

# 红光上转换玻璃陶瓷材料中的钨酸盐微晶 与水分子的相互作用\*

孔祥贵 许 武 陈宝久 黄世华 范希武

(中国科学院长春物理研究所, 激发态物理开放研究实验室, 长春 130021)

(1998 年 9 月 24 日收到; 1999 年 3 月 11 日收到修改稿)

应用拉曼光谱对系列玻璃陶瓷  $PbF_2 + WO_3 + GeO_2$  以及  $PbF_2 + WO_3 + GeO_2 + YbF_3 + TmF_3$  进行了研究. 其结果表明玻璃陶瓷  $PbF_2 + WO_3 + GeO_2$  结构高度无序,  $PbF_2 + WO_3 + GeO_2$  中的  $WO_3$  的振动模以展宽的强带出现在高频区. 然而,  $Yb^{3+}$  和  $Tm^{3+}$  的掺入并部分地替代  $Pb^{2+}$  的格位后, 所有的拉曼带都窄化, 这表明玻璃陶瓷已微晶化.  $PbF_2 + WO_3 + GeO_2 + YbF_3 + TmF_3$  中的  $WO_3$  和  $H_2O$  之间的相互作用表明  $WO_3$  微晶吸附在  $PbF_2 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$  微晶的表面和具有三维的晶格结构.

PACC : 6320P ; 4270C

## 1 引 言

大功率近红外 GaAlAs 二极管激光器的出现大大激发了人们对半导体激光器抽运的可见光激光器的研究. 由于掺稀土离子的  $PbF_2 + WO_3 + GeO_2 + YbF_3 + TmF_3$  (PWG :  $Yb^{3+}, Tm^{3+}$ ) 是一种很好的发光上转换材料<sup>[1, 2]</sup>, 因此, 这种材料具有很大的吸引力. 此外, 它从红外到紫外波长范围内具有极高的透明度.  $PbF_2 + WO_3 + GeO_2$  (PWG) 比硅酸盐、磷酸盐和硼酸盐具有较低的声子频率<sup>[3, 4]</sup>. 减小声子振动频率将增加这种材料中来自稀土离子的上转换发光效率, 这将促进上转换激光器的发展和应用. 在可应用于激光上转换这类材料中, 氟化物的玻璃陶瓷是特别有意义的, 这种材料容易制备成光纤以便在光电子领域获得更大的应用<sup>[5]</sup>.

PWG :  $Yb^{3+}, Tm^{3+}$  是由  $PbF_2$  和少量的  $WO_3$  和  $GeO_2$  以及掺杂  $Yb^{3+}$  和  $Tm^{3+}$  离子组成的.  $PbF_2$  具有与  $PbBr_2$  和  $PbCl_2$  相似的结构和在拉曼光谱中表现出的相似的特性.  $PbCl_2$  拉曼活性模被认为来自于这种材料中的氯原子的亚晶格和铅原子亚晶格的振动, 非谐效应对拉曼散射<sup>[6]</sup>, 尤其是对声子的寿命热膨胀以及声子频率与温度的关系可产生很大的影响. 本文报道了掺杂三价稀土离子的 PWG :  $Yb^{3+}, Tm^{3+}$  中微晶相的拉曼散射的研究, 该项研究

未见报道.

## 2 实 验

实验所用样品的制备: 把纯度为 99.999% 的  $GeO_2, WO_3, PbF_2, YbF_3$  和  $TmF_3$  混合在一起, 将这种混合物在马福炉中, 在  $950^\circ C$  下热处理 60 min. 制备系列样品的组分如表 1 所示.

表 1 掺稀土氟化物的玻璃陶瓷组分表/mol%

样品号	$PbF_2$	$WO_3$	$GeO_2$	$YbF_3$	$TmF_3$
1#	70	15	15	0	0
2#	70	10	20	0	0
3#	70	5	25	0	0
4#	69.8	10	10	10	0.2

拉曼散射实验是在直角几何配置下进行的, 激发光源为 Spectra-Physics 公司 171 型氩离子激光器, 其激发波长为 488.0 nm, 激光功率为 35 mW. 拉曼光谱是用法国 Jobin yvon-T800 三光栅激光拉曼光谱仪以及配有光子计数器的 RCAC31034A 型光电倍增管作为探测器来测量的.

