

无容器制备 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 玻璃及其 上转换发光研究

朱美娟¹, 余建定², 张明辉², 谷彦静², 李勤², 方必军¹, 赵洪阳², 沈清³

(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 常州 213164; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 3. 常州宇环光电有限公司, 常州 213164)

摘要: 利用无容器技术制备了 $(\text{La}_{0.94-x}\text{Er}_{0.06}\text{Yb}_x)(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{2.25}\text{O}_6$ ($x=0\sim0.24$, 间隔 0.04) 球状透明玻璃, 其稀土离子掺杂浓度最大值达到 30%。通过 DTA 分析发现, 玻璃具有很好的热稳定性, $x=0$ 时玻璃化转变温度 T_g 和析晶起始温度 T_o 分别为 818℃ 和 906℃, ΔT ($\Delta T=T_o-T_g$) 为 88℃, 玻璃形成能力较低。随着 Yb^{3+} 浓度提高, T_g 、 T_o 和 ΔT 逐渐下降, 说明 Yb^{3+} 降低了玻璃的热稳定性和形成能力。利用紫外可见分光光度计测定了样品的吸收/透过光谱, 玻璃在 975 nm 具有很强的吸收峰, 表明 Yb^{3+} 可以有效提高玻璃对入射光的吸收强度; 在可见光范围内除特征吸收外具有近 70% 的透过率, 说明玻璃具有良好的透可见光性能, 有望获得高强上转换发光输出。上转换荧光光谱研究表明: 在 980 nm 激光泵浦下, 获得了中心位于 535、554 和 672 nm 处的绿、红发光带, $x=0.16$ 的发光最强, 672 nm 处的红光强度是 $x=0$ 的近 130 倍。上转换发光强度与泵浦功率关系的分析表明: 535、554 nm 处的绿光和 672 nm 处的红光发光均是双光子发光过程。

关键词: 上转换发光; 无容器技术; 钛酸盐玻璃; $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Upconversion Luminescence of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Co-doped $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ Glasses Prepared by Containerless Processing

ZHU Mei-Juan¹, YU Jian-Ding², ZHANG Ming-Hui², GU Yan-Jing², LI Qin²,
FANG Bi-Jun¹, ZHAO Hong-Yang², SHEN Qing³

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 3. Changzhou Yuhuan Optoelectronic Co., Ltd., Changzhou 213164, China)

Abstract: Sphere transparent titanate glasses $(\text{La}_{0.94-x}\text{Er}_{0.06}\text{Yb}_x)(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{2.25}\text{O}_6$ ($x=0\sim0.24$, in steps of 0.04) were prepared by containerless processing. The DTA curve shows that the glass ($x=0$) has high glass transition temperature ($T_g=818^\circ\text{C}$) and onset temperature of crystallization ($T_o=906^\circ\text{C}$). The thermal stability and the glass forming ability decrease with the Yb^{3+} concentration increasing. Strong absorption bands at 975 nm are observed, showing effective absorption of Yb^{3+} at 975 nm. The transmittance is almost 70% in 300-3000 nm except characteristic absorption of Er^{3+} and Yb^{3+} . Three emission bands centered at 535, 554, 672 nm are obtained at the excitation of 980 nm laser. When the Yb^{3+} concentration x is 0.16, the glass sample performs the strongest upconversion luminescence,

收稿日期: 2014-03-31; 收到修改稿日期: 2014-09-12

基金项目: 常州市国际科技合作项目(CZ20123004); 上海硅酸盐研究所科技创新项目(Y32ZC1110G, Y22ZB1110G)
International Cooperation Project of Changzhou City(CZ20123004); Science and Technology Innovation Project in Shanghai Institute of Ceramics(Y32ZC1110G, Y22ZB1110G)

作者简介: 朱美娟(1989-), 女, 硕士研究生. E-mail: whitezmj@126.com

通讯作者: 余建定, 教授. E-mail: yujianding@mail.sic.ac.cn; 方必军, 教授. E-mail: fangbj@cczu.edu.cn

which emission intensity at 672 nm is almost 130 times as high as that of Er^{3+} -doped glass at room temperature.

Key words: upconversion luminescence; containerless processing; titanate glass; $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped glass

近年来, 稀土掺杂上转换玻璃引起了广泛关注, 其应用领域涉及高密度光学存储、光纤通讯、三维显示等^[1-3]。 Er^{3+} 能级十分丰富且分布均匀, 有利于单光束泵浦, 具有较高的猝灭浓度, 较多的泵浦途径^[4-5], 是上转换研究最多的稀土离子。但是, Er^{3+} 对 980 nm 泵浦波长的吸收截面较小, 而 Yb^{3+} 在 980 nm 有很强的吸收, 所以 Yb^{3+} 常与 Er^{3+} 共掺来提高材料对泵浦激光的吸收^[6-7]。

