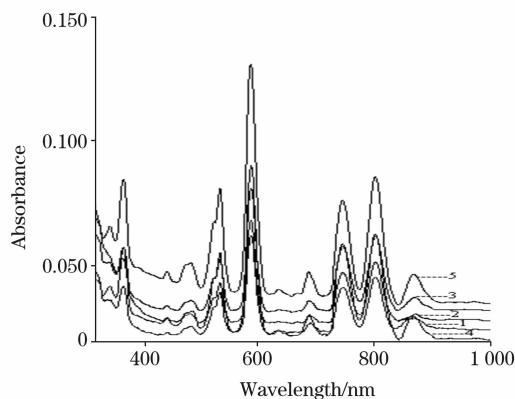
## 2 结果与讨论

合成共掺杂 ZBLAN: Nd<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> 后,在同样条件下用紫外分光光度计积分球测试不同浓度的样品在 300~1 000 nm 范围内的吸收。除了强度不同外,它们的吸收光谱的吸收峰位和形状基本相同。如图 1 所示,观察到 7 个吸收峰,中心波长分别位于 350, 520, 575, 686, 737, 795 和 862 nm。其中 350, 686 和 795 nm 分别对应于 Tm<sup>3+</sup> 的 <sup>3</sup>H<sub>6</sub>→<sup>1</sup>D<sub>2</sub> 和 <sup>3</sup>H<sub>6</sub>→<sup>3</sup>F<sub>2,3</sub>, <sup>3</sup>H<sub>6</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub>; 520, 575, 737, 862 和 795 nm 对应于 Nd<sup>3+</sup> 的 <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>→<sup>2</sup>H<sub>7/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>→<sup>2</sup>H<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>→<sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>→<sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>→<sup>4</sup>F<sub>5/2</sub>。实验发现吸收峰的强度随着 Nd<sup>3+</sup> 浓度的增加先增大后减小。

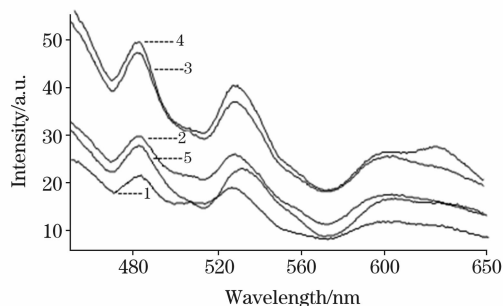
根据材料的吸收特性,选择 798 nm 为激发光源。在 450~650 nm 范围内对样品进行荧光光谱测量(如图 2 所示)。用 798 nm 近红外光照射样品时,5 个样品均观测到了较强的蓝色(483 nm)和绿色(530 nm)上转换发光。蓝光来自于 Tm<sup>3+</sup>: <sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>, 绿光来自于 Nd<sup>3+</sup>: <sup>2</sup>H<sub>7/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>。其中蓝色光和绿色光的强度相对较大。同时还发现有较弱的红色(605 nm)上转换发光,红光来自于 Nd<sup>3+</sup>: <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>。

由 798 nm 激发下的各发光强度与 Nd<sup>3+</sup> 掺杂浓度的变化曲线(图 3)可知,483 nm 的蓝光和 530 nm 的绿光的发光强度相当,605 nm 的红光强度最弱,并且这 3 个发光强度均随着 Nd<sup>3+</sup> 的掺杂浓度的增大有先增大后减小的趋势。当 Nd<sup>3+</sup> 摩尔浓度达到 1.5% 时,三个峰均达到最大值。这是因为 Nd<sup>3+</sup> 的 <sup>4</sup>F<sub>5/2</sub> 能级上存在一个能量传递过程<sup>[15]</sup>: Nd(<sup>4</sup>F<sub>5/2</sub>) + Tm(<sup>3</sup>F<sub>4</sub>)→Nd(<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>) + Tm(<sup>1</sup>G<sub>4</sub>), Nd(<sup>4</sup>F<sub>5/2</sub>) + Yb(<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>)→