## 3 结 果

图 1 中的 a, b 和 c 曲线分别为 1#, 2# 和 3# PWG 样品的拉曼光谱, 由图 1 可知,  $881\text{ cm}^{-1}$  和  $789\text{ cm}^{-1}$  两拉曼带的相对强度随着  $WO_3$  浓度的降

\* 国家 863 重点基金和中国科学院激发态物理开放研究实验室资助的课题.

低和  $\text{GeO}_2$  浓度的增加而减小. 图 1 中还有三个极弱的拉曼带分别出现在  $426\text{ cm}^{-1}$ 、 $533\text{ cm}^{-1}$  和  $661\text{ cm}^{-1}$  处. 为清楚可见, 图中的左上角给出了  $400\text{—}700\text{ cm}^{-1}$  范围的放大 10 倍的拉曼光谱.

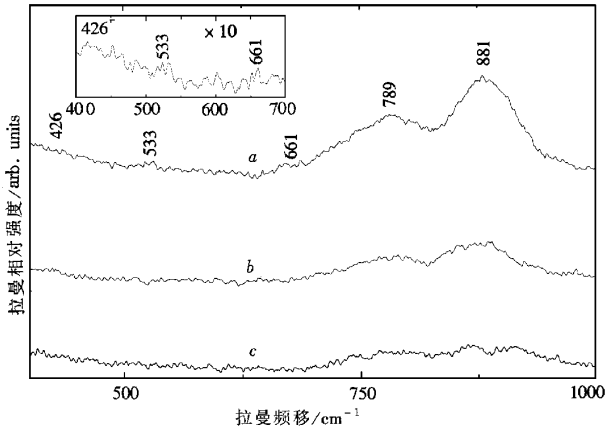


图 1 玻璃陶瓷 PWG 的拉曼光谱 *a* 为含 15 mol%  $\text{WO}_3$  1<sup>#</sup> 样品; *b* 为含 10 mol%  $\text{WO}_3$  2<sup>#</sup> 样品; *c* 为含 5 mol%  $\text{WO}_3$  3<sup>#</sup> 样品. 激发波长为 514.5 nm

图 2 为 4<sup>#</sup> PWG:  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  样品的拉曼光谱. 这个样品的拉曼光谱是在和图 1 相同条件下获

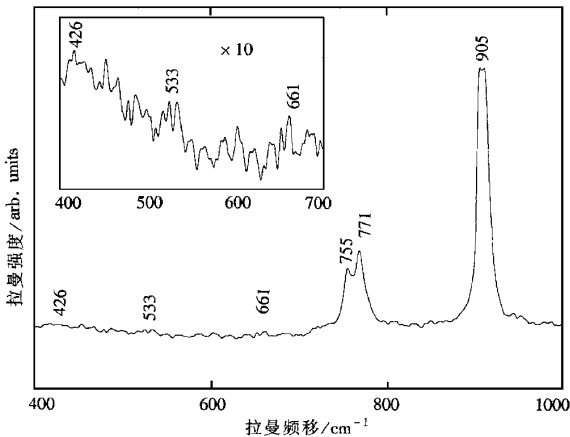


图 2 4<sup>#</sup> 玻璃陶瓷 PWG:  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  的拉曼光谱激发波长为 514.5 nm

得的. 由图 2 可知: 图 2 中几组拉曼带与图 1 中拉曼带相比, 其拉曼带明显变窄, 并且此图中的  $905\text{ cm}^{-1}$  的拉曼峰为最强峰. 两个中等强度的拉曼峰出现在  $700\text{ cm}^{-1}\text{—}800\text{ cm}^{-1}$  范围内. 三个相当弱的宽带分别出现在  $426\text{ cm}^{-1}$ 、 $533\text{ cm}^{-1}$  和  $661\text{ cm}^{-1}$  处. 像图 1 一样, 在图 2 的左上角给出了  $400\text{—}700\text{ cm}^{-1}$  范围放大 10 倍的拉曼光谱.

