

文章编号 1674-2915(2011)06-0672-06

Yb³⁺/Er³⁺ 掺杂氟氧化物微晶玻璃 的制备与发光性能

李 慧, 杨魁胜, 祁 宁, 左 周

(长春理工大学 材料科学与工程学院, 吉林 长春 130022)

摘要:采用高温熔融法制备了 Yb³⁺/Er³⁺ 掺杂的氟氧化物发光微晶玻璃, 确定了最佳熔化温度(1 100 °C) 和退火温度(440 °C, 480 °C)。测定得到基质玻璃的透过率为 85%, 掺入稀土后, 透过率有所下降, 并出现了稀土离子的特征吸收峰。980 nm 半导体激光器(LD) 激发下样品的上转换发射光谱存在 4 个明显的发射峰, 分别为 410, 532, 546 和 656 nm, 对应于²H_{9/2}→⁴I_{15/2}, ²H_{11/2}→⁴I_{15/2}, ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} 和 ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} 跃迁。研究了不同 Yb³⁺/Er³⁺ (摩尔分数) 和 Er³⁺ 浓度对上转换发光强度的影响, 当 Yb³⁺:Er³⁺ = 4:1、Er³⁺ 摩尔分数为 1.5% 时, 上转换发光强度达到最高。根据发光强度与泵浦功率之间的关系, 确定了上转换发射均为双光子过程。讨论了 Yb³⁺, Er³⁺ 离子间的能量传递, 建立了上转换发光机制。

关键词:微晶玻璃; 上转换发光; Yb³⁺/Er³⁺ 掺杂; 氟氧化物

中图分类号: TQ171.733; O482.31 文献标识码: A

Preparation and luminescence properties of Yb³⁺/Er³⁺ - codoped oxyfluoride glass ceramics

LI Hui, YANG Kui-sheng, QI Ning, ZUO Zhou

(School of Material Science and Engineering, Changchun University of
Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: Yb³⁺/Er³⁺-codoped oxyfluoride glass ceramics were prepared by the high temperature melting method, and a suitable fusing temperature(1 100 °C) and annealing temperatures(440 °C, 480 °C) of the rare-earth-doped glass ceramics were determined. Experiments show that the transmittance of the host glass is 85%, but the transmittance drops evidently and there are characteristic absorption peaks of rare-earth ions when the host glass is doped with Yb³⁺/Er³⁺ ions. With 980 nm laser diode(LD) excitation, the purple emission peak at 410 nm, green emission peak at 532 nm and 546 nm and red emission peak at 656 nm corresponding to ²H_{9/2}→⁴I_{15/2}, ²H_{11/2}→⁴I_{15/2}, ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} and ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} transitions of Er³⁺, respectively, were simultaneously observed at room temperature. The effects of Yb³⁺/Er³⁺ in mol concentration ratio and different concentrations of Er³⁺ ion on the intensity of up-conversion luminescence was studied. The experiments

收稿日期: 2011-09-13; 修订日期: 2011-11-23

基金项目: 吉林省科技厅科技发展计划资助项目(No. 20070515); 长春市科技局科技计划资助项目(No. 20091510)

show that the up-conversion luminescence intensity is up to maximum value when the concentration ratio of Yb³⁺/Er³⁺ is 4:1 and concentration of Er³⁺ ion is 1.5% in mol concentration. According to the relationship between the pump power and luminous intensity, the four up-conversion luminescences are verified to be the two-photon process. Energy transfer was used in discussing the up-conversion mechanism and the pertinent up-conversion mechanism was proposed.

Key words: glass ceramics; up-conversion luminescence; Yb³⁺/Er³⁺ doping; oxyfluoride

1 引 言

近年来,上转换发光因在三维显示、光数据存储、光电子学、医疗诊断、传感器以及海底通讯、光电细胞转换等方面的应用越来越受到人们的重视。Er³⁺因能够被800和980 nm红外光有效地激发,在上转换发光材料中常作为发光中心。而Yb³⁺只有²F_{7/2}和²F_{5/2}两个能级,不易产生浓度猝灭效应,但可以 and Er³⁺能级相匹配,实现能级间的能量传递。另外Yb³⁺的荧光吸收峰位于商用半导体激光器的波长范围(~970 nm),可以认为Yb³⁺离子是一种理想的敏化离子。上转换发光效率不仅与发光离子结构有关,还取决于基质材料的最大声子能量。声子能量越低,离子发生非辐射跃迁的几率越低,而上转换发光的效率越高,因此一些具有较低声子能量的基质往往受到人们的青睐^[1-5]。

