

# 红外变可见上转换材料薄膜

彭桂芳 洪广言\* 贾庆新 李有谟

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

**提要** 将  $\text{BaYF}_5 : \text{Y}_b, \text{Er}$  上转换材料与聚乙烯共混制成一种透光性好、不会脱落、使用和携带方便的高效红外变可见上转换材料薄膜。已用于钕激光器和  $0.9 \mu\text{m}$  半导体激光器的显示。

**关键词** 上转换材料,  $\text{BaYF}_5 : \text{Y}_b, \text{Er}$ , 显示薄膜

## 1 引言

红外变可见上转换材料是一种能将看不见的红外光变成可见光的新型光学功能材料,因能将几个红外光子“合并”成一个可见光子,所以也称为多光子材料。这种反斯托克斯效应具有重要的理论和实用意义,自1966年 Auzel<sup>[1]</sup> 提出后就引起人们的重视,近年来为发展上转换激光器和寻求新的上转换效应,已有许多报道<sup>[2]</sup>。我们曾研制出粉末和陶瓷的上转换材料<sup>[3,4]</sup>,并将其用于钕激光器和  $0.9 \mu\text{m}$  半导体激光器的显示,取得了良好的效果,已推广应用。目前所提供的上转换材料片,通常是将上转换粉末涂在铝片或玻璃片上,铝片不透光限制了它的应用,而玻璃片易碎和涂层易于脱落,为此将上转换材料粉末与有机物共混,制成透明度较好的薄膜,以利应用。

## 2 材料制备

所选用的上转换材料是由本实验室采用固相反应合成的,具有较高发光亮度的  $\text{BaYF}_5 : \text{Y}_b, \text{Er}$  是体系中发绿光的材料,其详细制备方法请参见文献<sup>[3]</sup>。为了寻找一种透明度好、耐热并能混溶的高分子材料作为薄膜的基质,曾试验过聚苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、高压聚乙烯和低压聚乙烯等,试验结果以低压聚乙烯较好。

薄膜的制备是按所需比例称取已经研细的  $\text{BaYF}_5 : \text{Y}_b, \text{Er}$  上转换材料粉末和低压聚乙烯粉,充分混合均匀,按所需膜层厚度,将一定量的混合物置于铝箔上,放入模板内,于压机上,  $160^\circ\text{C}$  预热 2~3 min,然后升压至  $150 \text{ kg/cm}^2$ ,其间放气泡三次,自然冷却至室温,即得到所需的上转换材料薄膜。

\* 通信联系人。

收稿日期: 1993年3月8日, 收到修改稿日期: 1993年5月3日

### 3 材料的性质

#### 3.1 X 射线衍射分析

BaYF<sub>5</sub>:Y<sub>b</sub>, Er 上转换材料粉末和其薄膜的 X 射线衍射分析用日本理学 D/MAX-ⅡB 型 X 射线衍射仪、Cu 靶 ( $\lambda_{Cu} = 0.154178 \text{ nm}$ ) 测定, 结果见图 1。从图 1 可见, 混有 BaYF<sub>5</sub>:Y<sub>b</sub>, Er 的有机薄膜的衍射峰除在  $2\theta$  为  $21.7^\circ$  处出现聚乙烯的特征峰外, 均与 BaYF<sub>5</sub>:Y<sub>b</sub>, Er 粉末的衍射峰相同, 这说明, 上转换粉末与聚乙烯并未发生反应, 而是机械混合, BaYF<sub>5</sub>:Y<sub>b</sub>, Er 仍保持本身的特性

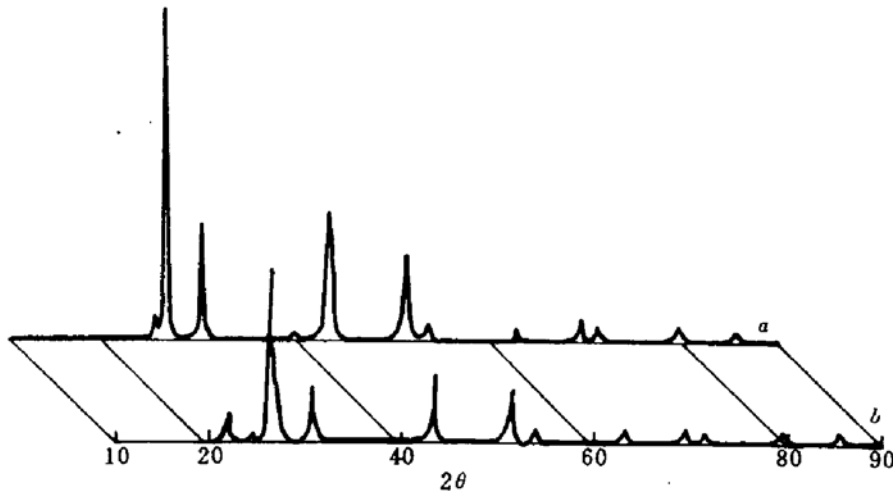


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of BaYF<sub>5</sub>:Y<sub>b</sub>, Er powder (a) and film (b)