目前限制上转换发光材料应用的主要瓶颈是发光效率不高, 而基质材料的最大声子能量是影响上转换发光效率的主要因素。最大声子能量越小, 稀土离子的非辐射弛豫速率越小, 上转换效率越高。具有较低声子能量的氟化物和氟氧化物是目前上转换发光玻璃研究的主要对象^[5,8-9], 但是, 其机械强度、热稳定性和耐腐蚀性较差, 很难实现实用化^[10]。与氟化物相比, 氧化物玻璃具有优良的机械强度、热稳定性和耐腐蚀性能, 在工程应用领域具有更好的开发前景。 TiO_2 是一种声子能量较低的材料($\sim 639\text{ cm}^{-1}$), 且具有很高的折射率($n=2.5$)。根据稀土发光离子的 J-O 理论^[11-12], 玻璃的高折射率有利于提高发光离子的辐射跃迁几率和受激发射截面, 获得较强上转换发光。但是 TiO_2 属于玻璃中间体, 玻璃形成能力低。利用传统熔融淬冷技术制备的二元钛酸盐玻璃^[13], 由于制备方法的限制, 只能获得薄膜或薄片状玻璃体, 无法获得块体 TiO_2 基氧化物玻璃。

无容器技术是利用磁场、电场和气体等作用力来抵消重力而使物体悬浮, 再利用激光加热熔化进行非平衡态凝固的过程。该技术不仅可避免外来杂质的污染, 而且可以抑制异质形核, 使熔体获得深过冷而实现快速凝固。因此, 无容器技术可以使玻璃形成能力较低的材料玻璃化。Yu 等^[14-15]在不添加玻璃形成体的情况下, 利用气悬浮技术制备了球形 BaTi_2O_5 玻璃, 发现其折射率高达 2.15, 并用该技术制备了 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 玻璃, 进一步提高其折射率^[16]。Pan^[17]和 Zhang^[18-19]等利用气悬浮技术制备了稀土离子掺杂的 TiO_2 基玻璃, 获得了肉眼可见的上转换发光。本实验利用气悬浮技术制备了不同 Yb^{3+} 掺杂浓度的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 玻璃 ($\text{LTZ:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$), 研究了 Yb^{3+} 浓度对玻璃形成能力、热稳定性、吸收/透过率及上转换发光性能的影响, 探讨其上转换发光机理。

1 实验方法

1.1 玻璃制备

$\text{LTZ:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 玻璃的组成是 $(\text{La}_{0.94-x}\text{Er}_{0.06}\text{Yb}_x)\text{-(Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{2.25}\text{O}_6$, 其中 $x=0, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16, 0.20$ 和 0.24 , 分别记为样品 1#、2#、3#、4#、5#、6#、7#。按化学计量比称取相应质量的原料 $\text{La}_2\text{O}_3(99.99\%)$ 、 $\text{TiO}_2(99.99\%)$ 、 $\text{ZrO}_2(99.9\%)$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3(99.99\%)$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3(99.99\%)$ 共 2 g, 置于玛瑙研钵中用酒精湿磨两次。将研磨均匀的粉体在电炉中预烧, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 1000°C 保温 10 h 后随炉冷却。预烧后的粉体用 PVA 溶液造粒, 在 15 MPa 下压制成圆柱状材料, 置于 Al_2O_3 坩埚中在电炉中进行烧结, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 1200°C 保温 8 h 后随炉冷却。随后取 75 mg 样品, 置于气悬浮激光加热炉的喷嘴中, 从喷嘴底部通入 O_2 使样品悬浮, 激光从顶部对样品进行加热使其成球形熔体。对样品进行升温 and 冷却, 排除气泡, 在稳定状态下保温 1 min, 待样品均一化后关闭激光器, 熔体以 $\sim 300^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降温, 快速凝固成直径 $\sim 3\text{ mm}$ 的玻璃球。双面抛光得到厚度 $\sim 1.5\text{ mm}$ 的样品, 用于性能测试。有关气悬浮激光加热炉的详细介绍见文献[15]。

1.2 玻璃表征与测试

采用 Rigaku 公司的 TG 8120 热分析仪在空气气氛下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率对玻璃进行差热分析 (DTA)。采用 Varian 公司 Cary 5000 型紫外-可见-近红外分光光度计测试样品在 400~1600 nm 范围的吸收曲线和在 300~3000 nm 范围的透过曲线。利用 Edinburgh 公司 FLS 920 荧光光谱仪测试样品的上转换荧光光谱, 以 980 nm 半导体激光器作为泵浦光源, 泵浦功率为 120 mW, 整个测试中泵浦光源功率大小和位置保持不变, 所有样品均放置在同一位置。改变泵浦功率, 测量 $\text{LTZ:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($x=0.16$) 在不同功率下的上转换荧光光谱。以上测试均在常温下进行。

