

# Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺碲酸盐 玻璃三基色上转换发光的影响

王大刚 周亚训 戴世勋 王训四 沈 祥 陈飞飞 王 森

(宁波大学信息科学与工程学院, 浙江 宁波 315211)

**摘要** 用高温熔融法制备了 Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺碲酸盐玻璃样品, 在 TeO<sub>2</sub>-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃组分的基础上, 引入声子能量较低的重金属氧化物 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 研究了 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组分对基质样品拉曼光谱和 Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺样品上转换发光光谱的影响。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中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。随着重金属氧化物 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组分含量的增加, 玻璃基质的最大声子能量降低, Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺样品的三基色上转换发光强度均有所提高, 且 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组分的引入对上转换蓝光发光强度的影响要大于其对绿光和红光的影响。

**关键词** 材料; 碲酸盐玻璃; 声子能量; 上转换发光; Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺

**中图分类号** TN244; O482.31 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.0406001

## Influence of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Three Fundamental Color Upconversion Luminescence of Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-Codoped Tellurite Glasses

Wang Dagang Zhou Yaxun Dai Shixun Wang Xunsi

Shen Xiang Chen Feifei Wang Sen

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

**Abstract** Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped tellurite glasses are prepared by conventional melt-quenching method. The heavy metal oxide Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with lower phonon energy is introduced into the tellurite glass with a composition of TeO<sub>2</sub>-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the effect of the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on the Raman spectra of the matrixes and the upconversion luminescence spectra of the Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped samples are studied. The results show that the intense red (662 nm), green (546 nm) and blue (480 nm) emissions of the tellurite-based glasses are simultaneously observed at room temperature under 975 nm laser diode(LD) excitation. With the increase of the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content, the phonon energy of host glass decreases, and the three fundamental color upconversion luminescence intensities of the Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped glasses enhance accordingly, in which the effect of the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on the enhancement of the blue luminescence intensity is greater than that of the green and red.

**Key words** materials; tellurite glasses; phonon energy; upconversion luminescence; Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped

**OCIS codes** 160.4670; 160.5690; 300.1030; 300.2140; 300.2530

## 1 引 言

众所周知,节能环保是当今世界的发展主流,扩大上转换发光材料的应用范围自然也要以此为出发

点,因此以上转换发光材料作为白光发光二极管(LED)的荧光物质是一个理想的选择。目前,市场上白光 LED 大多以紫外光激发三基色荧光粉来实

收稿日期: 2010-09-01; 收到修改稿日期: 2010-12-06

基金项目: 浙江省自然科学基金(Y107070)、宁波市自然科学基金(2010A610172)、宁波“新型光电功能材料及器件”创新团队(2009B21007)、宁波大学研究生创新基金(G10JA002)、SRIP 和宁波大学胡岚优秀博士基金资助课题。

作者简介: 王大刚(1984—),男,硕士研究生,主要从事宽带光纤放大器和稀土发光学等方面的研究。

E-mail: wangdagang1985@126.com

导师简介: 周亚训(1965—),男,博士,教授,主要从事宽带光纤放大器和稀土发光学等方面的研究。

E-mail: zhoyaxun@nbu.edu.cn

现,存在着专利垄断、对荧光物质性能要求高、紫外污染和价格昂贵等问题<sup>[1,2]</sup>。如果能够用上转换玻璃发光材料研制出白光 LED,将填补基于近红外光激发白光 LED 的空白,市场前景必然巨大。因此,探索性能优良的稀土掺杂基质玻璃并实现上转换三基色发光必将成为今后上转换发光的研究重点。国外的 Dwivedi 等<sup>[3~6]</sup>,国内的杨中民等<sup>[7,8]</sup>研究小组均在稀土共掺玻璃中实现了三基色上转换发光,并通过三基色混合得到了白光发射。但是目前实现的上转换发光强度较弱,特别是蓝光的上转换强度很弱,影响了白光的发光品质。

要想获得较强且稳定输出的上转换白光,基质材料的选择十分重要。玻璃中稀土离子的上转换发光强度与基质的最大声子能量有关,基质声子能量越小,无辐射弛豫过程越弱,上转换发光就越强<sup>[9~11]</sup>,而玻璃的网络形成体是决定玻璃基质最大声子能量的最主要因素。为了追求更高的上转换发光效率,科研工作者在降低玻璃基质最大声子能量、寻求更低声子能量玻璃形成体方面做了大量工作。近年来,一系列低声子能量的玻璃被开发出来用于提高上转换发光效率,如卤化物玻璃和硫化物玻璃等。但卤化物和硫化物玻璃存在着不易制备、化学稳定性差、强度低和激光损伤阈值低等缺点,使其在实际应用中受到了限制。与卤化物和硫化物玻璃相比,氧化物玻璃具有制备简单、热稳定性和化学稳定性好以及强度高优点,所以一些优良的氧化物玻璃例如硝酸盐玻璃作为首选的上转换发光基质材料受到了人们普遍关注。

