

文章编号: 0258-7025(2006)08-1113-04

OH⁻ 对掺 Er³⁺ 硝酸盐玻璃上转换发光的影响

马红萍¹, 徐时清^{2*}

(¹ 浙江科技学院机械与汽车学院, 浙江 杭州 310012; ² 中国计量学院信息工程学院, 浙江 杭州 310018)

摘要 研究了硝酸盐玻璃的拉曼光谱和红外光谱, 分析了 OH⁻ 对掺 Er³⁺ 硝酸盐玻璃上转换发光的影响机制。实验结果表明, 氧氟硝酸盐玻璃(TPF)的声子能量高于氧氯硝酸盐玻璃(TPC)的声子能量, 但是 Er³⁺ 掺杂 TPF 玻璃上转换发光强度也高于 Er³⁺ 掺杂 TPC 玻璃。除水实验发现这种现象可归因于 OH⁻ 的影响。随 OH⁻ 浓度降低, Er³⁺ 的荧光寿命和上转换荧光都增加。在实验中, OH⁻ 对 Er³⁺ 上转换发光的影响大于声子能量对 Er³⁺ 上转换发光的影响, 导致 Er³⁺ 掺杂 TPF 玻璃上转换发光强度高于 Er³⁺ 掺杂 TPC 玻璃的上转换发光。研究结果有助于进一步提高 Er³⁺ 的发光效率。

关键词 材料; 光谱性质; OH⁻; 稀土掺杂玻璃

中图分类号 TQ 171.1⁺12 **文献标识码** A

Influence of OH⁻ on Upconversion Luminescence of Er³⁺-Doped Tellurite Glasses

MA Hong-ping¹, XU Shi-qing²

¹School of Mechanical & Automotive Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou, Zhejiang 310012, China

²College of Information Engineering, China Jiliang University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China

Abstract The Raman and infrared spectra of tellurite glasses were studied, and the influence mechanism of OH⁻ on upconversion luminescence of Er³⁺-doped tellurite glasses was analyzed. The experimental results showed that the phonon energy of oxyfluoride tellurite (60TeO₂-40PbF₂-0.5Er₂O₃, TPF) glass was higher than that of oxychloride tellurite (60TeO₂-40PbCl₂-0.5Er₂O₃, TPC) glass, but upconversion luminescence intensity of Er³⁺-doped TPF glass was also higher than that of Er³⁺-doped TPC glass. It is considered in the removing water experiment that this phenomenon could be mainly attributed to the effect of OH⁻. With decreasing concentration of OH⁻, both the fluorescence lifetime and upconversion luminescence of Er³⁺ were enhanced. In this experiment, the effect of OH⁻ on upconversion luminescence of Er³⁺ was bigger than that of phonon energy, and thus resulted in upconversion luminescence intensity of Er³⁺-doped TPF glass higher than that of Er³⁺-doped TPC glass. The research results were conducting to increase luminescence efficiency of Er³⁺.

Key words materials; spectra properties; OH⁻; rare-earth-doped glasses

1 引 言

在光信息处理技术、视频显示、激光印刷、激光医学及表面处理等方面, 蓝绿光激光器均具有非常广泛的应用^[1~5]。如在水下传输中可以解决电磁辐射传输只能工作在低频(100 Hz)区域和 400~

500 nm 区域的饱和问题, 实现海底信号的大深度快速传输; 在生物医学中可以简化流动血细胞计数和 DNA 排序过程; 在激光打印设备中提高打印速度和分辨率等等。常用的获得蓝绿光输出的方法有三种^[6], 即非线性晶体材料的倍频、宽带隙半导体材料

收稿日期: 2005-12-19; **收到修改稿日期**: 2006-02-25

基金项目: 国家自然科学基金(60508014)和浙江省教育厅重点项目(20050359)资助课题。

作者简介: 马红萍(1975—), 女, 山西孝义人, 硕士, 浙江科技学院讲师, 主要从事稀土掺杂玻璃研究。E-mail: hongpingma@hotmail.com