2 结果与讨论

2.1 无容器制备 $\text{LTZ:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 玻璃

图 1 简单给出了利用无容器技术制备 $\text{LTZ:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 玻璃的工艺步骤。气悬浮技术可以快速地制备玻璃,

成型原料经过激光加热熔化, 最后快速凝固成玻璃球, 整个过程仅需 2 min。玻璃的组成为 $(\text{La}_{0.94-x}\text{Er}_{0.06}\text{Yb}_x)(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{2.25}\text{O}_6$, 当 $x=0.24$ 时样品仍保持透明, 此时 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的总掺杂量达 30%, 说明 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 基质玻璃具有较高的稀土离子溶解度。这是因为 La^{3+} 与 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 同为镧系元素, 电子结构和离子半径等类似, 有利于在基质玻璃中进行高浓度的稀土离子掺杂。

2.2 热学性能分析

利用差热分析可以获得玻璃的特征温度, 从而衡量玻璃的热稳定性。LTZ: $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 玻璃的 DTA 曲线形状大致相同, 图 2 是 1# 玻璃的 DTA 曲线, 其玻璃化转变温度 $T_g=818^\circ\text{C}$, 析晶起始温度 $T_o=906^\circ\text{C}$ 。而氟化物或氟氧化物的 T_g 和 T_o 一般均低于 400°C [20]。所以, LTZ: $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 玻璃具有优良的热稳定性, 可以在很宽的温度范围内应用于光学设备中。 T_o 和 T_g 的差值 $\Delta T(\Delta T=T_o-T_g)$ 常用来表征玻璃的形成能力。 ΔT 越大, 玻璃的形成能力越强。1# 玻璃的 $\Delta T=88^\circ\text{C}$, 远低于硅酸盐或硼酸盐等传统氧化物玻璃 [21-22], 甚至低于一些重金属氧化物玻璃 [23-24], 可见 LTZ: $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 玻璃的形成能力较弱, 难以通过传统的熔融-淬冷法获得块状玻璃。本实验利用气悬浮技术制备一系列球状钛酸盐玻璃, 表明该技术在制备重金属氧化物玻璃上具有极大的优势。

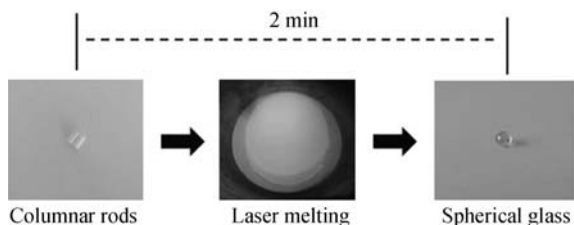


图 1 LTZ: $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 玻璃的无容器制备

Fig. 1 Containerless processing of LTZ: $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ glasses

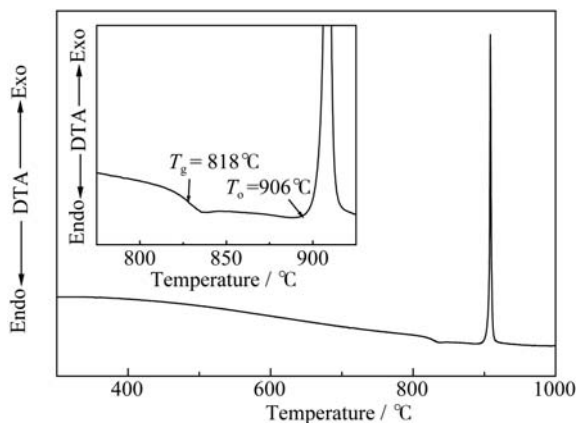


图 2 1# 玻璃的 DTA 曲线

Fig. 2 DTA curve of 1# glass

图 3 给出了 T_g 、 T_o 和 ΔT 随 Yb^{3+} 浓度的变化关系, 随着 Yb^{3+} 浓度的不断增加, T_g 、 T_o 和 ΔT 均呈现下降趋势, 热稳定性下降, 玻璃的形成能力也降低。这主要是由于随着稀土元素掺杂量的不断增加, LTZ: $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 玻璃中稀土离子会积聚于网络空隙或部分稀土离子替代网络形成元素进入网络, 使得玻璃的析晶倾向增强, 玻璃形成能力减弱 [25-26]。

2.3 吸收/透过光谱

利用紫外-可见-近红外分光光度计测定了室温下不同 Yb^{3+} 浓度的 LTZ: $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 玻璃在 400~1600 nm 范围内的吸收曲线, 如图 4 所示。10 个吸收峰中心分别位于 1529、975、797、654、543、522、490、452、443 和 407 nm, 对应于基态到激发态 $^4\text{I}_{13/2}$ 、 $^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$ 、 $^4\text{I}_{9/2}$ 、 $^4\text{F}_{9/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$ 、 $^2\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{F}_{7/2}$ 、 $^4\text{F}_{5/2}$ 、 $^4\text{F}_{3/2}$ 和 $^2\text{H}_{9/2}$ 能级的跃迁。未掺入 Yb^{3+} 时, 975 nm 处的吸收峰强度较弱; 随着掺杂 Yb^{3+} 浓度不断增加, 该吸收峰强度显著增强, 表明 Yb^{3+} 在 975 nm 处的吸收截面远大于 Er^{3+} 。所以, 采用 Yb^{3+} 与 Er^{3+} 共掺, 可以增强玻璃对泵浦光