一些常见的重金属原子例如 Bi 和 Pb 等具有较大的原子半径、较弱的 M—O 键(M=Bi、Pb),它们与 O 原子构成的重金属氧化物(如 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO 等)均具有较小的声子能量(分别为 460 cm<sup>-1</sup> 和 500 cm<sup>-1</sup>),因此可以预料引入这些重金属氧化物组分,必然会对玻璃中三基色上转换的发光性能产生影响。为此,本文研究了重金属氧化物 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组分的引入对于 Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺硝酸盐玻璃三基色上转换发光特性的影响,旨在确定合适的高品质白光发光玻璃组分。

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

选取 (75-x)TeO<sub>2</sub>-xBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20ZnO-5La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x=0,5,10,15) 的硝酸盐玻璃系统作为研究对象,各氧化物前面的数值表示摩尔分数,所用玻璃原料纯度均

为分析纯。对应的样品编号依次为 TBZL0, TBZL5, TBZL10, TBZL15。掺杂的稀土 Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的纯度均大于 99.99%, 掺杂质量分数分别为 0.5%, 0.25%, 2%。

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 ℃ 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 ℃ 左右温度点保温 2 h 后以自然降温方式冷却至室温。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。

### 2.2 性能测试

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。拉曼光谱采用 FT 型 Raman 光谱仪测试, 测量范围为 100~1500 cm<sup>-1</sup>。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 400~750 nm, 选用 975 nm 波长半导体激光器(LD)作为激发光源。所有测试均在室温下完成。

## 3 结果与讨论

### 3.1 吸收光谱

室温下测得的 Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺硝酸盐玻璃样品吸收光谱如图 1 所示。其中 468, 689, 791, 1191 和 1720 nm 波长处的吸收分别是 Tm<sup>3+</sup> 离子从基态<sup>3</sup>H<sub>6</sub> 能级到激发态<sup>1</sup>G<sub>4</sub>, <sup>3</sup>F<sub>3</sub>, <sup>3</sup>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>H<sub>5</sub> 和<sup>3</sup>F<sub>4</sub> 能级的跃迁; 而 449, 468, 486, 545, 645, 1161 和 1954 nm 处的吸收分别是 Ho<sup>3+</sup> 离子从基态<sup>5</sup>I<sub>8</sub> 能级到激发态<sup>5</sup>G<sub>6</sub>, <sup>5</sup>K<sub>8</sub>, <sup>5</sup>F<sub>3</sub>, <sup>5</sup>S<sub>2</sub>, <sup>5</sup>F<sub>5</sub>, <sup>5</sup>I<sub>6</sub> 和<sup>5</sup>I<sub>7</sub> 能级的跃迁。由图 1 可见, 吸收光谱中位于 975 nm 附近的吸收波段比较强烈, 这个吸收波段主要是由于 Yb<sup>3+</sup> 离子的吸收(<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>)引起的。同时, 从图中还可以看出, Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺 4 块不同组分的硝酸盐玻璃样品的吸收光谱非常相近, 吸收光谱中的每个吸收峰位置和强度随玻璃组分几乎不变。这说明 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组分的引入引起的配位场的一些变化对稀土离子的吸收跃迁影响比较小, 这是由于稀土离子的吸收跃迁主要取决于它的 4f 电子, 而 4f 电子被 5s5p 电子壳层屏蔽因而对外部环境的变化相对稳定。因此, 处于不同玻璃基质中的同种稀土离子, 它们的吸收光谱是大同小异的, 其吸收峰强度主要

取决于掺杂的稀土离子浓度。

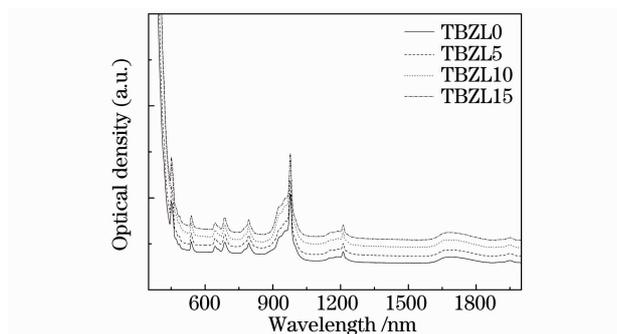


图 1 Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺 TBZL 玻璃的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped tellurite glasses

