

doi:10.3788/gzxb20174609.0916003

Tm³⁺/Yb³⁺ 共掺氟氧化物碲酸盐玻璃的上转换发光及光学温度传感

吴中立¹, 吴红梅², 唐立丹³, 李煜¹, 郭宇², 姚震³

(1 辽宁工业大学 机械工程与自动化学院, 辽宁 锦州 121001)

(2 辽宁工业大学 化学与环境工程学院, 辽宁 锦州 121001)

(3 辽宁工业大学 材料科学与工程学院, 辽宁 锦州 121001)

摘 要:采用高温熔融淬火法成功的合成了 Tm³⁺/Yb³⁺ 共掺杂的含有不同浓度 Tm³⁺ 的氟氧化物碲酸盐玻璃。测量了样品的吸收光谱, 结果表明 Yb³⁺ 和 Tm³⁺ 成功掺入到玻璃基质中。在 980 nm 激发下, 样品在 801 nm (³H₄ → ³H₆) 发射最强, 在 476 nm (¹G₄ → ³H₆) 和 651 nm (¹G₄ → ³F₄) 发射较弱; 分析了上转换发光强度与 Tm³⁺ 浓度依赖关系, 确定了上转换发光的最佳掺杂浓度为 0.1% Tm₂O₃; 探讨 Tm³⁺ 的上转换发光机理和 Tm³⁺ 的浓度猝灭机理, 结果表明在 980 nm 激发下 Tm³⁺ 获得的能量主要来自于 Yb³⁺ → Tm³⁺ 的能量传递, Tm³⁺ 的浓度猝灭机理为 Tm³⁺-Tm³⁺ 之间的交叉弛豫导致的无辐射能量传递, 根据能量匹配的原则, 给出可能的交叉弛豫通道。此外, 在 980 nm 激发以 ³F_{2,3} 和 ³H₄ 作为热耦合能级研究分析了 Tm³⁺ 在氟氧化物碲酸盐玻璃中的温度传感性能, 结果表明灵敏度随温度的升高而升高, 说明 Tm³⁺ 掺杂的氟氧化物碲酸盐玻璃可以作为光纤传感材料, 且在高温灵敏度更佳。

关键词:上转换; 浓度猝灭; 稀土掺杂; 温度传感; 光学材料; 光谱; Tm³⁺; Yb³⁺

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2017)09-0916003-7

Up-conversion Light-emitting and Optical Temperature Sensing for Tm³⁺/Yb³⁺ Codoped Oxyfluoride Tellurite Glass

WU Zhong-li¹, WU Hong-mei², TANG Li-dan³, LI Yu¹, GUO Yu¹, YAO Zhen³

(1 Faculty of Mechanical Engineering and Automation, Liaoning University of Technology, Jinzhou, Liaoning 121001, China)

(2 School of Chemical and Environmental Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou, Liaoning 121001, China)

(3 School of Materials Science and Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou, Liaoning 121001, China)

Abstract: A series of Tm³⁺/Yb³⁺ co-doped oxyfluoride tellurite glasses with various Tm³⁺ concentrations was synthesized via a conventional high temperature solid state method. Absorption spectra showed that Yb³⁺ and Tm³⁺ were successfully incorporated into the matrix. The sample exhibited strong 801 nm emissions corresponding to ³H₄ → ³H₆ transitions, with weak 476 and 651 nm emission respectively corresponding to the ¹G₄ → ³H₆ and ¹G₄ → ³F₄ transition. Concentration dependence of up conversion luminescence was analyzed and it was found that the optimal Tm₂O₃ concentration for achieving maximum upconversion emission intensity was 0.1%. Up conversion luminescence mechanism and concentration quenching were studied by emission spectra. Tm³⁺ ions obtained energy mainly comes from the energy transfer from Yb³⁺ to Tm³⁺. The concentration quenching was attributed to the nonradiative

基金项目: 国家自然科学基金(Nos. 21601075, 11504150)资助

第一作者: 吴中立(1978-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为固体发光与光电技术. Email: byzhongli@163.com

收稿日期: 2017-02-16; 录用日期: 2017-05-31

<http://www.photon.ac.cn>

energy transfer through cross relaxation mechanism due to dipole-dipole interaction between Tm^{3+} . Based on this rule, the possible energy transfer processes can be ${}^1G_4 + {}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5 + {}^3H_4$, ${}^1G_4 + {}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4 + {}^3H_5$, ${}^1G_4 + {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_{2,3} + {}^3F_4$ and ${}^3H_5 + {}^3H_5 \rightarrow {}^3H_6 + {}^3F_2$. Additionally, the optical temperature sensing properties were investigated by using the thermal coupling ${}^3F_{2,3}$ and 3H_4 levels of Tm^{3+} under near infrared 980 nm excitation. The sample can be used as sensing material and better in high temperature sensitivity.