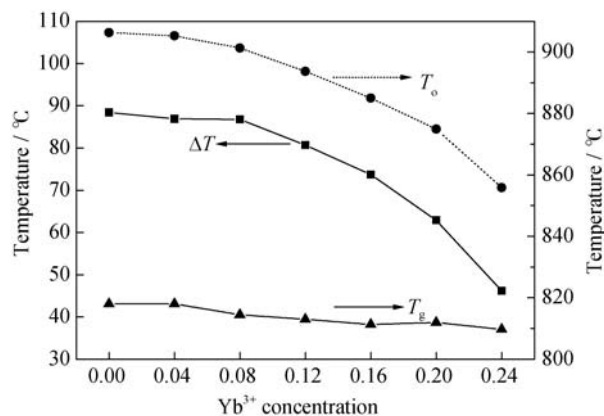


图 3 LTZ: $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 玻璃的热稳定性参数与 Yb^{3+} 浓度的关系
Fig. 3 Dependence of thermal stability parameters of LTZ: $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ glasses on Yb^{3+} concentration

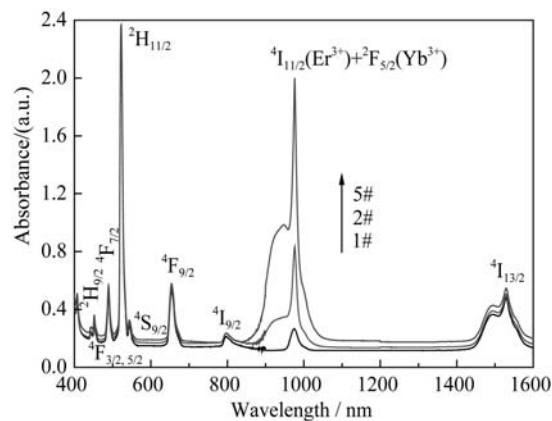


图 4 不同 Yb^{3+} 浓度的 LTZ: $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 玻璃的吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectra of LTZ: $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ glasses with different concentrations of Yb^{3+}

源的吸收,有利于获得更强的上转换发光。

图5为1#和5#玻璃在300~3000 nm范围内的透过光谱。除 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的特征吸收外,样品的透过率达70%左右。材料的理论透过率可通过以下公式计算:反射系数 $R=(n-1)^2/(n+1)^2$,透过率 $T=(1-R)^2$ 。按折射率 $n=2.37$ 计算得理论透过率为69.7%,实验结果与理论值十分接近。由于 $\text{LTZ:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 玻璃在可见光范围具有高透过率,可以有效输出上转换发光。

2.4 上转换发光及其机理

图6为常温下980 nm泵浦时不同 Yb^{3+} 浓度的 $\text{LTZ:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 玻璃的上转换荧光光谱,它由发光中心位于535、554和672 nm的三个发光带组成,分别对应 Er^{3+} 的 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁^[14]。图6插图显示,5#玻璃在40.2 mW激光泵浦下即可发出肉眼可见的明亮绿光。图7给出了535、554 nm绿光强度和672 nm红光强度与 Yb^{3+} 浓度的关系曲线。随着 Yb^{3+} 浓度的增

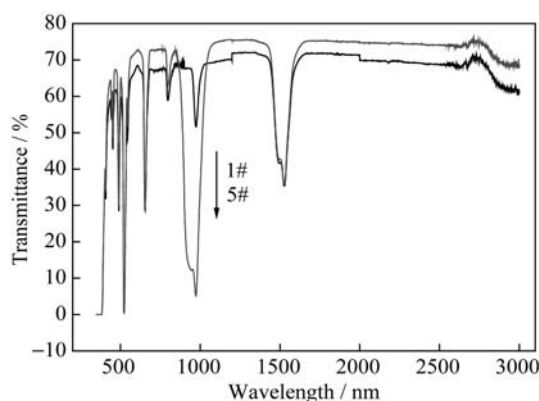


图5 不同 Yb^{3+} 浓度的 $\text{LTZ:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 玻璃的透过光谱
Fig. 5 Transmission spectra of $\text{LTZ:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ glasses with different concentrations of Yb^{3+}

