

文章编号: 0258-7025(2008)Supplement2-0288-05

Ho³⁺/Yb³⁺ 共掺的 SiO₂-Al₂O₃-BaO-BaF₂ 微晶玻璃上转换发光研究

李晨霞^{1,2} 于聪聪² 张璞阳² 康娟² 邓德刚² 徐时清²

(¹ 上海理工大学光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)
(² 中国计量学院光学与电子科技学院, 浙江 杭州 310018)

摘要 制备了 Ho³⁺/Yb³⁺ 共掺的氧氟硅酸盐玻璃, 根据玻璃样品的差热分析进行微晶化处理, 测试了 Ho³⁺/Yb³⁺ 共掺微晶玻璃的 X 射线衍射 (XRD) 图谱、吸收光谱和上转换发光光谱。结果发现, 在 980 nm LD 激发下, Ho³⁺/Yb³⁺ 共掺的含 BaF₂ 纳米晶的氧氟硅酸盐微晶玻璃可以同时观察到绿光 (544 nm) 和红光 (656, 748 nm) 上转换发光, 分别对应于 Ho³⁺ 离子的 ⁵F₄/⁵S₂ → ⁵I₈, ⁵F₅ → ⁵I₈ 和 ⁵F₄/⁵S₂ → ⁵I₇ 能级跃迁, 与未热处理的玻璃样品相比, 微晶玻璃样品的绿光发光强度增强约 347 倍。研究结果表明含 BaF₂ 纳米晶的氧氟硅酸盐微晶玻璃是一种潜在的上转换基质材料。

关键词 微晶玻璃; 上转换发光; X 射线衍射; Ho³⁺

中图分类号 O482.31 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL200835s2.0288

Upconversion Luminescence of Ho³⁺/Yb³⁺ Codoped SiO₂-Al₂O₃-BaO-BaF₂ Glass Ceramics

Li chenxia^{1,2} Yu Congcong² Zhang Puyang² Kang Juan²

Deng Degang² Xu Shiqing²

¹ School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

² College of Optics and Electronic Technology, China Jiliang University, Hangzhou Zhejiang 310018, China

Abstract Ho³⁺/Yb³⁺ codoped oxyfluoride silicate glass has been prepared. According to DTA studies, the as-made glass was crystallized. X-ray diffraction (XRD), absorption spectrum and up-conversion luminescence of glass ceramics were measured. The results show: Intense green (544 nm) and red (656 and 748 nm) emissions corresponding to the transitions ⁵F₄/⁵S₂ → ⁵I₈, ⁵F₄/⁵S₂ → ⁵I₇ and ⁵F₅ → ⁵I₈ of Ho³⁺, respectively, were simultaneously observed at room temperature under 980 nm LD excitation. Compared to the as-made glass, the Ho³⁺-Yb³⁺ codoped transparent glass ceramics containing BaF₂ nanocrystals exhibited highly efficient up-conversion luminescence. Especially, the green emission intensity greatly enhanced about nearly 347 times. The studied results indicate that the oxyfluoride silicate glass ceramics containing BaF₂ nanocrystals is a kind of potential luminescence materials for upconversion green lasers.

Key words glass ceramics; upconversion luminescence; X-ray diffraction; Ho³⁺

1 引 言

随着光电信息技术的迅猛发展, 稀土离子掺杂的透明光学材料如稀土离子掺杂的光纤放大器和激

光玻璃得到了广泛的应用^[1~10]。这些光电功能材料的基质大部分为氟化物, 因为稀土离子在氟化物中具有与基质低声子能量相联系的高效发光。然而, 氟化物基质材料的化学稳定性和机械性都较

