

提高能量上转换效率的实验探讨*

刘政威 阳效良 肖思国

(湘潭大学物理系,湘潭 411105)

(2001 年 2 月 23 日收到,2001 年 3 月 27 日收到修改稿)

通过以 TeO_2 , GeO_2 , ZnF_2 , SiO_2 , PbF_2 为主体的氟氧化物玻璃陶瓷基质材料的研究提出了提高上转换效率的某些条件.选择低声子能量的基质,且基质的 \bar{M} 系数接近稀土离子的 M 系数的氟氧化物基质材料是高效上转材料的基础.选择激发光子能量与稀土离子、敏化稀土离子能级匹配是高效上转换材料的必要条件.为设计研究稀土掺杂能量上转换材料提供了有理论和应用价值的结果.

关键词:能量上转换,氟氧化物玻璃陶瓷,稀土掺杂

PACC:7855,4255R,7840

1 前 言

稀土掺杂能量上转换材料的研究,国内外都进行了大量的研究^[1-16],并取得了很大进展.一般认为氧化物基质材料如 SiO_2 , Al_2O_3 等其声子能量高,其无辐射弛豫会大大减少荧光上转换效率.而氟化物基质材料声子能量低,但机械强度低,热稳定性差.如果用氟氧化物混合,能达到吸取各自优点的作用.为此本文利用氟氧化物为基质材料,如 TeO_2 , GeO_2 , SiO_2 , WO_3 , PbF_2 , SrF_2 , CaF_2 , AlF_3 , CdF_2 , Yb_2O_3 , Er_2O_3 等化学药品,根据准场参数

$$\bar{M} = \sum x_i \% (F_{ci} / F_{Ai})$$

配成各种 \bar{M} 系数的样品,其中 $x_i\%$ 为基质成分的第 i 种化合物的 mol 浓度,

$$F_{ci} = Z_{ci}^+ / R_{ci}^+, F_{Ai} = Z_{Ai}^- / R_{Ai}^-$$

Z_{ci}^+ , Z_{Ai}^- 分别为第 i 组分阳阴离子价数, R_{ci}^+ , R_{Ai}^- 分别为阳、阴离子半径^[17].研究激发荧光强度与 \bar{M} 的关系.对各样品采用不同波长的光进行激发,观测激发光与荧光强度的关系.同时对 Yb^{3+} 在上转换过程中的作用进行了探讨.

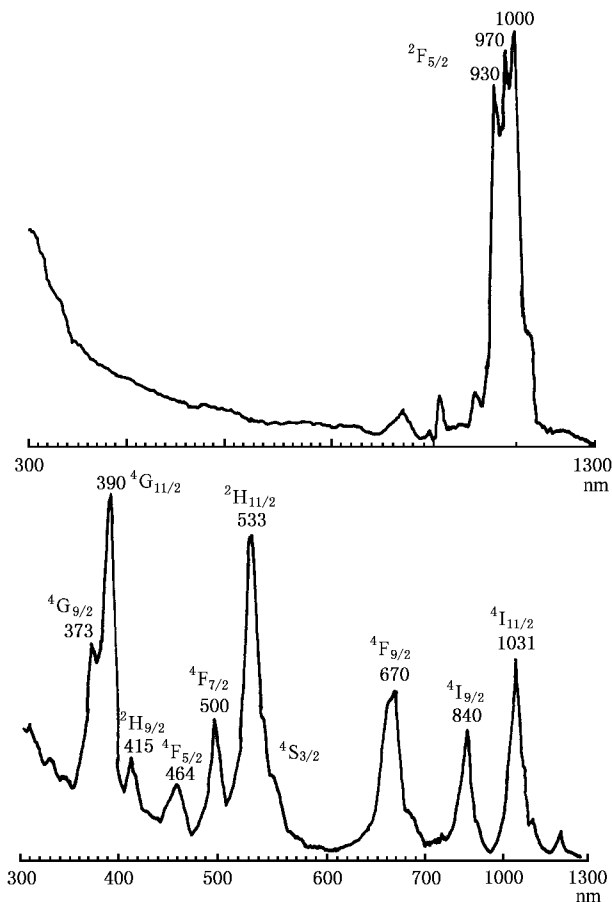


图 1 Er_2O_3 , Yb_2O_3 吸收曲线

*湖南省教委重点项目(批准号:17SJWA03)资助的课题.

