

文章编号: 1000-7032(2014)03-0287-06

## 氟化物对 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的碲酸盐玻璃上转换和红外发光性能的影响

贾玉洁<sup>1</sup>, 林 健<sup>1,2\*</sup>, 张文俊<sup>1</sup>, 钱 帅<sup>1</sup>, 李 辰<sup>1</sup>, 张 硕<sup>1</sup>

(1. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 201804;

2. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804)

**摘要:**  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺的碲酸盐玻璃由于其良好的上转换发光性能而得到广泛的研究。本文将氟化物引入碲酸盐玻璃中,通过熔融法制备了量比为  $70\text{TeO}_2-(30-x)\text{ZnO}-x\text{ZnF}_2-0.15\text{Er}_2\text{O}_3-1.5\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $x=0, 5, 10, 15, 20$ ) 的碲酸盐氧氟玻璃样品,并测试其热稳定性、拉曼光谱以及受激发射光谱。实验结果表明,随着氟化物含量的提高,  $\text{Er}^{3+}$  离子的 410, 555, 670 nm 上转换发光和 2~3  $\mu\text{m}$  波段中红外发光得到增强,并且红光提高强度比绿光和蓝光更明显。在分析了氟离子引入后对上转换与近中红外波段发光的内在影响机制发现:碲酸盐玻璃系统中的氟化物一方面促进能量传递过程中  $\text{Er}^{3+}$  离子的双光子吸收,促进粒子跃迁至相应的高能级;另一方面,引入氟化物后的碲酸盐玻璃的最大能量声子态密度下降也是降低无辐射跃迁概率、提高上转换和中红外发射强度的重要原因。

**关键词:** 铈共掺; 上转换发光; 中红外发光; 氧氟碲酸盐玻璃

中图分类号: O482.31; TQ171 文献标识码: A DOI: 10.3788/fjxb20143503.0287

## Effect of Fluoride on Up-conversion and Infrared Luminescence Properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Co-doped Tellurite Glass

JIA Yu-jie<sup>1</sup>, LIN Jian<sup>1,2\*</sup>, ZHANG Wen-jun<sup>1</sup>, QIAN Shuai<sup>1</sup>, LI Chen<sup>1</sup>, ZHANG Shuo<sup>1</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China;

2. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China)

\* Corresponding Author, E-mail: lin\_jian@mail.tongji.edu.cn

**Abstract:** Erbium (III)/ytterbium (III)-codoped tellurite glass has been widely studied due to its good quality of up-conversion emission. In this work, fluoride was introduced in the tellurite glass and a series of glasses  $70\text{TeO}_2-(30-x)\text{ZnO}-x\text{ZnF}_2-0.15\text{Er}_2\text{O}_3-1.5\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $x=0, 5, 10, 15, 20$ , molar ratio) were prepared *via* melting process. The thermal stabilities were tested by DTA-TG, and the Raman spectra and stimulated emission spectra were obtained. The results show that the up-conversion luminescence of 410, 555, 670 nm and mid-infrared emission in the range of 2~3  $\mu\text{m}$  are enhanced with the increasing fluoride content, and the red light at 670 nm get more greatly enhanced. We analyzed the intrinsic impact mechanism of fluoride ions on the up-conversion and infrared luminescence and drew the following conclusions: fluoride in tellurite glass could promote the two-photon absorption process of erbium ions, thereby promoting the particles transition to appropriate high-energy level; on the other hand, the maximum phonon density of glass decreased with the introduction of fluoride, which reduced non-radiative transition probabilities and thus improved the conversion and mid-infrared emission intensity.

收稿日期: 2013-09-30; 修订日期: 2013-12-30

基金项目: 上海市科学技术委员会项目 (12nm0504700) 资助

**Key words:**  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped; up-conversion; mid-infrared emission; oxyfluoride tellurite glass