#### 3.2 配比对亮度的影响

不同上转换材料粉末与聚乙烯配比时上转换材料的显示阈值和相对亮度的结果列于表 1。从表 1 可知, 随着上转换材料的含量增加发光的相对亮度增加, 显示阈值降低。当上转换材料粉末的重量比达到 70~80% 为较好, 若上转换材料粉末继续增加, 其相对亮度并无明显增加, 而成膜性能较差。

Table 1 Effect of ratio of PVA on display threshold and brightness

Ratio (W/W)		Display threshold (mJ)	Relative brightness
Up-conversion material powder	Polyvinyl Alcohol powder		
10	90	2.88	weak
20	80	1.75	weak
30	70	1.66	weak
40	60	1.44	weak
50	50	1.64	middle
60	40	1.44	middle
70	30	1.44	strong
80	20	1.44	stronger

上转换薄膜与上转换材料涂敷在玻璃片上的比较结果列于表 2, 从表 2 可知, 在激光功率较低时, 由于基体的吸收, 使薄膜的亮度稍低于玻璃片, 但随着激光功率的提高, 亮度提高, 基体的吸收可以忽略不计, 使薄膜的显示亮度与玻璃片相同, 这表明在一定功率条件下上转换材料薄膜可以代替在玻璃片涂上转换材料粉末。这样使材料具有一定的韧性和较好的化学稳定

性,使用方便,便于携带和不会碎。

Table 2 Brightness of display of film and coating on glass samples

Sample	Laser power (mW)	Brightness of display	Laser power (mW)	Brightness of display
Film-70	300	strong	400	stronger
Film-80	300	stronger	400	stronger
Coating on glass	300	stronger	400	stronger

用  $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$  连续激光器作光源,测定上转换薄膜的破坏阈值,观察到激光功率为 1 W 时,照射数分钟,薄膜无明显变化,当激光功率为 3.4 W 时,照射 10 秒钟左右,薄膜即产生气泡,功率再增大,薄膜表面会烧成小孔。这与低压聚乙烯所能承受的温度有关。

### 3.3 光谱特性

用 GaAs 发光二极管作激发光源,测定了上转换薄膜的发光光谱,结果示于图 2。从图 2 可见,  $\text{BaYF}_5 : \text{Yb}, \text{Er}$  上转换材料呈现二组发射峰,其中较强的发射峰是以 542 nm 发射为主的  $^2H_{11/2}$  或  $^4S_{3/2}$  到  $^4I_{15/2}$  跃迁,发出绿光。较弱的一组是以  $^4F_{7/2} - ^4I_{15/2}$  跃迁为主的 650 nm 附近的发射。我们制备的材料绿光远大于红光发射。