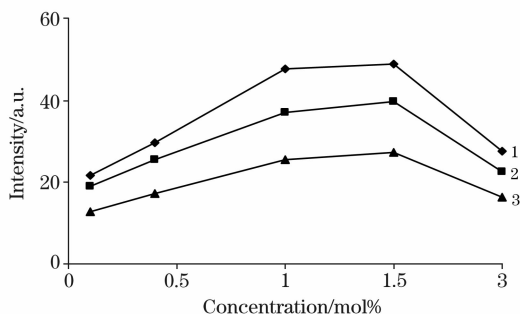
Nd(<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>) + Yb(<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>), 即 Nd<sup>3+</sup> 发生了交叉弛豫和能量转移过程。同时随着 Nd<sup>3+</sup> 浓度的增加,荧光中心增强,发光强度增大,然而浓度的增大会使粒子之间的距离减小,从而使得 Nd<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup> 之间的交叉弛豫作用增强,降低了各能级上的离子数布居,发生荧光猝灭。



**Fig. 1** Absorption spectrum of ZBLAN: Nd<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>  
1: ZBLAN1; 2: ZBLAN2; 3: ZBLAN3; 4: ZBLAN4; 5: ZBLAN5



**Fig. 2** Fluorescence spectrum of ZBLAN: Nd<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>  
1: ZBLAN1; 2: ZBLAN2; 3: ZBLAN3; 4: ZBLAN4; 5: ZBLAN5

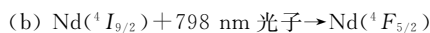
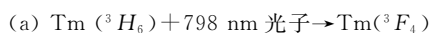


**Fig. 3** Nd<sup>3+</sup> concentration dependence of upconversion intensity of 483, 530 and 605 nm excited at 798 nm

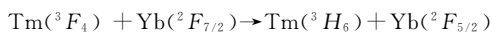
1: 483 nm; 2: 530 nm; 3: 605 nm

通过吸收光谱得到能级位置的数据, 在 798 nm 处有很强的吸收峰。但是本实验中各样品  $\text{Tm}^{3+}$  的浓度很低,  $\text{Tm}^{3+}$  之间的相互作用是非常小的, 不足以产生很强的上转换现象。因此排除了蓝色上转换发光来自于  $\text{Tm}^{3+}$  离子之间的交叉能量传递过程的可能性。据文献报道<sup>[9]</sup>, 被 798 nm 二极管激光泵浦到 $^3F_4$  能级  $\text{Tm}^{3+}$  向  $\text{Yb}^{3+}$  传递能量而把  $\text{Yb}^{3+}$  激发到 $^2F_{5/2}$  能级; 然后被激发的  $\text{Yb}^{3+}$  离子通过能量传递把已经处在 $^3F_4$  能级的  $\text{Tm}^{3+}$  进一步激发到 $^1G_4$  能级。根据实验数据以及  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  在不同基质材料中相关的文献报道, 本实验观测到的上转换发光主要是来自于三种离子之间的相互作用。图 4 给出了上转换过程的能级示意图。第一步,  $\text{Tm}^{3+}$  吸收一个光子从基态跃迁至 $^3F_4$  能级,  $\text{Nd}^{3+}$  吸收一个光子把能量传递至 $^4F_{5/2}$  能级; 第二步, 一部分 $^3F_4$  能级的  $\text{Tm}^{3+}$  和 $^4F_{5/2}$  能级的  $\text{Nd}^{3+}$  把能量传递给  $\text{Yb}^{3+}$ , 将  $\text{Yb}^{3+}$  激发至 $^2F_{5/2}$  能级; 第三步, 一部分 $^2F_{5/2}$  能级的  $\text{Yb}^{3+}$  和 $^4F_{5/2}$  能级的  $\text{Nd}^{3+}$  通过能量传递把已经处在 $^3F_4$  能级的  $\text{Tm}^{3+}$  进一步激发至 $^1G_4$  能级, 接着 $^1G_4$  能级的  $\text{Tm}^{3+}$  向下跃迁至基态产生 483 nm 的蓝色发光; 第四步, 另一部分的 $^2F_{5/2}$  能级的  $\text{Yb}^{3+}$  把能量给处在基态的  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Nd}^{3+}$ , 将它们分别激发至 $^3H_5$  能级和 $^4I_{15/2}$  能级; 第五步,  $^3H_5$  能级的  $\text{Tm}^{3+}$  离子和 $^2F_{5/2}$  能级的  $\text{Yb}^{3+}$  通过能量传递将 $^4I_{15/2}$  能级的  $\text{Nd}^{3+}$  激发至 $^2H_{7/2}$  能级, 然后 $^2H_{7/2}$  能级的  $\text{Nd}^{3+}$  一部分向下跃迁至基态产生 530 nm 的绿光, 另一部分无辐射跃迁至 $^2H_{11/2}$  能级, 产生了 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  的 605 nm 的红光发射。这种多步能量过程可以由下面的方程来表达。

