

# Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺氟氧微晶玻璃的光谱性质及 Judd-Ofelt 理论分析

肖生春 吕景文 郑涛 桑琦

(长春理工大学理学院, 吉林 长春 130022)

**摘要** 制备了新的 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺氟氧硅酸盐微晶玻璃, 测试了荧光光谱、吸收光谱。研究了氟氧化物微晶玻璃中 Er<sup>3+</sup> 离子的上转换发光特性, 采用 Judd-Ofelt 理论对样品光谱进行了分析, 拟合得到了强度参数,  $\Omega_2 = 4.4756$ ,  $\Omega_4 = 1.0059$ ,  $\Omega_6 = 1.2098$ 。计算了样品的辐射寿命、跃迁几率、荧光分支比等光谱参数。结果表明, 样品通过热处理形成了氟化物微晶, 降低了声子能量, 提高了上转换效率。绿光、红光上转换荧光强度比玻璃样品增强约 2 到 3 倍。Judd-Ofelt 理论分析表明 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺氟氧微晶玻璃具有较高的上转换效率, 是制作微型激光器和三维立体显示的优良材料之一。

**关键词** 材料; 微晶玻璃; 荧光光谱; 吸收光谱; 上转换; 光谱参数

**中图分类号** TQ171.1<sup>+</sup>2 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201239.0206002

## Spectroscopic Properties and Judd-Ofelt Theory Analysis of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> Co-Doped Oxyfluoride Glass Ceramics

Xiao Shengchun Lü Jingwen Zheng Tao Sang Qi

(School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China)

**Abstract** Using the oxyfluoride silicate glass ceramics co-doped Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> ions, this paper tested fluorescence spectroscopy, absorption spectroscopy. The up-conversion luminescence properties of the Er<sup>3+</sup> ion in the oxyfluoride glass-ceramics were studied, with analysis on the spectra of samples with Judd-Ofelt theory, and the intensity parameters are obtained,  $\Omega_2 = 4.4756$ ,  $\Omega_4 = 1.0059$ ,  $\Omega_6 = 1.2098$ . Radiative lifetimes of samples, transition probabilities, and fluorescence branching ratio spectral parameters are concluded. The results show that the samples formed fluoride microcrystal by heat treatment, which lower phonon energy and greatly improve the up-conversion efficiency. The infrared to green or to red up conversion luminescence intensities for the glass-ceramics are evaluated to be nearly 2 to 3 times as high as that of aluminosilicate glasses. Judd-Ofelt theory show that theoxyfluoride glass-ceramics co-doped Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> ions have high up-conversion efficiency, and it is one of fine materials for the production of micro-laser and three-dimensional display.

**Key words** materials; glass ceramics; fluorescence spectroscopy; absorption spectroscopy; upconversion; spectral parameters

**OCIS codes** 160.2540; 160.2750; 160.3380

## 1 引言

稀土掺杂能量上转换<sup>[1]</sup>玻璃或者晶体自问世以来受到了广泛的关注。特别是在掺铒光纤放大器(EDFA)中得到了应用, 上转换材料也是被认为制作微型激光器的优良材料之一, 特别是在三维立体显示中, 稀土掺杂微晶玻璃有不可替代的优势。要

提高上转换效率, 降低稀土离子无辐射跃迁概率, 最好的方法是选择声子能量低的玻璃基质材料。氟化物玻璃基质材料声子能量较低, 但氟化物低热稳定性和低化学性能及低机械稳定性, 使其应用受到了极大的限制。为了解决这些问题, 国内外研究机构进行了发掘新型上转换材料的研究。近几年来, 关

收稿日期: 2011-09-29; 收到修改稿日期: 2011-11-15

基金项目: 国家自然科学基金(11075026)资助课题。

作者简介: 肖生春(1980—), 男, 博士研究生, 讲师, 主要从事光学玻璃方面的研究。E-mail: xiaoshengchun@sina.com.cn

导师简介: 吕景文(1951—), 男, 教授, 主要从事光学玻璃方面的研究。E-mail: ljwcc@126.com(通信联系人)