## 1 引 言

$\text{Er}^{3+}$  离子掺杂的碲酸盐玻璃在彩色显示器、光学数据存储、传感器、激光器、光放大器以及通信等领域都有广泛的应用<sup>[1-4]</sup>。 $\text{Yb}^{3+}$  作为它的敏化剂<sup>[5]</sup>,非常成功地弥补了  $\text{Er}^{3+}$  在 980 nm 段吸收截面较低的缺陷,两者能级匹配包含很大的重叠区域,从而提高了  $\text{Yb}^{3+}$  离子与  $\text{Er}^{3+}$  离子之间的能量传递效率。碲酸盐系统玻璃<sup>[6-7]</sup>比传统的硅酸盐玻璃具有更低的声子能和更高的稀土离子溶解度,其稳定性与耐腐蚀性又优于氟化物玻璃,是理想的上转换基质材料。碲酸盐氧卤玻璃<sup>[8-9]</sup>兼具碲酸盐玻璃和卤化物玻璃两者的优点,在近年来成为碲酸盐玻璃氧卤化的研究重点。氟化物玻璃具有更低的声子能<sup>[10]</sup>,而相较而言氧化物玻璃的稳定性更强。将氟化物引入碲酸盐玻璃中,可以使其在较低的声子能量方面更具有优势,在不影响玻璃的机械性能的前提下,有望得到更强的发光。除此之外,一些研究人员还发现在不同的增强机制下, $\text{Er}^{3+}$  的上转换红绿强度比例会发生变化,并且预测了该现象的潜在应用<sup>[11-12]</sup>。但是,这些强度比例的变化并不明显,上述研究工作也没有探讨强度比例变化的内在原因。

本文研究了  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺的碲酸盐氧氟玻璃的光学性能,并探究了氟化物的引入对碲酸盐玻璃系统中稀土离子在可见光范围乃至中红外范围发光的影响,探讨了玻璃基质的改善促进上转换发光和中红外发光的机理以及红绿上转换发光增强比例不同的原因,进而为有目的地调节  $\text{Er}^{3+}$  的红绿光发光比例和其潜在应用提供理论基础。

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

采用高纯度的  $\text{TeO}_2$  (99.99%)、 $\text{ZnO}$  (99.9%)、 $\text{ZnF}_2$  (99.9%)、 $\text{Er}_2\text{O}_3$  (99.99%) 和  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (99.99%) 粉末,通过熔融法制备了量比为  $70\text{TeO}_2-(30-x)\text{ZnO}-x\text{ZnF}_2$  以及  $70\text{TeO}_2-(30-x)\text{ZnO}-x\text{ZnF}_2-0.15\text{Er}_2\text{O}_3-1.5\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $x=0,5,10,15,20$ ) 的玻璃块体。原料经均匀混合并于加盖的黄金坩埚中置

于 800 °C 熔融 15 min,然后将熔液倒在预热的铜板上,再将玻璃置于 270 ~ 300 °C 程控炉中退火 2 h。最后将玻璃块体切割、抛光至 10 mm × 10 mm × 2 mm 的符合测试条件的方形玻璃样品。

### 2.2 实验测试

玻璃转变温度 ( $T_g$ )、析晶开始温度 ( $T_x$ )、析晶峰温度 ( $T_p$ ) 和熔融起始温度 ( $T_m$ ) 用日本精工公司的差热-热重分析仪测得,升温速率为 10 °C/min,保护气为氮气。Raman 散射光谱采用 488 nm  $\text{Ar}^+$  离子激光器显微 Raman 光谱仪测量,测量范围为 100 ~ 1 000 nm。样品的 2 ~ 9  $\mu\text{m}$  透过率由 Nicolet FTIR 光谱仪测得;300 ~ 2 000 nm 的吸光度由 UV 4100 型号的 UV/VIS/NIR 分光光度计测得;在 980 nm 激光泵浦下的上转换发光光谱及近红外发光光谱由 Zolix Omni- $\lambda$ 300 荧光分光光度计测定。以上测试均在室温条件下进行。