基金项目: 国家自然科学基金(60508014, 50772102) 和浙江省分析测试科技计划项目(2007F70050)资助课题。

作者简介: 李晨霞(1978—), 女, 博士研究生, 主要从事光学材料方面的研究。E-mail: lichenxia@cjlu.edu.cn

导师简介: 徐时清(1975—), 男, 副研究员, 主要从事稀土掺杂玻璃和光纤方面的研究, E-mail: sxucjlu@hotmail.com

差,传统的氧化玻璃具有这方面的优势,但氧化玻璃具有很高的声子能量,不能满足光学性能上的要求。所以,研究者一直致力于开发既具有与氧化物玻璃相当的化学稳定性和机械稳定性,又具有与氟化物相当光学性能的新型镧系离子掺杂的透明基质材料。20世纪90年代初出现的氟化物微晶玻璃材料正是在这样的条件下被开发出来的。在稀土离子掺杂氟化物微晶玻璃材料中,析出的氟化物纳米晶相均匀地分布于氧化物玻璃网络,稀土离子则选择性地富集于和氟化物晶相,这使该类材料兼具了氟化物氧化物材料的优点。由于析出的氟化物纳米晶在尺度上远远小于可见光波长,且氟化物纳米晶在空间和粒度上呈均匀分布,所以这种氟化物微晶玻璃很容易获得可见光到近红外光波段的高透射率。由于这些优点,氟化物微晶玻璃引起了研究者的极大兴趣,在近十多年里得到了大量研究,已经被证明在通信、固态激光器和三维显示等领域具有潜在的应用前景。

据文献[11~12]报道, BaF_2 为一种非常重要的光功能晶体,具有良好的光学性能、机械性能和化学稳定性,可以用做光学晶体、激光晶体和无机闪烁晶体。目前,国内外研究者对 Er^{3+} 离子掺杂的含 BaF_2 纳米晶的氧氟硅酸盐微晶玻璃的上转换发光进行研究,并报道了优良的上转换发光性能^[13~16],但目前对 Ho^{3+} 掺杂的含 BaF_2 纳米晶氧氟硅酸盐微晶玻璃上转换发光研究报道较少,本文制备了一种 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的含 BaF_2 纳米晶的氧氟硅酸盐微晶玻璃,研究了 BaF_2 氧氟硅酸盐微晶玻璃中 Ho^{3+} 离子的上转换发光特性,分析了上转换发光机理。

2 实 验

基质玻璃组成为摩尔比 $m(\text{SiO}_2) : m(\text{Al}_2\text{O}_3) : m(\text{BaO}) : m(\text{BaF}_2) : m(\text{HoF}_3) : m(\text{YbF}_3) = 50 : 20 : 5 : 15 : 0.4 : 3$, 样品制备所需原料均为分析纯。称取混合料 40 g, 充分混合, 搅拌均匀, 放入氧化铝坩埚中, 在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温电炉中加热 40 min, 将融溶液倒入预热的铁模中, 成型后移入马弗炉中退火, 退火速度为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。退火完成的玻璃根据差热分析结果经特定的热处理制备成透明的微晶玻璃, 将退火后的微晶玻璃研磨、抛光, 制成 $15\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的样品。

微晶玻璃的制备主要根据差热分析图谱的玻璃转变温度 T_g 和析晶开始温度 T_x 来确定。差热分析

测试采用德国 Netzsch 公司的 DTA404PC 差热分析仪, 温度范围为室温至 $1000\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速度为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。X 射线衍射谱测试采用美国热电公司的 X'TRA 粉末衍射仪, 主要参数为, Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 线, 扫描速率为 $4\text{ }^\circ/\text{min}$; 吸收光谱测试采用日本岛津 (Shimadzu) UV-365 型紫外分光光度计; 荧光光谱测试采用法国 J-Y 公司的 TIA550 型荧光光谱仪, 用 980 nmLD 作为激发源, 激发功率为 300 mW 。所有测试均在室温下进行。

3 实验结果与讨论

3.1 差热和 X 射线衍射分析

图 1 为 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺氧氟硅酸盐玻璃的差热分析图谱, 从图 1 中可知, 玻璃转变温度 T_g 和析晶开始温度 T_x 分别为 $455\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $686\text{ }^\circ\text{C}$ 。本实验选择了析晶开始温度 T_x 附近的 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 进行微晶化处理。