Key words: Upconversion properties; Concentration quenching; Doping; Temperature sensing; Optical material; Optical spectrum; Tm^{3+} ; Yb^{3+}

OCIS Codes: 160.4760; 160.2540; 160.4236; 260.2160; 300.6280

0 引言

1990年, H. Berthou等人提出基于荧光强度比的光学温度传感技术以来, 该技术引起了国内外研究者的广泛关注^[1-3]. S. A. Wade^[4]等采用 Nd^{3+} 改善了石英光纤温度传感特性, A. Camargo^[5]等人研究了陶瓷基质中 Er^{3+} 的温度传感特性, 李成仁^[6]等研究了 Er^{3+}/Yb^{3+} 在氧化铝薄膜中的温度传感特性, 尹民等^[7]研究了 Er^{3+}/Yb^{3+} 在 $\beta-NaYF_4$ 氟化物晶体的温度传感特性. 该技术采用测量与温度相关发射荧光强度, 建立荧光强度比与温度的依赖关系, 从而实现温度测量. 具有检测方便、成本较低和非接触式等优点, 成为稀土掺杂发光材料的研究热点^[8-10]. 稀土掺杂上转换玻璃材料由于具有制造成本低、产品质量稳定和易于拉制成光纤等优点, 在光电子器件微型化和集成化方面有广泛的应用前景^[2, 11-12].

目前, 基于荧光强度比的光纤温度传感器的研究仍然集中在温度传感器探头材料的研究上, 如何协调稀土掺杂发光材料的灵敏度、探测温度以及上转换发光效率是获得实用性光纤温度传感器的关键^[2, 15]. 一般认为, 稀土离子在声子能量低的玻璃稀中上转换发光效率高, 如氟化物玻璃、硫化物玻璃、氯化物玻璃等, 但由于这些体系制备较难、稳定性差、机械强度低、成本高使其在实际使用中受到了限制^[16-18]. 氟氧化物玻璃既具有氧化物玻璃机械强度高, 化学稳定性好的特点, 又有氟化物声子能量低, 发光效率较高的特性^[19-21]. 理论上可用作温度传感的三价稀土离子有 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} . 对于 Tm^{3+} 离子已有报道利用 1G_4 能级的热耦合作为光学温度传感器^[22-23], 但由于上转换光谱很弱导致测量的精度不高. Tm^{3+} 在 980 nm 处没有吸收峰, 因此不能被 980 nm 有效的激发, 要实现 Tm^{3+} 的上转换发光, 需要加入在 980 nm 处有较大的吸收截面的敏化剂 Yb^{3+} . Tm^{3+}/Yb^{3+} 共掺体系在 980 nm 照射下, Yb^{3+} 离子作为供体将能量传递给 Tm^{3+} 离子使 Tm^{3+} 离子被布居到 1G_4 和 3H_4 能级, 从而实现蓝光和近红外发射.

本文采用传统的高温熔融淬火法合成了一系列 Tm^{3+}/Yb^{3+} 共掺杂的含有不同浓度 Tm^{3+} 的氟氧化物碲酸盐玻璃. 测量了样品的吸收光谱, 计算了 Tm^{3+} 的吸收峰强度. 在 980 nm 激发下测量了样品的上转换发射光谱, 分析了样品的上转换发光机制和 Tm^{3+} 的浓度猝灭机理. 在 980 nm 激发以 ${}^3F_{2,3}$ 和 3H_4 作为热耦合能级, 探究了 Tm^{3+} 在氟氧化物碲酸盐玻璃中的温度传感性能.

1 实验

采用传统高温熔融淬火法合成了一系 Tm^{3+}/Yb^{3+} 共掺杂的含有不同浓度 Tm^{3+} 的氟氧化物碲酸盐玻璃, 其化学组成配比为 $70TeO_2 + 9PbF_2 + 10AlF_3 + 10BaF_2 + 2Yb_2O_3 + xTm_2O_3$ ($x=0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5$ 和 2.0), 命名为 TPABY*i* ($i=1\sim 7$). 样品所使用的原材料为: TeO_2 (AR, 99.9%), PbF_2 (1 AR, 99.9%), AlF_3 (AR, 99.9%), BaF_2 (AR, 99.9%), Yb_2O_3 (SP, 99.99%) 和 Tm_2O_3 (SP, 99.99%). 首先, 按照配比计算合成大约 6 g 玻璃样品所需原料量并称重, 然后, 将原材料放入玛瑙研钵中混合、研磨, 之后, 将混合充分的原料装入氧化铝坩埚, 置于 1 000 °C 马弗炉中煅烧 7 min 使其充分熔化. 最后, 从炉中取出坩埚快速倒在预热的铜模具上, 并用铜板压制成型, 成型的玻璃样品移入 350 °C 炉中退火 3 h. 待退火炉降到室温后取出样品经抛光制成厚度为 2 mm 的薄片.

