

文章编号: 0258-7025(2003)Supplement-0100-03

Yb³⁺/Er³⁺ 双掺上转换玻璃陶瓷

杨魁胜, 张希艳, 梁海莲

(长春理工大学材料与化工分院, 吉林 长春 130022)

摘要 以 PbF₂+GeO₂+WO₃+SiO₂+NaF 为基质组份, 双掺 Yb³⁺/Er³⁺ 稀土离子, 采用熔融技术, 熔化温度为 950℃, 恒温 20 min, 退火温度为 380℃, 恒温 4 h 以上关炉, 随炉降至室温, 制得样品, 采用 Hatachi F4500 型荧光光度计测试样品, 激发波长为 980 nm, 样品在 550 nm 处呈现较强的发射峰, 在 528 nm 处有一个次发射峰, 在 680 nm 处有一个相对较弱的发射峰, 并对上述结果进行了讨论分析, 建立了该系统上转换发光机制。该样品具有化学稳定性好、机械强度高、激发谱带宽等优点, 可做进一步开发应用。

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

Co-Doped Yb³⁺/Er³⁺ Upconversion Luminescence Glass Ceramics

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

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

Abstract In this paper, Yb³⁺/Er³⁺ doped glass ceramics was prepared in composition of PbF₂+GeO₂+WO₃+SiO₂+NaF by melting method at 950 °C for 20 min following annealing at 380 °C for 4 h. The emission spectrum of the sample was measured by a Hatachi F4500 Flwore-spectrometer using a 980 nm laser excitation source. The emission spectrum shows a strong emission peak at 550 nm and weak peaks at 528 nm and 680 nm. The experimental results were discussed and the upconversion mechanism was established. The sample shows good chemical durability, mechanical strength and broad excitation spectrum. Therefore this glass ceramics can be developed for application.

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

1 引言

近年来, 国内外对双掺稀土离子的上转换发光效应的研究十分活跃, 这是由于上转换激光器能产生从紫外到红外一系列波长的输出, 可用作彩色显示、光数据存储、生物医学诊断和水下光通讯的实用固态光源。

在重金属氟化物材料中掺入适量的稀土离子制成的上转换发光材料受到人们的关注^[1], 这是因为上转换材料具有许多优异特性, 首先重金属氟化物从红外到紫外波段内均具有良好的透过性, 掺入稀土离子后可输出不同波段的可见激光, 从而拓宽了其应用范围, 其次是上转换材料可以通过基质成分的改变, 添加适量的稀土离子, 掺杂量远远大于晶体, 与晶体相比, 上转换玻璃陶瓷制备工艺简单, 成

本低, 可制成大尺寸上转换发光材料, 本文报道了 Yb³⁺/Er³⁺ 双掺上转换发光玻璃陶瓷的制备工艺及稀土离子在基质材料的发射光谱和作用。

2 实验

实验所采用的玻璃陶瓷组份为 PbF₂+GeO₂+WO₃+SiO₂+NaF+YbF₃+ErF₃, 按摩尔比精确称量后, 进行充分研磨, 混均, 放入铂金钳锅中, 送入马福炉内熔化, 在 950 °C 恒温 20 min 出炉, 浇铸在铁板上成型, 然后迅速送入退火炉中退火, 在 380 °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 550 nm 处产生较强的发射峰。

3 结果与讨论

3.1 基质成份对发光性能的影响及作用

作为上转换发光材料基质成份需要在近红外区具有良好的透过性和较高的量子效率,同时还应具有低的声子能和产生大量长寿命的中间能级。根据这一理论所适用的各基质成份的组成和红外吸收关系,尽管构成玻璃的是极性共价键,但可以将其当作离子化合来处理,作为离子键双原子晶体的晶格振动满足下列表达式

$$\omega_0^2 = 2\beta(1/M + 1/m)$$

式中 ω_0 为吸收带频率, M, m 为阴阳离子质量, $\beta = f(a, c)$ 为结合力常数, 其中 a 为离子间距, c 为弹性模数。由上式可以看出, 阴阳离子质量越大, 离子间引力越小, 则对红外吸收越小。

在 $\text{PbF}_2 + \text{GeO}_2 + \text{WO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{NaF}$ 基质材料中 Pb^{3+} 和 W^{6+} 阳离子均具有较大的质量, 而且 F^- 相对 O^{2-} 的质量也略大, 加入的 GeO_2 因键强较小, β 值较小, 所以对近红外光几乎不吸收。