于氧氟纳米微晶玻璃中稀土离子的上转换发光特性的研究正在成为一个新的热点。1993年, Wang等<sup>[2]</sup>首次报道了单掺  $\text{Er}^{3+}$  和双掺  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  的氧氟化物纳米微晶玻璃。2000年 Vetrone等<sup>[3]</sup>报道了  $\text{Er}^{3+}$  在硝酸盐玻璃中的上转换发光。 $\text{CaF}_2$ <sup>[4]</sup>,  $\text{NaYF}_4$ <sup>[5]</sup>,  $\text{YF}_3$  等纳米晶相继被报道, 2009年, 陈大钦等<sup>[6]</sup>在  $\text{YF}_3$  玻璃陶瓷体系中共掺  $\text{Tm}^{3+}-\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  实现了白光的发射。热处理后在玻璃基体内部形成了均匀氟化物纳米微晶, 稀土离子优先富集在微晶中, 到目前为止, 稀土离子究竟掺入哪一种氟化物微晶中, 仍然没有一致的结论。氧氟化物纳米微晶玻璃中微晶尺寸为几十个纳米, 内部形成纳米微晶玻璃的透射率没有损失, 与氧氟化物玻璃基质一样, 仅是紫外波段吸收带边略有红移<sup>[2,6~10]</sup>。氟化物玻璃制备条件苛刻, 极为困难, 退火机制复杂, 极易析晶失透, 目前国内很少有这样的报道, 氧化物玻璃更常见。本文制备了一种新  $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  共掺氟化物微晶玻璃, 制备过程相对比较容易, 化学稳定性好。通过热处理提高了上转换效率, 并用 Judd-Ofelt(J-O) 理论进行了分析, 与其他玻璃 J-O 参数比较, 本文制备的玻璃 J-O 参数更为合理, 更容易激发, 上转换效率提高明显。

## 2 实 验

实验采用基质为  $36\text{SiO}_2-18\text{BaF}_2-18\text{Ba}(\text{NO}_3)_2-15\text{Sr}(\text{NO}_3)_2-2\text{AlF}_3-10\text{Yb}_2\text{O}_3-x\text{Er}_2\text{O}_3$ , 其中稀土氧化物纯度为 99.99%, 其他原料为分析纯试剂。将原料混合均匀后倒进铂金坩锅中熔化, 熔化温度 1480  $^{\circ}\text{C}$ , 并且保温 0.5 h, 待原料完全熔化均匀后, 将玻璃熔体倒出, 得到最初的氟氧化物玻璃。将玻璃块置于精密退火炉中于 780  $^{\circ}\text{C}$  保温 4 h, 然后关闭精密退火炉电源, 自动降温至室温, 得到热处理后的样品。将热处理后的样品加工成 2 mm 厚两大面抛光的试样, 采用 Perkin-Elmer-Lambda 900UV/V15/N1R 型分光光度仪测量吸收光谱。采用 Niclet-800 型傅里叶变换红外光谱仪测量其荧光光谱, 采用 Ultima IV X 射线衍射(XRD) 仪测量衍射光谱, 采用 NETZSCH STA 409 PC 差示扫描量热仪对进行差热分析。本实验均在室温下进行。

## 3 结果及分析

### 3.1 样品差热分析及 X 射线衍射实验

为了提高上转换效率, 降低玻璃声子能量, 将样

品进行晶化热处理使其结晶而获得一种多晶材料。在对玻璃进行晶化处理时, 玻璃态向晶态的转化需要一定的活化能, 以克服结构单元重排时的势垒, 势垒高, 所需的析晶活化能也就越大, 玻璃析晶能力就小; 势垒越低, 所需的析晶活化能也就越小, 即玻璃析晶能力大, 因此, 析晶活化能在一定程度上反映了玻璃析晶能力的大小。将玻璃样品用玛瑙研钵磨细, 过 400 目筛, 然后作差热分析。图 1 为样品差热分析曲线, 其转变温度  $T_g$  为 780  $^{\circ}\text{C}$ 。析晶温度  $T_x$  为 911  $^{\circ}\text{C}$ 。选取热处理温度在析晶温度附近, 保温 2 h。

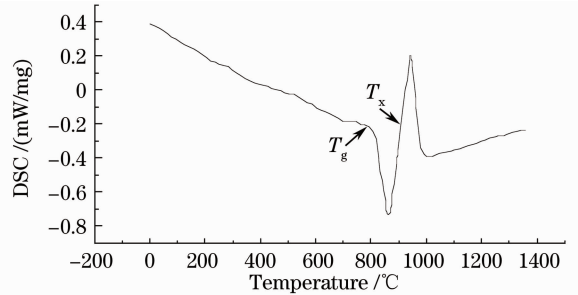


图 1  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺氟氧微晶玻璃差热分析曲线  
Fig. 1 Differential thermal analysis curve of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped oxyfluoride glass ceramics

这样热处理得到的微晶玻璃, 才能最大限度地满足预定的微观结构, 样品晶粒微细, 数量也多, 材料具有很高的机械强度和化学性能。图 2、3 分别为样品热处理前、后的 XRD 图谱, 通过图 3 观察到多个 X 射线衍射峰, 玻璃透射率降低。经过对比, 发现经过热处理的玻璃样品内形成了  $\text{BaF}_2$  微晶, 但玻璃本身结构复杂, 析晶晶相繁多, 有待进一步的实验分析。