采用日本岛津 UV-3600 双光束 UV-VIS-NIR 分光光度计在室温下测量样品的透射光谱, 采样间隔为 1.0 nm, 测量波长的范围为 400~2 200 nm, 狭缝宽度为 5.0 nm. 采用日立 F-4600 型荧光光谱仪测量了样品的上转换发射光谱, 激发光源为 980 nm 光纤激光器 (BTW KS3-11312-103, China), 最大激发密度为 160 W/cm². 控温装置为组内自行组装, 测量范围从室温到 723 K (450 °C), 测量精度为 ± 0.5 °C. 除变温上转

换光谱的测量外,其它光谱均在室温下测量.

2 结果与讨论

2.1 Tm^{3+}/Yb^{3+} 掺杂的 TPAB 玻璃的吸收光谱

图 1 为 Tm^{3+}/Yb^{3+} 共掺杂的含有不同 Tm^{3+} 浓度样品的吸收光谱, x 轴表示波数(光子能量), y 轴表示吸收强度 $N\alpha(\lambda)$, 测量的范围为 $400\sim 2\ 200\text{ nm}$. 低浓度掺杂时 ($Tm_2O_3 \leq 0.1\%$) Tm^{3+} 的吸收峰非常弱, 故图中没有给出. 从图 1 中可以清晰地看到 6 个吸收峰, 其中最强的峰为 Yb^{3+} 从基态 $^2F_{7/2}$ 到激发态 $^2F_{5/2}$ 能级跃迁, 中心波长为 978.5 nm . 其它的 5 个吸收峰, 从左到右分别对应着从 Tm^{3+} 的基态 3H_6 能级到激发态 7F_4 、 3H_5 、 3H_4 、 $^3F_{2,3}$ 和 1G_4 能级的跃迁, 其中心波数分别为 $1\ 670$ 、 $1\ 211$ 、 793 、 687 和 470 nm . 通过观察图 1 还可以发现随着 Tm^{3+} 浓度的增加 Yb^{3+} 的吸收峰的强度基本不变, Tm^{3+} 吸收峰的强度逐渐增强. 一般情况下, 吸收强度正比于稀土离子的掺杂浓度. 插图给出了跃迁的吸收强度与 Tm^{3+} 掺杂浓度的依赖关系. 从插图中可以清晰的看到, 积分强度正比于 Tm^{3+} 掺杂浓度. 这意味着, 即便在较高掺杂浓度的玻璃样品, Tm^{3+} 也成功的掺入到基质中.

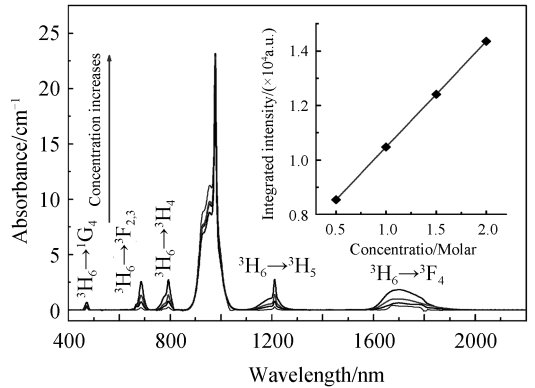


图 1 TPABY i ($i=4\sim 7$)玻璃样品的吸收光谱
Fig.1 Optical absorption spectra of TPABY i ($i=4\sim 7$) glasses

图 2 在 980 nm 激发下 TPABY i ($i=1\sim 7$)玻璃样品的上转换发射光谱. 右侧箭头表示 Tm^{3+} 浓度增加的方向, 纵轴表示相对强度. 从图 2 可以看到发射峰的位置和光谱形状并没有因 Tm^{3+} 浓度增加而发生变化, 所有的上转换发射光谱都是由一个较强的发射带和两个较弱的发射带构成, 只是发射强度有所不同. 较强的发射带为 Tm^{3+} 的 $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁发射, 其中心波长为 801 nm , 两个较弱的发射带为 Tm^{3+} 的 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 、 $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ 跃迁发射, 中心波长分别为 476 nm 和 651 nm . 此外, 还可以看到随着 Tm^{3+} 浓度的不断增加, Tm^{3+} 的跃迁发射强度先增加后较小, 最佳的掺杂浓度为 0.1% Tm_2O_3 (TPABY3) 时各上转换发射峰均最强, 当 Tm_2O_3 的含量为 1.5% 时各发射强度均严重猝灭, 当 Tm_2O_3 的含量为 2.0% 时各发射几乎完全猝灭了.