* 通信联系人。E-mail: shiqingxu75@hotmail.com

直接激发和稀土离子上转换发光。利用非线性光学晶体的倍频,虽然具有较好的光束质量,但需要复杂的非线性参量过程进行频率转换,系统较为复杂且造价也高;利用宽带隙半导体材料直接激发,虽然已出现并随着输出功率的提高和工作寿命的延长而逐步实用化,但其激光线宽仅为几个纳米,输出光频率漂移不定,发散角大,光斑均匀性差及工作状态易受温度影响等方面的缺点限制了它在许多领域的直接应用;而利用稀土离子上转换发光具有以下明显的优点^[7]:1)可以有效降低光致电离作用引起基质材料的衰退;2)对激发波长的稳定性要求不高,不需要严格的相位匹配;3)输出波长具有一定的可调谐性;4)有利于简单、廉价及结构紧凑小型激光器系统的发展。与掺稀土晶体相比,玻璃对掺入的稀土离子的种类和数量的限制较小,具有制造周期短、易于加工、输出波长多、可调谐范围宽等优点。

目前,掺 Er^{3+} 玻璃的上转换发光受到广泛的研究^[8-11],但是需要进一步提高发光效率。由于低声子能量的基质材料可以降低多声子弛豫造成的无辐射能量损失,实现较强的上转换发光,因此为了提高上转换发光效率,一般采取降低基质玻璃的声子能量^[12]。本文研究了掺 Er^{3+} 硝酸盐玻璃的拉曼光谱、红外光谱和上转换发光光谱。发现由于 OH^- 对 Er^{3+} 的上转换发光的影响,使 Er^{3+} 在高声子能量的基质玻璃中的上转换发光强于在低声子能量中的上转换发光。研究结果有助于进一步提高 Er^{3+} 的发光效率。

2 实验方法

选取 $75\text{TeO}_2-20\text{ZnO}-5\text{La}_2\text{O}_3-0.5\text{Er}_2\text{O}_3$ (TZL), $60\text{TeO}_2-40\text{PbF}_2-0.5\text{Er}_2\text{O}_3$ (TPF) 和 $60\text{TeO}_2-40\text{PbCl}_2-0.5\text{Er}_2\text{O}_3$ (TPC) 组分作为研究对象。原料 ZnO , La_2O_3 , PbCl_2 和 PbF_2 均为分析纯, TeO_2 和 Er_2O_3 的纯度为 99.99%。称取混合料 50 g,充分混合,搅拌均匀,放入有盖的铂金坩埚中于 $700\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 的硅碳棒电炉中加热 $30\sim 60\text{ min}$,将熔融液倒入预热的铁模中,成型后移入退火炉中退火,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度降温至室温。将退火后的玻璃研磨、抛光,制成 $15\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的两大面抛光样品,用于测试光谱性质。

上转换光谱采用法国 J-Y 公司的 TIAX550 型荧光光谱仪测试,用 980 nm 激光二极管(LD)作为激发源,最大功率为 2 W ;红外光谱采用 HITACHI

270-50 型红外光谱仪测试;拉曼光谱用 FT 型拉曼光谱仪测试,测量范围为 $100\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 。所有测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 拉曼光谱研究

未掺杂 TZL, TPF 和 TPC 玻璃的拉曼光谱如图 1 所示。由图 1 可知, TZL 玻璃中主要有三个特征吸收峰,分别是 450 cm^{-1} 处 $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$ 键的弯曲振动, 670 cm^{-1} 处 $[\text{TeO}_4]$ 双锥的伸缩振动以及 758 cm^{-1} 处 TeO_3 和/或 TeO_{3+1} 三方锥的伸缩振动。在同样的测试条件下, TZL 玻璃的最大声子能量为 758 cm^{-1} , 而 TPF 和 TPC 玻璃的最大声子能量分别为 734 cm^{-1} 和 720 cm^{-1} , 这种变化主要是由于 $[\text{TeO}_3]$ 向 $[\text{TeO}_{3+1}]$ 转变引起的。以上事实说明卤离子的加入对硝酸盐玻璃网络结构的形成具有重要影响。因此可初步推测,由于 TPF 的声子能量高于 TPC 玻璃, Er^{3+} 掺杂 TPF 玻璃的上转换发光将低于 Er^{3+} 掺杂 TPC 玻璃。