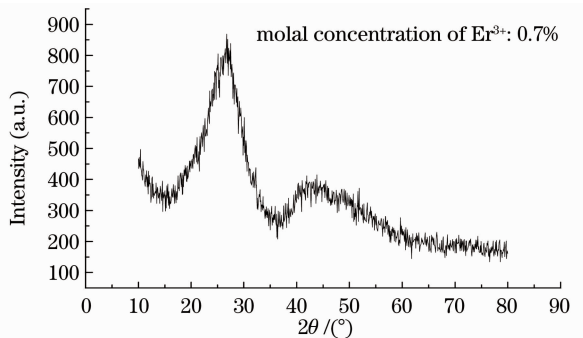


图 2  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺氟氧微晶玻璃热处理前 XRD 谱

Fig. 2 XRD spectroscopy of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped oxyfluoride glass ceramics before heat treatment

### 3.2 上转换荧光光谱

基质中稀土离子的浓度是有限制的, 浓度太低, 吸收很弱; 浓度太高, 容易出现浓度猝灭, 本文制备

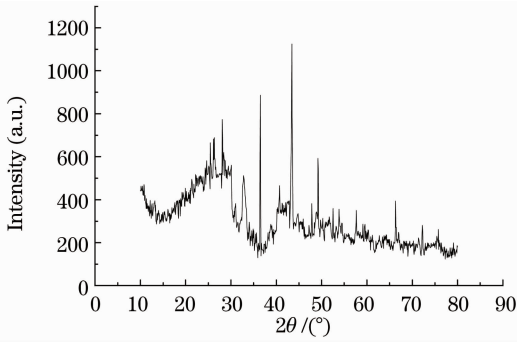


图 3 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺氟氧微晶玻璃热处理后 XRD 谱

Fig. 3 XRD spectroscopy of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped oxyfluoride glass ceramics after heat treatment

了不同 Er<sup>3+</sup> 浓度的样品,其上转换荧光光谱如图 4 所示,上转换主要为红光 645 nm 和绿光 545 nm、522 nm 和蓝光 480 nm 组成。从图 4、5 中可以看出,上转换荧光强度并不随 Er<sup>3+</sup> 浓度的增加而增加,而是先减小后增加,再减小。在 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺氟氧玻璃中,稀土离子间的作用主要有 3 种:1) Yb<sup>3+</sup> 对 Er<sup>3+</sup> 的能量传递 ET1;2) Er<sup>3+</sup> 离子间的交叉弛豫 CR;3) Er<sup>3+</sup> 对 Yb<sup>3+</sup> 的能量传递 ET2。当 Yb<sup>3+</sup> 离子浓度很高且不变而 Er<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度较低时,ET1 作用很强,而 ET2 作用很弱可忽略。此时,随着 Er<sup>3+</sup> 离子浓度的增加,Er<sup>3+</sup> 离子间距离急剧减小而 Yb<sup>3+</sup> 与 Er<sup>3+</sup> 离子间距离变化不大,因此 ET1 作用变化不大而 CR 作用逐渐增强,导致上转换发光强度降低。当 Er<sup>3+</sup> 离子摩尔分数达到 0.5% 时,ET1 作用与 CR 作用达到一个平衡,上转换发光强度出现极小值。持续增加 Er<sup>3+</sup> 离子浓度,此时 Er<sup>3+</sup> 离子间距离变化较缓慢而 Yb<sup>3+</sup> 与 Er<sup>3+</sup> 离子间距离减小较为明显,导致 ET1 作用比 CR 作用强,因此发光强度增加。当 Er<sup>3+</sup> 离子摩尔分数为 0.7% 时,ET2 作用逐渐增强,减弱了 ET1 作用,从而使这

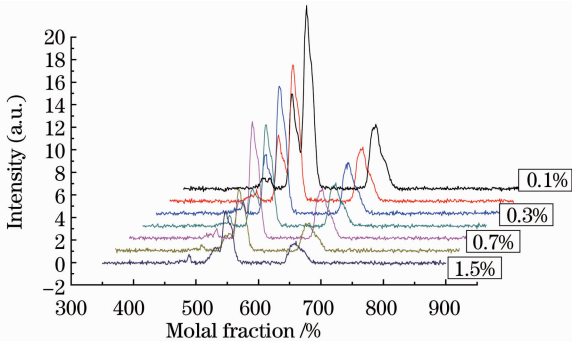


图 4 不同 Er<sup>3+</sup> 离子浓度的上转换发光图  
Fig. 4 Up-conversion luminescence in different Er<sup>3+</sup> ion densities

3 种作用达到一个新的平衡,发光强度出现极大值。当 Er<sup>3+</sup> 离子摩尔分数超过 0.7% 时,ET2 作用明显较其他两种作用强,导致发光强度降低。

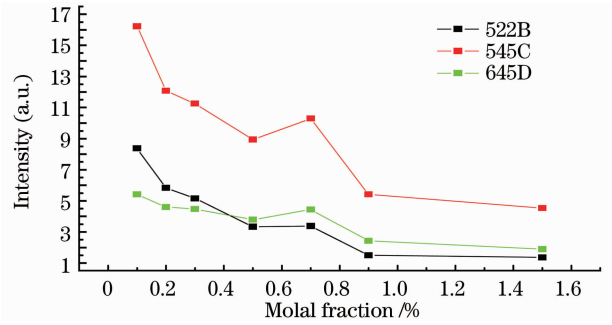


图 5 红光与绿光强度与 Er<sup>3+</sup> 离子浓度的关系  
Fig. 5 Intensity of red and green light in different Er<sup>3+</sup> ion densities