2.2 Tm^{3+} 掺杂浓度对上转换发光的影响

对于稀土掺杂材料无论是下转换还是上转换发光, 作为激活中心的稀土离子浓度直接影响着材料的发光性质. 为了研究 TPABY i 玻璃样品中 Tm^{3+} 的浓度猝灭和能量传递行为, 在 980 nm 光纤激光器激发下, 工作电流为 1.0 A , 测量了不同 Tm^{3+} 浓度 TPABY i ($i=1\sim 7$)玻璃样品的上转换发射光谱, 测量结果如图 2 所示. 右侧箭头表示 Tm^{3+} 浓度增加的方向, 纵轴表示相对强度. 从图 2 可以看到发射峰的位置和光谱形状并没有因 Tm^{3+} 浓度增加而发生变化, 所有的上转换发射光谱都是由一个较强的发射带和两个较弱的发射带构成, 只是发射强度有所不同. 较强的发射带为 Tm^{3+} 的 $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁发射, 其中心波长为 801 nm , 两个较弱的发射带为 Tm^{3+} 的 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 、 $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ 跃迁发射, 中心波长分别为 476 nm 和 651 nm . 此外, 还可以看到随着 Tm^{3+} 浓度的不断增加, Tm^{3+} 的跃迁发射强度先增加后较小, 最佳的掺杂浓度为 0.1% Tm_2O_3 (TPABY3) 时各上转换发射峰均最强, 当 Tm_2O_3 的含量为 1.5% 时各发射强度均严重猝灭, 当 Tm_2O_3 的含量为 2.0% 时各发射几乎完全猝灭了.

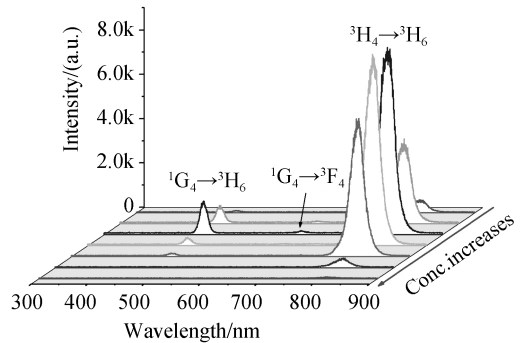


图 2 在 980 nm 激发下 TPABY i ($i=1\sim 7$)玻璃样品的上转换发射光谱

Fig.2 Upconversion emission spectra of TPABY i ($i=1\sim 7$) glass under the excitation of 980 nm

2.3 样品的上转换发光机理

在 980 nm 的照射下 Tm^{3+} 实现上转换蓝光 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 发射为 3 光子过程, 实现上转换近红外 $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁发射为 2 光子过程^[21]. 结合 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 的能级图, 给出了 Tm^{3+}/Yb^{3+} 在 980 nm 激光激发下可能的上转换发光机理, 如图 3 所示. Tm^{3+} 在 980 nm 处没有吸收峰, 因此在 980 nm 激发下 Tm^{3+} 获得的能量来自于 Yb^{3+} .

首先, Yb^{3+} 离子吸收一个 980 nm 的光子之后被布居到 $^2F_{5/2}$ 能级, 通过 $Yb^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$ 的能量传递 (ET1) 使 Tm^{3+} 被布居到 3H_5 能级, 3H_5 能级上的 Tm^{3+} 离子无辐射弛豫 (γ_1) 到 3F_4 能级, 3F_4 能级上的部分粒子辐射跃迁到基态 3H_6 产生 $1.8\ \mu\text{m}$ 的发射 ($^3F_4 \rightarrow ^3H_6$).

然后,通过 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ 的能量传递(ET2)使 Tm^{3+} 从 $^3\text{F}_4$ 能级被布居到 $^3\text{F}_{2,3}$ 能级, $^3\text{F}_{2,3}$ 能级上的粒子无辐射弛豫(γ_2)到 $^3\text{H}_4$ 能级, $^3\text{H}_4$ 能级上的部分粒子辐射跃迁到基态 $^3\text{H}_6$ 产生 801 nm 的发射 ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$).

之后,通过 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ 的能量传递(ET3)使 Tm^{3+} 从 $^3\text{H}_4$ 能级被布居到 $^1\text{G}_4$ 能级, $^1\text{G}_4$ 能级上的一部分粒子辐射跃迁到基态 $^3\text{H}_6$ 产生 478 nm 的发射 ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$); 一部分粒子辐射跃迁到 $^3\text{F}_4$ 产生 651 nm 的发射 ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$).