氟化物晶体和玻璃仍然是目前研究的重点和热点,这主要是因为氟化物基质的声子能量低,减少了多光子弛豫造成的无辐射跃迁损失,从而可获得较高的上转换发光效率。氟化物上转换效率虽然较高,但化学稳定性和机械强度较差,抗激光损失阈值低,并且工艺制作困难,因而在一定程度上限制了它的应用范围^[6-8]。氟化物的上述缺陷促使人们努力寻找其他的基质材料。近年来将氟氧化物玻璃作为基质是一种既方便又有效的方法。在稀土离子掺杂氟氧化物微晶玻璃材料中,析出的低声子能量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氟化物晶相,这决定了氟氧化物发光微晶玻璃既具有氧化物玻璃化学稳定性好和机械强度高的优点,又具有氟化物晶体声子能量低的优点^[9-10],析

出的氟化物纳米晶在尺度上远小于可见光波长,因此在可见及近红外区有较高的透过率。氟氧化物微晶玻璃在近十多年里引起了许多研究者的极大兴趣^[11-12],在光通信、固态激光器和显示等领域具有潜在的应用前景。本文采用高温熔融法制备了Yb³⁺/Er³⁺掺杂的氟氧化物发光微晶玻璃,研究了不同掺杂浓度对上转换发光强度的影响,讨论了Yb³⁺,Er³⁺离子间的能量传递,建立了上转换发光机制。

2 实 验

将含有BaB₂O₄-AlF₃-PbF₂-CaF₂-BaF₂-ErF₃-YbF₃成分的玻璃,按其化学计量比精确称量,在玛瑙研钵中充分研磨、混合均匀,导入刚玉坩埚中,在1100℃下灼烧30 min,将高温熔融的玻璃液倒在铁板上急冷,便形成了氟氧化物玻璃样品。然后对样品进行微晶化热处理,即得到氟氧化物发光微晶玻璃样品。

采用日本理学D/max 2500VPCX射线衍射仪对样品进行物相和结构分析[CuKα₁(λ=0.154 06 nm)辐射,管压为40 kV,管电流为20 mA]。采用紫外-可见-红外光谱仪在200~1100 nm测得样品的透过和吸收光谱。采用激发波长为980 nm的半导体激光器作光源,在室温下用Hitachi F-4500荧光分光光度计测量了样品的发射光谱。

3 结果与讨论

3.1 X射线衍射

图1为Yb³⁺/Er³⁺掺杂微晶玻璃的X射线衍射图。可以看出,样品是玻璃态,存在不明显的衍

射峰,表明在 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺杂的氟氧化物玻璃样品中存在微晶。

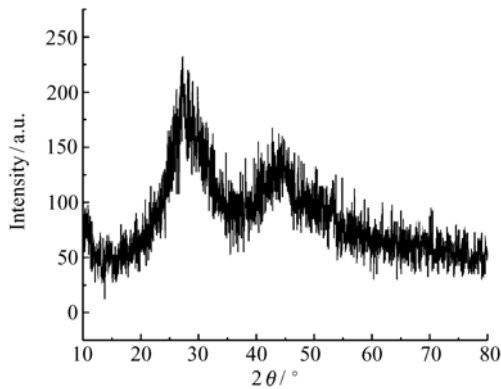


图1 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 掺杂微晶玻璃的X射线衍射图

Fig.1 XRD pattern of glass ceramics co-doped with $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$

3.2 透射光谱

基质玻璃的透过率曲线(a),与掺杂 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 的微晶玻璃的透过率曲线(b)如图2所示。从图中可以看出,基质玻璃的透过率 $>80\%$,在基质玻璃中掺入 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 离子得到的上转换玻璃的透过率明显下降,同时还出现稀土离子的特征吸收峰。稀土离子在玻璃中是“网络修饰体”,具