图 6 为 980 nm 激光抽运下样品热处理前后上转换荧光光谱图,从图中可以看出热处理后样品的荧光强度明显强于无热处理玻璃样品,主要由于在氧氟纳米微晶玻璃的制备过程中,经过热处理析晶过程,稀土离子优先富集在微晶中,在提高玻璃稳定性的同时大大地降低了玻璃样品的声子能量,提高了上转换效率。氧氟化物纳米微晶玻璃中微晶尺寸为几十纳米,内部形成纳米微晶玻璃的透射率没有损失,与氧氟化物玻璃基质一样,仅是紫外波段吸收带边略有红移。

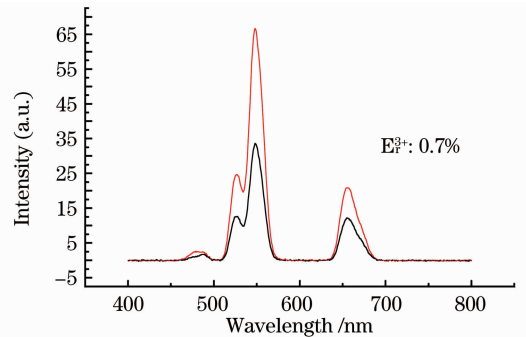


图 6 980 nm 激光抽运下样品热处理前后上转换荧光光谱图

Fig. 6 Pre-and post-treatment upconversion fluorescence spectroscopy of sample pumped by 980 nm laser

### 3.3 吸收光谱及光谱参数计算

#### 3.3.1 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺氟氧微晶玻璃吸收光谱

图 7 为 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺氟氧玻璃热处理前后的吸收光谱图,吸收光谱形状及从基态向各个激发态跃迁对应的吸收峰位置基本没有发生变化,但微晶玻璃的截止波长相对基质玻璃而言略有向长波方向偏移,这主要是因为微晶玻璃中产生了晶相颗

粒<sup>[4,7,8]</sup>。图中横坐标为波长  $\lambda$ , 纵坐标为吸收系数。从图 7 可以看出  $\text{Er}^{3+}$  有 13 个吸收峰, 分别是基态  $^4\text{I}_{15/2}$  到激发态  $^4\text{I}_{13/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$ ,  $^4\text{I}_{9/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{F}_{7/2}$ ,  $^4\text{F}_{5/2}$ ,  $^4\text{F}_{3/2}$ ,  $^2\text{H}_{9/2}$ ,  $^4\text{G}_{11/2}$ ,  $^4\text{G}_{9/2}$  的吸收, 对应的波长分别为 1534, 975, 799, 645, 545, 522, 480, 451, 443, 407, 378, 365 nm, 随  $\text{Er}^{3+}$  浓度的增加吸收峰也逐渐增强, 在 975 nm 处有一个强烈的吸收峰, 这是由大量的敏化剂  $\text{Yb}^{3+}$  离子从基态  $^2\text{F}_{7/2}$  到激发态  $^2\text{F}_{5/2}$  的吸收引起的。 $\text{Yb}^{3+}$  离子越多吸收光也越多, 传递给  $\text{Er}^{3+}$  离子能量也越多, 上转换发光强度随  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度的增加而增加, 但  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度过大又会引起能量的反向传递, 不利于上转换, 经过分析,  $\text{Yb}^{3+}$  离子摩尔分数为 10% 时上转换效果最佳。

### 3.3.2 光谱参数的计算

按照 J-O<sup>[11,12]</sup> 理论, 则  $4f^N$  电子组态的电偶极子跃迁谱线强度计算公式为

$$S_{JJ'} = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \frac{\langle 4f^N(\alpha SL)J \times \parallel U^{(\lambda)} \parallel 4f^N(\alpha' S' L')J' \rangle}{\parallel U^{(\lambda)} \parallel 4f^N(\alpha' S' L')J' \rangle} \right|^2, \quad (1)$$

表 1 玻璃基态至激发态跃迁的振子强度、谱线强度

Table 1 Oscillator strength and spectral line intensity in transition from glass ground state to excitation state