从图2中可以看到,随着 Tm^{3+} 浓度的增加, Tm^{3+} 的跃迁发射强度先增加后减弱,说明发生了浓度猝灭.一般认为能量传递是导致浓度猝灭的主要原因.当 Tm^{3+} 的浓度较低时, $\text{Tm}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ 之间距离较远,此时 $\text{Tm}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ 之间的能量传递可以忽略,随着 Tm^{3+} 浓度的增加 Tm^{3+} 与 Yb^{3+} 间距离变小, $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ 能量传递速率变大,所以上转换发光增强.当 Tm^{3+} 的浓度超过一定值时, $\text{Tm}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ 之间的交叉弛豫几率增大,通过考察 Tm^{3+} 的能级结构,根据能量匹配的原则,本文给出可能的交叉弛豫通道,如图3所示. $\text{CR}_1: ^1\text{G}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5 + ^3\text{H}_4$, $\text{CR}_2: ^1\text{G}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4 + ^3\text{H}_5$, $\text{CR}_3: ^1\text{G}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_{2,3} + ^3\text{F}_4$, $\text{CR}_4: ^3\text{H}_5 + ^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{H}_6 + ^3\text{F}_2$, 这些交叉弛豫通道使 $^1\text{G}_4$ 能级布居的粒子数减少,所以 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 跃迁发射减弱.还有 $\text{CR}_5: ^3\text{H}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4 + ^3\text{F}_4$ 使 $^3\text{H}_4$ 能级布居的粒子数减少,所以 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁发射减弱.当 Tm^{3+} 的浓度较高时, $\text{Tm}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ 之间的能量传递速率更大,使发光可能完全猝灭.

2.4 样品的温度传感特性分析

为了研究 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺杂氟氧化物磷酸盐玻璃的光学温度传感特性,测量了 TPABY4 样品在不同温度下的上转换发射光谱,如图4所示.除室温 299 K (26 °C) 下测量光谱外,其它光谱测量温度范围为 303 K ~ 663 K, 温度间隔 $\Delta T = 30$ K, 激光器的工作电流为 1.0 A, 光谱仪狭缝宽度为 1.0 nm, 温度变化范围为 26 ~ 390 °C. 插图为 350 到 750 nm 的上转换发射光谱.为了更清楚地观察较弱跃迁,插图测量时光谱仪狭缝宽度为 2.5 nm, 其它条件不变.在测量的过程中,样品不是一直被 980 nm 激光持续照射,而是测量完一个数据都会关闭一段时间(约 10 ~ 15 min). 在测量过程中,扫描速度设定为 2 400 nm/min, 尽可能地避免激光辐照产生的热效应所引起的上转换发光的猝灭^[25].

从图4可以看到,随温度的提高上转换发射强度减弱,说明发生了温度猝灭.从图中还可以注意到虽然整体发光强度的变化趋势是逐渐减弱,但不同的跃迁发射强度变化的趋势不同.随温度的升高 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (478 nm) 跃迁发射的强度先增加后减小, 333 K 时发射强度最大.通过对 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (651 nm) 跃迁发射强度进行积分,发现其积分强度值与 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 的变化趋势相同, $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$ (698 nm) 跃迁发射的强度随温度的升高而增强,而 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (801 nm) 跃迁发射的强度随温度的升高而减小,且减小的速度较快.这是由于 $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$ (698 nm) 与 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (801 nm) 这两个能级差较大,下能级上的粒子数来源于上能级的无辐射弛豫,当能级差增大时,无辐射弛豫减弱,上能级 ($^3\text{F}_{2,3}$) 与下能级 ($^3\text{H}_4$) 上的粒子数之比增大,从而,两个能级向下辐射的上转换荧光的荧光峰值比增大,不但可以带来更大的测温灵敏度,还能带来更好的测试分辨率^[24].

由热力学定律可知,处于热平衡的系统,其各个能级上的粒子数分布满足波尔兹曼分布

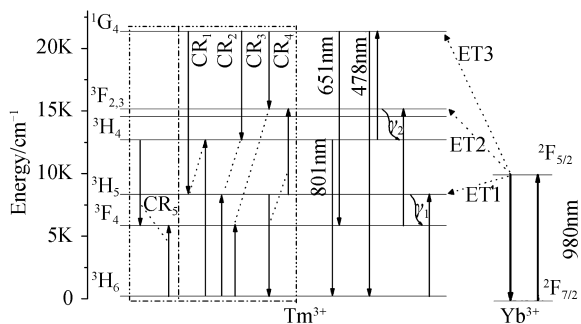


图3 Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 离子的能级图及上转换发光过程

Fig.3 Energy level diagrams of Yb^{3+} and Tm^{3+} ions and the up-conversion process

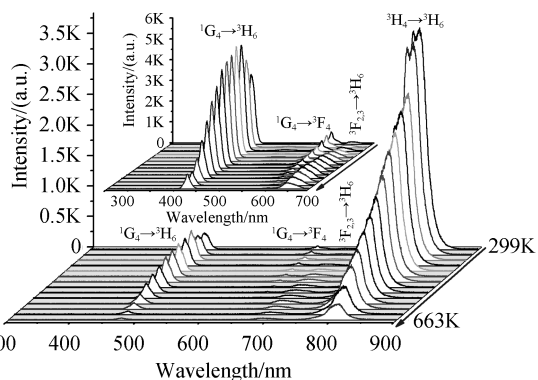


图4 在 980 nm 激发下 TPABY4 玻璃样品在不同温度下的上转换发射光谱

Fig.4 Upconversion emission spectra of TPABY4 glass excited by 980 nm laser

$$N_i \propto g_i \exp(-E_i/k_B T) \quad (1)$$

式(1)中, g_i 表示 i 能级的简并度, E_i 表示 i 能级对应能量, k_B 表示玻尔兹曼常数, T 表示开尔文温度. i 能级向 j 能级跃迁, 辐射出的光强与 i 能级上的粒子数之间的关系满足

