

Yb³⁺ / Er³⁺ 共掺氟氧化物微晶玻璃光谱性质的研究

李秀明¹ 赵高凌¹ 刘史敏¹ 李 杨¹ 应 浩² 刘军波² 汪建勋¹ 韩高荣¹

(¹ 浙江大学材料科学与工程系硅材料国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)
² 杭州蓝星新材料技术股份有限公司, 浙江 杭州 310027)

摘要 采用高温熔融法制备了 Yb³⁺ 与 Er³⁺ 共掺的氟氧化物玻璃, 并与 Er³⁺ 单掺的玻璃进行对比, 对其光谱性质进行研究。通过对样品差热分析(DTA)曲线的研究, 确定热处理温度为 552 ℃, 在该温度热处理后的样品内部形成微晶。980 nm 激光激发样品的近红外荧光光谱是在室温下进行的。结果表明, 随着样品中 Yb³⁺ 含量的增加, 近红外发光强度增加。这是因为在 980 nm 抽运光激发下, Yb³⁺ 离子吸收能量, 电子从 ²F_{7/2} 能级跃迁到 ²F_{5/2} 能级, 然后处于激发态的 Yb³⁺ 离子通过共振能量传递方式将抽运能量迅速传递到 Er³⁺ 离子, 使其电子实现 ⁴I_{15/2} → ⁴I_{11/2} 的跃迁。

关键词 材料; 微晶玻璃; 光谱; 发光性能

中图分类号 TQ171.73 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS200929s1.0190

Research on Optical Properties of Yb³⁺ / Er³⁺ Co-Doped Oxy-Fluoride Glass

Li Xiuming¹ Zhao Gaoling¹ Liu Shimin¹ Li Yang¹

Ying Hao² Liu Junbo² Wang Jianxun¹ Han Gaorong¹

¹ State Key Lab of Silicon Material, Department of Materials Science and Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China

² Hangzhou Bluestar New Material Technical Co. Ltd., Hangzhou, Zhejiang 310027, China

Abstract The Yb³⁺ / Er³⁺ co-doped and Er³⁺ single doped oxyfluoride glasses were prepared by high temperature melting method. The optical properties of the samples were studied. According to differential thermal analysis (DTA) curve, the samples were thermal treated at 552 ℃, and micro-crystalline were formed after thermal treatment. The near infrared luminescence spectra under 980 nm excitation of the samples were recorded at room temperature. The results showed that the near infrared luminescence intensity increased with increasing Yb³⁺ concentration. This is because Yb³⁺ ions absorbed pumped energy of 980 nm through ²F_{7/2} → ²F_{5/2} transition, and then the energy was transferred to Er³⁺ ions by the way of resonance energy transfer and enhanced the ⁴I_{15/2} → ⁴I_{11/2} transition.

Key words materials; crystallite glass; spectra; luminescence properties

1 引 言

一直以来, 上转换发光材料的研究都受到人们的重视, 为了满足彩色显示、激光打印方面的需求^[1], 人们做了许多工作以期望提高上转换发光的效率。而上转换发光效率的提高主要通过选择合适的敏化剂、抽运激光波长以及新的上转换途径来实现^[2~5]。因此, 制备合适的材料是十分重要的。

稀土离子掺杂的氟氧化物玻璃, 由 Auzel 于 1975 年首次报道。近年来 Er³⁺ 掺杂的 1.5 μm 光波导放大器及微片激光器受到了极大的关注^[6~8], 而 Er³⁺ 在氟氧化物玻璃中的发光行为也得到越来越多的研究。由于 Er³⁺ 有丰富的能级, 很容易被高功率激光器激发, 一直被作为吸收与发射中心。而 Yb³⁺ 有较高的吸收截面以及高的能量转移效率, 适

基金项目: 国家自然科学基金(50672086)和高等学校科技创新工程重大项目培育资金(705026)资助项目

作者简介: 李秀明(1985—), 男, 硕士研究生, 主要从事功能玻璃的研究。E-mail: lixiuming332@126.com

导师简介: 韩高荣(1962—), 男, 教授, 博士, 主要从事功能玻璃及纳米材料方面的研究。E-mail: hgr@zju.edu.cn

宜于作为其他稀土离子的敏化剂。研究表明,微晶玻璃具有更好的发光特性,更加良好的光学效应^[9]。因此,针对 Er^{3+} 丰富的能级和 Yb^{3+} 高的能量转移效率研究了 Yb^{3+} 与 Er^{3+} 共掺的氟氧化物玻璃的光谱性质。

