

文章编号: 0253-2239(2010)07-1916-05

Ho³⁺ 掺杂硫卤玻璃陶瓷的中红外发光特性的研究

朱 军 戴世勋 陈飞飞 沈 祥 王训四 徐铁峰 聂秋华

(宁波大学信息科学与工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要 在不同热处理工艺条件下制备了掺 Ho³⁺ (质量分数为 0.6%) 的 65GeS₂-25Ga₂S₃-10CsI (其各成份的摩尔分数为 65%, 25%, 10%) 硫卤玻璃陶瓷, 测试了其密度、显微硬度、红外透射光谱、以及中红外荧光光谱, 对比研究了基质玻璃与玻璃陶瓷样品之间性能差异。结果表明, 随着热处理温度和时间的增加, 玻璃陶瓷样品密度和显微硬度明显增加。样品的 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 测试结果表明在 440 °C 温度下热处理 12 h 的样品析出 GeS₂ 纳米颗粒尺寸为 80 nm, Ho³⁺ 在玻璃陶瓷中产生在 2.0 μm 和 2.9 μm 两处中红外荧光明显增强。

关键词 光学材料; 硫系玻璃; 玻璃陶瓷; 中红外发光; 钬离子

中图分类号 TQ171 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103007.1916

Mid-Infrared Emission Properties of Ho³⁺ Ion in Nanocrystals Embedded Chalcohalide Glass Ceramics

Zhu Jun Dai Shixun Chen Feifei Shen Xiang Wang Xunsi Xu Tiefeng Nie Qiuhua

(College of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

Abstract Glass ceramics based on mass fraction of 0.6% Ho³⁺-doped 65GeS₂-25Ga₂S₃-10CsI (in molar fraction) chalcohalide glass are prepared by various heat treatment technique. The densities, micro-hardness, infrared transmission and mid-infrared emission spectra of the samples are measured, and their differences between host glass and glass ceramic are investigated. The results show that the density and micro-hardness markedly increased after heat treatment and further increase with treating duration. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) measurements indicate that GeS₂ phase with grain size of 80 nm are precipitated after treating the host glass at 440 °C for 12 h, and the mid-infrared emissions of Ho³⁺ ions of this glass ceramic sample at 2.0 μm and 2.9 μm are enhanced significantly.

Key words materials; chalcogenide glass; glass ceramic; mid-infrared luminescence; holmium ions

1 引 言

中红外相干光源在军事(激光制导、红外遥感等)和民用(地球遥感探测、有毒痕量气体探测等)有着重要的应用前景^[1]。由于稀土离子在低声子能量的无机固体材料里中红外波段能级跃迁的多声子弛豫速率大大降低,从而使中红外辐射跃迁成为可能。因此稀土离子掺杂的低声子能量基质硫系玻璃、卤化物晶体及光纤已成为获得中红外光源的研究热

点^[2~4]。硫系玻璃较低的声子能量(小于 350 cm⁻¹)大大降低了掺杂其中的稀土离子在中红外波段跃迁的无辐射跃迁几率,同时硫系玻璃具有较高的折射率和较大的振子强度使得稀土离子具有较高的受激发射截面^[5]。国际上研究人员正在致力于纳米晶硫系玻璃的组成、性能与制备工艺的研究,即将材料的纳米化与复合化技术相结合,在玻璃的网络结构中引入亚微米至纳米尺度的微晶,制备出不同于基质

收稿日期: 2010-05-18; 收到修改稿日期: 2010-06-04

基金项目: 国家自然科学基金(60878042, 60978058)、宁波市科技创新团队项目(2009B21007)和宁波大学王宽诚幸福基金资助课题。

作者简介: 朱 军(1986—),男,硕士研究生,主要从事稀土掺杂红外硫系玻璃光谱方面的研究。

E-mail: zhujun0807@hotmail.com

导师简介: 戴世勋(1974—),男,博士,研究员,主要从事信息功能材料及器件等方面的研究。

E-mail: daishixun@nbu.edu.cn(通信联系人)