4<sup>#</sup> PWG:  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  样品被放在水中 48 h 前后的  $890\text{—}920\text{ cm}^{-1}$  内的拉曼谱, 如图 3 所示. 比较

图 3 中 *a* 和 *b* 曲线可见, *a* 较 *b* 产生了约  $3\text{ cm}^{-1}$  小的频移和约  $1\text{ cm}^{-1}$  的展宽, 其他拉曼峰的位置和强度都没有发生变化.

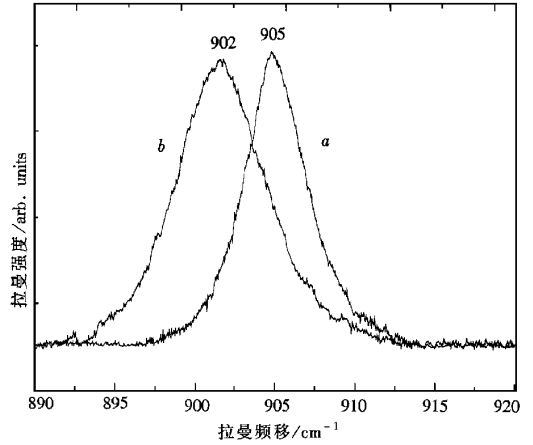


图 3 4<sup>#</sup> 玻璃陶瓷 PWG:  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  的拉曼光谱 *a* 为放入水中之前获得的拉曼光谱; *b* 为放入水中 48 h 之后获得的拉曼光谱. 激发波长为 514.5 nm

图 4 中 *a* 和 *b* 曲线分别表示  $905\text{ cm}^{-1}$  拉曼峰的最大半高全宽 (FWHM) 与浸入水中的时间和排出水的时间关系. 由图 4 可见, 随着  $\text{H}_2\text{O}$  的浸入或排出, 此峰小的展宽过程是可逆的.

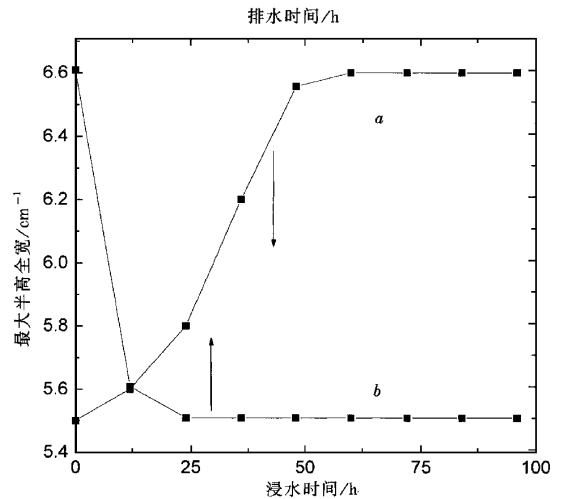


图 4 *a* 为  $\text{W=O}$  的伸缩振动模的 FWHM 与 PWG:  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  浸入水中时间的函数关系; *b* 为  $\text{W=O}$  的伸缩振动模的 FWHM 与 PWG:  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  排水时间的函数关系

## 4 讨 论

图 1 中所示的结果可以从实验上说明 PWG 中分别位于  $789\text{ cm}^{-1}$  和  $881\text{ cm}^{-1}$  处拉曼带的起因. 由于这两个带的相对强度随着  $\text{WO}_3$  浓度的降低和