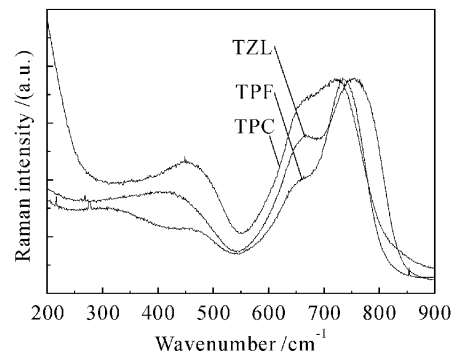


图 1 未掺杂 TZL, TPF 和 TPC 玻璃的拉曼光谱
Fig.1 Raman spectra of undoped TZL, TPF and TPC glasses

3.2 上转换发光研究

在室温下通过 980 nm 激光二极管激发 Er^{3+} 掺杂 TPF 和 TPC 玻璃的上转换发光光谱如图 2 所示。由图 2 可知,可同时观察到绿光(525 nm 和 543 nm)和红光(655 nm)三个发光中心,分别对应于 Er^{3+} 离子 ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 和 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁。另外,从图 3 还可知, Er^{3+} 掺杂 TPF 的上转换发光强于 Er^{3+} 掺杂 TPC 玻璃。由于 Er^{3+} 的上转换发光强度主要由基质玻璃的声子能量决定,声子能量越低,上转换发光强度越强。由图 1 可知, TPF 玻璃的声子能量高于 TPC 玻璃,因此 Er^{3+} 掺

杂 TPF 的上转换发光应该低于 Er^{3+} 掺杂 TPC 玻璃才符合常规文献报道。但是由于这两种玻璃在熔制过程中都没有除水,产生这样的结果可能与基质玻璃中 OH^- 基吸收有关。由于卤化物玻璃的除水过程不好控制,采用 Er^{3+} 掺杂 TZL 来进行说明。

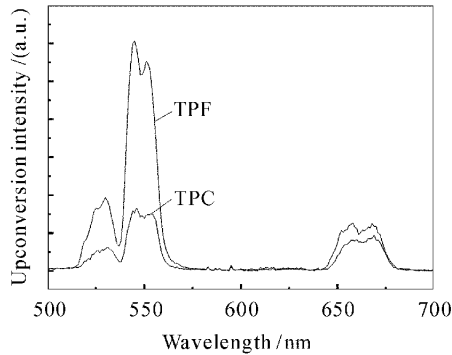


图 2 Er^{3+} 掺杂 TPF 和 TPC 玻璃的上转换光谱

Fig. 2 Upconversion luminescence spectra of Er^{3+} -doped TPF and TPC glasses

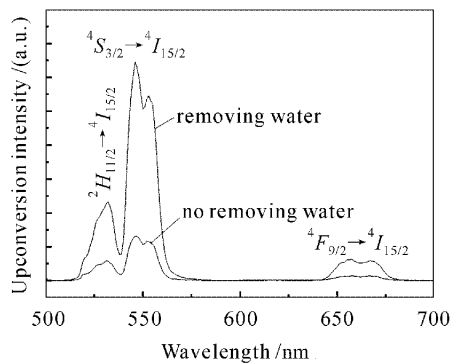


图 3 Er^{3+} 掺杂 TZL 玻璃除水前、后的上转换发光光谱

Fig. 3 Upconversion luminescence spectra of Er^{3+} -doped TZL glasses by removing water and no removing water