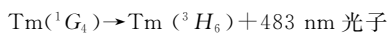
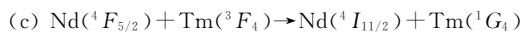
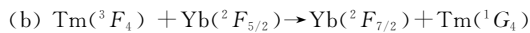
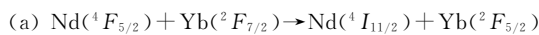
(1) 激发态吸收:



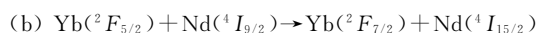
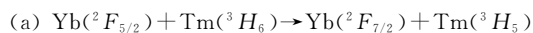
(2) 能量转移:



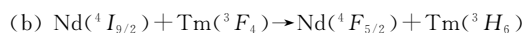
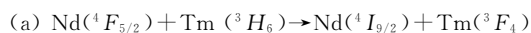
(3) 交叉弛豫:



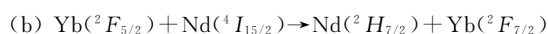
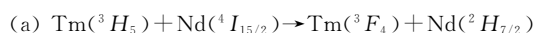
(4) 能量转移:



(5) 能量转移:



(6) 交叉弛豫:



(7) 无辐射跃迁:

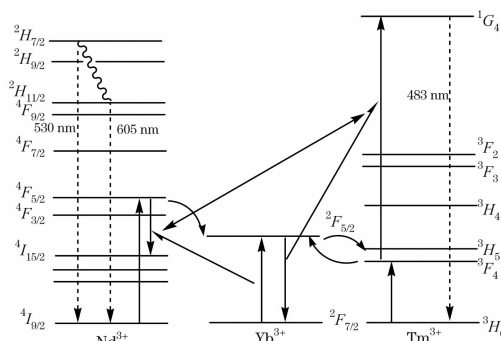
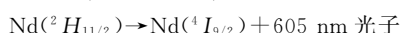
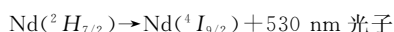
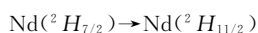