## 3 结果与讨论

### 3.1 玻璃基体的热学性质

玻璃的热分析曲线及各热参数如图 1 所示。

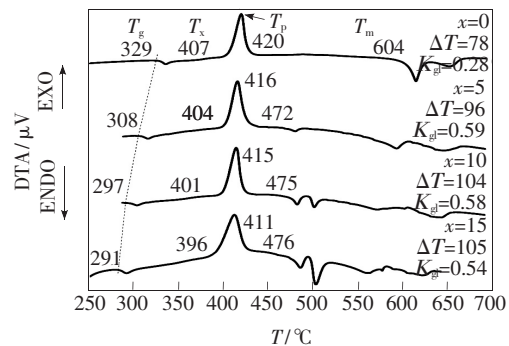


图 1 碲酸盐氧氟玻璃  $70\text{TeO}_2-(30-x)\text{ZnO}-x\text{ZnF}_2-0.15\text{Er}_2\text{O}_3-1.5\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $x=0,5,10,15$ ) 的差热分析曲线以及玻璃转变温度  $T_g$ 、析晶起始温度  $T_x$ 、析晶峰温度  $T_p$  和熔融起始温度  $T_m$ , 其中判据  $\Delta T = T_x - T_g$ ,  $K_{gl} = (T_x - T_g)/(T_m - T_g)$ 。

Fig. 1 DTA curves and the glass transition temperature ( $T_g$ ), the onset temperature of crystallization ( $T_x$ ), the peak temperature of crystallization ( $T_p$ ), the melting temperature ( $T_m$ ) of oxyfluoride tellurite glass samples  $70\text{TeO}_2-(30-x)\text{ZnO}-x\text{ZnF}_2-0.15\text{Er}_2\text{O}_3-1.5\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $x=0,5,10,15$ ). The criteria are  $\Delta T = T_x - T_g$ ,  $K_{gl} = (T_x - T_g)/(T_m - T_g)$ .

可以清楚地看到,随着玻璃组分中氟化物含量的提高,玻璃的  $T_g$ 、 $T_x$  和  $T_p$  呈现逐渐下降的趋势,这很可能是由于  $\text{F}^-$  离子的引入在一定程度上取代一部分  $\text{O}^{2-}$ ,改变了  $[\text{TeO}_4]$  网络结构的配位关系,降低了网络的致密度。相应地,  $\Delta T = T_x - T_g$  则有所上升,甚至超过  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,这意味着硝酸盐氧氟玻璃具有更大的再加工(如拉丝)温度范围<sup>[13]</sup>。与  $\Delta T$  参量相比,  $K_{gl}$  ( $K_{gl} = (T_x - T_g)/(T_m - T_g)$ ) 更适合于衡量玻璃的热稳定性<sup>[14]</sup>。从计算出的  $K_{gl}$  可以看出,在硝酸盐玻璃中加入少量的氟化物可以增大  $K_{gl}$  的值;但是,随着氟化物含量继续增多,  $K_{gl}$  开始逐渐下降。这说明向硝酸盐玻璃中引入适量的氟化物对提高其热稳定性是有好处的。

### 3.2 氟化物对 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 上转换发光的影响

图 2 为  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺杂的硝酸盐玻璃在  $980\text{ nm}$  激光泵浦下的上转换荧光光谱。上转换发射光谱主要包含了中心波长为  $415, 530, 555, 670\text{ nm}$  的发射峰(带),分别对应  $\text{Er}^{3+}$  离子的  ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 、 ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 、 ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  和  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow$

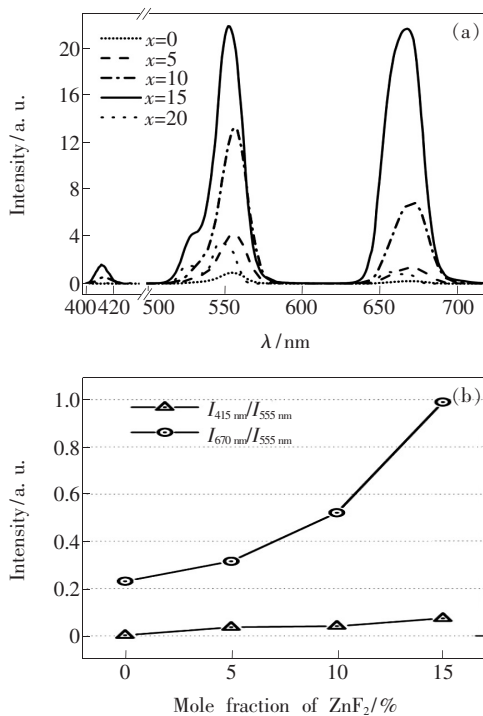


图 2  $70\text{TeO}_2-(30-x)\text{ZnO}-x\text{ZnF}_2-0.15\text{Er}_2\text{O}_3-1.5\text{Yb}_2\text{O}_3$  玻璃的上转换发光光谱(a),以及蓝绿光强度比例  $I_{415}/I_{555}$  和红绿光强度比例  $I_{670}/I_{555}$  (b)。

Fig. 2 Up-conversion emission spectra (a), and intensity ratio  $I_{415}/I_{555}$  and  $I_{670}/I_{555}$  (b) of  $70\text{TeO}_2-(30-x)\text{ZnO}-x\text{ZnF}_2-0.15\text{Er}_2\text{O}_3-1.5\text{Yb}_2\text{O}_3$  glasses.