玻璃的硫系玻璃-陶瓷材料,由此显著改善其热、机械性能(如抗热冲击性)和化学稳定性,同时保持玻璃原有的优良光学性能和低成本制备工艺,并取得了较大进展^[5~7]。Ho³⁺有着丰富的能级结构,其中 Ho³⁺:⁵I₆→⁵I₇ 和⁵I₇→⁵I₈ 跃迁中心波长分别位于中红外 2.9 μm 和 2.0 μm^[8,9]。

本文是在 Ho³⁺ 掺杂的硫卤玻璃中红外发光研究基础上^[10],通过热处理工艺制备了含纳米晶颗粒的硫卤玻璃陶瓷,拟使稀土离子处于声子能量更低的纳米晶颗粒局域环境中,以期获得更高的中红外发光效率,对比研究了基质玻璃和玻璃陶瓷在密度、显微硬度、红外透射特性以及中红外荧光特性等方面的差异。

2 实 验

采用熔融淬冷法制备了掺 Ho³⁺ (质量分数为 0.6%) 的 65GeS₂-25Ga₂S₃-10CsI (其各成份的摩尔分数为 65%, 25%, 10%) 玻璃^[11]。将玻璃加工成多片尺寸为 φ10 mm×1.5 mm 双面抛光的样品。美国 Perkin-Elmer 公司 Pyris Diamon 型差热分析仪 (DSC) 测量结果显示玻璃的转变温度 T_g 为 420 °C。热处理工艺如下:将基质玻璃分别置于 440 °C, 450 °C, 460 °C 温度下保温 10 h, 测量其红外透射光谱,在确定合适的热处理温度后再进行不同时间下的保温。

采用日本 Rigaku 公司 D8Focus 型 X 射线衍射仪测试 XRD,采用 Cu 靶, X 射线波长为 0.154 nm,

表 1 样品在 440 °C 温度不同热处理时间下的密度和显微硬度

Table 1 Density and micro-hardness of samples after treating at 440 °C for different durations

	Base glass	440 °C/4 h	440 °C/8 h	440 °C/12 h	440 °C/16 h
Density /(g/cm ³)	3.218	3.235	3.246	3.251	3.262
Micro-hardness /(kgf/mm ²)	176	182	198	207	231

3.2 样品的红外透射特性

图 1 为基质玻璃样品和其分别在 440 °C, 450 °C 和 460 °C 下热处理 10 h 得到的玻璃陶瓷样品的红外透射光谱。从图 1 可以看出,当基质玻璃在 440 °C 热处理 10 h 后得到的样品的中红外透射性能略有下降,但在 2~12 μm 仍保持较高的透射率,当热处理温度升至 450 °C 后,所得样品的红外透射性能急剧下降。而当基质玻璃在 460 °C 热处理 10 h 后,所得样品在 2~12 μm 波段完全失透。这是由于随着热处理温度的升高,晶体生长时间过长,析出晶粒尺寸增大,增大了散射损耗,导致样品的透射率降低,直至失透。

测试角度 2θ 为 10°~80°。采用日本 Hitachi Limited 公司 S-4800 型场发射扫描电镜 (SEM) 观察样品的形貌。采用国产恒一公司 MH-30 型显微硬度计测试样品显微硬度。吸收光谱用美国 Perkin-Elmer 公司 Lambda 950UV/VIS/NIR 型分光光度计测量。用法国 J-Y 公司的 Triax550 型荧光光谱仪测量近红外荧光光谱,用卓立汉光 omni-λ3015 型红外单色仪 (采用液氮制冷的 InSb 探测器) 和英国 Scitec 公司 Model420 型的锁相放大器测量样品的中红外荧光光谱。抽运源采用美国 Coherent 公司 Mira 900-D 型钛宝石可调谐激光器,工作波长为 810 nm,功率大小为 0.3 W。

3 实验结果与讨论

3.1 样品的密度和硬度

表 1 为基质玻璃样品在 440 °C 温度不同热处理时间下样品的密度和显微硬度。从表 1 可以看出,通过热处理后得到的样品的密度略有增加,而显微硬度明显增大。玻璃陶瓷的密度主要由主晶相的密度决定。基质玻璃经过热处理后,其内部发生了结晶化,生成了的微晶颗粒分散在玻璃网络中,使得玻璃陶瓷的结构与基质玻璃相比产生了较大的变化,一些原子之间的连接、堆积紧密起来,由此导致了玻璃陶瓷的密度比基质玻璃的密度稍稍增大。显微硬度的增大表明经过热处理后的玻璃陶瓷产生了微晶颗粒分布在基质的玻璃网络之中,改善了玻璃的网络结构环境。