$$I_{ij} \propto N_i \omega_{ij} \sigma_i \quad (2)$$

由式(1),(2)可知 ${}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (698 nm) 跃迁发射的强度与 ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (801 nm) 跃迁发射的强度比为

$$R(T) = \frac{I_i}{I_j} = \frac{I_{{}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6}}{I_{{}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6}} = \frac{N({}^3\text{F}_{2,3})}{N({}^3\text{H}_4)} = \frac{\omega_i \sigma_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{KT}\right) + \omega_j \sigma_j g_j \exp\left(-\frac{E_j}{KT}\right)}{\omega_k \sigma_k g_k \exp\left(-\frac{E_k}{KT}\right)} = a \exp\left(-\frac{\Delta E_1}{K_B T}\right) + b \exp\left(-\frac{\Delta E_2}{K_B T}\right) \quad (3)$$

式(3)中, I 表示发光强度, N 表示能级上的粒子数, ω 表示对应跃迁的角频率, σ 表示发射截面, g 表示简并度, a, b 为比例系数 ($a = \omega_i \sigma_i g_i / \omega_k \sigma_k g_k$, $b = \omega_j \sigma_j g_j / \omega_k \sigma_k g_k$), E_i 表示 ${}^3\text{F}_2$ 能级对应能量, E_j 表示 ${}^3\text{F}_3$ 能级对应能量, E_k 表示 ${}^3\text{H}_4$ 能级对应能量, ΔE_1 代表 ${}^3\text{F}_2$ 与 ${}^3\text{H}_4$ 能级间距, ΔE_2 代表 ${}^3\text{F}_3$ 与 ${}^3\text{H}_4$ 能级间距.

利用图3中数据可以计算得到各跃迁的积分强度, 进而得到荧光强度比. 图5给出了 TPABY4 玻璃样品 698 nm 与 801 nm 发射的荧光强度比与温度的变化关系, 实心正方形为 I_{698} 与 I_{801} 在不同温度下的比值. 利用式(3)对图5的实验数据点进行拟合, 结果如图4所示. 利用 ${}^3\text{F}_2$ 与 ${}^3\text{H}_4$ 能级间距 $\Delta E_1 = 1362.7 \text{ cm}^{-1}$, ${}^3\text{F}_3$ 与 ${}^3\text{H}_4$ 能级间距 $\Delta E_2 = 1042.6 \text{ cm}^{-1}$, 可以计算出 ${}^3\text{F}_2$ 与 ${}^3\text{F}_3$ 能级间距约为 320.1 cm^{-1} . 对图4上转换光谱的 ${}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 跃迁发射进行高斯分峰, 得到 ${}^3\text{F}_2$ 与 ${}^3\text{F}_3$ 能级间距为 348 cm^{-1} . 可见, 通过拟合得到的 ${}^3\text{F}_2$ 与 ${}^3\text{F}_3$ 能级间距与上转换光谱所得到能级间的间距在数值非常接近, 表明本文的拟合操作是可靠的.

在实际应用中, 灵敏度是一个重要的参数. 对于制备样品的灵敏度 S 可以表述为

$$S(T) = \frac{dR(T)}{dT} = a \exp\left(-\frac{\Delta E_1}{kT}\right) \left(\frac{\Delta E_1}{kT^2}\right) + b \exp\left(-\frac{\Delta E_2}{kT}\right) \left(\frac{\Delta E_2}{kT^2}\right) \quad (4)$$

图6给出的是由式(4)计算后得出的 TPABY4 玻璃样品的灵敏度变化曲线, 横轴表示为开尔文温度, 单位为 K, 纵轴表示的为样品的灵敏度, 单位是 $1/\text{K}$. 由图6可知, 灵敏度随温度的升高而升高, 未出现下降, 表明 Tm^{3+} 掺杂的氟氧化物磷酸盐玻璃可以在更高的温度作为温度传感材料, 并且灵敏度更佳.