${}^4\text{I}_{15/2}$  跃迁。除了引入  $20\% \text{ZnF}_2$  的玻璃由于失透而导致荧光强度较低之外,其余样品随着玻璃组分中氟离子含量的增加,蓝、绿、红 3 个发光峰的强度均有显著提高:组分含  $15\% \text{ZnF}_2$  的样品与没有引入  $\text{ZnF}_2$  的样品相比,出现了明显的蓝光峰,绿光增强了 20 倍,红光增强了 100 倍。计算不同组分的蓝、绿光强度比  $I_{415}/I_{555}$  和红、绿光强度比  $I_{670}/I_{555}$ ,得到的结果如图 2(b) 所示。可以看到,蓝、绿光提高比例基本一致,而红光与绿光强度则由最初的  $0.2:1$  提高至  $1:1$ 。这说明硝酸盐玻璃中引入氟化物不仅有利于提高上转换发光强度,也能够改变蓝、绿、红光的发光比例。

### 3.3 氟化物对 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 近中红外发光的影响

$\text{Er}^{3+}$  离子在近中红外波段主要有位于  $1.55, 2.0, 2.7\text{ }\mu\text{m}$  左右的荧光输出。与上转换发光不

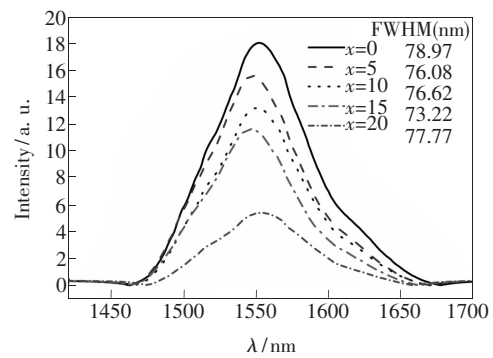


图 3  $70\text{TeO}_2-(30-x)\text{ZnO}-x\text{ZnF}_2-0.15\text{Er}_2\text{O}_3-1.5\text{Yb}_2\text{O}_3$  玻璃的近红外发光及发光峰的半高宽

Fig. 3 Near-infrared emission of  $70\text{TeO}_2-(30-x)\text{ZnO}-x\text{ZnF}_2-0.15\text{Er}_2\text{O}_3-1.5\text{Yb}_2\text{O}_3$  glasses and FWHM

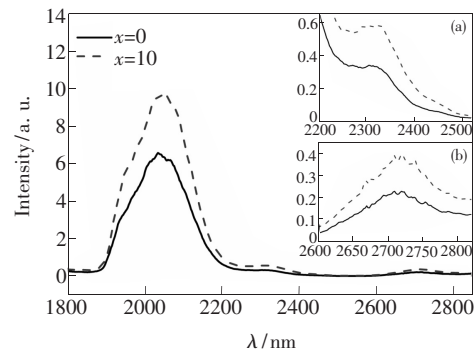


图 4  $70\text{TeO}_2-(30-x)\text{ZnO}-x\text{ZnF}_2-0.15\text{Er}_2\text{O}_3-1.5\text{Yb}_2\text{O}_3$  玻璃在  $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$  波段的红外发光,插图分别为  $2.3\text{ }\mu\text{m}$  (a) 和  $2.7\text{ }\mu\text{m}$  (b) 处荧光的细节图。

Fig. 4 Mid-infrared emission of  $70\text{TeO}_2-(30-x)\text{ZnO}-x\text{ZnF}_2-0.15\text{Er}_2\text{O}_3-1.5\text{Yb}_2\text{O}_3$  glasses, the insets show the detail emission band at  $2.3\text{ }\mu\text{m}$  (a) and  $2.7\text{ }\mu\text{m}$  (b).