2 实验及结果

根据设计的 \bar{M} 系数计算出各组分的 mol 含量, 然后按此配比称样品, 混合研磨 2h 左右, 倒入刚玉管中, 按一定的加温速度和定点恒温进行烧制. 等样品全部熔后, 倒入无氧铜坩锅中冷却或压成薄片待测. 测量采用日本 R-500 分光光度计测量其声子谱. 测声子谱采用 He-Ne 激光光源. 测量荧光光谱时采用了不同的激发光源: 930nm, 858nm 和 632.8nm 等波长光源激发, 比较其荧光强度与激发光子能量的关系, 即证明激发光子能量与稀土掺杂离子(包括敏

化离子)能量匹配与转换效率高低的关

2.1 激发光子能量与稀土离子能级匹配

此结论采用共掺杂 $Yb^{3+}:Er^{3+}$ 的样品来说明. 图 1 可知, Yb^{3+} 只有一个激发态能级 $^2F_{5/2}$ ($10000-11000cm^{-1}$), 它与 930nm 光子能级相匹配, Er^{3+} 的 $^4I_{11/2}$ 能量在 $1031cm^{-1}$ 也与 930nm 光子能量接近. 另一方面 Er^{3+} 的能级考虑到声子的调制作用后, 对上转换光的产生非常有利. 由表 1 列出同一样品在 632.8nm, 858nm, 930nm 激发产生的荧光光谱强度, 由表 1 明显看出当光子能量与能级匹配好时, 其荧光要强许多倍.

表 1 不同激发光波长对 Te4 激发的荧光光谱数据比较

激发光波长/nm	荧光峰 λ_i /nm 相对强度 P_i/cm											
	$^4F_{9/2}-^4I_{15/2}$		$^4S_{3/2}-^4I_{15/2}$		$^4H_{9/2}-^4I_{15/2}$		$^4F_{7/2}-^4I_{15/2}$		$^4F_{5/2}-^4I_{15/2}$		$^4H_{9/2}-^4I_{15/2}$	
	λ_1	P_1	λ_2	P_2	λ_3	P_3	λ_4	P_4	λ_5	P_5	λ_6	P_6
930(250mW)	666.6	1960	548.9	7080	529.7	780	492.4	13.4	455.0	1.2	412.0	18.1
	655.7	1860	542.5	600	522.7	1200	486.5	9.0	499.4	1.2	407.5	18.0
858(300mW)	669.3	6.5	551.4	76.8	530.1	20						
	665.7	5.6	545.0	81.6	424.1	23.2						
632.8(60mW)	667.1	1260	551.0	100	529.1	30						
	655.1	1500	544.5	151	523.6	50						

2.2 \bar{M} 系数与荧光强度之间的关系

在激发光子能量与稀土离子能级匹配很好的情况下, 改变组成的百分 mol 浓度调节 \bar{M} 系数得到不

同样品, 其发光效率有明显的差别, 我们将 T_e 系数样品的结果列于表 2. 其中强度 P_i 都是归一到相同灵敏度系数, 相同狭缝宽度的相对强度.

各激光荧光强度的对数与 \bar{M} 成线性关系, 如图 2.

表 2 不同 \bar{M} 系数样品的辐射荧光强度(ex 930nm)

样品代号	荧光峰 λ_i /nm 相对强度 P_i/cm							\bar{M} 系数
	$^4F_{9/2}-^4I_{15/2}$		$^4S_{3/2}-^4I_{15/2}$		$^2H_{9/2}-^4I_{15/2}$			
	λ_1	P_1	λ_2	P_2	λ_3	P_3		
Te1	669.3	5.2	551.3	14.8	531.9	4.5	3.599	
	657.9	5.0	545.5	14.8				
Te2	658.3	11.3	551.4	29.4	530.2	10.5	3.486	
	662.5	11.2	544.4	31.5				
Te3	666.7	110	551.0	210	530.5	54	3.372	
	655.7	96	544.7	216				
Te4	666.6	1960	548.9	7080	529.7	780	2.820	
	655.7	1860	542.5	9606				
Te5	667.8	100	548.2	220	528.8	54	5.213	
	656.6	102	540.0	282				
Te6	671.1	148	556.0	178	533.0	48	3.261	
	659.6	160	547.2	186				