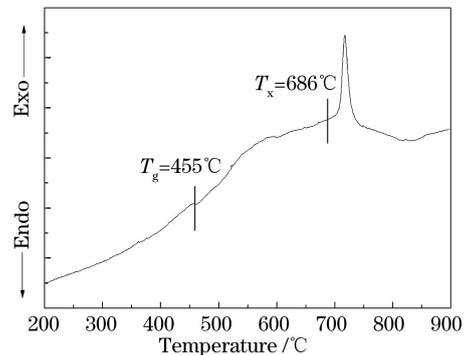


图 1 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺氧氟硅酸盐玻璃的差热分析图谱

Fig. 1 Differential thermal analysis curves of $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped oxyfluoride silicate glass

图 2 为未热处理样品和 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 2 h 样品的 XRD 谱。从图 2 可观察到 6 个 X-射线衍射

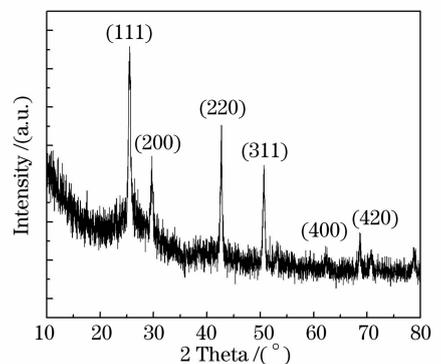


图 2 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 2 h 样品的 XRD 谱

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of glass ceramics heat treated at $700\text{ }^\circ\text{C}$ for two hours

峰,它们依次与正方晶系 BaF_2 晶体(JCPDS No. 85-1342)的(111), (200), (220), (311), (400)和(420)一致,表明氟氧化物玻璃经过热处理后,在玻璃体内已形成了 BaF_2 微晶。根据(1)式计算出晶粒的平均尺寸。

$$D = K\lambda / (B\cos\theta) \quad (1)$$

式中 D 为晶粒大小, K 为衍射峰形 Scherrer 常数,取为 0.89, λ 为 X 射线的波长(铜靶, $\lambda = 0.154056$ nm), B 为衍射峰的半高宽,单位为弧度, θ 为布拉格衍射角(对应衍射峰位置的 θ 角),根据公式(1)计算得到的 BaF_2 晶粒约为 26.8 nm。

3.2 吸收光谱

图 3 为 $m(\text{SiO}_2) : m(\text{Al}_2\text{O}_3) : m(\text{BaO}) : m(\text{BaF}_2) : m(\text{HoF}_3) : m(\text{YbF}_3) = 50 : 20 : 5 : 15 : 0.4 : 3$, 玻璃和微晶玻璃的吸收光谱,各吸收峰所对应的能级由图 3 中表出。由图 3 可知,吸收峰位于 360, 416, 446, 482, 534, 638 和 1150 nm, 分别对应于 Ho^{3+} 从基态 5I_8 到激发态 $^3H_6, ^5G_5, ^5F_1, ^5F_3, ^5F_4, ^5F_5$ 跃迁。在 975 nm 处可观察到 Yb^{3+} 离子的显著吸收峰,对应 Yb^{3+} 离子从基态 $^2F_{7/2}$ 到激发态 $^2F_{5/2}$ 能级跃迁,该吸收峰与半导体激光器泵浦源 980 nm 激发波长一致,由吸收谱可以看到 Yb^{3+} 的吸收截面较大,有利于泵浦能量的有效吸收以及对 Ho^{3+} 荧光发射的高效敏化。

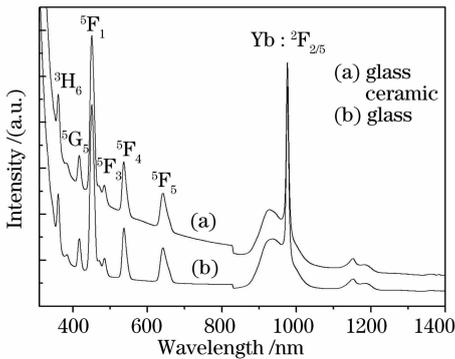


图 3 玻璃和微晶玻璃样品的吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectrum of glass and glass ceramics

3.3 上转换光谱及上转换机理

图 4 为在 700 °C 情况下热处理 2 h, 氟氧硅酸盐微晶玻璃和未热处理的原始玻璃的上转换发光光谱。由图 4 可知,通过 980 nm LD 激发,在室温下可同时观察到绿光(544 nm)和红光(656, 748 nm),分别对应于 Ho^{3+} 离子的 $^5F_4/5S_2 \rightarrow ^5I_8, ^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ 和 $^5F_4/5S_2 \rightarrow ^5I_7$ 跃迁。从图 4 中还可以看出,在微晶玻璃样品中,与绿光(544 nm)的发光强度相比,