Transition $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow$ ( $S', L'$ ) $J'$	Spectral region /nm	$\nu / \text{cm}^{-1}$	$\lambda / \text{nm}$	$K(\lambda)$	$\int \kappa(\lambda) d\lambda$	$f_{\text{exp}}^{\text{ed}} / 10^{-6}$	$S_{JJ'} / 10^{-20}$	$f_{\text{md}} / 10^{-6}$
$\rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	1446~1582	6519	1534	21.31885	0.720291	1.184233981	0.486369	
$\rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	875~1040	10256	975	354.3079	49.641313	51.87430679		
$\rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	783~815	12516	799	3.46178	0.722233	0.6184845		
$\rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	637~683	15361	651	4.97298	1.562883	1.090465322		
$\rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$	539~557	18349	545	1.0874	0.487605	0.284819003		
$\rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$	511~537	19231	520	13.89948	6.846420	3.815674716		
$\rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$	477~502	20492	488	3.0789	1.721978	0.90064138		
$\rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$	447~461	22173	451	1.23837	0.810903	0.391967461		
$\rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$	438~447	22573	443	0.70987	0.481774	0.228744801		
$\rightarrow ^2\text{H}_{9/2}$	403~413	24570	407	1.32334	1.064031	0.464144454		
$\rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$	372~391	26455	378	15.77263	14.702535	5.956463032		
$\rightarrow ^4\text{G}_{9/2}$	361~371	27397	365	3.86401	3.862996	1.511198494		

其次将实验测得的吸收谱线强度  $S_{JJ'}$  与各能级间的约化矩阵元进行计算机拟合, 如果谱带重叠大于 25% 则算作一个吸收带, 对应的  $U_{JJ'}^{(\lambda)}$  相加, 矩阵元严格讲与基质有关, 但对大多数能级讲, 差别不大, 拟合得出最佳的  $\Omega_{\lambda}$  参量。

令

$$\sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} U_{JJ'}^{(\lambda)} = S_{JJ'}, \quad (2)$$

其相当于解一个矩阵方程:

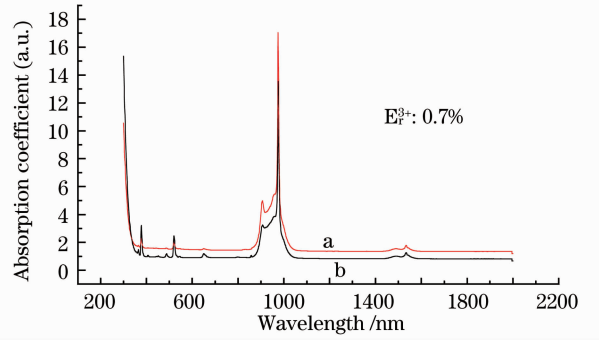


图 7  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺氟氧玻璃吸收光谱图。

(a) 热处理前; (b) 热处理后

Fig. 7 Absorption spectroscopy of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped oxyfluoride glass. (a) Before heat treatment; (b) after heat treatment

式中  $\Omega_{\lambda}$  为谱线强度参数 (具有面积量纲),  $\langle 4f^N(\alpha SL)J \parallel U^{(\lambda)} \parallel 4f^N(\alpha' S' L')J' \rangle$  为约化矩阵元, 目前所有的三价离子的吸收跃迁约化矩阵元都已列成表格<sup>[13~15]</sup>。首先通过实验测得吸收谱强度  $S_{JJ'}$ , 再通过计算机拟合得到谱线强度参数。通过计算得出样品基态至激发态跃迁的振子强度、谱线强度, 结果如表 1 所示。

$$\begin{cases} S_{J_{1t}} = \Omega_2 U_{J_1}^{(2)} + \Omega_4 U_{J_1}^{(4)} + \Omega_6 U_{J_1}^{(6)} \\ S_{J_{2t}} = \Omega_2 U_{J_2}^{(2)} + \Omega_4 U_{J_2}^{(4)} + \Omega_6 U_{J_2}^{(6)} \\ \vdots \\ S_{J_{nt}} = \Omega_2 U_{J_n}^{(2)} + \Omega_4 U_{J_n}^{(4)} + \Omega_6 U_{J_n}^{(6)} \end{cases} \quad (3)$$

将(3)式写成矢量形式, 即

$$\mathbf{S}_t = \mathbf{U}\boldsymbol{\Omega}. \quad (4)$$

用 Matlab 编程计算即可得出最佳的  $\Omega_{\lambda}$  参量。结果如表 2 所示。由于 J-O 理论通过吸收光谱计算出强度参数。强度参数  $\Omega_{\lambda} (\lambda=2, 4, 6)$  只与稀土离

子及基质有关,与具体的发光能级无关,所以它在一定程度上反映了基质玻璃的结构性质。与其他基质玻璃的  $\Omega_\lambda$  相比较,可以看到本实验玻璃的 J-O 参量  $\Omega_2$  较大,表明该玻璃的共价性更强,因为  $\Omega_2$  与玻璃的结构和配位场的对称性、有序性有密切关系, $\Omega_2$  越大,玻璃的共价性能越强,反之,玻璃的离子性越强<sup>[16]</sup>。 $\Omega_6$  的大小与玻璃中 Er-O 键共价性的强弱有关,Er-O 键共价性越强, $\Omega_6$  值越小,反之  $\Omega_6$  值越大<sup>[17]</sup>。表 2 是微晶玻璃中 Er<sup>3+</sup> 离子的光谱强度参数,基质玻璃中 Er<sup>3+</sup> 离子的光谱强度参数通过计算得出  $\Omega_2 = 4.0408, \Omega_4 = 1.8205, \Omega_6 = 1.4021$ 。可