### 3.2 拉曼光谱

不同 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组分含量下未掺杂的 TBZL 玻璃拉曼光谱如图 2 所示。由图可知, TBZL 玻璃中主要存在着 3 个特征吸收峰<sup>[12~14]</sup>, 分别是: 1) 423 cm<sup>-1</sup> 处 Te-O-Te 键的弯曲振动; 2) 660 cm<sup>-1</sup> 处 [TeO<sub>4</sub>] 双锥的伸缩振动; 3) 768 cm<sup>-1</sup> 处 [TeO<sub>3</sub>] 和/或 [TeO<sub>3+1</sub>] 三方锥的伸缩振动。由图 2 可见, 在同样的测试条件下, 随着重金属氧化物 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组分含量的增加, TBZL 玻璃的最大声子能量从 TBZL0 样品的 768 cm<sup>-1</sup> 下降到了 TBZL15 样品的 715 cm<sup>-1</sup>。根据文献<sup>[15]</sup>报道, 这种变化主要是由于 [TeO<sub>3</sub>] 向 [TeO<sub>3+1</sub>] 转变引起的, 可见 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组分的引入对碲酸盐玻璃网络的形成产生了一定影响。因此可以初步推测, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组分的引入能够提高 Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺碲酸盐玻璃的三基色上转换发光强度。

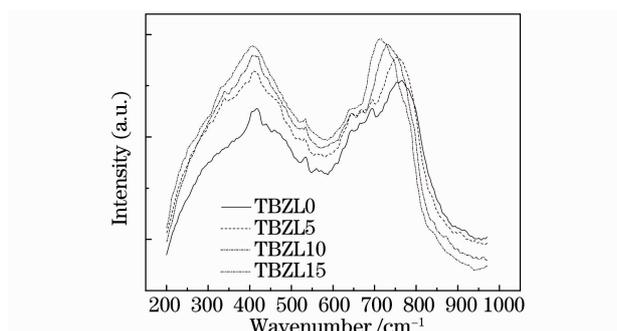


图 2 不同 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量下未掺杂 TBZL 样品的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of the undoped tellurite glasses with the different Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents

### 3.3 上转换光谱

975 nm 波长 LD 抽运下, 室温下测量到的 Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺 TBZL 玻璃样品上转换发光光谱如图 3 所示。由图可知, 制备的玻璃样品中可以同时观察到较为强烈的 662 nm 红光

(Ho<sup>3+</sup>: <sup>5</sup>F<sub>5</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub>; Tm<sup>3+</sup>: <sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub>), 546 nm 绿光 [Ho<sup>3+</sup>: <sup>5</sup>S<sub>2</sub> (<sup>5</sup>F<sub>4</sub>) → <sup>5</sup>I<sub>8</sub>] 和 480 nm 蓝光 (Tm<sup>3+</sup>: <sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub>) 三基色上转换发光。与不含 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化物的 TBZL0 样品相比, 引入 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组分的 TBZL 样品的蓝光、绿光和红光的上转换发光强度均得到了一定程度的提高。同时如图 4 所示, 蓝光发光强度与绿光和红光发光强度的比值也随着 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组分含量的增加而增大, 这说明 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组分的引入对蓝光上转换发光强度的增强作用更为明显, 大于其对绿光和红光的影响。

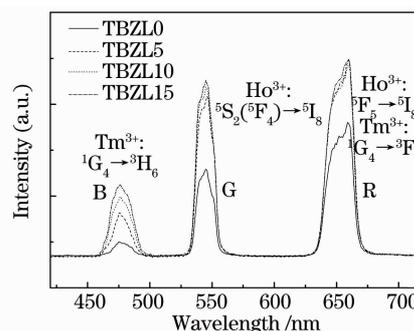


图 3 Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺 TBZL 样品的上转换发光光谱

Fig. 3 Upconversion luminescence spectra of Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped tellurite glasses