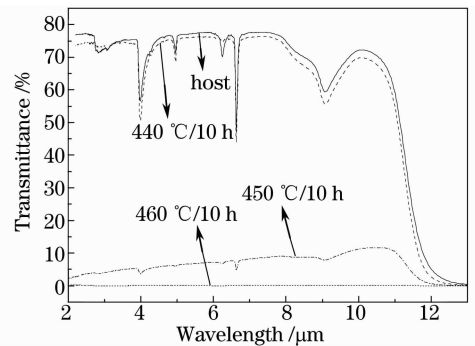


图 1 样品在不同温度下热处理 10 h 后红外透射光谱
Fig. 1 Infrared transmission spectra of samples with 10 h heat treatment at different temperature

当晶粒尺寸小于可见光波长时,根据瑞利散射模型^[12],散射强度主要取决于晶粒半径与入射光波长的比值,同时与散射体与周围介质折射率比值有关。因此在散射体与周围介质折射率比值一定时,散射损耗与晶粒尺寸的6次方成正比,当晶粒尺寸一定时,散射损耗随着波长的减小而增大。基质玻璃在较高温度(如460℃)下热处理时,晶核的成长

速率较大,不易控制晶粒尺寸,散射损耗大,引起样品失透。因此低温长时间处理,有利于纳米微晶的形成^[13]。

图2为样品在440℃温度下热处理4,8,12和16h后得到的实物图,从图中可以看出,随着热处理时间的增加,玻璃内部产生了析晶颗粒,形成了玻璃陶瓷,样品的透射性明显降低。

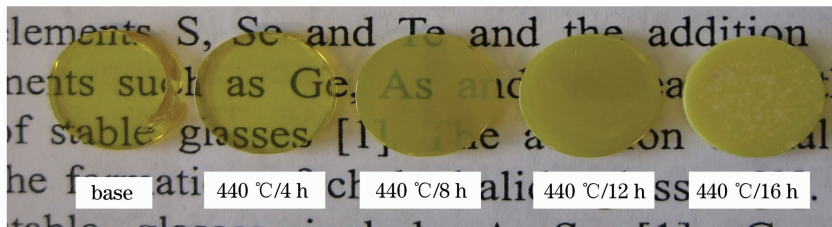


图2 热处理后的玻璃陶瓷样品实物图

Fig. 2 Glass-ceramic samples after heat treatment

图3(a)和(b)分别为基质玻璃样品在440℃温度下热处理4,8,12和16h后得到玻璃陶瓷的可见-近红外和中红外-远红外透射光谱。从图3(a)可以看出,基质玻璃在450~2400nm范围内存在5处吸收带,其峰值波长分别位于1966,1183,903,640和543nm,分别对应 Ho^{3+} 离子基态 $^5\text{I}_8$ 能级到激发态 $^5\text{I}_7$, $^5\text{I}_6$, $^5\text{I}_5$, $^5\text{F}_5$, $^5\text{S}_2$ 能级的电子吸收跃迁。随着热处理时间的变化,吸收峰位置没有明显变化。

样品在440℃温度下热处理4h后在450~800nm范围内透射率有所下降,并且随着热处理时间的增加,短波截至波长明显红移,内部出现了大颗粒的晶粒,造成散射,透射率逐渐降低,直至440℃温度下热处理16h的样品完全失透。但是如图2(b)所示,当热处理时间小于16h,析出晶粒较小,对2~12 μm 波段散射影响较小,透射率性能几乎不受影响,仍保持较高的透射率(约为70%)。