以看出掺 Er<sup>3+</sup> 硅酸盐微晶玻璃的强度参数  $\Omega_4, \Omega_6$  均较小, $\Omega_2$  值要大于普通硅酸盐玻璃、磷酸盐玻璃、氟磷酸盐玻璃、铋酸盐玻璃和碱硼酸盐玻璃的  $\Omega_2$  值,说明 Er<sup>3+</sup> 离子在掺 Er<sup>3+</sup> 硅酸盐玻璃中受到周围离子的极化作用较强,Er<sup>3+</sup> 离子周围环境非对称性较高,Er-O 键共价性较强。稀土离子结构和配位对称程度较低,更容易被激发。实验发现,没有经过热处理玻璃的  $\Omega_6$  要明显小于经过热处理后玻璃的  $\Omega_6$  值,而且发射光谱强度有明显的增强,说明发射光谱强度主要依赖强度参数  $\Omega_6$ 。

表 2 Er<sup>3+</sup> 离子约化矩阵元及强度参数

Table 2 Reduced matrix element and intensity parameter of Er<sup>3+</sup> ion.

Transition <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → (S', L')J'	$\nu / \text{cm}^{-1}$	$[U^{(2)}]^2$	$[U^{(4)}]^2$	$[U^{(6)}]^2$	$f_{\text{cal}}$		$f_{\text{exp}}$	$(f_{\text{exp}} - f_{\text{cal}})^2 / 10$
					$f_{\text{cal}}^{\text{ed}}$	$f_{\text{cal}}^{\text{md}}$		
→ <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	6519	0.0195	0.1173	1.4299	1.177046	0.486369	1.206660	0.020862511
→ <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	10256	0.0291	0.0004	0.3969	0.584495		49.641310	240.6571329
→ <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	12516	0	0.1856	0.0122	0.235255		0.722233	0.023714832
→ <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	15361	0	0.5275	0.4612	1.560171		1.562883	7.35401 × 10 <sup>-7</sup>
→ <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	18349	0	0	0.2230	0.461877		0.487605	6.61919 × 10 <sup>-5</sup>
→ <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub>	19231	0.7326	0.4222	0.0927	6.846483		6.846420	3.95999 × 10 <sup>-10</sup>
→ <sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>	20492	0	0.1467	0.6280	1.734764		1.721978	1.63474 × 10 <sup>-5</sup>
→ <sup>4</sup> F <sub>5/2</sub>	22173	0	0	0.2237	0.559886		0.810903	0.006300967
→ <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	22573	0	0	0.1256	0.320028		0.481774	0.002616164
→ <sup>2</sup> H <sub>9/2</sub>	24570	0	0.0157	0.2278	0.667987		1.064031	0.015685092
→ <sup>4</sup> G <sub>11/2</sub>	26455	0.897	0.5123	0.1172	11.531360		14.702530	1.005634833
→ <sup>4</sup> G <sub>9/2</sub>	27397	0	0.2436	0.1190	0.994379		3.862996	0.82289603
$\Omega_2 (10^{-20})$	$\Omega_4 (10^{-20})$	$\Omega_6 (10^{-20})$		$\delta_{\text{RMS}} (10^{-6})$				
4.4756	1.0059	1.2098		15.57417499				

最后,利用强度参数  $\Omega_\lambda$  和(1)式,结合文献[13] 给出的约化矩阵元  $U_{J'J}^{\lambda}$  计算发光谱线强度  $S_{J'J'}$ ,由

此便可计算自发辐射跃迁几率  $A_{J'J'}$ 、辐射寿命  $\tau$  和 荧光分之比  $\beta$ ,结果如表 3 所示。

表 3 玻璃激发态至基态跃迁的光谱参数

Table 3 Spectroscopy parameter of the transition from glass excitation state to ground state