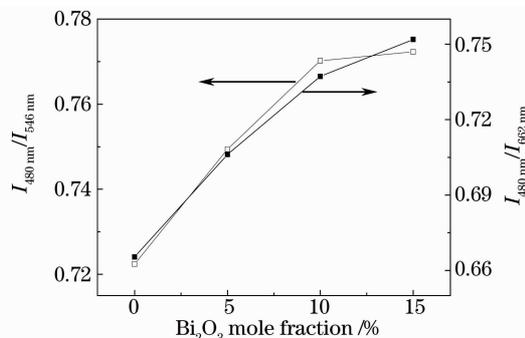


图 4 Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺 TBZL 样品中蓝光与绿光和红光上转换强度比随 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的变化

Fig. 4 Upconversion intensity ratio of the blue to the green and red with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mole fraction in Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped tellurite glasses

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。图 5 为 Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺 TBZL 玻璃样品红、绿、蓝光三色发光强度与抽运功率的对数依赖关系。从图中可以看出, 红光、绿光和蓝光的上转换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

2.03、1.91 和 2.94,文献[16,17]的研究表明上转换红光和绿光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。

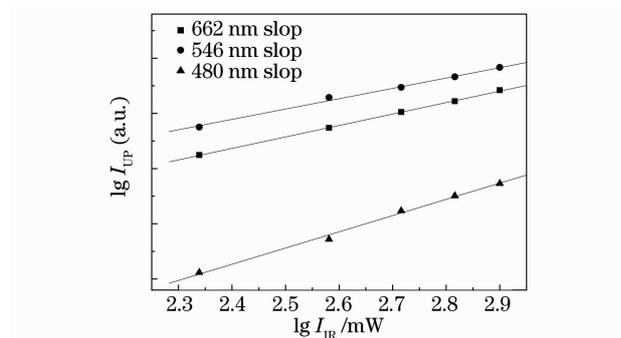


图 5  $Tm^{3+}/Ho^{3+}/Yb^{3+}$  共掺 TBZL 玻璃上转换发光强度与抽运功率的关系

Fig. 5 Dependence of upconversion luminescence intensity on the pump power of  $Tm^{3+}/Ho^{3+}/Yb^{3+}$ -codoped TBZL glasses

### 3.4 上转换发光机理分析

根据吸收光谱和能量匹配情况,基于  $Yb^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  和  $Ho^{3+}$  离子的能级图,对玻璃样品中  $Yb^{3+}$  离子敏化  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  离子的上转换发光机理进行了讨论,如图 6 所示。在 975 nm 波长 LD 的激发下,对于蓝光上转换,其发光实现过程为:1)  $Yb^{3+}$  离子通过基态吸收(GSA)被激发至 $^2F_{5/2}$ 能级( $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ ),处于激发态 $^2F_{5/2}$ 能级上的  $Yb^{3+}$  离子与处于基态的  $Tm^{3+}$  离子之间发生能量转移(ET): $^2F_{5/2}(Yb^{3+}) + ^3H_6(Tm^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2}(Yb^{3+}) + ^3H_5(Tm^{3+})$ ,使  $Tm^{3+}$  离子从基态 $^3H_6$ 能级被激发到 $^3H_5$ 能级;2) $^3H_5$ 能级上的  $Tm^{3+}$  离子迅速无辐射弛豫至 $^3F_4$ 能级,处于 $^3F_4$ 能级上的  $Tm^{3+}$  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  $Yb^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  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  $Tm^{3+}$  离子迅速无辐射弛豫至 $^3H_4$ 能级;3)处于 $^3H_4$ 能级上的  $Tm^{3+}$  离子再次通过 ESA: $^3F_4(Tm^{3+}) + a \text{ photon} \rightarrow ^1G_4(Tm^{3+})$ 和  $Yb^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  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  $Tm^{3+}$  离子通过 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 能级间跃迁,发射出 480 nm 的蓝光。

对于绿光上转换,其发光实现过程为:1)处于基态 $^5I_8$ 能级的  $Ho^{3+}$  离子通过来自于  $Yb^{3+}$  离子的能量转移: $^2F_{5/2}(Yb^{3+}) + ^5I_8(Ho^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2}(Yb^{3+}) + ^5I_6(Ho^{3+})$ 被激发到 $^5I_6$ 能级;2) $^5I_6$ 能级上的一部分