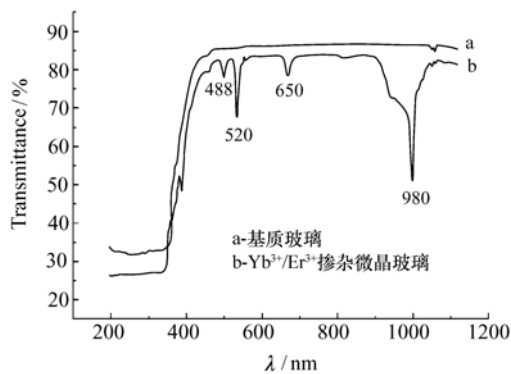


图2 基质玻璃与 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 掺杂微晶玻璃的透过率曲线

Fig.2 Transmittance curves of host glass and glass ceramics co-doped with $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$

有熔点高、离子场强大、半径大、积聚强烈等特点。从可见到近红外区的吸收是由于4f内层的禁戒跃迁引起的。因此,同种稀土离子在玻璃中的光

谱极其相似。从图中也可以观察到在488,520,650和980 nm处存在较为明显的吸收峰,其中488,520和650 nm为 Er^{3+} 的特征吸收峰,980 nm为 Yb^{3+} 的特征吸收峰。

3.3 发射光谱

图3为样品在350~800 nm的上转换发射光谱, $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ (摩尔分数)=4:1。可以看出,存在4个明显的发射峰,发光中心分别为410,532,546和656 nm,分别对应于 $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁。位于546 nm的绿光较强,410 nm处存在较弱的发射峰。

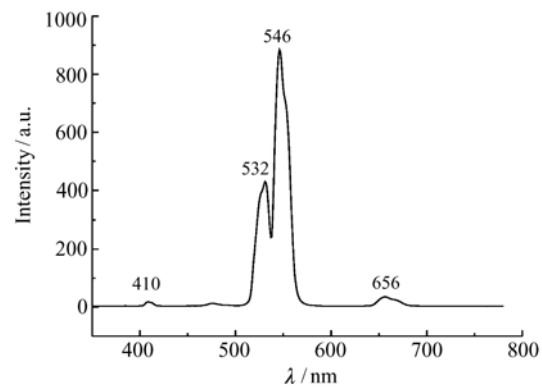


图3 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 掺杂微晶玻璃的发射光谱

Fig.3 Emission spectrum of glass ceramics co-doped with $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$

3.4 掺杂浓度对发光性能的影响

稀土离子的掺杂浓度对发光性能有很大的影

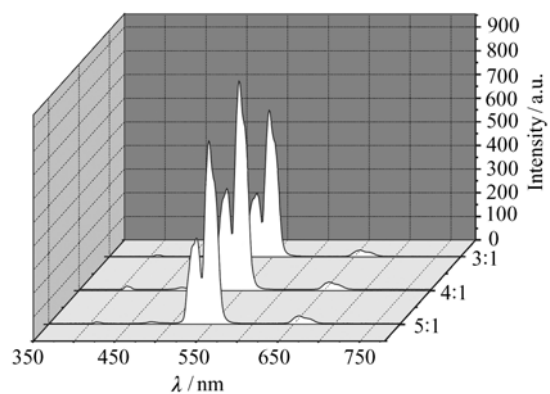


图4 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 不同掺杂浓度配比的微晶玻璃的发射光谱

Fig.4 Emission spectrum of glass ceramics with different concentrations of Yb^{3+} and Er^{3+}