红光(656 nm, 748 nm)的激发强度比较微弱。随着处理时间和热处理温度的增长,上转换发光强度都得到一定程度的增强,与未热处理的玻璃样品相比,微晶玻璃样品的绿光(544 nm)的发光强度增强了约 347 倍,红光(656 nm)的发光强度增强了约 9 倍,红光(748 nm)的发光强度增强了约 200 倍。原因可以解释为,微晶化处理后, Ho^{3+} 和 Yb^{3+} 所处的局域环境发生了变化, Ho^{3+} 和 Yb^{3+} 离子同时聚集到 BaF_2 微晶中,使 Ho^{3+} 和 Yb^{3+} 离子间的交叉弛豫大大增强,同时 Ho^{3+} 和 Yb^{3+} 离子所处的基质声子能量降低,从而减少了电子由高能级向低能级的弛豫几率,使得高能级上的粒子布居数大幅度增加,对应高能级向下跃迁的发光强度比低能级的发光强度增加很多。因此,这两种影响使微晶玻璃中 Ho^{3+} 离子的绿光(544 nm)和红光(748 nm)上转换荧光强度较强,而红光(656 nm)上转换荧光强度相对较弱。

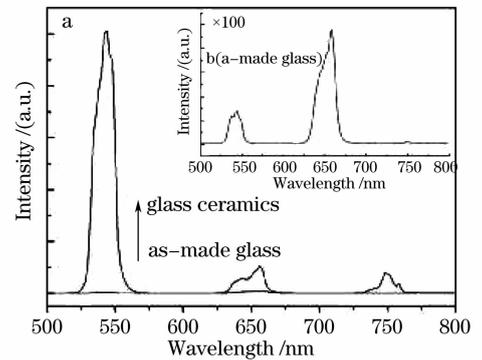


图 4 玻璃和微晶玻璃样品的上转换光谱

Fig. 4 Upconversion spectra of glass ceramic and as-made glass (a), as-made glass (b)

700 °C 情况下,热处理 2 h 的 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺

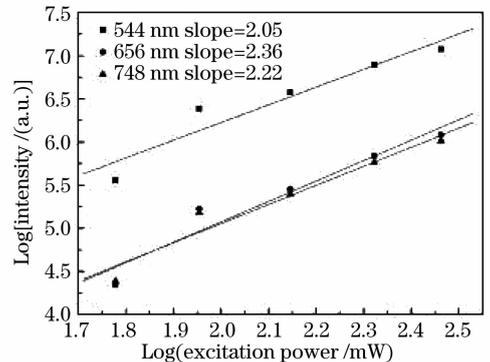


图 5 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺微晶玻璃的上转换发光强度与抽运功率的依赖关系

Fig. 5 Dependence of upconversion fluorescence intensity on excitation power for $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

微晶玻璃的上转换发光强度与抽运功率的依赖关系如图 5 所示。由图 5 可知,在双对数坐标下,对应的绿光(544 nm)和红光(656 nm, 748 nm)的斜率分别为 2.05, 2.36 和 2.22,表明绿光(544 nm)和红光(656 nm 和 748 nm)都是双光子吸收过程。