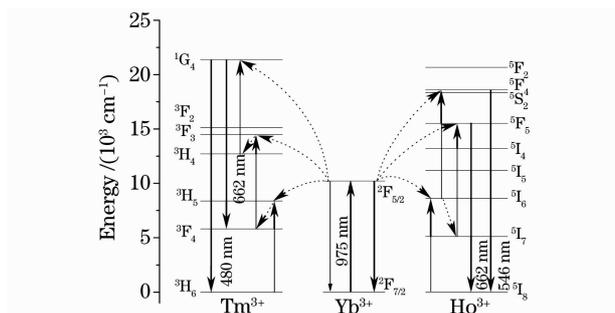


图 6  $Tm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  和  $Ho^{3+}$  离子能级以及在 TBZL 玻璃中的跃迁机理图

Fig. 6 Energy levels of  $Tm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,

$Ho^{3+}$  and transition mechanism in TBZL glasses

$Ho^{3+}$  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  $Yb^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  离子之间发生的能量转移: $^2F_{5/2}(Yb^{3+}) + ^5I_6(Ho^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2}(Yb^{3+}) + ^5S_2(^5F_4)(Ho^{3+})$ 跃迁到 $^5S_2(^5F_4)$ 能级上;最后,  $Ho^{3+}$  离子通过 $^5S_2(^5F_4) \rightarrow ^5I_8$ 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:1)一部分处于 $^1G_4$ 能级上的  $Tm^{3+}$  离子在 $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ 能级间跃迁发射出 662 nm 的红光;2)处于 $^5I_6$ 能级上的一部分  $Ho^{3+}$  离子通过无辐射弛豫至 $^5I_7$ 能级,  $^5I_7$  能级上的  $Ho^{3+}$  离子再通过激发态吸收(ESA): $^5I_7(Ho^{3+}) + a \text{ photon} \rightarrow ^5F_5(Ho^{3+})$ 和  $Yb^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  离子之间发生的能量转移: $^2F_{5/2}(Yb^{3+}) + ^5I_7(Ho^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2}(Yb^{3+}) + ^5F_5(Ho^{3+})$ 跃迁到 $^5F_5$ 能级上,最后通过  $Ho^{3+}$  离子的 $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ 能级间跃迁,产生 662 nm 波长的红光。由前面上转换发光强度与抽运功率的对数依赖关系可知,662 nm 波长的红光主要是一个双光子吸收过程的结果,这表明 TBZL 玻璃样品中上转换红光主要来自于  $Ho^{3+}$  离子的贡献。

处于激发态上的稀土离子寿命主要取决于多声子弛豫以及与玻璃中残留的受主杂质(例如 OH 基)间的基于声子辅助的能量传递过程,这些过程遵循多声子弛豫理论中的能隙定律<sup>[9,18]</sup>。随着  $Tm^{3+}/Ho^{3+}/Yb^{3+}$  共掺硝酸盐玻璃中  $Bi_2O_3$  组分含量的增加,玻璃基质的最大声子能量相应降低,  $Yb^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  和  $Ho^{3+}$  离子在激发态上的停留时间随之增长,这提高了  $Yb^{3+}$  与  $Tm^{3+}$  离子、 $Yb^{3+}$  与  $Ho^{3+}$  离子间发生能量传递以及  $Tm^{3+}$  和  $Ho^{3+}$  离子发生激发态吸收的几率,参与上转换发光的  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  离子数增加。因此,随着玻璃中  $Bi_2O_3$  组分含量的增加,红、绿和蓝三基色上转换发光强度相应增强。同时,由前面分析可知,由于上转换蓝光源来自于

三光子吸收过程,显然相对于双光子吸收过程的上转换红光和绿光具有更快的增长速率。

## 4 结 论

制备了 Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺组分为 TeO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的碲酸盐玻璃样品,测试了玻璃样品的吸收光谱、拉曼光谱和上转换发光光谱,分析了 Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺玻璃样品的上转换发光机理和能量转移过程,着重讨论了重金属氧化物 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组分的引入对样品三基色上转换发光的影响。研究结果表明,Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺碲酸盐玻璃可以产生比较强烈的红、绿和蓝三基色上转换可见发光。同时,重金属氧化物 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组分的引入在一定程度上改变了碲酸盐玻璃的网络结构,降低了玻璃基质的整体声子能量,从而进一步增强了玻璃样品三基色上转换的发光强度,特别是蓝光上转换发光强度。说明该 Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺的碲酸盐玻璃可以作为白光 LED 的理想发光材料。