响, Yb³⁺ 是敏化剂, Er³⁺ 是发光中心, Yb³⁺, Er³⁺ 浓度比小, 则上转换效率低, 浓度比过大则会造成浓度猝灭, 影响发光效率。图 4 为 Yb³⁺ 和 Er³⁺ 离子不同浓度配比 (Yb³⁺:Er³⁺ = 3:1, 4:1, 5:1) 掺杂样品在 350 ~ 800 nm 的上转换发射光谱。可以看出, 随着 Yb³⁺ 与 Er³⁺ 浓度比的增大, 上转换发光强度先增大后减小, 当 Yb³⁺:Er³⁺ = 4:1 时, 样品的上转换发光强度最强。当 Yb³⁺ 与 Er³⁺ 的浓度比 > 4:1 时, 发射峰强度降低, 产生浓度猝灭。Er³⁺ 作为氟氧化物基质中的激活剂, 起到了发光中心的作用, 而 Yb³⁺ 作为敏化剂起到了能量传递的作用。由微晶玻璃发光机理可知, 掺杂的激活离子对玻璃的发光至关重要, 而敏化剂的添加在很大程度上起到提高发光效率的作用, 但是, 当掺杂的激活剂离子浓度达到一定量时, 发光效率反而会降低, 即浓度猝灭。一般认为, 激活剂之间的能量传递是浓度猝灭的主要原因。此外, 在无机发光材料的制备过程中, 所用原料中的微量杂质及合成产物的缺陷将会成为猝灭中心, 材料吸收的激发能量可以从发光中心传递到猝灭中心, 也可以在发光中心间传递。敏化剂和激活剂离子掺杂的浓度比例越大, 发光中心之间的能量传递越频繁, 而能量最终从发光中心到猝灭中心的传递几率也会增大, 发光强度在达到一定的浓度时将会下降甚至消失^[13]。

图 5 为 Er³⁺ 掺杂浓度不同时微晶玻璃样品的上转换发射光谱图, 当 Yb³⁺:Er³⁺ = 4:1 时, 改

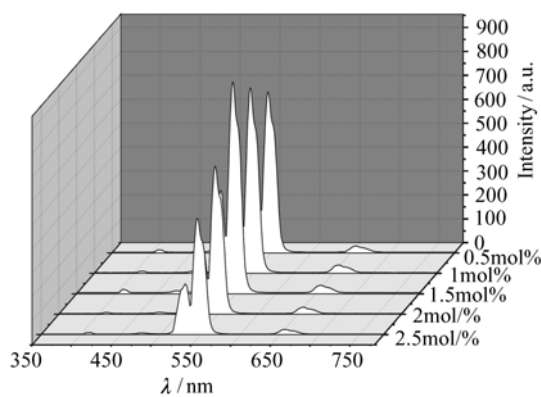


图 5 不同 Er³⁺ 掺杂浓度微晶玻璃的发射光谱
Fig. 5 Emission spectrum of glass ceramics with different concentrations of Er³⁺ ion

变 Er³⁺ 的掺杂浓度 (摩尔分数) 分别为: 0.5%, 1%, 1.5%, 2% 和 2.5%, 从图中可以看出, 发光强度先随 Er³⁺ 浓度的增加而增强, 当 Er³⁺ 浓度达到 1.5% 时, 上转换发光强度达到最大, 而后由于浓度猝灭现象发光强度降低。由此可以得出, 当 Yb³⁺:Er³⁺ = 4:1; Er³⁺ 掺杂浓度为 1.5% 时, 样品的发光强度最大。

3.5 发光强度与泵浦功率的关系

上转换发光过程需要多光子参与, 输出的可见光强度与泵浦功率之间存在如下关系:

$$I_{\text{VIS}} \propto (I_{\text{IR}})^n, \quad (1)$$

式中: I_{VIS} 表示输出的可见光强度, I_{IR} 表示泵浦功率, n 表示发射一个可见光子所吸收的红外光子数。通过非线性拟合得出斜率 n , 确定了样品的 410、532、546 和 656 nm 发射均属于双光子过程。

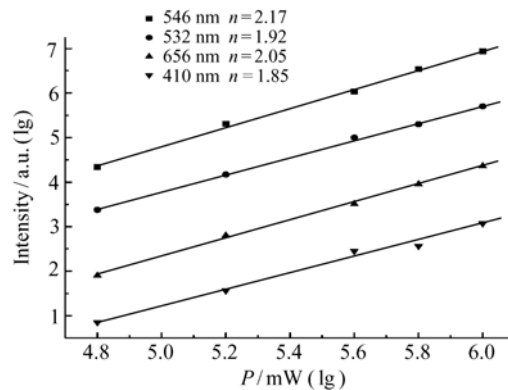


图 6 Yb³⁺/Er³⁺ 掺杂微晶玻璃的发光强度与泵浦功率之间的关系

Fig. 6 Relationship between up-conversion relative intensity and pump power of glass ceramics codoped with Yb³⁺/Er³⁺