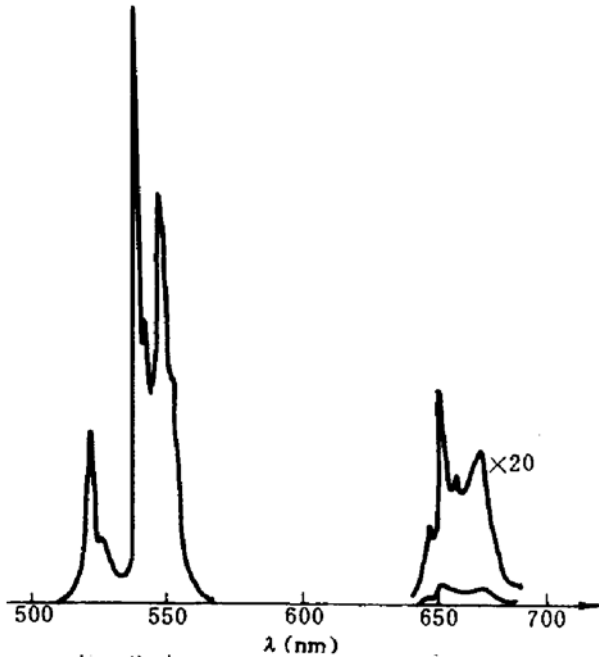


Fig. 2 Luminescence spectra of  $\text{BaYF}_5 : \text{Yb}, \text{Er}$  film

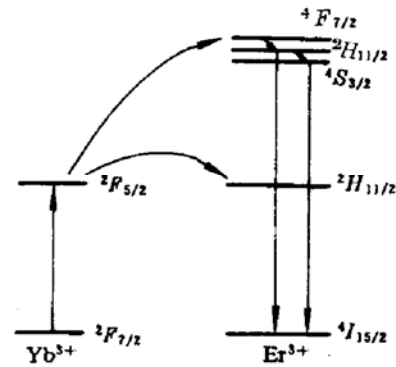


Fig. 3 Energy transfer process of  $\text{Yb}^{3+}$  to  $\text{Er}^{3+}$

在红外光激发下上转换材料薄膜中  $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$  能量传递机理见图 3。由于  $\text{Er}^{3+}$  的  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  和  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$  跃迁的能量差均在  $10300 \text{ cm}^{-1}$  左右,因此,当一个  $1 \mu\text{m}$  左右的红外光子被  $\text{Yb}^{3+}$  吸收后,使电子从  $^2F_{7/2}$  跃迁到  $^2F_{5/2}$  态,被激发的  $\text{Yb}^{3+}$  将其能量通过共振传递给  $\text{Er}^{3+}$ ,使  $\text{Er}^{3+}$  从基态  $^4I_{15/2}$  激发到  $^4I_{11/2}$  态,并暂时贮存。当另一个红外光子又被  $\text{Yb}^{3+}$  吸收后,也将能量传递给  $\text{Er}^{3+}$ ,使  $\text{Er}^{3+}$  再一次被激发,从  $^4I_{11/2}$  跃迁到  $^4F_{7/2}$  态,然后无辐射弛豫到  $^2H_{11/2}$  或  $^4S_{3/2}$ ,再跃迁到基态  $^4I_{15/2}$ ,发射绿光。

### 参 考 文 献

- 1 Auzel F. E. . *Proc. IEEE.* , 1973, 60(6) : 758
- 2 Auzel F. E. . *J. Lumin.* , 1990, 45 : 341
- 3 李有谟,李继文 贾庆新. 稀土化学论文集. 北京: 科学出版社, 1982. 159
- 4 蔡正华, 贾庆新 李有谟. 稀土化学论文集. 北京: 科学出版社, 1982. 164

## IR to Visible Up-conversion Plastic Film

Peng Guifang Hong Guangyan Jia Qingxin Li Youmo

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

**Abstract** Processing up-conversion material  $BaY_3 : Yb, Er$  with polyethylene, a plastic film was produced, which has many features, including good light transmittance, integrity, compatible for use and for storage and high IR to visible conversion efficiency. It has been used in the display of laser light both from Nd : laser and from  $0.9 \mu m$  semiconductor laser.

**Key words** up-conversion material,  $BaYF_5 : Yb, Er$ , display film

## 力科光电有限公司向国内外用户致意

力科光电有限公司是经营光电产品为主的专业公司,公司以优质的技术服务,最佳的品质服务于国内外用户,一个电话或一封信,您的需要就得到满足。

力科公司向您提供:

1. 非线性晶体: KTP, ADP, KDP, DKDP, LI, LBO 等和这些晶体制作的二倍频器、三倍频器、四倍频器、Q 开关等;
2. 用于微电子和光电子器件的衬底和外延片 (MOCVD 和 MBE);
3. 激光晶体: Nd : YAG, Nd : YVO<sub>4</sub>, Nd : YAP, Cr : Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Ti : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
4. 声光晶体: LN, PbMoO<sub>4</sub>, LT, TeO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>;
5. 光学材料: CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, NaCl, KBr, KCl;
6. 各种光学调整架,各种光学元件的夹具,激光电源,超微光摄像机, ZJD-003 型激光打孔机,激光图像通讯机, TXK 人体死后时间测定仪,便携式激光痕迹检查仪,便携式多波段激光痕迹检查仪,半导体激光报警器;
7. 提供您在济南的各种服务,如住宿,车票,接待。车票请提前四天电告 831365。力科公司将在全国各地招聘业务员,愿者请来信来电,待遇从优。
8. 力科公司愿与各界同仁通力合作,可为厂矿、企业推销产品,请寄说明书和合作意向。

力科光电有限公司  
济南市七里河路 32 号  
邮编: 250100  
联系人: 祁建平  
传真: 0531-837760  
电话: 0531-831365

上海联系电话: 4701390-207 陈以超  
9534890-262 冯贤平  
传真: (021)9528885

北京联系电话: 7711177-722 李 港  
传真: 7714088