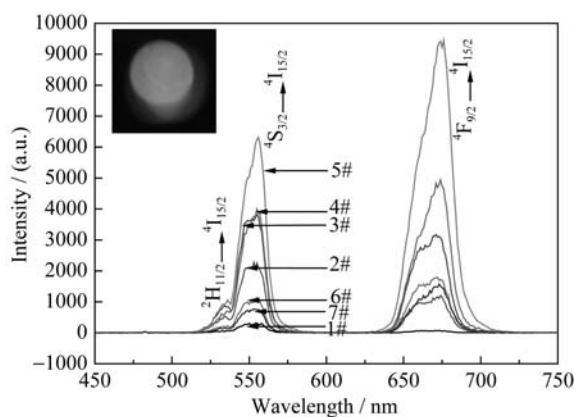


图6 不同 Yb^{3+} 浓度的 $\text{LTZ:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 玻璃的上转换光谱
Fig. 6 Upconversion emission spectra of $\text{LTZ:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ glasses with different concentrations of Yb^{3+}
(The insert is the photo of the sample 5# excited with 40.2 mW)

加,绿光和红光强度均呈现先增加后减小的趋势。当 $x=0.16$ 时, $\text{LTZ:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 玻璃的上转换发光强度达到最大值,此时535 nm绿光强度是未掺 Yb^{3+} 时的13倍,554 nm绿光强度是未掺 Yb^{3+} 的20倍,672 nm红光是未掺 Yb^{3+} 的130倍左右。当 $x>0.16$ 后,上转换发光强度迅速降低,这是由于 Yb^{3+} 浓度过高,掺杂离子间相互作用,发生了浓度猝灭^[27]。为了解释 $\text{LTZ:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 玻璃的上转换发光机理,测量了不同泵浦功率下的上转换荧光光谱,分析了发光强度 I 与泵浦功率 P 的关系。当泵浦功率低于饱和值时,发光强度与泵浦功率满足 $I \propto P^n$,式中 I 为上转换发光强度, P 为泵浦功率, n 为发射一个上转换光子所吸收的泵浦光子数^[28]。因此, n 为 $\lg I - \lg P$ 曲线的斜率。通过线性拟合 $\lg I - \lg P$,得到图8。曲线斜率 n 均接近2,所以535、554 nm处绿光和672 nm处红光发光均是双光子机制。

$\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺玻璃的发光机理已有不少报道^[28-31]。通过分析 $\text{LTZ:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 玻璃的上转换荧光光谱,结合稀土离子的能级结构,阐明了玻璃的上转换发光机理,结果如图9所示。对于535和554 nm绿光,上

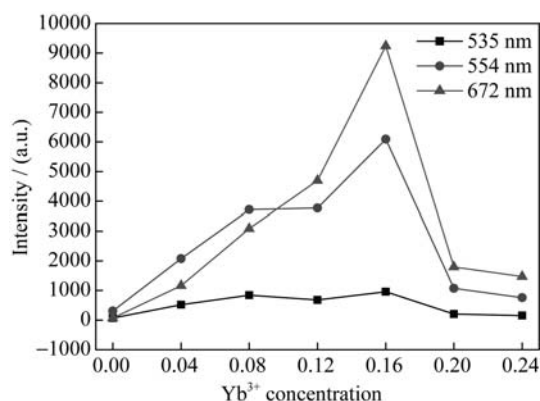


图7 535、554 nm绿光和672 nm红光强度与 Yb^{3+} 浓度的关系
Fig. 7 Dependence of luminescence intensities of $\text{LTZ:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ glasses at 535, 554 and 672 nm on Yb^{3+} concentration

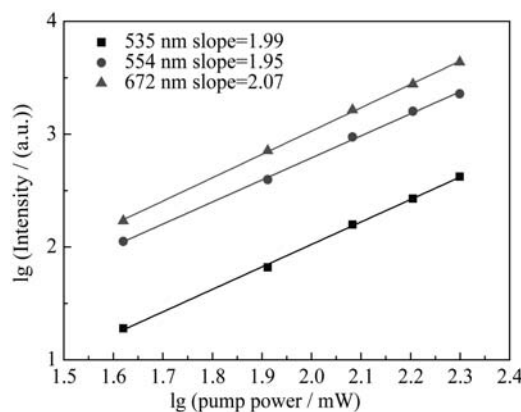


图8 535、554 nm绿光和672 nm红光强度与泵浦功率的关系
Fig. 8 Dependence of luminescence intensities of $\text{LTZ:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ glasses at 535, 554 and 672 nm on pump power