Transition (S', L')J' → (S, L)J	2J+1	$\nu / \text{cm}^{-1}$	$[U^{(2)}]^2$	$[U^{(4)}]^2$	$[U^{(6)}]^2$	$S_{J'J}^{\text{ed}} / S_{J'J}^{\text{md}}$		$f_{\text{cal}} / 10^{-6}$		$A_{\text{r}} / \text{s}^{-1}$		$\sum A_{\text{r}} / \text{s}^{-1}$	$\beta$	$\tau / \mu\text{s}$
						10 <sup>-20</sup>	10 <sup>-20</sup>	$f_{\text{cal}}^{\text{ed}}$	$f_{\text{cal}}^{\text{md}}$	$A_{\text{red}}$	$A_{\text{md}}$			
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	16	6519	0.02	0.12	1.46	1.97	0.72	1.20	0.49	80.33	32.59	112.992	1.00	8856.06
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	16	10256	0.03	0.00	0.40	0.60		0.57	0.00	95.10	0.00	115.02	82.68	8694.31
→ <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	14	3609	0.02	0.11	1.04	1.46	0.95	0.56	0.41	11.56	8.36		17.32	
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	16	12516	0.00	0.15	0.01	0.15		0.18	0.00	44.36	0.00	71.22	62.29	14040.86
→ <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	14	5768	0.00	0.01	0.64	0.78		0.48	0.00	25.29	0.00		35.51	
→ <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	12	2159				0.00	0.71	0.00	0.21	0.00	1.57		2.20	
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	16	15361	0.00	0.57	0.47	1.13		1.62	0.00	603.37	0.00	786.70	76.70	1271.13
→ <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	14	8635	0.01	0.16	0.09	0.31		0.28	0.00	33.21	0.00		4.22	
→ <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	12	5036	0.07	0.01	1.26	1.83	0.00	1.15	0.00	45.97	0.00		5.84	
→ <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	10	2867	0.10	0.01	0.01	0.45	16.40	0.19	7.84	2.50	101.65		13.24	
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	16	18353	0.00	0.00	0.23	0.28		0.47	0.00	251.41	0.00	400.50	62.78	2496.89
→ <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	14	11852	0.00	0.00	0.35	0.42		0.53	0.00	117.88	0.00		29.43	
→ <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	12	8243	0.00	0.00	0.08	0.10		0.10	0.00	10.90	0.00		2.72	
→ <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	10	6084	0.00	0.07	0.26	0.38		0.35	0.00	20.30	0.00		5.07	
<sup>4</sup> H <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	16	19231	0.71	0.41	0.09	3.68		6.60	0.00	3846.94	0.00	7184.20	53.55	139.19

Transition (S',L')J'→(S,L)J	2J+1	ν/cm <sup>-1</sup>	[U <sup>(2)</sup> ] <sup>2</sup>	[U <sup>(4)</sup> ] <sup>2</sup>	[U <sup>(6)</sup> ] <sup>2</sup>	S <sub>J'J</sub> <sup>sd</sup> /S <sub>JJ</sub> <sup>md</sup>		f <sub>cal</sub> /10 <sup>-6</sup>		Ar/s <sup>-1</sup>		ΣAr/s <sup>-1</sup>	β	τ/μs
						10 <sup>-20</sup>	10 <sup>-20</sup>	f <sub>cal</sub> <sup>sd</sup>	f <sub>cal</sub> <sup>md</sup>	A <sub>rad</sub>	A <sub>md</sub>			
→ <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	14	12646				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00	
→ <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	12	9037				0.00	20.53	0.00	25.78	0.00	3319.62		46.21	
→ <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	10	6878				0.00	0.17	0.00	0.20	0.00	14.72		0.20	
→ <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	10	4011				0.00	0.17	0.00	0.12	0.00	2.92		0.04	
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	16	20492	0.00	0.15	0.63	0.91		1.73	0.00	1147.56	0.00	1212.19	94.67	824.95
→ <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	14	13812				0.00		0.00	0.00	0.00	0.00		0.00	
→ <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	12	10203				0.00		0.00	0.00	0.00	0.00		0.00	
→ <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	10	8044				0.00	0.37	0.00	0.50	0.00	51.03		4.21	
→ <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	10	5177				0.00	0.37	0.00	0.32	0.00	13.60		1.12	
<sup>2</sup> H <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	16	24570	0.00	0.08	0.17	0.28		0.65	0.00	620.00	0.00	8037.62	7.71	124.41
→ <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	14	18046	0.07	0.12	0.41	0.94		1.82	0.00	932.22	0.00		11.60	
→ <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	12	14404	0.08	0.11	0.10	0.57	0.20	1.02	0.41	334.97	133.17		5.82	
→ <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	10	12176	0.01	0.01	0.00	0.04	8.68	0.08	17.62	18.03	4118.54		51.47	
→ <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	10	9291	0.01	0.03	0.06	0.15	8.68	0.20	13.44	27.62	1829.86		23.11	
→ <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub>	12	5409				0.00	0.67	0.00	0.50	0.00	23.21		0.29	
→ <sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>	8	4035				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00	
<sup>4</sup> G <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	16	26455	0.92	0.53	0.12	4.78		11.81	0.00	13027.67	0.00	16645.67	78.26	60.08
→ <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	14	19888	0.10	0.26	0.26	1.03	0.00	2.18	0.00	1357.98	0.00		8.16	
→ <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	12	16245	0.00	0.49	0.01	0.51	0.26	1.04	0.58	432.43	243.38		4.06	
→ <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	10	14018	0.06	0.01	0.05	0.36	0.49	0.75	1.14	231.44	353.52		3.51	
→ <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	10	11133	0.44	0.39	0.01	2.39	0.49	3.97	0.91	775.72	177.09		5.72	
→ <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub>	12	7251	0.01	0.16	0.11	0.32	0.26	0.29	0.26	24.00	21.64		0.27	
→ <sup>4</sup> H <sub>9/2</sub>	10	1842				0.00	0.49	0.00	0.15	0.00	0.80		0.00	