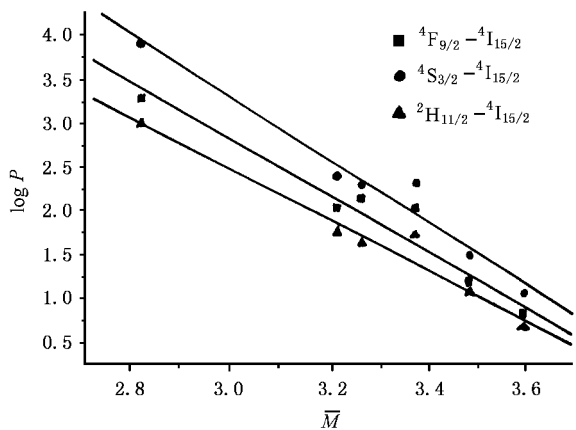


图 2 各样品荧光强度与 \bar{M} 系数间的关系

对其他系列的样品将 \bar{M} 系数尽量接近稀土离子的 M 系数¹⁷ ($M = F_C / F_A$, 其中 $F_C = Z_C / R_C$, $F_A = Z_A / R_A$, Z_C, Z_A 分别为稀土化合物阳、阴离子的电荷数, R_C, R_A 分别为稀土化合物阳、阴离子的半径), 也得到了非常好的结果, 如表 3 的 A 系列. 表 3、图 3、图 4 列出了 A_{843} 、 A_{813} 的实验结果.

这两样品红光和绿光都很强, A_{843} 样品紫光 408.7 407.5nm 也较强, 将其分光(用光栅或棱镜)肉眼可见红、绿、紫光带. 这两个样品的基质材料相差很大, A_{843} 由 $GeO_2, PbF_2, SrF_2, CdF_2, CaF_2$, A_{813} 由 ZnF_2, PbF_2, CdF_2, CaO 组成, 都是用相同 mol 浓度的 Yb_2O_3, Er_2O_3 稀土氧化物. 相同之处是 \bar{M} 都在 2.70

表 3 A_{843} 、 A_{813} 样品在 930nm 光激发下的荧光光谱数据

样品 代号	\bar{M} 系数	荧光峰 λ_i /nm 相对强度 P_i /cm															
		$^4I_{9/2} - ^4I_{15/2}$		$^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$		$^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$		$^2H_{11/2} - ^4I_{15/2}$		$^4F_{7/2} - ^4I_{15/2}$		$^4F_{5/2} - ^4I_{15/2}$		$^2H_{9/2} - ^4I_{15/2}$		$^4G_{11/2} - ^4I_{15/2}$	
		λ_1	P_1	λ_2	P_2	λ_3	P_3	λ_4	P_4	λ_5	P_5	λ_6	P_6	λ_7	P_7	λ_8	P_8
A_{843}	2.708	846.0	13.2	665.8	2000	548.8	6640	529.5	820	495.0	17.6	451.5	2.4	408.7	167	382.9	4.2
		802.6	5.4	654.9	1920	540.2	9280	522.9	1120	492.1	22.8	449.1	2.8	407.5	180	379.4	4.4
A_{813}	2.675	845.7	46.8	665.3	1760	548.8	6800	529.1	888	494.1	16.8	455.2	2.0	408.4	34.4	384.5	0.5
		802.6	25.6	655.1	1800	540.5	10320	525.7	1360	491.5	20.4	449.2	1.8	407.2	38.0	379.1	1.0

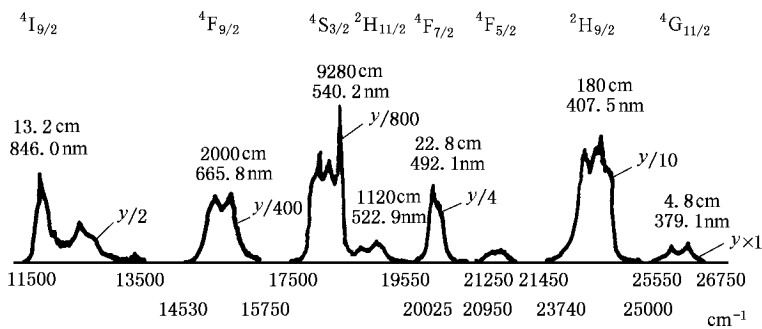


图 3 A_{843} 样品的荧光光谱 (ex 930nm)

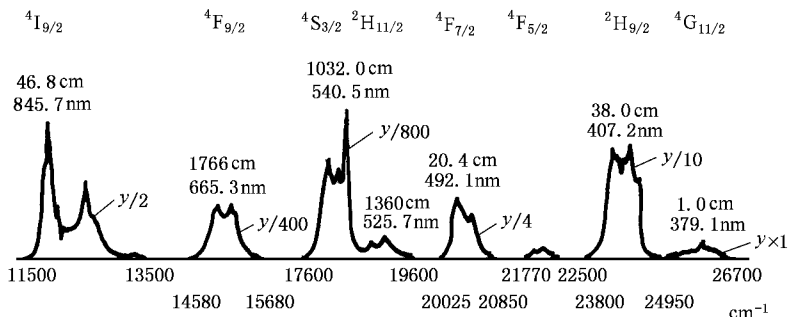


图 4 A_{813} 样品的荧光光谱 (ex 930nm)

左右.从试验中可见,几乎所有 Er^{3+} 能级都发光.