转换过程可能是 Er^{3+} 通过基态吸收 $^4\text{I}_{15/2}(\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+})$ (ET)^[26] 跃迁至 $^4\text{I}_{11/2}$ 。 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级上的 Er^{3+} 通过 $^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}(\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+})$ (ET)、 $^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+}) + h\nu \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}(\text{Er}^{3+})$ (ESA) 跃迁至 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级。另外, 位于 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级的 Er^{3+} 间还可发生交叉弛豫 $^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4\text{I}_{15/2}(\text{Er}^{3+})$ (CR) 而达到 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级^[8]。由于 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级与 $^2\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级间的能量差很小, 位于 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级的 Er^{3+} 很快无辐射弛豫至 $^2\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级。位于 $^2\text{H}_{11/2}$ 能级的 Er^{3+} 部分跃迁至 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级, 发出 535 nm 绿光; 另一部分则无辐射弛豫至 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级, 累积至 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的 Er^{3+} 跃迁至基态发出 554 nm 绿光。因此, 有效的 ET 和 ESA 是绿光发光过程的主要上转换机制。

由于 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的能量差很小, 能级间存在快速的热平衡过程, 可用 535 nm 和 554 nm 绿光的强度比来表征^[4,8]。 $N_{\text{H}}/N_{\text{S}}(\%) = \exp(-\Delta E_{\text{g}}/k_{\text{B}}T) \times 100$ 表示两能级上粒子的数目比, 其中 N_{H} 、 N_{S} 是 $^2\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级上 Er^{3+} 的数目, k_{B} 是玻尔兹曼常数, ΔE_{g} 是两能级的能量差, T 为温度。室温下, $N_{\text{H}}/N_{\text{S}}(\%) \approx 2.5\%$, 所以从图 6、图 7 中可以看到 554 nm 绿光强度远大于 535 nm 绿光强度。

672 nm 红光是位于 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的 Er^{3+} 辐射跃迁至基态发出的。 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级上的 Er^{3+} 累积过程可能如下: (1) 分别由 $^2\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级无辐射弛豫至 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级; (2) 由于 $^4\text{I}_{11/2}$ 和 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的能量差很小, $^4\text{I}_{11/2}$ 能级上的部分 Er^{3+} 无辐射弛豫至 $^4\text{I}_{13/2}$, 接着通过

$^4\text{I}_{13/2}(\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}(\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+})$ (ET) 或 $^4\text{I}_{13/2}(\text{Er}^{3+}) + h\nu \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}(\text{Er}^{3+})$ (ESA) 跃迁至 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级; (3) Er^{3+} 之间发生交叉弛豫 $^4\text{I}_{13/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4\text{I}_{15/2}(\text{Er}^{3+})$ (CR)^[7], 从而达到 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的粒子累积。

从图 7 中可以看出, 当 Yb^{3+} 的掺杂浓度较低时, 672 nm 红光强度低于 554 nm 绿光; 当 Yb^{3+} 掺杂浓度达到 $x=0.12$, 672 nm 的红光强度大于 554 nm 的绿光强度。因为 Yb^{3+} 掺杂浓度的高低不仅会影响样品上转换发光的整体强度, 还会影响红绿光强度比。当掺入适量低浓度的 Yb^{3+} 时, Yb^{3+} 到 Er^{3+} 高效的能量转移使玻璃的上转换绿光和红光强度不断增强。继续提高 Yb^{3+} 浓度, 会发生 Er^{3+} 到 Yb^{3+} 的能量反向传递 $^2\text{H}_{11/2}/^4\text{S}_{3/2}(\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}(\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$ (EBT) 过程^[19, 31-32]。因而, $^4\text{I}_{13/2}$ 能级上的 Er^{3+} 数量增加, 可通过 ESA 或 ET 过程进一步累积到 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级, 跃迁至基态发出红光, 使得红光强度大大增强。此外, 由于 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级上的 Er^{3+} 数量增加, ($^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$) \rightarrow ($^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$) 过程也会增强, 使红光强度增加。同时 EBT 过程使得 $^2\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级上的 Er^{3+} 数目有一定程度的减少, 这与 $x=0.12$ 时 672 nm 红光强度的增加幅度大于 535、554 nm 绿光吻合(图 7)。当 Yb^{3+} 掺杂浓度 $x>0.16$, 发生浓度猝灭, 535、554 和 672 nm 处的发光强度都迅速减弱。这是由于玻璃中掺杂稀土离子浓度过高, Er^{3+} 和 Yb^{3+} 间及 Yb^{3+} 相互之间距离较近, 激发能在 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 间不断传递而损失, 导致绿光和红光强度均降低。因此, EBT、ESA 及 ET 双光子过程是红光发光过程的主要机制。

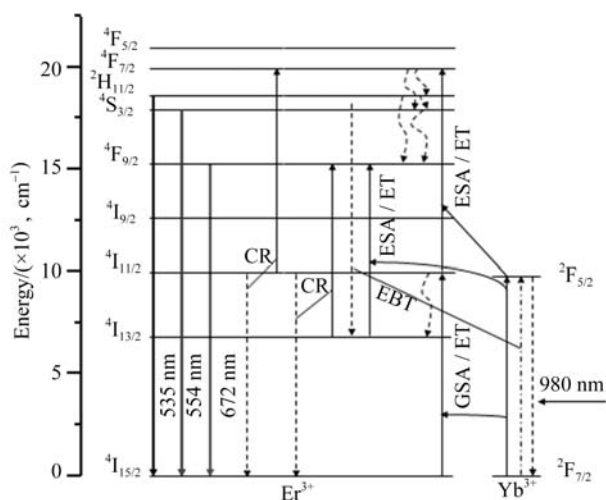


图9 LTZ: $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 玻璃的上转换发光机理简图

Fig. 9 Schematic illustration of the upconversion luminescence of LTZ: $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ glasses