Fig. 4 Energy levels diagram of the system

### 3 结 论

用高温固相法合成了  $\text{ZBLAN} : \text{Nd}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  样品。用 798 nm 近红外光激发得到了红、绿、蓝多波段的上转换发光。对应于  $\text{Tm}^{3+}$  的 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  的蓝光最强, 其次对应于  $\text{Nd}^{3+}$  的 $^2H_{7/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  跃迁的绿光和  $\text{Nd}^{3+}$  的 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  跃迁的红光。通过 5 个样品的对比研究可以得出: 随着  $\text{Nd}^{3+}$  离子浓度的增强, 上转换发光效率先增强后降低。分析了上转换过程包括激发态吸收, 能量转移和交叉弛豫, 其中  $\text{Nd}^{3+}$  既作为发光中心, 又对  $\text{Tm}^{3+}$  发射蓝色光起到了敏化剂的作用。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Poulain M, Lucas J, Brun P. Mater. Res. Bull., 1975, 10(4): 243.
- [ 2 ] Quimby R S, Drexhage M G, Suscavage M J. Electron. Lett., 1987, 23(1): 32.
- [ 3 ] Chen Y, Auzel F. J. Non-Crys. Sol., 1995, 184: 278.
- [ 4 ] CHEN Bao-jiu, WANG Hai-yu, QIN Wei-ping, et al(陈宝玖, 王海宇, 秦伟平, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(3): 257.
- [ 5 ] FANG Ai-ping, DAI Zhen-wen, YANG Hai-gui, et al(方爱平, 戴振文, 杨海贵, 等). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2004, 25(5): 487.
- [ 6 ] KANG Dong-guo, CHEN Xiao-bo, LI Song, et al(康洞国, 陈晓波, 李 菘, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(1): 1.
- [ 7 ] Zhao Suling, Hou Yanbing, Sun Li, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 311(1): 57.
- [ 8 ] YUAN Fang-cheng(袁放成). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(1): 157.
- [ 9 ] FENG Yan, CHEN Xiao-bo, SONG Feng, et al(冯 衍, 陈晓波, 宋 峰, 等). Acta Optica Sinica(光学学报), 1999, 19(4): 552.

- [10] CHEN Xiao-bo, Sawanobori N, SONG Zeng-fu(陈晓波, Sawanobori N, 宋增福). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(6): 752.
- [11] ZHANG Jun-jie, ZHANG Long, et al(张军杰, 张 龙, 等). Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报), 2000, 14(4): 388.
- [12] Piramidowicz R, Witonski P, Klimczak M, et al. Optical Materials, 2006, 28(1-2): 152.
- [13] Piramidowicz R, Klimczak M, Malinowski M. Proc. of SPIE, 2005, 5958; 59582T-1.
- [14] Kowalska M, Klocek G, Piramidowicz R, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 380(1-2): 156.
- [15] Lilia Coronato Courrol, Izilda Marcia Ranieri, Luis Vicente Gomes et al. Journal of Applied Physics, 2005, 98: 113504.

## Upconversion Luminescence Properties of ZBLAN : Nd<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>

YANG Zhi-ping, DU Hai-yan, SUN Jia-yue\*, WANG Wei

School of Chemistry and Environmental Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100037, China

**Abstract** The ZBLAN : Nd<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> upconversion materials were prepared by high-temperature solid method. The concentrations of Tm<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> were 0.01% and 0.3% respectively. The concentration of Nd<sup>3+</sup> changed in the range from 0.1% to 2%. The absorption spectrum of ZBLAN : Nd<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> in all samples from 300 to 1 000 nm was measured at room temperature. The upconversion emission was observed when excited by 798 nm infrared light. The material samples emitted relatively strong multi-band (the red, blue and green color) visible light. Based on the experiment, the multi-band visible spectral lines were analyzed, and the energy level transition mechanism was given. The blue light results from the transition of <sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub> of Tm<sup>3+</sup>, the green light is from the transition of <sup>2</sup>H<sub>7/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> of Nd<sup>3+</sup>, and the red light originates from the transition of <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> of Nd<sup>3+</sup>. The results show that the upconversion mechanism includes excited state absorption, energy transfer, cross relaxation and so on. The energy transfer processes between Nd<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> ions both forward and backward prove to be the origin of upconversion emissions. The effect of rare earth doping concentration on the energy upconversion efficiency was analyzed, according to the different upconversion light emitting intensity from samples with different Tm<sup>3+</sup> mol concentrations. The upconversion luminescence increased with the Nd<sup>3+</sup> concentration and got its peak at 1.5%.

**Keywords** Upconversion; Nd<sup>3+</sup>; Tm<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>; ZBLAN glasses; Rare earth ions; Fluorescence spectrum

(Received Mar. 28, 2008; accepted Jul. 2, 2008)

\* Corresponding author