从表 3 中可以看出,各能级的荧光寿命较长,明显长于普通硅酸盐玻璃、磷酸盐玻璃、氟磷酸盐玻璃、铋酸盐玻璃和碱硼酸盐玻璃,说明 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺硅酸盐微晶玻璃能有效地降低声子能量,提高上转换效率,实验中表现出 Er<sup>3+</sup>离子的荧光增强。

### 4 结 论

制备了新型 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺氟氧硅酸盐微晶玻璃,Er<sup>3+</sup>离子最佳摩尔分数为 0.7%,样品通过热处理形成了氟化物微晶,降低了声子能量,大大地提高了上转换效率。J-O 理论分析得知 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺氟氧硅酸盐微晶玻璃与普通硅酸盐玻璃、磷酸盐玻璃、氟磷酸盐玻璃、铋酸盐玻璃和碱硼酸盐玻璃比较,具有共价性更强,稀土离子结构和配位对称程度较低,更容易被激发,发射光谱强度有明显增强。是制作微型激光器和三维立体显示的优良材料之一。

### 参 考 文 献

- 1 F. E. Auzel. Materials and devices using double-pumped phosphous with energy transfer[J]. *Proc. IEEE*, 1973, **61**(6): 758~786
- 2 Y. Wang, J. Ohwaki. New transparent vitroceramics codoped with Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> for efficient frequency upconversion [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(24): 3268~3271
- 3 F. Vetrone, J. C. Boyer, J. A. Capobianco *et al.*. 980 nm excited upconversion in an Er-doped ZnO-TeO<sub>2</sub> glass[J]. *Appl.*

*Phys. Lett.*, 2002, **80**(10): 1750~1754

- 4 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.掺铒透明氟氧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
- 5 Han Wanlei, Jia Yutao, Song Yinglin. Characters of luminescence from Tm<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> Tri-doped oxyfluoride glass ceramics[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(2): 0216001  
韩万磊,贾玉涛,宋瑛林. Tm<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>共掺的氟氧化物玻璃陶瓷的发光特性[J]. *光学学报*, 2011, **31**(2): 0216001
- 6 Chen Daqin, Wang Yuansheng, Yu Yunlong *et al.*. A bright white light up-conversion emission in glass-ceramic[P]. China Patent; CN 101456675, 2009-06-17  
陈大钦,王元生,余运龙等.通过上转换发射明亮的玻璃陶瓷[P]. 中国, CN 101456675, 2009-06-17
- 7 Zhang Long, Zhang Junjie, Qi Changhong *et al.*. Energy transfer and upconversion in Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped AlF<sub>3</sub>-base fluoride glass[J]. *Chinese J. Lasers*, 2000, **A27**(5): 459~465  
张龙,张军杰,祁长鸿等. Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺的氟铝基玻璃的能量传递与上转换发光[J]. *中国激光*, 2000, **A27**(5): 459~465
- 8 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
- 9 Yang Zhiyong, Luo Lan, Chen Wei. Spectral analyses of rare-earth ions in solid luminescent materials[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(4): 598~602  
杨志勇,罗澜,陈玮. 稀土掺杂固体发光材料的光谱分析[J]. *光学学报*, 2007, **27**(4): 598~602
- 10 Li Chenxia, Xu Shiqing, Ye Renguang *et al.*. Optical properties of Eu<sup>2+</sup>/Eu<sup>3+</sup> doped SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> glass-ceramic[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(4): 1084~1087

- 李晨霞, 徐时清, 叶仁广 等.  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  掺杂的微晶玻璃发光特性研究[J]. 光学学报, 2010, **30**(4): 1084~1087
- 11 B. R. Judd. Optical absorption intensities of rare-earth ions[J]. *Phys. Rev.*, 1962, **127**(3): 750~761
- 12 G. S. Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions[J]. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**(3): 511~520
- 13 W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak. Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution[J]. *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**(10): 4412~4423
- 14 W. T. Carnall, P. R. Fields, B. G. Wybourne. Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution [J]. *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**(11): 3797~3806
- 15 W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak. Electronic energy levels in the trivalent lanthanides aqeo ions[J]. *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**(10): 4424~4442
- 16 S. Tanabe, T. Ohyagi, N. Soga *et al.*. Compositional dependence of Judd-Ofelt parameters of  $\text{Er}^{3+}$  ions in alkali-metal borate glasses[J]. *Phys. Rev. B*, 1992, **46**(6): 3305~3310
- 17 S. Tanabe, T. Ohyagi, S. Todoroki *et al.*. Relation between the  $\Omega_6$  intensity parameter of  $\text{Er}^{3+}$  ions and the  $^{151}\text{Eu}$  isomer shift in oxide glasses[J]. *Appl. Phys.*, 1993, **73**(12): 8451~8454

栏目编辑: 韩 峰