GeO<sub>2</sub> 浓度的增加而减小,这说明这两个带与 WO<sub>3</sub> 的振动相联系.根据晶格振动的相关理论<sup>[7]</sup>,对称伸缩振动的频率应高于反对称振动的频率,反对称振动的频率高于弯曲振动的频率,双键振动的频率高于相应的单键的振动频率,强度也应如此.另外,与文献[9]比较,我们把 881 cm<sup>-1</sup>和 789 cm<sup>-1</sup>这两个带分别指认为 WO<sub>3</sub> 的 W=O 双键对称伸缩振动和反对称的伸缩振动.根据图 1 中这两个宽带的非对称的线型和图 2 中相应的实验结果,说明 789 cm<sup>-1</sup>带由两个带构成,而 881 cm<sup>-1</sup>带是单峰.这个结果是与文献[8]中的结果相一致的.在图 1 中清楚可见拉曼谱带极宽,这说明在 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>和 3<sup>#</sup> PWG 玻璃陶瓷中存在着强烈的晶格无序.从图 1 中可以看到,这类材料中的最高声子能量出现在 881 cm<sup>-1</sup>处,这个最高的声子能量来自于 WO<sub>3</sub> 的振动能.如果这种材料中没有 WO<sub>3</sub>,晶格振动的最高声子能量将大大地降低,这对于提高这种材料中的发光上转换效率将具有重要的意义.

图 2 与图 1 的明显差异是由于加入了适当浓度的 YbF<sub>3</sub> 和微量的 TmF<sub>3</sub>,使与 WO<sub>3</sub> 相关的拉曼振动模变得很窄,这说明在玻璃陶瓷中具有微晶相形成且结晶状态很高.在此,我们只讨论与 WO<sub>3</sub> 相关的拉曼振动.比较图 1 和图 2 可发现,在两个图的结果中均存在着 426 cm<sup>-1</sup>、533 cm<sup>-1</sup>和 661 cm<sup>-1</sup>三个拉曼峰.这说明尽管图 2 中这三个峰很弱,但确实为拉曼散射峰,并非噪声所致.我们在文献[8]中已把位于图 1 中 426 cm<sup>-1</sup>、533 cm<sup>-1</sup>和 661 cm<sup>-1</sup>处的拉曼宽带分别确认为 W=O 的弯曲振动模, PbO 的对称伸缩振动模以及 W=O 的反对称振动模.

从图 3 可以发现:WO<sub>3</sub> 的 W=O 的对称伸缩振动模发生了约 3 cm<sup>-1</sup>的红移和约 1 cm<sup>-1</sup>轻微的展宽.这说明 PWG:Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 中的钨酸盐 WO<sub>3</sub> 具有较稳定的三维晶格结构.然而,这里 3 cm<sup>-1</sup>频移与 H<sub>2</sub>O 对 MO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的影响造成 60 cm<sup>-1</sup>的频移<sup>[9]</sup>相比是非常小的.

通常 FWHM 由材料中的热效应来确定,然而对于微晶材料不只是如此,它还应与各个微晶所处的环境及各个微晶本身的尺度有关.图 4 给出了 PWG:Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 中钨酸盐 WO<sub>3</sub> 的 W=O 对称伸缩振动模的 FWHM 与浸水时间和排水时间的函数关系.如果 H<sub>2</sub>O 和钨酸盐 WO<sub>3</sub> 分子之间的相互作用存在于这种玻璃陶瓷微晶材料中,那么来自于 H<sub>2</sub>O 分子的干扰将造成吸附于 PWG:Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 微晶表面的独立的钨酸盐 WO<sub>3</sub> 分子或它的极小微晶粒的活性拉曼模振动频率的移动以及表现出振动

的非谐效应的加强.后者将如图 3 和图 4 所显示的那样,其表现应为吸附于 PWG:Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 微晶表面的钨酸盐 WO<sub>3</sub> 分子或它的微晶粒的 FWHM 的轻微展宽.当 H<sub>2</sub>O 排除时,这将减小或排除对振动频率的干扰和非谐效应,从而导致频移和线宽的恢复,正如图 4 曲线 b 表现的那样.众所周知,三维的晶格结构要比二维和一维的晶格结构稳定,三维晶格受到的周围环境的影响要比二维或一维受到的影响小.因此,根据图 3 和图 4 显示的结果和可逆性,我们认为极小的 WO<sub>3</sub> 微晶应具有三维的结构,而不应具有二维和一维的结构,且 WO<sub>3</sub> 微晶应独立存在于 PWG:Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 微晶中,因为暴露于表面的孤立的 WO<sub>3</sub> 分子或低维的晶格结构应比三维结构更易受到外来的干扰,而其他的振动模的频率没有受到 H<sub>2</sub>O 分子扰动的影响.