2 实 验

玻璃基体组成为摩尔比 $x(\text{SiO}_2):x(\text{PbF}_2):x(\text{ErF}_3):x(\text{YbF}_3)=60:40:1:x(x=0.5,1,2)$ 。原料 SiO_2 、 PbF_2 均为分析纯, ErF_3 和 YbF_3 的质量分数为 99.95%。配料时用万分之一天平精确称量,在研钵中混合均匀后放入刚玉坩埚,加上盖子,置入硅钼棒电阻炉中,于 1100 °C 熔制 1 h。将熔融的玻璃液体倒到铁模上,压制成型。玻璃退火后磨平,抛光加工成 1~2 mm 厚的试样供光谱测试使用。抛光后的样品在 552 °C 热处理 2 h。玻璃 $x(\text{SiO}_2):x(\text{PbF}_2):x(\text{ErF}_3):x(\text{YbF}_3)=60:40:1:1$ 的差热分析(DTA)曲线如图 1 所示。在 DTA 曲线上 552 °C 有一明显的析晶放热峰。为使玻璃析晶得到微晶玻璃,热处理温度选为 552 °C。

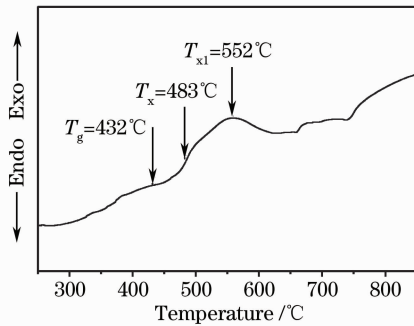


图 1 玻璃 $x(\text{SiO}_2):x(\text{PbF}_2):x(\text{ErF}_3):x(\text{YbF}_3)=60:40:1:1$ 的差热分析曲线

Fig. 1 The DTA curve of

$x(\text{SiO}_2):x(\text{PbF}_2):x(\text{ErF}_3):x(\text{YbF}_3)=60:40:1:1$

使用美国 TA 公司 SDT Q600 综合热分析仪进行 DTA 实验,测试条件为:升温速率为 10 °C/min,最高温 1000 °C。X 射线荧光衍射(XRD)测试采用的是 D/max-RA 转靶多晶衍射仪,测试条件为:起始角度为 10°,终止角度 80°,步宽为 0.02°,射线为 $\text{CuK}\alpha_1(1.5406)$,管压 40 kV,管流 100 mA。密度由阿基米德法测量。折射率根据干福熹给出的公式计算而得。吸收光谱由 Hitachi UV-4100 紫外分光光度计测得,测量范围为 200~1800 nm。荧光光谱由 Hitachi F-4500 荧光分光光度计测量得到,激发光源为由氙灯发出的 378 nm 光。近红外发射谱由

Hitachi F-4500 荧光分光光度计测量,但激发光源为激光二极管,激发波长为 980 nm。所有光谱测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

在 552 °C 下,热处理后的玻璃样品 XRD 曲线如图 2 所示。图中的衍射峰归属于 PbF_2 ,表明热处理已经使玻璃内部形成微晶。由图 2 可知,随 Yb^{3+} 含量的增加,微晶数目增多,衍射峰增强。

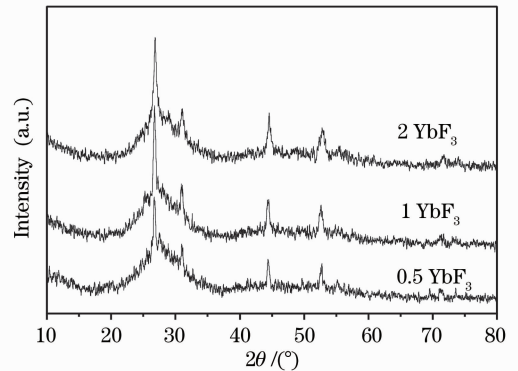
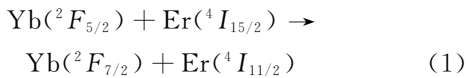


图 2 $x(\text{SiO}_2):x(\text{PbF}_2):x(\text{ErF}_3):x(\text{YbF}_3)=60:40:1:x(x=0.5,1,2)$ 552 °C 热处理 2 h 后的 X 射线荧光衍射曲线

Fig. 2 The XRD curve of $x(\text{SiO}_2):x(\text{PbF}_2):x(\text{ErF}_3):x(\text{YbF}_3)=60:40:1:x(x=0.5,1,2)$ after being thermal treated at 552 °C for 2 h

