

文章编号: 0258-7025(2003)Supplement-0097-03

Yb³⁺/Ho³⁺ 双掺上转换玻璃陶瓷的制备

杨魁胜, 梁海莲, 张希艳

(长春理工大学材料与化工分院, 吉林 长春, 130022)

摘要 报道了 PbF₂+GeO₂+SiO₂+WO₃ 系统, 双掺 Yb³⁺/Ho³⁺ 稀土离子玻璃陶瓷的制备, 通过对该系统制备工艺参数的探索及对掺杂浓度的选择, 制备出了上转换发光玻璃陶瓷的样品, 该样品测试采用了 Hatachi F4500 型荧光光度计, 激发波长为 980 nm, 激发光谱在 545 nm 处呈现较强的发射峰, 建立了该系统上转换发光机制, 该样品具有制备工艺简单、尺寸大、化学稳定性好、机械强度高、激发谱带宽等优点, 可做进一步开发研制。

关键词 材料科学; 上转换发光; 稀土离子; 玻璃陶瓷

中图分类号 TQ171.73*5

文献标识码 A

Preparation of co-Doped Yb³⁺/Ho³⁺ Upconversion Luminous Glass Ceramic

YANG Kui-sheng, LIANG Hai-lian, ZHANG Xi-yan

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

Abstract In this paper, the preparation of glass ceramic based on PbF₂+GeO₂+SiO₂+WO₃ system co-doped Yb³⁺/Ho³⁺ rare-earth ions is reported. The upconversion luminescence glass ceramic sample is prepared by investigating preparation process parameter of this system and selecting doping concentration. The optimum proportion of Yb³⁺/Ho³⁺ rare-earth ion concentration is 6:1. It is found a strong emission peak at 545 nm. By analysing rare-earth ion energy level and spectral character, an upconversion luminous mechanical model of this system is proposed. This sample has many advantages such as simple preparation process, big dimension, good chemical stability, high mechanical robustness and broad excitation band.

Key words materials sciences; upconversion luminescence; rare-earth ion; glass ceramics

1 引言

上转换发光材料是一种能将看不见的红外光转变为可见光的新型功能材料, 它能将几个红外光子合并成一个可见光子, 也叫多光子材料。这种反 Stokes 发光材料不仅有很重要的理论意义, 同时也具有很多实用价值, 是实现全固态激光器最有效的手段之一。

20 世纪 60~70 年代, Auzel 等详细论述了稀土离子掺杂材料的上转换发光机理, 提出了 APTE 效应, 激发态吸收, 合作发光, 合作敏化及双光子吸收等上转换发光机制, 并提出了利用上转换机制进行红外探测, 制作短波长激发器等应用。但是由于上转换效率太低而受冷落。20 世纪 80 年代后, 红外激光二极管效率的提高, 为上转换材料提供了有效的抽运源, 同时基质材料的研究进展使上转换效率有

了很大的提高, 因而引起了许多研究学者们的极大兴趣。人们对许多玻璃基质材料的研究表明, 氧化物玻璃的结构是靠氧原子和其他金属离子连接所形成的链型结构。由于氧离子和其他金属离子之间化学键很强, 因此材料中分子振动能级很高, 这使氧化物材料中稀土离子的无辐射跃迁几率较大, 从而降低了稀土离子的上转换发光效率。相反, 稀土离子在重金属氟化物玻璃中的分子振动能很小, 稀土离子在其中的上转换发光效率也很高, 但是由于氟化物材料的化学稳定性和机械强度都比较差, 加上氟化物的抗激光损伤阈值低等, 这些问题都限制了它的发展和应用。现在人们正尝试着制备氟氧化物上转换发光材料, 该种材料的特点是既有氟化物的上转换发光效率, 又有氧化物材料的特点, 对今后的发展很有好处。

2 实验

实验所采用的玻璃陶瓷组分为: $\text{PbF}_2 + \text{GeO}_2 + \text{WO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{YbF}_3 + \text{HoF}_3$, 按摩尔比精确称重后, 进行充分研磨, 混均, 放入铂金坩锅中, 送入电阻炉内熔化, 在 $960\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 25 min 后出炉, 浇铸在铁板上成型, 然后迅速送入退火炉中退火, 在 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 4 h 以上, 关闭电源, 随炉冷却到室温, 制得样品。样品检测采用 Hatachi F4500 型荧光光度计, 激发光源为 980 nm 半导体激光器, 测得样品在 545 nm 处有较强的发射峰。