图 3 为在同样条件下 980 nm 激光二极管激发 Er^{3+} 掺杂 TZL 玻璃除水前和除水后的上转换发光光谱。由图 3 可知,除水后的 Er^{3+} 掺杂 TZL 玻璃上转换发光明显大于除水前 Er^{3+} 掺杂 TZL 玻璃。经计算,除水后 Er^{3+} 掺杂 TZL 玻璃上转换绿光 (531 nm 和 545 nm) 和红光 (656 nm) 发光的积分强度分别提高 1.85, 1.7 和 5.6 倍。除水后玻璃中 Er^{3+} 离子 $^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的荧光寿命分别为 0.41 ms 和 0.56 ms, 分别大于不除水玻璃中 Er^{3+} 离子 $^4\text{S}_{3/2}$ (0.27 ms) 和 $^4\text{F}_{9/2}$ (0.32 ms) 能级的荧光寿命。虽然 TZL 玻璃除水前和除水后的声子能量一致,但是由于除水后 Er^{3+} 离子 $^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的荧光寿命增加,导致上转换发光增加。

3.3 红外光谱研究

图 4 为 Er^{3+} 掺杂 TZL 玻璃除水前和除水后玻璃的红外光谱。由图 4 可知,除水后 TZL 玻璃的 OH^- 浓度明显减少,而且透过率也有所提高。因此,除水后 Er^{3+} 掺杂 TZL 玻璃上转换发光强度的增加可归因于 OH^- 基吸收的影响。

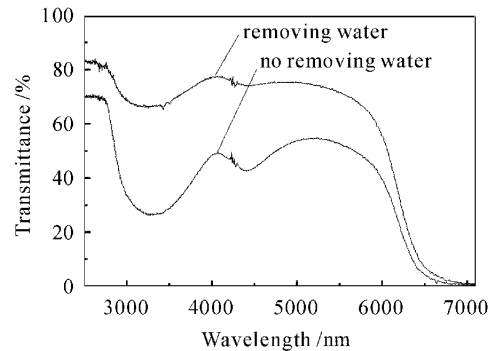


图 4 Er^{3+} 掺杂 TZL 玻璃除水前、后的红外光谱

Fig. 4 Infrared spectra of Er^{3+} -doped TZL glass by removing water and no removing water

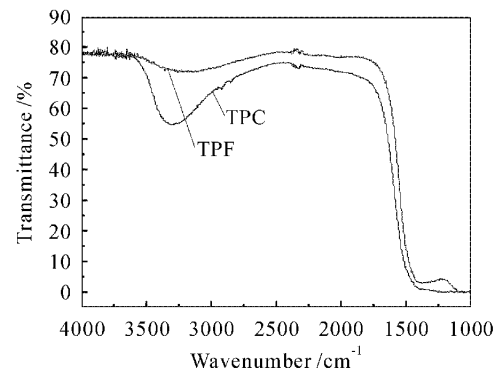


图 5 Er^{3+} 掺杂 TPF 和 TPC 玻璃的红外光谱

Fig. 5 Infrared spectra of Er^{3+} -doped TPF and TPC glasses

图 5 为 Er^{3+} 掺杂 TPF 和 TPC 玻璃的红外光谱。由图 5 可知,TPF 玻璃的 OH^- 浓度大大低于 TPC 玻璃,主要由于氟化物的除水能力强于氯化物。根据分析 OH^- 浓度对 Er^{3+} 掺杂 TZL 玻璃除水前后上转换发光的影响,可以解释图 2 中 Er^{3+} 掺杂 TPF 玻璃的上转换发光为什么高于 Er^{3+} 掺杂 TPC 玻璃。虽然 TPF 玻璃的声子能量高于 TPC 玻璃,但是 TPF 玻璃中的 OH^- 浓度大大低于 TPC 玻璃,导致 Er^{3+} 掺杂 TPF 玻璃上转换发光强度高于 Er^{3+} 掺杂 TPC 玻璃的上转换发光。