同,随着  $\text{ZnF}_2$  摩尔分数的增加,  $\text{Er}^{3+}$  离子在  $1.55 \mu\text{m}$  的发光 ( ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) 反而有所降低(图 3)。排除失透玻璃(20%  $\text{ZnF}_2$ ),随  $\text{ZnF}_2$  摩尔分数的增加,该窗口的半高宽(FWHM)也有所减小。说明 F 的引入对  $\text{Er}^{3+}$  的  $1.55 \mu\text{m}$  波段近红外发光是不利的。

但另一方面,引入氟化物又可以提高  $\text{Er}^{3+}$  在  $2 \sim 3 \mu\text{m}$  波段的发光。以引入 10% 摩尔分数的  $\text{ZnF}_2$  的硝酸盐玻璃为例(图 4),位于  $1.9 \mu\text{m}$  ( ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ ) 和  $2.0 \mu\text{m}$  ( ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ) 的荧光有近一倍的增强,而  $2.3 \mu\text{m}$  和  $2.7 \mu\text{m}$  处较微弱的发光也有所增强。

### 3.4 氟离子引入对 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 离子发光的增强机制

上转换发光输出的可见光强度与泵浦功率之间存在关系<sup>[15]</sup>  $I_{\text{vis}} \propto (I_{\text{p}})^n$ ,其中:  $I_{\text{vis}}$  表示输出的可见光强度,  $I_{\text{p}}$  表示泵浦功率,  $n$  表示发射一个可见光子所吸收的红外光子数。将不同泵浦功率及获得的上转换发光强度进行对数作图(图 5(a)),并通过线性拟合得出斜率即为  $n$ ,从而可以确定样品在  $415, 530, 555, 670 \text{ nm}$  左右的发射均属于双光子过程。并且,随着玻璃基质内  $\text{F}^-$  含量的增加,该斜率增大(图 5(b)),说明  $\text{F}^-$  的引入提高了  $\text{Er}^{3+}$  的双光子吸收效率,从而使更多电子吸收能量跃迁至相应的能级,提高了这几个能级的荧光发射强度。

下面结合  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  离子能级图(图 6)阐述这种双光子过程和  $\text{Er}^{3+}$  的发光机制。吸收  $980 \text{ nm}$  泵浦光的能量后,  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  离子由基态跃迁至激发态,其过程分别为  $\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$  和  $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ 。处于激发态的  $\text{Er}^{3+}$  继续吸收光子能量从  ${}^4\text{I}_{13/2}$  能级跃迁至  ${}^4\text{F}_{7/2}$  能级。处于  ${}^4\text{F}_{7/2}$  能级的  $\text{Er}^{3+}$  离子通过无辐射跃迁至  ${}^2\text{H}_{11/2}$  能级和  ${}^4\text{S}_{3/2}$  能级,由  ${}^2\text{H}_{11/2}$  和  ${}^4\text{S}_{3/2}$  能级辐射跃迁至基态发出绿光。 ${}^4\text{I}_{13/2}$  能级上的  $\text{Er}^{3+}$  离子一部分通过发射  $1.5 \mu\text{m}$  荧光跃迁回基态,另一部分可以再吸收一个光子或者通过与  $\text{Yb}^{3+}$  离子之间的能量传递跃迁至更高的  ${}^4\text{F}_{9/2}$  能级。粒子由  ${}^4\text{F}_{9/2}$  能级跃迁回基态产生  $670 \text{ nm}$  左右的发射峰(带),或者通过交叉弛豫的方式吸收  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  的弛豫能量跃迁至  ${}^2\text{H}_{9/2}$  能级,进而产生  $410 \text{ nm}$  的上转换荧光。同时,经过双光子吸收过程到达能级  ${}^4\text{F}_{7/2}$  和  ${}^2\text{H}_{9/2}$  上