3 结果与讨论

3.1 组分对上转换发光的影响

实验采用 PbF_2 , GeO_2 , SiO_2 , WO_3 化合物作为基质组分, 双掺 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 稀土离子作为发光的激活离子, 其中 Pb^{2+} 和 W^{6+} 阳离子均为较大的质量, 而且 F^- 相对 O^{2-} 的质量略大, 所以对红外光具有良好的透过性。 GeO_2 是由于 Ge-O 键能较小, 所以对红外光几乎不吸收, 重金属氟化物具有低声子能, 较容易产生无辐射转移过程, 而 GeO_2 和 SiO_2 当然在低声子能方面不是十分理想, 但 GeO_2 能提高中间能级存在的时间, 在组分中 GeO_2 和 SiO_2 都是玻璃生成体, 在网络结构中对玻璃形成有益, 同时可提高材料的机械强度和抗侵蚀性, WO_3 能提高熔体粘度, PbF_2 在熔体中可降低声子能量, 增大红外透过率, 同时它还起助熔作用, 跟多种化合物进行熔融, 降低烧结温度, 对于混合阴离子系统, 不同的阴离子的电负性接近, 对形成玻璃能力有利, F^- 和 O^{2-} 的电负性是比较接近的, 因此, 氟化物容易和氧化物形成混合阴离子玻璃, 综上所述, 该基质材料, 无论对上转换的贡献, 还是对玻璃的形成都是十分理想的。

3.2 熔融温度和退火温度

由于该上转换发光材料中含有大量的氟化物, 而氟化物的粘度又随温度的变化产生剧烈的变化, 挥发严重, 因此该种材料的粘度受温度的影响变化很大, 一般来说, 粘度增大, 熔体中各组分的移动阻力增大, 不易形成规则的网络结构, 有利于玻璃的生成, 如温度过高, 组分挥发严重, 会造成各组分比例失调, 影响发光材料的发光效率, 因此选择熔融温度的工艺参数是十分重要的, 在样品制备过程经过多次实验, 熔融温度定在 $960\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温 25 min , 温度过高或恒温时间过长都会造成严重的氟物流失。

在该样品中含有大量的氟化物, 而 F^- 是晶核剂, 如果退火温度过高或时间过长容易引起晶核过

分长大, 如果退火温度过低或时间不足, 则不能很好地消除材料中的内应力, 导致样品的开裂, 经过多次实验, 最后退火温度选择在 $380\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温时间在 4 h 以上, 这样得到的样品, 机械强度高, 不易开裂, 对光学冷加工十分有益。

3.3 稀土离子在基质材料中的作用

稀土离子的掺杂量对发光性能有很大的影响^[4], Yb^{3+} 是敏化剂, Ho^{3+} 是受主离子, $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 浓度比小, 则上转换效率低, 比例过大会造成浓度猝灭, 影响发光效率。如果 Yb^{3+} 和 Ho^{3+} 的含量不足也会影响上转换的发光效率, 在实验中我们选择了 $\text{Yb}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$ 的比例为 $6:1$, 效果较好。为了更好地改善玻璃陶瓷的组成和转换效率, 应该进一步调整玻璃陶瓷的组分, 达到最佳的配比。

3.4 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 上转换发光机理及光谱图分析

图 1 给出了 Yb^{3+} 和 Ho^{3+} 离子的相关能级图, 在双掺 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 的样品, 用 980 nm 半导体激光器激发时, 首先实现了 Yb^{3+} 离子 ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ 能级跃迁, 但激发到 ${}^2F_{5/2}$ 能级的 Yb^{3+} 离子必须通过声子参与的非共振能量转移过程才能把能量转移到 Ho^{3+} 离子的 5I_6 能级上去, 这是因为施主 Yb^{3+} 的 ${}^2F_{5/2}$ 能级与受主 Ho^{3+} 离子的 5I_6 能级之间的激发能量不相匹配造成的, 其能量差 ΔE 近似为 1580 cm^{-1} , 从图 1 可以看出, 声子参与的非共振能量转移过程的能量转移速率就与玻璃的基质的声子能量 ($\hbar\omega$) 密切相关, 非共振能量转移速率 $\omega_{ET} \propto \exp(-\beta \Delta E/\hbar\omega)$ 是被 Yb^{3+} 的 ${}^2F_{5/2}$ 能级和 Ho^{3+} 离子的 5I_6 能级的能量间隔 ΔE_2 和 $\hbar\omega$ 所支配, β 为与基质相关的一个常数, 在 Yb^{3+} 向 Ho^{3+} 稀土离子的能量转移过程中将发射 3 个声子。当一个 Ho^{3+} 离子被能量转移过程激发到 5I_6 能级上时, 该离子可能吸收第二个激发光子或吸收邻近已处于 ${}^5F_{5/2}$ 能级的 Yb^{3+} 离子的能量, 使其再次