为了解释这些结果,我们提出了 H<sub>2</sub>O 对 WO<sub>3</sub> 影响如下:H<sub>2</sub>O 与 WO<sub>3</sub> 相互作用导致了 W=O 伸缩振动频率小的红移和其 FWHM 的轻微的展宽,我们考虑四配位的钨,图 5 表示了 H<sub>2</sub>O 与 WO<sub>3</sub> 分子相互作用概图.图 5(a)表示 H<sub>2</sub>O 与钨酸盐 WO<sub>3</sub> 之间的相互作用导致了 W=O 伸缩振动和弯曲振动频率的减小,图 5(b)表示 H<sub>2</sub>O 与钨酸盐 WO<sub>3</sub> 之间的相互作用将增加钨的配位从四配位到六配位.同时, W=O 末端键的键序将下降,导致相应的 W=O 伸缩振动频率的降低.这些解释是与先前报道的 H<sub>2</sub>O 对 MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中的 MoO<sub>3</sub> 表面类的影响相一致的<sup>[9]</sup>.

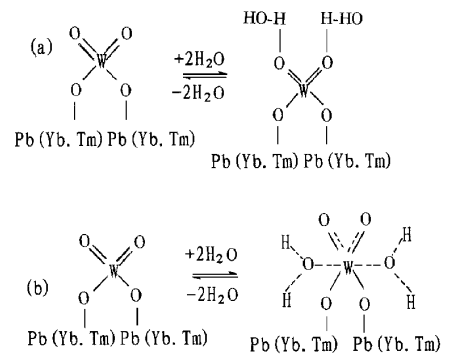
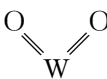
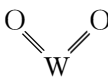


图 5 水分子对钨酸盐表面的影响概图

对于 Mo 和 O 化合物,在键序、键长和伸缩力常数之间存在着一个单调的关系<sup>[10]</sup>.Mo 和 W 的化学相似性说明类似的关系也应存在于 W 和 O 的化合物中.现在让我们仅考虑四配位的 W,然后把 H<sub>2</sub>O 对吸附于 PWG:Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 微晶表面极小的 WO<sub>3</sub> 微晶的影响和对吸附于 PWG:Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 微晶表

面的  $\text{WO}_3$  分子的影响进行比较,显然,这种影响在  $\text{WO}_3$  微晶和  $\text{WO}_3$  分子之间存在着差异.首先, $\text{WO}_3$  分子的  $\text{W}=\text{O}$  的伸缩振动频率必定高于  $\text{WO}_3$  微晶中的  $\text{W}=\text{O}$  的对称伸缩振动频率.因此我们可以得出  $\text{WO}_3$  分子的  $\text{W}=\text{O}$  的振动力常数明显地大于  $\text{WO}_3$  微晶中的  $\text{W}=\text{O}$  的对称伸缩振动的力常数的结论.其次,玻璃陶瓷微晶中的  $\text{WO}_4$  单元在三维晶格中占据了分立的可重复的位置.最后一点,虽然微晶中的表面钨酸盐  $\text{WO}_3$  和  $\text{W}$  离子的配位数也许都是 4,但是钨酸盐  $\text{WO}_3$  的对称性就不是四面体了. $\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{WO}_3$  之间的相互作用可用图 5 来表示.在  $\text{WO}_3$  的微晶粒中,在  $\text{W}=\text{O}$  的末端键和朝向  $\text{PWG}:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  微晶表面的  $\text{W}=\text{O}$  键之间应存在着非等价性.然而,这个

 单元的局域对称性可以为解释图 3 中的拉曼谱的微小的频移和 FWHM 的轻微展宽提供一个正确的图像.这个

 单元的  $C_{2v}$  对称的拉曼活性振动模应有三个.它们应分别由  $\text{W}=\text{O}$  的对称伸缩振动和反对称伸缩振动来描述. $\text{W}=\text{O}$  的对称和反对称的伸缩振动模以及弯曲振动模、 $\text{W}=\text{O}$  的对称和反对称伸缩振动模在我们的前期工作中均被观察到<sup>[8]</sup>.但  $\text{W}=\text{O}$  的弯曲振动模没被观察到.其原因可能是由于它的强度非常弱和来自于  $\text{PWG}$  晶格的干扰.