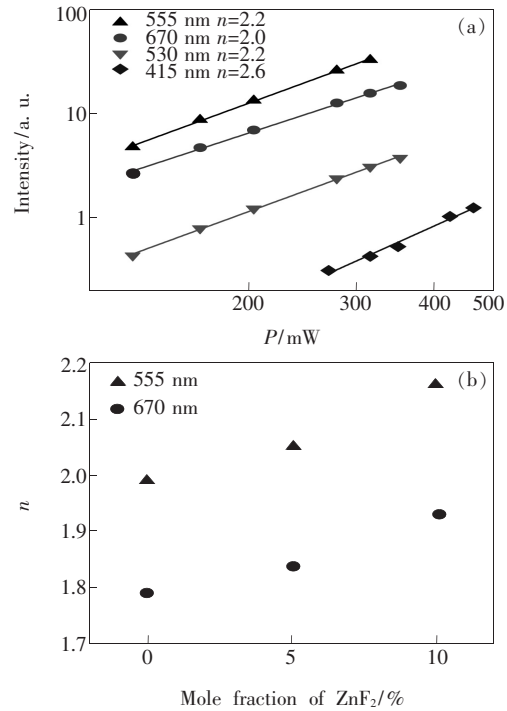


图 5 (a)  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺硝酸盐氧氟玻璃(15%  $\text{ZnF}_2$ ) 的发光强度与泵浦功率之间的关系;(b)  $555 \text{ nm}$  和  $670 \text{ nm}$  发光的斜率  $n$  随  $\text{ZnF}_2$  摩尔分数的变化关系。

Fig. 5 (a) Relationship between up-conversion relative intensity and pump power of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped oxyfluoride tellurite glass with 15%  $\text{ZnF}_2$ . (b) Relationship between the slope  $n$  ( $555 \text{ nm}$  and  $670 \text{ nm}$ ) and mole fraction of  $\text{ZnF}_2$ .

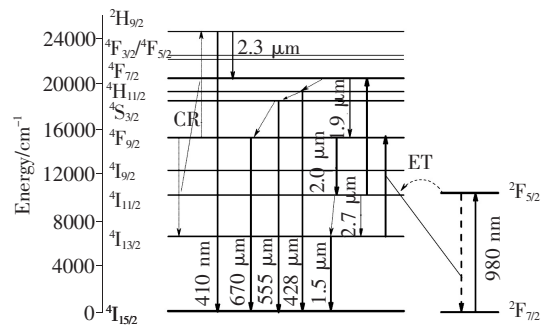


图 6  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺氧氟硝酸盐玻璃在  $980 \text{ nm}$  泵浦下的能量传递过程示意图

Fig. 6 Schematic representation in simplified energy diagram of energy transfer in  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped oxyfluoride tellurite glasses pumped at  $980 \text{ nm}$

的粒子还通过辐射跃迁至较低的激发态实现  $1.9 \mu\text{m}$  和  $2.3 \mu\text{m}$  左右的近中红外光发射。结合前文对泵浦功率与发光强度的关系的分析,我们可以认为  $\text{F}^-$  的引入确实促进了双光子吸收过程,位

于<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>能级的粒子吸收光子跃迁至更高能级<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>、<sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>和<sup>2</sup>H<sub>9/2</sub>,因此从<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>能级跃迁至基态的粒子数减少,抑制了1.5 μm发光,进而提高了上转换发光和2~3 μm的中红外发光强度。

在磷酸盐玻璃中引入氟化物,除了提高双光子吸收效率之外,降低玻璃的声子态密度也可能是提高上转换发光和中红外发光的原因。文献[16]表明,在稀土离子掺杂浓度和玻璃最大声子能不变的前提下,玻璃的无辐射跃迁概率 $W_{NR}$ 是影响稀土离子上转换发光强度的主要因素,它可以表示为<sup>[17]</sup>

$$W_{NR} = C \left[ \frac{1}{\exp\left(\frac{h\omega_p}{kT}\right) - 1} + 1 \right]^{\frac{\Delta E}{h\omega_p}} \exp\left(\frac{\Delta E \ln \varepsilon}{h\omega_p}\right), \quad (1)$$