3 结论

1) 利用气悬浮技术成功地获得了不同稀土离子掺杂浓度的透明球状 LTZ: $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 玻璃, 稀土离子的掺杂浓度最高达到 30%。

2) LTZ: $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 玻璃具有良好的热稳定性, 但其热稳定性和玻璃形成能力随 Yb^{3+} 浓度的增加而降低。

3) Yb^{3+} 与 Er^{3+} 共掺可以提高 LTZ: $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 玻璃对 980 nm 泵浦光的吸收, 且在可见光范围内透光率达到 70% 左右, 可以有效输出上转换发光。

4) 随着 Yb^{3+} 浓度的增加, LTZ: $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 玻璃的上转换发光强度先增大后减小。 Yb^{3+} 对于 Er^{3+} 有很强的敏化作用, 且对于红光的影响强于绿光, 当 Yb^{3+} 掺入浓度 $x=0.16$ 时, 上转换发光强度达到最大

值。LTZ:Er³⁺/Yb³⁺玻璃主要的上转换机制是 ET、ESA 及 EBT 双光子过程。

参考文献:

- [1] QIAO Y B, CHEN D P, REN J J, *et al.* Blue emission from Eu²⁺-doped high silica glass by near-infrared femtosecond laser irradiation. *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**(2): 023108–1–3.
- [2] CAMILO M E, ASSUMPÇÃO T A A, DA SILVA D M, *et al.* Influence of silver nanoparticles on the infrared-to-visible frequency upconversion in Tm³⁺/Er³⁺/Yb³⁺ doped GeO₂-PbO glass. *J. Appl. Phys.*, 2013, **113**(15): 153507–1–4.
- [3] MIGUEL A, MOREA R, GONZALO J, *et al.* Near-infrared emission and upconversion in Er³⁺-doped TeO₂-ZnO-ZnF₂ glasses. *J. Lumin.*, 2013, **140**: 38–44.
- [4] SOM T, KARMAKAR B. Efficient green and red fluorescence upconversion in erbium doped new low phonon antimony glasses. *Opt. Mater.*, 2009, **31**(4): 609–618.
- [5] CRUZ G K, KÖPP F M, VIATROSKI M A, *et al.* Re-absorption process in the upconversion green emission of the erbium ion-doped fluorozirconate glass system. *J. Lumin.*, 2010, **130**(4): 645–647.
- [6] HONG J, NIE Q H, DAI S X, *et al.* Effects of Temperature and ytterbium sensitizing on upconversion characteristics in Er-doped tellurite glasses. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23**(5): 1033–1036.
- [7] MAHESHWARAN K, ARUNKUMAR S, SUDARSAN V, *et al.* Structural and luminescence studies on Er³⁺/Yb³⁺ co-doped boro-tellurite glasses. *J. Alloys Compd.*, 2013, **561**: 142–150.
- [8] FENG L, LAI B Y, WANG J, *et al.* Spectroscopic properties of Er³⁺ in a oxyfluoride glass and upconversion and temperature sensor behavior of Er³⁺/Yb³⁺-codoped oxyfluoride glass. *J. Lumin.*, 2010, **130**(12): 2418–2423.
- [9] CHEN X B, SONG Z F, SAWANOBORI N, *et al.* The characteristic saturation phenomenon of upconversion luminescence in holmium-ytterbium-co-doped oxyfluoride glass Ho(0.1)Yb(5):FOG. *Phys. B*, 2008, **403**(21/22): 3847–3852.
- [10] MACIEL G S, DEARAUJO C B, MESSADDEQ Y, *et al.* Frequency upconversion in Er³⁺-doped fluorindate glasses pumped at 1.48 μm. *Phys. Rev. B*, 1997, **55**(10): 6335–6341.
- [11] YANG D L, HOU Y Y, ZHAO X, *et al.* Intense blue upconversion fluorescence of Tm³⁺/Yb³⁺-codoped bismuth tellurite glasses. *Acta Physinica Sinica*, 2006, **55**(8): 4304–4308.
- [12] QIN Z X, YUAN X, XIONG B X, *et al.* Judd-Ofelt theory analysis and spectroscopic properties of Nd³⁺-doped TeO₂-Al₂O₃-Cs₂O tellurite glasses. *Acta Photonica Sinica*, 2013, **42**(1): 1–6.
- [13] ZARZYCKI J. X-ray diffraction study of alkali titanate glasses. *J. Mater. Sci.*, 1971, **6**: 130–135.
- [14] YU J D, KOHARA S, ITOH K, *et al.* Comprehensive structural study of glassy and metastable crystalline BaTi₂O₅. *Chem. Mater.*, 2009, **21**(2): 259–263.
- [15] YU J D, ARAI Y, MASAKI T, *et al.* Fabrication of BaTi₂O₅ glass-ceramics with unusual dielectric properties during crystallization. *Chem. Mater.*, 2006, **18**(8): 2169–2173.