图 3 是 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的玻璃从紫外到红外波段的吸收光谱,在整个光谱区吸收较强^[10]。可以看出,980 nm 处的峰随掺入 Yb^{3+} 数量增加而增强。 Yb^{3+} 的电子组态为 $4f^{13}$,仅有一个基态 $^2F_{7/2}$ 和激发态 $^2F_{5/2}$,相应吸收波长在 1000 nm 左右,和 Er^{3+} 的 $^4I_{11/2}$ 能级吸收波长相近,在吸收光谱上,两个峰叠加在一起,使得原单掺 Er^{3+} 的 $^4I_{11/2}$ 强度增强。 Yb^{3+} 浓度增加时,吸收峰增强。从图 3 中还可看出 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺玻璃的吸收截面比 Er^{3+} 单掺玻璃的要大,表明 Yb^{3+} 的存在增加了玻璃的吸收截面。

图 4 为 Er^{3+} 单掺与 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺玻璃在 980 nm 激光激发下的近红外荧光光谱图。随着 Yb^{3+} 含量的增加,近红外发光强度增加。这是因为在 980 nm 抽运光激发下, Yb^{3+} 离子吸收能量,电子从 $^2F_{7/2}$ 能级跃迁到 $^2F_{5/2}$ 能级,然后处于激发态的 Yb^{3+} 离子通过共振能量传递方式将抽运能量迅速传递到 Er^{3+} 离子,使其实现 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ 的跃迁。 Yb^{3+} 离子到 Er^{3+} 的能量传递^[11](ET)可以用下式表示



Yb^{3+} 简单的二能级结构, 没有上转换现象以及 Er^{3+} 的 ${}^4I_{11/2}$ 能级寿命短^[12], 保证了在 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 体系中 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 有很高的正向能量传递效率。Yb(${}^2F_{5/2}$) + Er(${}^4I_{15/2}$) \rightarrow Yb(${}^2F_{7/2}$) + Er(${}^4I_{11/2}$) 的作用将远强于 Er^{3+} 的基态吸收 ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 的作用。所以 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 双掺样品 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁发射强度比 Er^{3+} 单掺样品要强得多。随着 Yb^{3+} 离子浓度的增加, Yb^{3+} 和 Er^{3+} 间距离减小, 它们间相互作用也就增强, 进一步提高了能量转移效率。

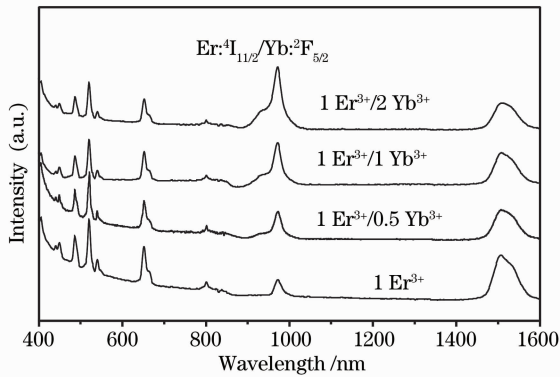


图 3 $x(\text{SiO}_2):x(\text{PbF}_2):x(\text{ErF}_3):x(\text{YbF}_3)=60:40:1:x$ ($x=0, 0.5, 1, 2$) 微晶玻璃的吸收光谱

Fig. 3 The absorption spectrum of $x(\text{SiO}_2):x(\text{PbF}_2):x(\text{ErF}_3):x(\text{YbF}_3)=60:40:1:x$ ($x=0, 0.5, 1, 2$) crystallite glass

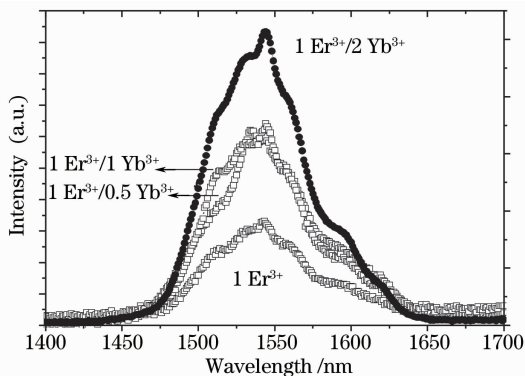


图 4 $x(\text{SiO}_2):x(\text{PbF}_2):x(\text{ErF}_3):x(\text{YbF}_3)=60:40:1:x$ ($x=0.5, 1, 2$) 微晶玻璃在 $1.53 \mu\text{m}$ 处的发射光谱