其中: $\Delta E$ 表示相邻能级间的能量差; $\varepsilon$ 表示稀土离子与声子的耦合强度; $C$ 为常数, $C \propto \rho(\omega)^{5/3}$ <sup>[18]</sup>, $\rho(\omega)^{5/3}$ 表示声子态密度。随着玻璃最大声子能量及电-声耦合强度的增加,玻璃的无辐射跃迁概率增大。在磷酸盐氧氟玻璃的Raman图谱(图7)中,玻璃的最大声子能并没有发生变化,因此这不是上转换发光增强的主要影响因素。在玻璃系统中,稀土离子与玻璃声子耦合强度 $\varepsilon$ 的大小取决于玻璃中阳离子 $M$ 对阴离子( $O^{2-}/F^-$ )的作用强度,可以用 $F = Z_1 Z_2 / A^2$ 表示<sup>[19]</sup>,其中 $Z_1$ 和 $Z_2$ 表示阴阳离子的化合价, $A$ 表示阴阳离子键长,一般取阴阳离子半径之和。随着在玻璃中引入 $F^-$ ,阳离子对阴离子的作用强度有所降低,阴离子对稀土离子的极化作用增大,进而使电-声耦合强度增大。这样一来,无辐射跃迁机率增大,反而应该引起发光强度的下降,这与实际观测到的结果不符,说明少量的 $F^-$ 取代部分 $O^{2-}$ 导致的电-声耦合强度增加也不是影响发光强度变化的主要因素。因此,影响无辐射跃迁概率 $W_{NR}$ 大小的因素主要应该为声子态密度。磷酸盐玻璃中引入 $F^-$ 离子引起各Raman峰强度下降、最大声子态密度<sup>[16]</sup>降低,无辐射跃迁概率随之降低,相应地上转换发光和中红外强度随之提高。

但是,上转换发光光谱中各色光提高的强度

## 参 考 文 献:

- [1] Jackson S D. Towards high-power mid-infrared emission from a fiber laser [J]. *Nat. Photon.*, 2012, 6(7):423-431.  
 [2] Weng F Y, Chen D Q, Wang Y S, et al. Energy transfer and up-conversion luminescence in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped

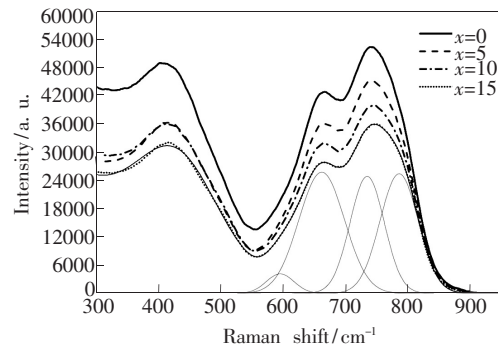


图7 组分为70TeO<sub>2</sub>-(30-x)ZnO-xZnF<sub>2</sub>的玻璃基体的Raman光谱和高斯拟合曲线

Fig. 7 Raman spectra and Gaussian fitting curves of 70TeO<sub>2</sub>-(30-x)ZnO-xZnF<sub>2</sub> glass matrix

并不相同,对红光的提高比例要明显大于对绿光。这应该是由<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>能级与其下<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>能级间的能隙 $\Delta E_1$ (~3 200 cm<sup>-1</sup>)大于<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>能级与其下<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>能级间的能隙 $\Delta E_2$ (~2 900 cm<sup>-1</sup>)。由 $W_{NR}$ 公式可知,<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>能级的无辐射跃迁概率 $W_{NR2}$ 要大于<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>能级的无辐射跃迁概率 $W_{NR1}$ ,而两者都随声子态密度下降相同的倍数,这样 $W_{NR2}$ 下降的绝对值要大于 $W_{NR1}$ 下降的绝对值,从而对红光的提高比例高于绿光。这种变化在实际应用中是非常有意义的。

## 4 结 论

研究了Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺的磷酸盐氧氟玻璃的上转换和近中红外发光性质。在一定范围内引入氟化物,有利于提高磷酸盐玻璃的加工热稳定性。当磷酸盐玻璃系统中含有15%摩尔分数的氟化物时,上转换发光强度增强最明显,能看到较明显的蓝光发射,且红光发射的增强倍数高达10倍。通过分析发现,磷酸盐玻璃中的氟化物有利于能量传递中的双光子吸收,因此可以削弱1.5 μm的近红外发光、提高上转换发光和2 μm波段的中红外发光。同时,氟化物的引入降低玻璃的最大能量声子态密度并导致无辐射跃迁概率降低幅度不同,是上转换红光增强幅度高于绿光增强幅度的重要原因。