3.6 上转换发光机制

用 980 nm 半导体激光器激发上转换玻璃样品时, 由于 Yb³⁺ 离子对 980 nm 红外光具有较大的吸收截面, 而 Yb³⁺ 的 ²F_{5/2} 能级和 Er³⁺ 离子的 ⁴I_{11/2} 能级非常接近, 所以存在 Yb³⁺ 到 Er³⁺ 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上转换, 这 3 个过程最终使得 Er³⁺ 跃迁到 ⁴F_{7/2} 能级, 然后通过无辐射跃迁到达 ²H_{11/2} 和 ⁴S_{3/2} 能级, 而后由 ²H_{11/2} 和 ⁴S_{3/2} 向基态跃迁产生 532 和 546 nm 绿光。

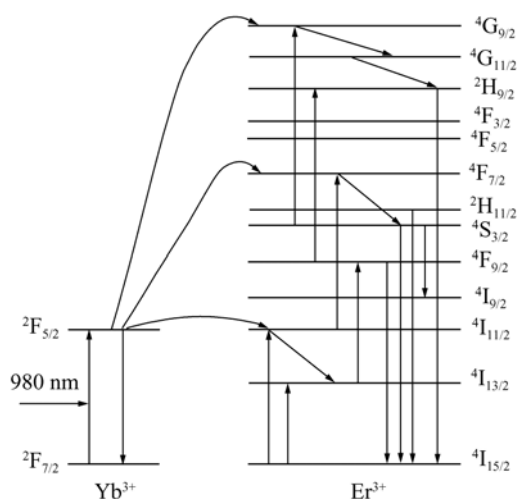


图7 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 掺杂微晶玻璃的上转换发光机制

Fig. 7 Up-conversion mechanism of glass ceramics co-doped with $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$

656 nm 红色上转换发光由两个过程实现:处在激发态 $^4\text{I}_{11/2}$ 的离子通过多声子无辐射弛豫跃迁至 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级,吸收一个980 nm 激发光子后被激发至 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级;此外, $^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^4\text{I}_{15/2}$ 两个能级间的交叉弛豫(即 $^4\text{S}_{3/2} + ^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2} + ^4\text{I}_{9/2}$)也可使处在基态的 Er^{3+} 跃迁到 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级,实现 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 的跃迁。处于 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级上的 Er^{3+} 再吸收一个980 nm 激发光子而激发至 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级,处于 $^4\text{F}_{9/2}$ 上的 Er^{3+} 离子

向基态跃迁发射出656 nm 红光。

处于 $^4\text{G}_{9/2}$ 能级上的 Er^{3+} 通过无辐射弛豫跃迁至 $^2\text{H}_{9/2}$ 能级,然后向基态跃迁,发射出410 nm 上转换光。上转换发光机理中有两个过程实现了 $^4\text{G}_{9/2}$ 上 Er^{3+} 的布局,一是由处在 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级上的 Er^{3+} 吸收两个由 Yb^{3+} 向基态跃迁时所传递的能量,依次被激发至 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级,而后被激发至 $^4\text{G}_{9/2}$ 能级;二是处于 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级上的 Er^{3+} 吸收一个激发光子,跃迁至 $^4\text{G}_{9/2}$ 能级。

4 结 论

采用高温熔融法制备了 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 双掺氟氧化物微晶玻璃,通过测试与表征结果显示,采用高温熔融法在制备工艺:熔化温度为1100℃,晶核生长温度为440℃,晶核长大温度为480℃时,基质玻璃的透过率为85%,掺入稀土后,透过率有所下降,并且出现了稀土离子的特征吸收峰;在980 nm 半导体激光器激发下,测得样品的发射光谱在410,532,546及656 nm 处存在4个明显的发射峰,分别对应于 $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 能级跃迁;建立了上转换发光机制;当 $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ (摩尔分数)=4:1, Er^{3+} 离子浓度摩尔分数达到1.5%时,上转换发光强度达到最高。

参考文献:

- [1] GAN F X. *Laser Material*[M]. Shanghai:Publishing House of Science and Technology,1996.
- [2] TAKAHASHI M,KANO R,KAWAMOYO T, *et al.*. Up-conversion characteristics of Er^{3+} in transparent oxy-fluoride glass-ceramics[J]. *J. Appl. Phys.*,1998,83(7):3920-3922.
- [3] 董相廷,高续波,王进贤,等. $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 上转换发光纳米纤维的制备与表征[J]. *光学学报*,2010,30(7):1883-1890.
DONG X T,GAO X B,WANG J X, *et al.*. Fabrication and characterization of $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ upconversion luminescent nanofibers[J]. *Acta Optica Sinica*,2010,30(7):1883-1890. (in Chinese)
- [4] 张俊文,谭宁会,刘应亮,等. 沉淀法合成纳米晶上转换发光材料 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Yb}, \text{Er}$ [J]. *无机化学学报*,2010,26(2):229-232.
ZHANG J W,TAN N H,LIU Y L, *et al.*. Synthesis of nanocrystalline $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Yb}, \text{Er}$ upconversion luminescence material by coprecipitation[J]. *Chinese J. Inorganic Chem.*,2010,26(2):229-232. (in Chinese)
- [5] OTTO R,SAEZ I,OCARIZ D, *et al.*. Spectroscopy and orange-blue frequency upconversion in Pr^{3+} -doped $\text{GeO}_2\text{-PbO-Nd}_2\text{O}_3$ glass[J]. *J. Phys. :Condens Matter.*,2000,12:10623-10632.
- [6] 柳祝平,胡丽丽,戴世勋,等. LD泵浦的 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 共掺杂磷酸盐铒玻璃激光性质[J]. *发光学报*,2002,23(3):238-

242.

LIU ZH P, HU L L, DAI SH X, *et al.*. Laser properties of Er³⁺, Yb³⁺ co-doped erbium phosphate glass pumped by laser diode[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2002, 23(3):238-242. (in Chinese)

- [7] 国伟林,王吉有,林志明,等. 632 nm 激发下掺 Er³⁺ TiBa 玻璃微球上转换发光的形貌共振[J]. *发光学报*, 2002, 23(5):509-512.

GUO W L, WANG J Y, LIN ZH M, *et al.*. Morphology-dependent resonances in up-conversion emission of a Er³⁺-doped TiBa glass microsphere under 633 nm excitation[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2002, 23(5):509-512. (in Chinese)

- [8] KUKKONEN L L, REANEY I M, FURNISS D, *et al.*. Nucleation and crystallization of transparent, erbium III-doped, oxyfluoride glass-ceramics[J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 2001, 290(1):25-31.

- [9] SONG H W, LU S Z, GAO R X, *et al.*. Fluorescence properties of divalent and trivalent europium ions in aluminosilicate glasses[J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, 91(6):2959.

- [10] BRAIN M, NORMAN W, BARNES P, *et al.*. Optical properties of Tm³⁺ ions in alkali germanate glass[J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 2006, 352(50-51):5344-5352.

- [11] TANABE S, SUGIMOTO N, ITO S, *et al.*. Broad-band 1.5 μm emission of Er³⁺ ions in bismuth-based oxide glasses for potential WDM Amplifier[J]. *J. Luminescence*, 2000, 87-89:670-672.

- [12] YANG K SH, LIANG H L, CHEN G, *et al.* Investigation on preparation and fluorescence properties of oxy-fluoride glass co-doped with Er³⁺ and Yb³⁺ [J]. *J. Rare Earths*, 2004, 22(4):458-460.

- [13] 杨魁胜,翟海清,崔光,等. Er³⁺/Yb³⁺共掺杂 SrF₂纳米晶的合成及上转换发光特性[J]. *无机化学学报*, 2009, 25(5):855-859.

YANG K SH, ZHAI H Q, CUI G, *et al.*. Synthesis and up-conversion luminescence properties of Er³⁺/Yb³⁺ codoped SrF₂ nanocrystals[J]. *Chinese J. Inorganic Chem.*, 2009, 25(5):855-859. (in Chinese)

作者简介:李 慧(1987—),女,陕西渭南人,硕士研究生,主要从事光电功能材料方面的研究。

E-mail:li_hui1987@yahoo.com.cn

杨魁胜(1953—),男,教授,主要从事光电功能材料方面的研究。E-mail:cycykh@126.com