4 结论

研究了 TZL, TPF 和 TPC 玻璃的拉曼光谱和

红外光谱以及 Er^{3+} 掺杂的 TPF 和 TPC 玻璃上转换发光光谱。发现 TPF 的声子能量高于 TPC 玻璃的声子能量,但是 Er^{3+} 掺杂 TPF 的上转换发光强度高于 Er^{3+} 掺杂 TPC 玻璃的上转换发光强度。通过研究除水前后 Er^{3+} 掺杂 TZL 玻璃发现,基质玻璃中 OH^- 浓度对上转换发光具有较大影响,除水后 Er^{3+} 掺杂 TZL 玻璃的上转换发光强度大于除水前 Er^{3+} 掺杂 TZL 玻璃的上转换发光。通过研究 Er^{3+} 掺杂的 TPF 和 TPC 玻璃的红外光谱发现, Er^{3+} 掺杂的 TPF 玻璃中的 OH^- 浓度大大低于 Er^{3+} 掺杂 TPC 玻璃,导致 Er^{3+} 掺杂 TPF 的上转换发光强度高于 Er^{3+} 掺杂 TPC 玻璃的上转换发光强度,可归因于基质玻璃中的 OH^- 影响。在本实验中, OH^- 对 Er^{3+} 的上转换发光的影响大于声子能量对 Er^{3+} 的上转换发光的影响。

参 考 文 献

- Guanshi Qin, Weiping Qin, Changfeng Wu *et al.*. Enhancement of ultraviolet upconversion in Yb^{3+} and Tm^{3+} codoped amorphous fluoride film prepared by pulsed laser deposition [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(7):4328~4330
- Shiqing Xu, Zhongmin Yang, Janjie Zhang *et al.*. Upconversion fluorescence spectroscopy of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped lead oxyfluorosilicate glass [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **385**(3-4):263~267
- Xu Shiqing, Wang Guonian, Yang Zhongmin *et al.*. Spectra properties and upconversion mechanisms of Er^{3+} -doped heavy metal oxyfluoride germanate glass [J]. *Chinse J. Lasers*, 2004, **31**(10):1198~1202
徐时清,汪国年,杨中民等. Er^{3+} 掺杂重金属氧氟锗酸盐玻璃的光谱性质和上转换机理[J]. *中国激光*, 2004, **31**(10):1198~1202
- W. S. Tsang, W. M. Yu, C. L. Mak *et al.*. Evidence of the influence of phonon density on Tm^{3+} upconversion luminescence in tellurite and germanate glasses [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**(4):1871~1874
- N. Rakov, G. S. Maciel, M. L. Sundheimer *et al.*. Blue upconversion enhancement by a factor of 200 in Tm^{3+} -doped tellurite glass by codoping with Nd^{3+} ions [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**(10):6337~6339
- Xu Shiqing, Yang Zhongmin, Wang Guonian *et al.*. The upconversion luminescence investigation of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped oxyfluorosilicate glasses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(8):1103~1106
徐时清,杨中民,汪国年等. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂氧氟硅酸盐玻璃的上转换发光研究[J]. *光学学报*, 2004, **24**(8):1103~1106
- Marie-France Joubert. Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials [J]. *Optic. Mater.*, 1999, **11**(2-3):181~203
- Hans U. Güdel, Markus Pollnau. Near-infrared to visible photon upconversion processes in lanthanide doped chloride, bromide and iodide lattices [J]. *J. Alloys and Comp.*, 2000, **303-304**:307~315
- H. E. Lin, Y. B. Pun, X. R. Liu. Er^{3+} doped $\text{Na}_2\text{OCd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ glass for infrared and upconversion applications [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, **283**(1-3):27~33
- H. Higuchi, M. Takahashi, Y. Kawamoto *et al.*. Optical transitions and frequency upconversion emission of Er^{3+} ions in $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-La}_2\text{S}_3$ glasses [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**(1):19~27
- Z. Pan, S. H. Morgan, A. Loper *et al.*. Infrared to visible upconversion in Er^{3+} -doped-lead-germanate glass: Effects of Er^{3+} ion concentration [J]. *J. Appl. Phys.*, 1995, **77**(9):4688~4692
- Shiqing Xu, Zhongmin Yang, Guonian Wang *et al.*. Upconversion fluorescence spectroscopy of Er^{3+} -doped lead oxyfluorosilicate glass [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(9):544~546