根据 Ho³⁺ 和 Yb³⁺ 离子的能级结构,讨论 Ho³⁺ 和 Yb³⁺ 离子共掺氟氧硅酸盐微晶玻璃中的能量传递和上转换发光机理,如图 6 所示,产生上转换绿光(544 nm)、红光(656 nm 和 748 nm)的 ⁵F₅ → ⁵I₈、⁵F₄/⁵S₂ → ⁵I₇ 跃迁可解释为,在 980 nm LD 激发。第一步, Yb³⁺ 离子吸收一个 980 nm 的光子,产生 ²F_{7/2} → ²F_{5/2} 跃迁,然后通过能量转移(ET)处于激发态上的 Yb³⁺ 将能量转移到处于基态能级 ⁵I₈ 上的 Ho³⁺,使基态上的 Ho³⁺ 跃迁到 ⁵I₆ 能级,该过程通过公式简单表示为, ⁵I₈ (Ho³⁺) + ²F_{5/2} (Yb³⁺) → ²F_{7/2} (Yb³⁺) + ⁵I₆ (Ho³⁺), 第二步,处于 ⁵I₆ 激发态能级的 Ho³⁺ 通过吸收一个 980 nm 光子(激发态吸收)或通过 Yb³⁺ 到 Ho³⁺ 的 ET 跃迁到 ⁵F₄/⁵S₂ 能级,该过程表示为, (1) 激发态吸收: ⁵I₆ (Ho³⁺) + a photon → ⁵F₄/⁵S₂ (Ho³⁺); (2) Yb³⁺ 到 Ho³⁺ 的 ET: ⁵I₆ (Ho³⁺) + ²F_{5/2} (Yb³⁺) → ²F_{7/2} (Yb³⁺) + ⁵F₄/⁵S₂ (Ho³⁺)。 ⁵F₄/⁵S₂ 能级的 Ho³⁺ 辐射跃迁到基态 ⁵I₈ 能级产生强烈的(544 nm)上转换绿光,其中部分 ⁵F₄/⁵S₂ 能级上的 Ho³⁺ 辐射跃迁到 ⁵I₇ 能级产生(748 nm)上转换红光,部分 ⁵F₄/⁵S₂ 能级上的 Ho³⁺ 无辐射弛豫到亚稳态 ⁵F₅,并由亚稳态 ⁵F₅ 辐射跃迁到基态 ⁵I₈ 能级产生(656 nm)上转换红光。

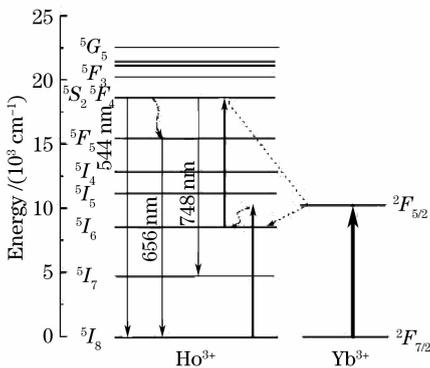


图 6 Ho³⁺ 和 Yb³⁺ 离子的能级结构及可能的上转换机理

Fig. 6 Energy level diagram of Ho³⁺/Yb³⁺ and possible upconversion mechanisms

4 结 论

晶化热处理后得到了含 BaF₂ 纳米晶氟氧化物微晶玻璃,利用 XRD 谱计算得到 BaF₂ 微晶晶粒尺寸大约为 26.8 nm。与未热处理的玻璃样品相比,微晶玻璃中 Ho³⁺ 离子上转换发光强度显著增强,其中绿光的上转换发光强度提高了约 347 倍。上转换发光机制分析表明, Ho³⁺ 离子上转换绿光和红光都是由双光子吸收过程而产生的。研究表明,含 BaF₂ 纳米晶的氧氟硅酸盐微晶玻璃是一种良好的上转换基质材料。