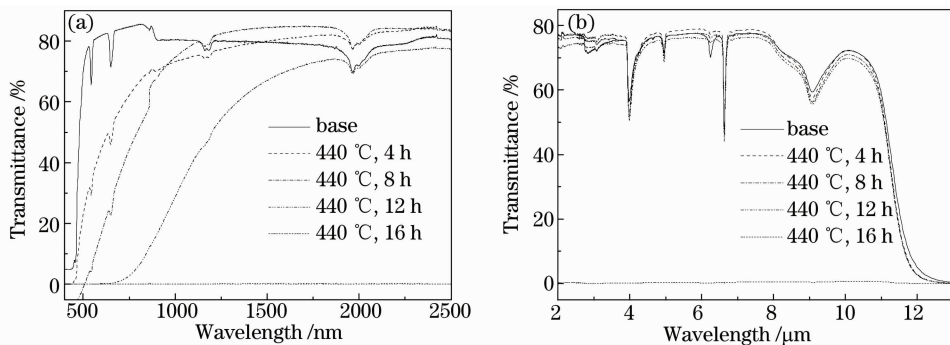


图3 样品在440℃温度下不同热处理时间的透射光谱。(a)可见-近红外波段;(b)中远红外波段

Fig. 3 Transmission spectra of samples after treating at 440 °C for different durations. (a) Visible and near-infrared region; (b) mid- and far-infrared region

3.3 样品的XRD和SEM测试结果

图4为基质样品和热处理后样品的X射线衍射(XRD)测试结果,从图4可以看出,未热处理的基质玻璃的衍射峰为典型玻璃相特征的包络衍射峰。当在440℃温度下热处理4h后样品出现晶化峰,说明玻璃开始析出晶粒,晶化峰的数量较少,强度低,表明晶化率不高。随着热处理时间的增加,特别是热处理12h后的样品在 2θ 为 13.8° 和 15.5° 出现明显的衍射峰,与编号为26-693的JCPDF卡片

比较可知这两个析晶峰归属于 GeSe_2 晶体;此外处于 $2\theta=28^\circ\sim 31^\circ$ 衍射包开始锐化,这表明样品中还有 Ga_2S_3 晶体析出。Y. Ledemi等^[14]指出在 Ga_2S_3 - GeSe_2 - CsCl 系统微晶玻璃系统中, Ga_2S_3 组成在该体系玻璃中起着晶核剂的作用,促进了晶相的形成,而 GeSe_2 晶体主要形成于样品的表面,样品与空气间的介面效应促进了该相的分离^[16]。通过谢乐公式(Scherrer's equation)^[16],估算晶粒平均粒径尺寸约为80nm。

图 5 为基质玻璃在 440 °C 温度下热处理 12 h 后样品的 SEM 电镜照片, 照片中颜色较浅的块状物为玻璃基质, 玻璃基质中分布的黑点为微晶颗粒, 较大的颗粒直径约为 100 nm, 最小的颗粒直径约为 60 nm, 与用谢乐公式计算结果基本相符。

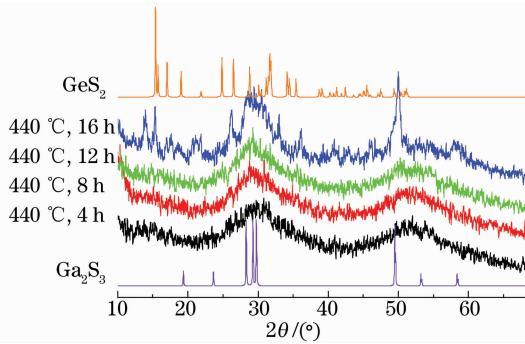


图 4 440 °C 下不同热处理时间的样品 XRD 曲线
Fig. 4 XRD patterns of samples after treating at 440 °C for different durations

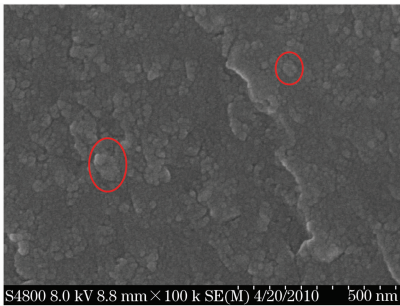


图 5 440 °C 下热处理 12 h 后样品 SEM 图
Fig. 5 SEM image of the sample after treating at 440 °C for 12 h