Fig. 4 The emission spectrum of $x(\text{SiO}_2):x(\text{PbF}_2):x(\text{ErF}_3):x(\text{YbF}_3)=60:40:1:x$ ($x=0.5, 1, 2$) crystallite glass at $1.53 \mu\text{m}$

4 结 论

通过对 Er^{3+} 单掺与 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的氟氧化物

微晶玻璃的结构以及光谱性质的研究知, 在 $552 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后, 玻璃内部形成微晶。980 nm 激光激发样品的近红外荧光光谱表明, 随着样品中 Yb^{3+} 含量的增加, Yb^{3+} 与 Er^{3+} 之间能量传递效率提高, 近红外发光强度增加。高浓度的 Yb^{3+} 掺杂可以有效拓宽 $1.53 \mu\text{m}$ 处的发射峰。

参 考 文 献

- 1 M. A. Chamarro, R. Cases, Energy up-conversion in (Yb, Ho) and (Yb, Tm) doped fluorohafnate glasses[J]. *J. Lumin.*, 1988, **42**: 267~274
- 2 B. R. Reddy, P. Venkateswarlu, M. C. George, Optogalvanic spectrum of argon in the visible wavelength region 4150~6700 Å [J]. *Opt. Commun.*, 1990, **75**: 267~272
- 3 M. Tsuda, K. Soga, H. Inoue *et al.*, Upconversion mechanism in Er^{3+} doped fluorozirconate glasses[J]. *Appl. Phys.*, 1999, **85**: 29
- 4 S. Tanabe, T. Ohyagi, N. Soga *et al.*, Upconversion properties, multiphonon relaxation, and local environment of rare-earth ions in fluorophosphate glasses[J]. *Phys. Rev. B*, 1992, **46**: 3305
- 5 H. T. Amorim, M. V. D. Vermelho, A. S. Gouveia-Neto *et al.*, Red-green-blue upconversion emission and energy-transfer between Tm^{3+} and Er^{3+} ions in tellurite glasses excited at $1.064 \mu\text{m}$ [J]. *J. Sol. Sta. Chem.*, 2003, **171**: 278~281
- 6 V. P. Gapontsev, A. K. Gromov, A. A. Lzyneev *et al.*, Low-threshold erbium glass minilaser. Soviet[J]. *Quant. Electron.*, 1989, **19**(4): 447~448
- 7 I. L. Borobev, V. P. Gapontse, A. K. Gromov *et al.*, Erbium minilaser operating under free-running and Q-Switching conditions. Soviet[J]. *Quant. Electron.*, 1990, **20**(9): 1065~1067
- 8 Gu Haoran, Jing Guoliang, Lou Na *et al.*, Analysis of overlap factor between pump- and signal-light intensity profiles in Er-doped waveguide amplifier [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(9): 1643~1648
- 顾浩然, 金国良, 娄娜等. 掺铒玻璃波导放大器中抽运光信号光重叠因子分析[J]. *光学学报*, 2007, **27**(9): 1643~1648
- 9 Gu Shaoxuan, Hu Haiping, Zhao Xiujian, Second harmonic generation of $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdS}$ chalcogenide transparent surface crystallized glasses[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(11): 2070~2074
- 顾少轩, 胡海平, 赵修建. $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdS}$ 透明表面微晶玻璃的二阶非线性光学效应[J]. *光学学报*, 2007, **27**(11): 2070~2074
- 10 He Chenjuan, Chen Luan, Meng Chao *et al.*, Optical parameters of Er^{3+} in oxyfluoride glass ceramic [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2002, **22**(4): 529~534
- 何琛娟, 陈鸾, 孟超等. Er^{3+} 在氟氧化物玻璃陶瓷中的光谱性质[J]. *光谱学与光谱分析*, 2002, **22**(4): 529~534
- 11 Chen Xiaobo, Song Zengfu, Comprehensive analysis of up-conversion luminescence saturation phenomena of ErYb : oxyfluoride vitrocereamics [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2002, **22**(2): 161~165
- 陈晓波, 宋增福. ErYb : 氟氧化物玻璃陶瓷的上转换发光特征饱和现象的综合分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, **25**(2): 161~165
- 12 Meltzer R S, Yen W M, Zheng H, *et al.*, Effect of the matrix on the radiative lifetimes of rare earth doped nanoparticles embedded in matrices[J]. *J. Lumin.*, 2001, **217**: 94~95