在基质材料中, GeO_2 是玻璃生成体, 形成的玻璃陶瓷具有良好的红外透过性, WO_3 作为玻璃中间体在高温下具有良好的粘度, 在玻璃中以 $[\text{WO}_4]$ 的四面体结构存在, 可改善玻璃的形成能力, PbF_2 , NaF 在该系统中可降低熔融温度, 增加红外透过性, 也可降低系统中声子能量, 提高上转换效率, SiO_2 也是玻璃生成体, 以 $[\text{SiO}_4]$ 四面体结构存在, 方可起到增强网络结构和抗侵蚀作用。

3.2 制备工艺参数对样品的影响

3.2.1 温度的选择

由于氟化物在高温下挥发严重, 时间过长会出现严重的组份比例失调, 因此, 温度控制和时间的选择是十分重要的。实验用基质成份分别在 930 °C, 940 °C, 950 °C, 960 °C, 980 °C, 1000 °C 保温 20 min, 结果发现, 930 °C, 940 °C 未熔完, 而有少量挥发, 950 °C, 960 °C 成熔体, 980 °C 挥发大, 1000 °C 严重挥发, 经过实验, 把温度定在 950 °C 或 960 °C。

3.2.2 退火温度选择

由于所选择的组份中含有大量 PbF_2 , 而 F^- 为一种晶核剂, 如果退火温度过高或时间过长, 容易引起晶核过分长大, 若退火温度过低则不能消除样品中的内应力, 引起样品开裂, 根据样品的性能, 分别做了 4 种退火温度, 400 °C 退火时样品很快就严重析晶, 390 °C 时有大部分析晶, 380 °C 恒温 4 h 以上很完好, 370 °C 时, 无析晶, 但有部分样品有小块开裂,

根据实验, 选择了 380 °C 为样品的退火温度。

3.3 稀土离子浓度对发光性能的影响

稀土离子的掺杂量对发光性能有很大的影响, Yb^{3+} 是敏化剂, Er^{3+} 是受主离子, $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 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 Er^{3+} 的含量不足也会影响上转换的发光效率, 在实验中选择 $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ 的比例为 5:1, 效果较好, 为了更好地改善玻璃陶瓷的组成和转换效率, 可进一步调整玻璃陶瓷的组份, 达到最佳的发光效率。

3.4 Yb³⁺/Er³⁺上转换发光机制及光谱分析

图 1 给出了 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 稀土离子相关能级, 在双掺 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 的基质材料的样品, 用 980 nm 半导体激光器激发时, 由于 Yb^{3+} 离子对 980 nm 红外光有较大的吸收截面, 而 Yb^{3+} 的 ${}^2F_{5/2}$ 能级和 Er^{3+} 离子的 ${}^4I_{11/2}$ 能级非常接近, 并且 Er^{3+} 离子的 ${}^4F_{7/2}$ 差不多有 ${}^4I_{11/2}$ 两倍的能量, 所以存在 Yb^{3+} 到 Er^{3+} 的能量转换, 处在激发态 ${}^4I_{11/2}$ 的离子也可能再吸收一个激发光子实现激发态吸收过程上转换, 这三个过程最终都使 Er^{3+} 离子跃迁到 ${}^4F_{7/2}$ 态, 该态主要是通过无辐射跃迁到 ${}^2H_{11/2}$ 和 ${}^4S_{3/2}$ 态, 然后 ${}^2H_{11/2}$ 和 ${}^4S_{3/2}$ 向基态跃迁产生绿色发光, 源于 ${}^4F_{9/2}$ 的红色上转换发光主要由 ${}^4I_{13/2}$ 能级的激发态吸收所导致。

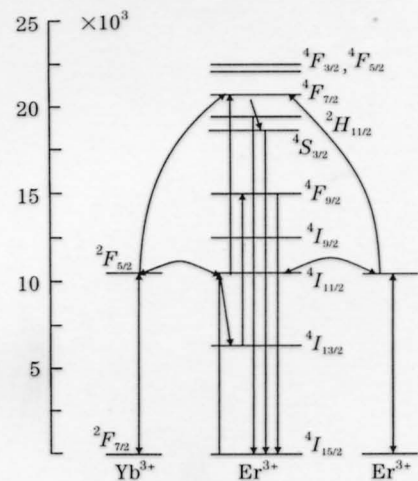


图 1 Yb³⁺和 Er³⁺稀土离子相关的能级图

Fig.1 The relative energy levels of Yb³⁺ and Er³⁺

图 2 给出了双掺 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 稀土离子上转换发光玻璃陶瓷用 980 nm 半导体激光器激发样品的发光光谱图^[2,3], 从图中可以看出有三个发光峰, 它们分别是 528 nm, 550 nm 和 650 nm, 其中 550 nm 绿色发光最强, 是来自 ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 的跃迁, 而 650 nm 的发光峰是来自 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 的跃迁, 我们还用 808 nm 半导体激光和 1060 nm YAG 激光器激发该样