3.4 样品的中红外荧光特性

图 6 为在相同测试条件(抽运功率、样品位置、样品尺寸等)下测试 900 nm 激光抽运下不同热处理时间下所得样品在中红外荧光光谱。从图 6 可以看出, 在 2~5 μm 中红外波段, 存在 2.0 μm 和 2.9 μm 共 2 处荧光峰, 分别对应于 $\text{Ho}^{3+}: {}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ 和 ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ 能级跃迁。热处理后的玻璃陶瓷样品在这两处的中红外荧光强度均高于基质玻璃, 随着热处理时间的增加, 荧光光谱强度增强, 同时荧光半高宽增大。基质玻璃的 2.0 μm 荧光半峰全宽为 90 nm, 当在 440 °C 温度下热处理 12 h 后, 所得样品的 2.0 μm 荧光半高宽增为 120 nm, 并且 2.0 μm 和 2.9 μm 处荧光光谱强度达到最强。这说明 Ho^{3+} 所处的局域环境发生变化有关, 热处理后, Ho^{3+} 周围的基质声子能量降低, 从而减小了电子由高能级向低能级的弛豫率, 增大了量子效率^[17]。从 XRD 图像可以看出, 基质玻璃热处理 4 h 后, 只有少量

GeS_2 晶相析出, 所以两处荧光光谱强度略微增加, 随着热处理时间的增加, 玻璃基质中晶体的含量越来越多, 从而有更多的稀土离子富集在 GeS_2 和 Ga_2S_3 晶相中, 使荧光强度发生急剧的增加。

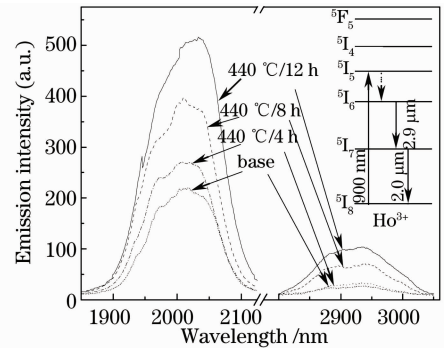


图 6 440 °C 下不同时间热处理后样品中
红外荧光光谱

Fig. 6 Mid-infrared emission spectra of samples after treating at 440 °C for different durations

4 结 论

通过热处理方法制备了含纳米微粒的 Ho^{3+} 掺杂的 65 GeS_2 -25 Ga_2S_3 -10 CsI 玻璃陶瓷样品, 研究了热处理时间和温度对玻璃陶瓷样品的影响。结果表明, 在 440 °C 温度下, 随着热处理时间的增加, 样品的机械性能大大提高。样品在 12 h 热处理下, SEM 图片显示晶粒大小为 80 nm, XRD 说明该晶粒为 GeS_2 晶相。玻璃陶瓷样品在 2~12 μm 波段仍保持较高的透射率(70%), 且在 900 nm 激光激发下 2.0 μm 和 2.9 μm 两处中红外荧光强度明显增强, 说明晶体场环境大大改善了 Ho^{3+} 周围的环境^[18], 提高了中红外跃迁量子效率。

参 考 文 献

- 1 I. T. Sorokina, K. L. Vodopyanov. Solid-State Mid-Infrared Laser Sources [M]. New York: Springer, 2003, 219~255
- 2 Zhang Pengjun, Dai Shixun, Peng Bo *et al.*. Near and mid-infrared spectroscopic properties of Tm^{3+} -doped Ge-Ga-S-CsI glasses [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(2): 554~559
- 张鹏君, 戴世勋, 彭波等. Tm^{3+} 离子掺杂 Ge-Ga-S-CsI 硫卤玻璃近红外及中红外发光特性研究 [J]. *中国激光*, 2010, **37**(2): 554~559
- 3 V. Moizan, V. Nazabal, J. Troles *et al.*. Er^{3+} -doped GeGaSbS glasses for mid-IR fibre laser application: synthesis and rare earth spectroscopy [J]. *Opt. Mater.*, 2008, **31**(1): 39~46
- 4 I. D. Aggarwal, J. S. Sanghera. Development and applications of chalcogenide glass optical fibers at NRL [J]. *J. Optoelectron. & Adv. Mater.*, 2002, **4**(3): 665~678
- 5 X. H. Zhang, L. Calvez, V. Seznec *et al.*. Infrared transmitting glasses and glass-ceramics [J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 2006, **352**(23~25): 2411~2415
- 6 Wang Yanling, Dai Shixun, Xu Tiefeng *et al.*. Thermal