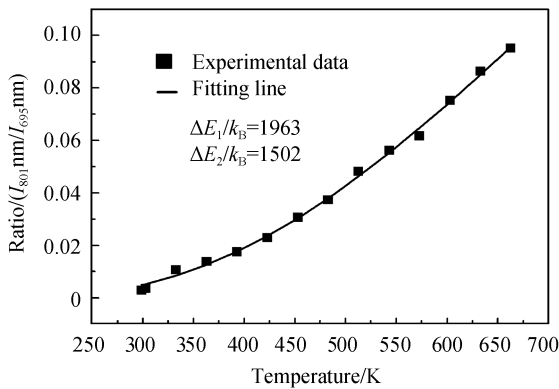


图5 698 与 801 nm 发射的荧光强度比与温度的变化关系; 实心正方形为实验数据点, 红线为拟合曲线

Fig.5 Dependence of the fluorescence intensity ratio of upconversion emissions at 698 and 801 nm on temperature; solid squares present the experimental data, solid curve is fitting curve

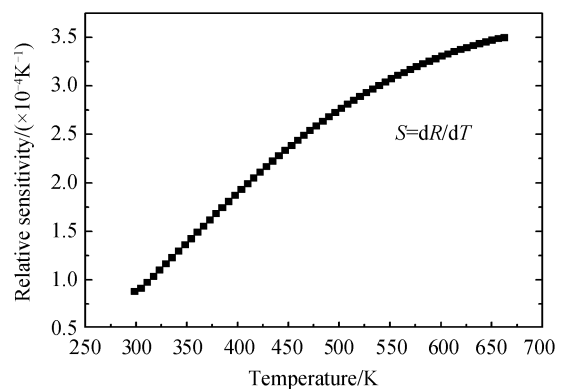


图6 TPABY+0.1 Tm_2O_3 玻璃样品相对灵敏度
Fig.6 Relative sensitivity for TPABY+0.1 Tm_2O_3 glass

3 结论

通过高温熔融淬火法合成了 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂的含有不同浓度 Tm^{3+} 的氟氧化物磷酸盐玻璃. 通过获得的吸收光谱表明 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 也成功的掺入到基质中. 随着 Tm^{3+} 浓度的不断增加, Tm^{3+} 的跃迁发射强度先

增加后较小,最佳的掺杂浓度为 0.1% Tm_2O_3 ,当 Tm_2O_3 的含量为 2.0%时发射强度几乎完全猝灭了.以 Tm^{3+} 的 $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$ (698 nm) · $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (801 nm) 作为热耦合能级,分析了 Tm^{3+} 在氟氧化物碲酸盐玻璃的温度传感性能,结果表明样品可以作为光纤传感材料,且在高温时灵敏度更佳.