## 参 考 文 献

- Xu Guofang, Rao Haibo, Yu Xinmei *et al.*. The realization of white LEDs and the selection of phosphor materials [J]. *Advanced Display*, 2007, **78**(8): 59~63  
徐国芳, 饶海波, 余心梅 等. 白光 LED 的实现及荧光粉材料的选取[J]. *显示技术*, 2007, **78**(8): 59~63
- Shen Yi, Wang Shaoyan. Research exhibition and application of up-conversion luminous materials [J]. *J. Hebei Polytechnic University*, 2009, **31**(1): 76~79  
沈毅, 王少艳. 上转换发光材料研究进展与应用[J]. *河北理工大学学报*, 2009, **31**(1): 76~79
- Y. Dwivedi, A. Rai, S. B. Rai. Intense white upconversion emission in Pr/Er/Yb codoped tellurite glass [J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, **104**(4): 3509~3512
- J. E. C. Silva, G. F. Sa, P. A. Santa-Cruz. White light simulation by up-conversion in fluoride glass host [J]. *J. Alloys and Compounds*, 2002, **344**(1-2): 260~263
- A. S. Gouveia-Neto, L. A. Bueno, R. F. Nascimento *et al.*. White light generation by frequency upconversion in Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped fluorolead germanate glass [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(9): 1114~1116
- A. S. Gouveia-Neto, L. A. Bueno, R. F. Nascimento *et al.*. Multiwavelength visible and white light generation by frequency upconversion emission in Tm/Ho/Yb triply codoped fluorogermanate glass-ceramic [J]. *Phys. Chem. Glasses*, 2009, **50**(1): 37~40
- Yang Zhongmin, Jiang Zhonghong. Frequency upconversion emissions in layered lead-germanate-tellurite glasses for three-color display [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2005, **351**(30-32): 2576~2580
- Xu Shiqing, Wang Wei, Deng Degang *et al.*. Three-color upconversion luminescence of rare earth codoped oxyhalide tellurite glasses [J]. *J. Rare. Earths*, 2008, **26**(6): 895~898
- M. J. Weber. Radiative and multiphonon relaxation of rare-earth ions in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. *Phys. Rev.*, 1968, **171**(2): 283~291
- Tang Bin, Wang Zheng, Yang Yi *et al.*. Synthesis and luminescence properties of Er<sup>3+</sup>-doped transparent oxy-fluoride germanate glass ceramics [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(8): 2344~2349  
唐彬, 王政, 羊毅 等. 掺铒透明氧氟锗酸盐微晶玻璃的制备及发光性能研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(8): 2344~2349
- Yang Yanmin, Yang Zhiping, Zhang Cangsheng *et al.*. Spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup> doped borate glass containing more silver [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2009, **30**(1): 47~50  
杨艳民, 杨志平, 张沧生 等. 铒激活重掺银硼酸盐玻璃光谱性质 [J]. *发光学报*, 2009, **30**(1): 47~50
- L. L. Neindre, S. Jiang, B. C. Hwang *et al.*. Effect of relative alkali content on absorption linewidth in erbium-doped tellurite glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, **255**(1): 97~102
- A. Jha, S. Shen, M. Naftaly *et al.*. Structural origin of spectral broadening of 1.5- $\mu$ m emission in Er<sup>3+</sup>-doped tellurite glasses [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, **62**(10): 6215~6227
- S. Khatir, J. Bolka, B. Capoen *et al.*. Raman spectroscopic characterization of Er<sup>3+</sup>-doped tellurite-based glasses [J]. *J. Mol. Struct.*, 2001, **563&564**: 283~287
- H. Burger, K. Kneipp, H. Hobert *et al.*. Glass formation, properties and structure of glasses in the TeO<sub>2</sub>-ZnO system [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, **151**(1-2): 134~142
- Li Chenxia, Kang Juan, Zheng Fei *et al.*. Upconversion luminescence of Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped oxyfluoride silicate glass ceramics [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(5): 1184~1189  
李晨霞, 康娟, 郑飞 等. Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺的氧氟硅酸盐微晶玻璃上转换发光 [J]. *中国激光*, 2009, **36**(5): 1184~1189
- Cao Baosheng, Feng Zhiqing, He Yangyang *et al.*. Effect of Li<sup>3+</sup> codoping on upconversion emissions of Er<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(7): 1861~1865  
曹保胜, 冯志庆, 何洋洋 等. Li<sup>3+</sup> 共掺杂对掺 Er<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> 粉末上转换发光特性的影响 [J]. *光学学报*, 2010, **30**(7): 1861~1865
- T. Miyakawa, D. L. Dexter. Phonon sidebands, multiphonon relaxation of excited states, and phonon-assisted energy transfer between ions in solids [J]. *Phys. Rev. B*, 1970, **1**(7): 2961~2969