## 5 结 论

我们应用拉曼光谱研究了  $\text{PWG}$  和  $\text{PWG}:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  中钨酸盐微晶  $\text{WO}_3$  的结构和物理性质.浸入  $\text{PWG}:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  玻璃陶瓷中的  $\text{H}_2\text{O}$  分子和  $\text{WO}_3$  之间的相互作用导致了  $\text{W}=\text{O}$  对称伸缩振动模大约  $3 \text{ cm}^{-1}$  微小的频移和它的 FWHM 的  $1 \text{ cm}^{-1}$  的轻微的展宽.获得的结果表明  $\text{PWG}:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  玻璃陶瓷中的钨酸盐  $\text{WO}_3$  微晶吸附于  $\text{PWG}:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  微晶的表面而且具有三维的晶格结构.

- [1] W. Xu, J. P. Denis, G. Ozen, A. Kermaoui, F. Pelle, B. Bianzat, *J. Appl. Phys.* **75**(8) (1994) A180.
- [2] W. Xu, J. P. Denis, G. Ozen, A. Kermaoui, F. Pelle, *Phys. Stat. Sol.* **A14**(1994) A45.
- [3] H. Verweij, J. H. J. M. Buster, *J. Non-Cryst. Solids*, **34** (1979) 81.
- [4] S. J. Ribeiro, J. Dexpert-Ghys, B. Piriou, V. R. Mastelaro, *J. Non-Cryst. Solids*, **159**(1993) 213.
- [5] Annapoorna A. Kella, Elizabeth A. Downing, Lambertus Heselink *Journal of Non-Crystalline Solids* **213-214** (1997) 1.
- [6] E. E. A. Melo, J. Mendes Filho, J. E. Moreira, *J. Raman Spectroscopy*, **15**(2) (1984) 128.
- [7] G. S. Xiong et al., *J. Raman Spect.* **24**(1993) 785.
- [8] X. G. Kong, W. Xu, B. J. Chen, S. H. Huang, X. W. Fan, *Chinese Rear Earth Society*, **16**(4) (1998).
- [9] R. Thomas, V. H. J. de Beer, J. A. Moulijn, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **90**(1981) 1349.
- [10] F. A. Cotton, R. M. Wing, *Inorg. Chem.* **4**(1965) 867.

## INTERACTIONS BETWEEN TUNGSTATE MICROCRYSTAL IN GLASS CERAMICS OF RED LIGHT UPCONVERSION AND WATER\*

KONG XIANG-GUI XU WU CHEN BAO-JIU HUANG SHI-HUA FAN XI-WU

(Changchun Institute of Physics, Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021)

(Received 24 September 1998; revised manuscript received 11 March 1999)

### ABSTRACT

A series of  $\text{PbF}_2 + \text{WO}_3 + \text{GeO}_2$  ( $\text{PWG}$ ) containing 5, 10 and 15 mol% of  $\text{WO}_3$  and  $\text{PbF}_2 + \text{WO}_3 + \text{GeO}_2$  doped with  $\text{YbF}_3$  and  $\text{TmF}_3$  ( $\text{PWG}:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ ) are investigated using Raman scattering. The results showed that the network of  $\text{PWG}$  is highly disorder. It was also found that the interactions of  $\text{WO}_3$  with  $\text{H}_2\text{O}$  lead to the small shift of frequency of vibrational mode at  $905 \text{ cm}^{-1}$  of  $\text{WO}_3$  and the lightly widening of its full width at half maximum, which have a reversibility as a result of immersion and removal of  $\text{H}_2\text{O}$ .

PACC: 6320P; 4270C

\* Project supported by the National High Technology Development of China, and the Foundation of the Laboratory of Excited State Processes of Chinese Academy of Sciences.