- transparent glass ceramic containing  $\text{YF}_3$  nano-crystals [J]. *Ceram. Int.*, 2009, 35(7):2619-2623.
- [ 3 ] Ding J, Zhang Q, Cheng J M, *et al.* Multicolor upconversion luminescence from  $\text{RE}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  ( $\text{RE} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Tb}$ ) codoped  $\text{LaAlGe}_2\text{O}_7$  glasses [J]. *J. Alloy Compd.*, 2010, 495(1):205-208.
- [ 4 ] Zhang M, Hua Y U, Nan H U, *et al.* Luminescent properties of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped tellurite glass ceramics [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(8):761-765 (in Chinese).
- [ 5 ] Tikhomirov V K, Rodríguez V D, Méndez-Ramos J, *et al.* Optimizing Er/Yb ratio and content in Er-Yb co-doped glass-ceramics for enhancement of the up-and down-conversion luminescence [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cell*, 2012, 100: 209-215.
- [ 6 ] Wang J S, Vogel E M, Snitzer E. Tellurite glass: A new candidate for fiber devices [J]. *Opt. Mater.*, 1994, 3(3):187-203.
- [ 7 ] El-Mallawany R A H. *Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data* [M]. Boca Raton: CRC Press, 2001.
- [ 8 ] He D B, Zhang J J, Wang G N, *et al.* Thermal stability and frequency up-conversion properties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped oxyfluoride tellurite glasses [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2006, 4(1):39-42.
- [ 9 ] Fortes L M, Santos L F, Goncalves M C, *et al.* Preparation and characterization of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{TeO}_2$ -based oxyhalide glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2003, 324(1):150-158.
- [ 10 ] Gebavi H, Taccheo S, Balda R, *et al.* The effect of  $\text{ZnF}_2$  on the near-infrared luminescence from thulium doped tellurite glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2012, 358(12-13):1497-1500.
- [ 11 ] Tu L P, Kong X G. Studies on the constructure based on luminescence resonant energy transfer between  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}@ \text{SiO}_2$  nanostructure as donors and gold nanoparticle as acceptors [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2013, 34(2):149-153 (in Chinese).
- [ 12 ] Liu X S, Cheng F X, Liang E J. Fluorescence and up-conversion emission of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$  [J]. *J. Light Scattering* (光散射学报), 2012, 24(2):199-203 (in Chinese).
- [ 13 ] Drexhage M G, El-Bayoumi O H, Moynihan C T, *et al.* Preparation and properties of heavy-metal fluoride glasses containing ytterbium or lutetium [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1982, 65(10):c168-c171.
- [ 14 ] Ray N H. Composition-property relationships in inorganic oxide glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1974, 15(3): 423-434.
- [ 15 ] Li H, Yang K S, Qi N, *et al.* Preparation and luminescence properties of  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -codoped oxyfluoride glass ceramics [J]. *Chin. Opt.* (中国光学), 2011, 4(6):672-677 (in Chinese).
- [ 16 ] Yang Z M, Zhang Q Y, Liu Y H, *et al.* Mechanism of the enhanced upconversion emissions in  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -codoped germanate-tellurite glasses [J]. *Acta Phys. Sinica* (物理学报), 2005, 5(54):2013-2018 (in Chinese).
- [ 17 ] Yeh D C, Sibley W A, Suscavage M, *et al.* Multiphonon relaxation and infrared-to-visible conversion of  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  ions in barium-thorium fluoride glass [J]. *J. Appl. Phys.*, 1987, 62(1):266-275.
- [ 18 ] Tsang W S, Yu W M, Mak C L, *et al.* Evidence of the influence of phonon density on Tm upconversion luminescence in tellurite and germanate glasses [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, 91(4):1871-1875.
- [ 19 ] Jiang S B, Luo T, Hwang B C, *et al.*  $\text{Er}^{3+}$ -doped phosphate glasses for fiber amplifiers with high gain per unit length [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, 263-264:364-368.



贾玉洁(1989 -),女,辽宁东港人,硕士研究生,主要从事稀土掺杂碲酸盐玻璃的制备与性能方面的研究。

E-mail: jadear.j@gmail.com



林健(1964 -),男,浙江杭州人,博士,教授,博士生导师,主要从事纳米光学功能玻璃材料、氧敏传感器陶瓷材料、新型玻璃材料等方面的研究。

E-mail: lin\_jian@tongji.edu.cn