参 考 文 献

- 1 Y. Wang, J. Ohwaki. New transparent vitrocereamics codoped with Er³⁺ and Yb³⁺ for efficient frequency upconversion [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**: 3268~3280
- 2 D. Adachi, H. Haze, H. Shirahase *et al.*. Blue emitting thin-film electroluminescent devices utilizing Tm-doped ZnS nanocrystals [J]. *J. Non-Crystalline Solid*, 2006, **352**(9-20): 1628~1631
- 3 Zhang Long, Zhang Junjie, Qi Changhong *et al.*. Energy transfer and upconversion in Tm³⁺-Yb³⁺ CO-doped AlF₃-based fluoride Glass [J]. *Chinese J. Lasers*, 2000, **27**(5): 459~465
张 龙, 张军杰, 祁长鸿等. Tm³⁺, Yb³⁺ 共掺的氟铝基玻璃的能量传递与上转换发光[J]. *中国激光*, 2000, **27**(5): 459~465
- 4 Zhang Xianghua, Liu Zhengwei, Xiao Siguo *et al.*. Direct sensitization up conversion mechanism from Yb³⁺ to Ho³⁺ and Tm³⁺ in fluoride [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, (05): 600~664
张向华, 刘政威, 肖思国等. 氟化物中 Yb³⁺ 对 Ho³⁺, Tm³⁺ 的直接敏化上转换作用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, (05): 600~664
- 5 Mao Lulu, Lin Hai, Zhang Yinghe *et al.*. Blue up-conversion in Yb³⁺ and Tm³⁺ codoped KY(WO₄)₂ [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(5): 711~714
毛露路, 林 海, 刘景和等. Tm:Yb:KY(WO₄)₂ 晶体蓝光上转换[J]. *中国激光*, 2007, **34**(5): 711~714
- 6 Lu Longjun, Nie Qiuhua, Xu Tiefeng *et al.*. Upconversion emission of Er³⁺/Yb³⁺-codoped Bi₂O₃-GeO₂-Na₂O glasses [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(8): 1117~1121
陆龙君, 聂秋华, 徐铁峰等. Er³⁺/Yb³⁺共掺 Bi₂O₃-GeO₂-Na₂O 玻璃的上转换发光[J]. *中国激光*, 2006, **33**(8): 1117~1121
- 7 Zhang Qinhui, Liu Bo, Xu Yuheng. Sensitization of Ce³⁺ ions co-doped in Zinc tungstate laser crystals doped with Nd³⁺ or Eu³⁺ ions [J]. *Chinese J. Laser*, 2008, **35**(4): 605~609
张钦辉, 刘 波, 徐玉恒. 共掺 Ce³⁺ 对 Nd, Eu: ZnWO₄ 激光晶体的敏化作用[J]. *中国激光*, 2008, **35**(4): 605~609
- 8 Yang Zhiyong, Luo Lan, Chen Wei. Spectral analyses of rare-warth ions in solid luminescent materials [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(4): 598~602
杨志勇, 罗 澜, 陈 玮. 稀土掺杂固体发光材料的光谱分析[J]. *光学学报*, 2007, **27**(4): 598~602
- 9 Lin Qiongfei, Xia Haiping, Wang Jinhao *et al.*. Spectral properties of Tm³⁺ doped SiO₂-Al₂O₃-PbF₂-AlF₃ glasses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(2): 305~310
林琼斐, 夏海平, 王金浩等. Tm³⁺ 掺杂 SiO₂-Al₂O₃-PbF₂-AlF₃ 玻璃的光谱特性[J]. *光学学报*, 2008, **28**(2): 305~310

- 10 A. S. Gouveia Neto, L. A. Bueno, A. C. M. Afonso *et al.*. Upconversion luminescence in $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ and $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped fluorogermanate glass and glass ceramic [J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 2008, (354): 509~514
- 11 Yu Yunlong, Chen Daqin, Wang Yuansheng. A new transparent oxyfluoride glass ceramic with improved luminescence [J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 2007, **353**(4): 405~409
- 12 Qiao Xvsheng, Fan Xianping, Wang Minquan. Spectroscopic properties of $\text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ CO-doped glass ceramics containing BaF_2 nanocrystals [J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 2008, **354**(28): 3273~3277
- 13 Qiao Xvsheng, Fan Xianping, Wang Minquan *et al.*. Luminescence behavior of Er^{3+} in glass ceramics containing BaF_2 nanocrystals[J]. *Scripta Materialia*, 2006, **55**(3): 211~214
- 14 Chen Daqin, Wang Yuansheng, Yu Yunlong *et al.*. Microstructure and luminescence of transparent glass ceramic containing $\text{Er}^{3+}; \text{BaF}_2$ nano-crystals [J]. *J. Solid State Chemistry*, 2006, **179**(2): 532~537
- 15 Lian Hongzhou, Liu Jie, Ye Zeren *et al.*. Synthesis and photoluminescence properties of erbium-doped BaF_2 nanoparticles [J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, **386**(4-6): 291~294
- 16 Luo Xixian, Cao Wanghe. Upconversion luminescence of holmium and ytterbium co-doped yttrium oxysulfide phosphor [J]. *Materials Letters*, 2007, **61**: 3696~3700