参考文献

- [1] JIANG Li-ying, ZHOU Peng-lei, XIAO Xiao-nan *et al.* Fluorescent aptamer biosensor for the detection of dopamine with graphene oxide[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2016, **37**(7): 881-886.
姜利英,周鹏磊,肖小楠,等.基于氧化石墨烯荧光适体传感器的多巴胺检测[J].发光学报,2016,**37**(7): 881-886.
- [2] LIN Yan-yan, CHEN Kai-yan, TANG Xia-yan, *et al.* Temperature characteristic of green upconversion luminescence in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped oxyfluoride borosilicate glass ceramics[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, **36**(9): 1001-1005.
林杨杨,陈铠炆,唐霞艳,等. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂氧氟硼硅酸盐微晶玻璃绿色上转换发光的温度特性[J].发光学报,2015,**36**(9): 1001-1005.
- [3] FENG Zhi-qing, BAI Lan, CAO Bao-sheng, *et al.* Optical temperature sensing of Er-Yb Co-doped borosilicate glasses [J]. *Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica*, 2010, **40**(8): 955-958.
冯志庆,白兰,曹保胜,等.基于 Er-Yb 共掺杂硼硅酸盐玻璃的光学温度传感[J].中国科学:物理学 力学 天文学,2010, **40**(8): 955-958.
- [4] WADE S A, MUSCAT J C, COLLINS S F, *et al.* Nd^{3+} -doped optical fiber temperature sensor using the fluorescence intensity ratio technique[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1999, **70**(11): 4279-4282.
- [5] CAMARGO S D, POSSATTO J F, NUNES D O, *et al.* Infrared to visible frequency upconversion temperature sensor based on Er^{3+} -doped PLZT transparent ceramics[J]. *Solid State Communications*, 2006, **137**(137): 1-5.
- [6] LI Cheng-ren, MING Cheng-guo, LI Shu-feng, *et al.* Up-conversion mechanisms of Yb-Er co-doped Al_2O_3 film and its temperature characteristics[J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57**(10): 006604.
李成仁,明成国,李淑凤,等.镱铒共掺 Al_2O_3 薄膜上转换机理及其温度特性[J].物理学报,2008, **57**(10): 006604.
- [7] ZHOU S, DENG K, WEI X, *et al.* Upconversion Luminescence of $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ for Temperature Sensing[J]. *Optics Communications*, 2013, **291**(6): 138-142.
- [8] ZHENG H, CHEN B, YU H, *et al.* Microwave-assisted hydrothermal synthesis and temperature sensing application of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ microstructures[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, **420**(8): 27-34.
- [9] SAVCHU K, OLEKSANDR A, CARVAJA L, *et al.* Benefits of silica core-shell structures on the temperature sensing properties of Er, Yb : GdVO_4 Up-conversion nanoparticles[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2016, **8**(11): 7266-7273.
- [10] LI Shu-wei, SUN Jia-shi, SHI Lin-lin, *et al.* Influence of doping concentration on the upconversion luminescence in $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5 : \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2016, **45**(1): 0816002.
李树伟,孙佳石,石琳琳,等.掺杂浓度对 $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5 : \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 荧光粉上转换发光的影响[J].光子学报,2015, **44**(8): 0816002.
- [11] FALCON I, CHRISTIAN M GIUSEPPER P, *et al.* Design of an efficient pumping scheme for Mid-IR $\text{Dy}^{3+} : \text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{85}$ PCF fiber laser[J]. *IEEE Photonics Technology Letter*, 2016, **28**(18): 1984-1987
- [12] ZHENG K, LIU Z, LV C, *et al.* Temperature sensor based on the UV upconversion luminescence of Gd^{3+} in $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}-\text{Gd}^{3+}$ codoped NaLuF_4 microcrystals[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, **35**(1): 5502-5507.
- [13] SHRIYA S, MAHATA M K, KUMAR K, *et al.* Dualistic temperature sensing in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped CaMoO_4 upconversion phosphor[J]. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and biomolecular Spectroscopy*, 2017, **173**(2): 369-375.
- [14] FENG Z, XIA H, WANG C, *et al.* $1.8\mu\text{m}$ luminescent properties and energy transfer of $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, co-doped $\alpha\text{-NaYF}_4$, single crystals[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **680**(4): 26-30.
- [15] HU Y, XIA H, ZHANG Y, *et al.* Emission properties of Eu-doped Nano- $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ powders by ultrasonic atomization and co-precipitation method[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, **41**(s3): 506-510.
- [16] JIN Zhe, NIE Qiu-hua, XU Tie-feng, *et al.* Energy transfer and upconversion luminescence of $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped lanthanum-zinc-lead-tellurite glasses[J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, **56**(4): 2261-2267.
金哲,聂秋华,徐铁峰,等. $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺碲铅铋镧玻璃的能量传递和上转换发光[J].物理学报,2007, **56**(4): 2261-2267.
- [17] LIU Y, LIU X, WANG W, *et al.* Intense $2.7\mu\text{m}$ mid-infrared emission of Er^{3+} in oxyfluoride glass ceramic containing NaYF_4 nanocrystals[J]. *Materials Research Bulletin*, 2015, **76**: 305-310.
- [18] SHAH F A. Fluoride-containing bioactive glasses: Glass design, structure, bioactivity, cellular interactions, and recent developments[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2016, **58**: 1279.
- [19] CHEN F, WEI T, JING X, *et al.* Investigation of mid-infrared emission characteristics and energy transfer dynamics in Er^{3+} doped oxyfluoride tellurite glass[J]. *Scientific Reports*, 2015, **5**(2): 10676.

- [20] MORTIER M, BENSALAH A, DANTELLE G, *et al.* Rare-earth doped oxyfluoride glass-ceramics and fluoride ceramics: Synthesis and optical properties[J]. *Optical Materials*, 2007, **29**(10): 1263-1270.
- [21] ZHANG Yang, QIAN Jing, LI Peng-fei *et al.* Upconversion luminescence of Mn^{2+} doped-germanate glass induced by femtosecond laser pulses[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, **36**(7): 738-743.
张扬, 钱静, 李鹏飞, 等. 飞秒激光诱导的 Mn^{2+} 掺杂锗酸盐玻璃上转换发光[J]. *发光学报*, 2015, **36**(7): 738-743.
- [22] TANG H, XIA H. Spectra properties and energy transfer of Bi/Tm Co-doped TiO_2 -BaO- SiO_2 - Ga_2O_3 glasses[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(7): 696-700.
唐汉, 夏海平. Bi/Tm 共掺 TiO -BaO-SiO-GaO 玻璃光谱特性与能量转换机理研究[J]. *无机材料学报*, 2013, **28**(7): 696-700.
- [23] LI D, WANG Y, ZHANG X, *et al.* Optical temperature sensor through infrared excited blue upconversion emission in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped Y_2O_3 [J]. *Optics Communications*, 2012, **285**(7): 1925-1928.
- [24] 谷金禹. $\text{Tm}^{3+}\cdot\text{Yb}^{3+}:\text{NaLuF}_4$ 纳米晶上转换荧光温度特性的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [25] XIANG S, CHEN B, ZHANG J, *et al.* Microwave-assisted hydrothermal synthesis and laser-induced optical heating effect of $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ microstructures[J]. *Optical Materials Express*, 2014, **4**(9): 1966-198.