- [16] INOUE H, WATANABE Y, MASUNO A, *et al.* Effect of substituting Al₂O₃ and ZrO₂ on thermal and optical properties of high refractive index La₂O₃-TiO₂ glass system prepared by containerless processing. *Opt. Mater.*, 2011, **33**(12): 1853–1857.
- [17] PAN X H, YU J D, LIU Y, *et al.* Thermal, mechanical, and upconversion properties of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped titanate glass prepared by levitation method. *J. Alloys Compd.*, 2011, **509**(27): 7504–7507.
- [18] ZHANG M H, LIU Y, YU J D, *et al.* A novel upconversion TiO₂-La₂O₃-Ta₂O₅ bulk glass co-doped with Er³⁺/Yb³⁺ fabricated by containerless processing. *Mater. Lett.*, 2012, **66**(1): 367–369.
- [19] ZHANG M H, YU J D, PAN X H, *et al.* Bifunction in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped BaTi₂O₅-Gd₂O₃ glasses prepared by aerodynamic levitation method. *Mater. Res. Bull.*, 2013, **48**(11): 4729–4732.
- [20] BABU P, SEO H J, KESAVULU C R, *et al.* Thermal and optical properties of Er³⁺-doped oxyfluorotellurite glasses. *J. Lumin.*, 2009, **129**(5): 441–448.
- [21] ABDEL-HAMEED S A M, EL-KHESHEN A A. Thermal and chemical properties of diopside-wollastonite glass-ceramics in the SiO₂-CaO-MgO system from raw materials. *Ceram. Int.*, 2003, **29**(3): 265–269.
- [22] YANG Y M, YANG Z P, CHEN B J, *et al.* Spectroscopic properties and thermal stability of Er³⁺-doped germinate-borate glasses. *J. Alloys Compd.*, 2009, **479**(1/2): 883–887.
- [23] XU T F, ZHANG X D, DAI S X, *et al.* Effect of SiO₂ content on the thermal stability and spectroscopic properties of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped tellurite borate glasses. *Phys. B*, 2007, **389**(2): 207–380.
- [24] SIMON S, SIMON V. Thermal characterization of gallium-bismuthate oxide glasses. *Mater. Lett.*, 2004, **58**(29): 3778–3781.
- [25] ZHU J Q, TANG G, BAI C Y, *et al.* Effect of Eu³⁺, Lu³⁺ on formation of gallium fluoride glasses. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2006, **34**(3): 353–357.
- [26] NI Y R, LU C H, ZHANG Y, *et al.* Thermal stability of boroaluminosilicate glass with rare earth doping. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2006, **6**(5): 777–780.
- [27] CHEN Z S, GONG W P, CHEN T F, *et al.* Preparation and upconversion luminescence of Er³⁺/Yb³⁺ codoped Y₂Ti₂O₇ nanocrystals. *Mater. Lett.*, 2012, **68**: 137–139.
- [28] VETRONE F, BOYER J C, CAPOBIANCO J A, *et al.* Significance of Yb³⁺ concentration on the upconversion mechanisms in codoped Y₂O₃:Er³⁺, Yb³⁺ nanocrystals. *J. Appl. Phys.*, 2004, **96**(1): 661–667.
- [29] ZHANG G, SONG F, MING C G, *et al.* Photoluminescence properties and pump-saturation effect of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped Y₂Ti₂O₇ nanocrystals. *J. Lumin.*, 2012, **132**(3): 774–779.
- [30] CHENG G M, FENG S, YIN Y, *et al.* Optical character of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped P₂O₅-CaO-Na₂O-Al₂O₃-AgO phosphate glass. *Opt. Commun.*, 2011, **284**(7): 1868–1871.
- [31] SOLIS D, ROSA L D E, MEZA O, *et al.* Role of Yb³⁺ and Er³⁺ concentration on the tunability of green-yellow-red upconversion emission of codoped ZrO₂:Yb³⁺-Er³⁺ nanocrystals. *J. Appl. Phys.*, 2010, **108**(2): 023103–1–9.
- [32] SONG H W, SUN B J, WANG T, *et al.* Three-photon upconversion luminescence phenomenon for the green levels in Er³⁺/Yb³⁺ codoped cubic nanocrystalline yttria. *Solid State Commun.*, 2004, **132**(6): 409–413.