- characteristics and optical band gap properties of $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ glasses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(9): 1751~1756
- 王艳玲, 戴世勋, 徐铁峰等. $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 系统玻璃的热学特性及光学带隙研究 [J]. *光学学报*, 2008, **28**(9): 1751~1756
- 7 M. Roze, L. Calvez, Y. Ledemi *et al.*. Optical and mechanical properties of glasses and glass-ceramics based on the Ge-Ga-Se system [J]. *J. American Ceramic Society*, 2008, **91**(11): 3566~3570
- 8 S. D. Jackson, F. Bugge, G. Erbert. Directly diode-pumped holmium fiber lasers [J]. *Opt. Lett.*, 2007, **32**(17): 2496~2498
- 9 Yu Chunlei, He Dongbing, Wang Guonian *et al.*. The effects of $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ doping concentration on 2 μm wavelength luminescence in germanium glasses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(11): 3143~3147
- 于春雷, 何冬兵, 汪国年等. 镨酸盐玻璃中 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 掺杂浓度对 2 μm 发光的影响 [J]. *光学学报*, 2009, **29**(11): 3143~3147
- 10 Zhu Jun, Dai Shixun, Peng Bo *et al.*. Mid-infrared emission properties of Ho^{3+} -doped Ge-Ga-S-CsI glasses [J]. *J. Inorganic Materials*, 2010, **25**(5): 546~550
- 朱 军, 戴世勋, 彭 波等. Ho^{3+} 掺杂 Ge-Ga-S-CsI 玻璃中红外发光性能研究 [J]. *无机材料学报*, 2010, **25**(5): 546~550
- 11 He Xiyun, Zhang Yong, Zheng Xinsen *et al.*. Structure and electro-optical property of the Dy^{3+} doped lanthanum zirconate-titanate ceramicsun [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(6): 1601~1604
- 何夕云, 张 勇, 郑鑫森等. 镨掺杂锆钛酸铅镧透明陶瓷的结构和电光性能 [J]. *光学学报*, 2009, **29**(6): 1601~1604
- 12 K. X. Wei. Synthesis and characterization of rare earth doped chalcogenide glasses [D]. Newark: Rutgers. The State University of New Jersey, 1994. 28~39
- 13 H. L. Ma, L. Calvez, B. Bureau *et al.*. Crystallization study of infrared transmitting glass ceramics based on $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ [J]. *J. Phys. & Chem. of Solids*, 2007, **68**(5-6): 968~971
- 14 L. Yannick, B. Bureau, L. Calvez *et al.*. Structural investigations of glass ceramics in the $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ system [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**(44): 14574~14580
- 15 C. G. Lin, L. Calvez, M. Roze *et al.*. Crystallization behavior of $80\text{GeS}_2.20\text{Ga}_2\text{S}_3$ chalcogenide glass [J]. *Appl. Phys. A, Mater. Sci. Process.*, 2009, **97**(3): 713~720
- 16 G. Ralitsa, V. Gunter, R. Christian. In_2O_3 and tin-doped In_2O_3 nanocrystals prepared by glass crystallization [J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 2006, **352**(50-51): 5265~5270
- 17 V. Sez nec, H. L. Ma, X. H. Zhang *et al.*. Preparation and luminescence of new Nd^{3+} doped chloro-sulphide glass-ceramics [J]. *Opt. Mater.*, 2006, **29**(4): 371~376
- 18 Li Chenxia, Kang Juan, Zheng Fei *et al.*. Upconversion luminescence of $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped oxyfluoride silicate glass ceramics [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(5): 1184~1189
- 李晨霞, 康 娟, 郑 飞等. $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的氧氟硅酸盐微晶玻璃上转换发光 [J]. *中国激光*, 2009, **36**(5): 1184~1189