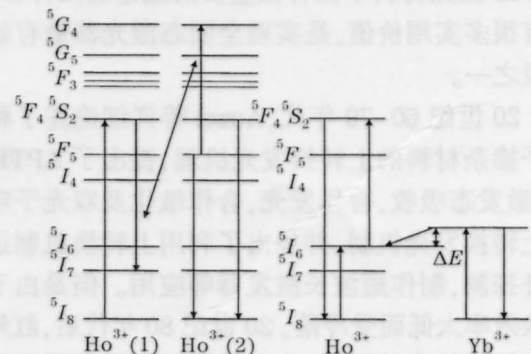


图 1 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 稀土离子相关能级图

Fig.1 The relative energy levels of $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$

跃迁到 ⁵F₄ 或 ⁵S₂ 能级, 然后跃迁到 ⁵I₈ 能级产生绿光发射, 由于 Ho³⁺ 的 ⁵F₄ 能级的能量比 ⁵S₂ 能级高, 通常峰值于 545 nm 之间跃迁发光最终还是起源于 ⁵S₂→⁵I₈ 能级跃迁。

图 2 给出了双掺 Yb³⁺/Ho³⁺ 稀土离子上转换发光玻璃陶瓷的样品发射光谱图, 其稀土离子的浓度比为 Yb:Ho=6:1, 从图中可以看出, 有三个发光峰, 它们分别是 545 nm、650 nm 和 750 nm, 其中 545 nm 绿色发光最强, 是来自 ⁵S₂→⁵I₈ 的跃迁, 两

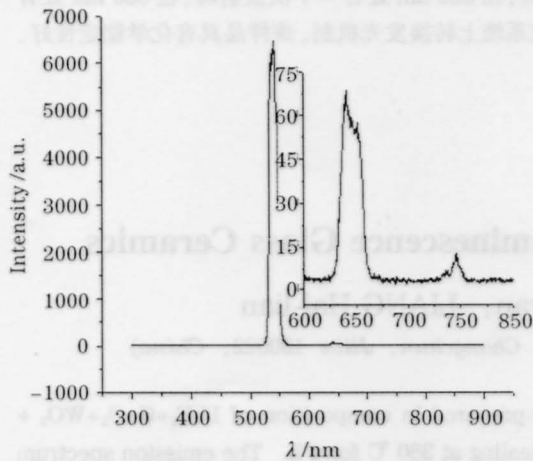


图 2 Yb³⁺/Ho³⁺ 玻璃陶瓷样品的发射光谱图

Fig.2 The emission spectrum of Yb³⁺/Ho³⁺ glass ceramics

个放大的弱峰分别是 Ho³⁺ 的 650 nm 在 ⁵F₆→⁵I₈ 的跃迁和 750 nm 在 ⁵S₂, ⁵F₄→⁵I₇ 的跃迁, 我们还用 1060 nm YAG 激光器激发该样品, 发射人眼可见的绿光, 并和用 980 nm 半导体激光器激发样品所获得的绿光相吻合, 这说明该样品激发谱带较宽, 适应性强, 有利于进一步开发研制, 可用于多频谱显示等。

4 结 论

- 1) 通过本实验确定了 Yb³⁺/Ho³⁺ 的最佳比例为 6:1, 熔融温度为 960 °C, 退火温度为 380 °C。
- 2) 样品在 980 nm 半导体激光器激发下, 在 545 nm 处产生较强的绿色荧光, 用 1060 nm YAG 激光器激发产生了较强绿色发光, 这说明该样品激发谱带较宽, 在显红外光激光方面有很大的应用价值。

参 考 文 献

- 1 Chen Xiaobo, Chen Jinkai, Zhang Guangyan. Two-photon absorption of ⁵F₄ level of Ho³⁺ ion in HoP₅O₁₄ noncrystalline [J]. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1993, A20(5):389-393. (in chinese)
- 2 M. A. Chamarro, R. Cases. Energy upconversion in (Yb, Ho) and (Yb, Tm) doped fluorohafnate glasses [J]. *J. Luminescence*, 1988, 42:267-274