2.3 激发光强度与被激发荧光强度的关系

我们对 Te_4 样品在不同光强激发下,测量各荧光带的强度.为了求得各荧光带的总强度,对荧光峰求积分,以积分面积代表荧光带的光强.对 Te_4 样品其结果如表 4.以 I 表示功率, P 表示荧光强度, $\log P$ 与 $\log I$ 成线性,见图 5.

2.4 Yb^{3+} 离子对增强上转换效率的作用

取 Te_4 样品完全相同的基质材料,作成四种类型的样品,第一类不掺任何稀土离子 Te_{40} ;第二类只掺 Yb_2O_3 , Te_{41} ;第三类只掺 Er_2O_3 , Te_{42} ;第四类掺 Yb^{3+} 、 Er^{3+} , Te_4 .稀土离子浓度与 Te_{41} , Te_{42} 相同.

制作与烧结工艺完全相同.测试条件也尽量作得相同.其结果 Te_{40} 没有任何荧光,其他数值见表 5.

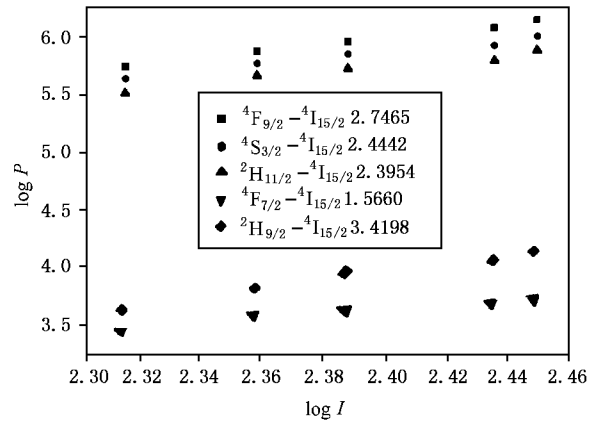


图 5 I - P 曲线

表 4 激发光强度与发射荧光强度的关系

激发光强度/mW	${}^4\text{F}_{9/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$	${}^4\text{S}_{3/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$	${}^2\text{H}_{11/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$	${}^4\text{F}_{7/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$	${}^2\text{H}_{9/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$
206	568000	440000	320000	2880	4410
228	742000	580000	48400	3860	6690
244	900000	710000	520000	4180	8970
272	1162000	828000	624000	4580	11240
281	1358000	99000	736000	4920	13270
斜率 ¹⁾	2.7465	2.4442	2.3954	1.5660	3.41989

¹⁾其斜率表明不同能带是不同的光子过程.

表 5 Te_{40} , Te_{41} , Te_{42} 与 Te_4 激光荧光强度比较 (ex 930nm)

样品代号	荧光峰 λ_i/nm 相对强度 P_i/cm													
	λ_1	P_1	λ_2	P_2	λ_3	P_3	λ_4	P_4	λ_5	P_5	λ_6	P_6	λ_7	P_7
Te_{41}	801.2	22	655.1	38	544.9	220	522.7	48	479.4	35.1				
	771.9	33.6	651.9	41.6	540.2	360			476.9	31.5				
Te_{42}			670.0	158	548.8	300	538.5	28	494.3	0.7				
			654.0	132	539.8	436	522.5	56	491.6	0.9				
Te_4			666.6	1960	548.9	7080	529.7	780	492.4	13.4	455.0	1.2	412.0	18.1
			655.7	1860	542.5	9600	522.7	1200	486.5	9.0	499.4	1.2	407.5	18.0

由表 5 可见,按其荧光强度比较 $\text{Te}_{40} < \text{Te}_{41} < \text{Te}_{42} < \text{Te}_4$,但 Te_{41} 样品的各峰位荧光强度除 P_3 外,其他相近,而 Te_{42} 与 Te_4 各荧光带荧光强度相差非常大.产生此种结果主要是由 Yb^{3+} 的能级不同引起的.从峰位来说, Te_{42} , Te_4 两样品基本相同.当 Te_{42} 中加 Yb^{3+} 离子后,其荧光强度增强了 20 多倍.这主要是 Yb^{3+} 的 ${}^2\text{F}_{5/2}$ 能级与 930nm 相近,其吸收系数又很大(见图 1),所以 Yb^{3+} 离子吸收光子能量后,

向 Er^{3+} 转移,因此大大增强样品发射荧光强度.

3 结 论

由以上分析可知,欲得到能量上转换效率较高的材料,在设计配方时必须注意以下几点:

1. 基质材料的声子能量不能太高,在 500cm^{-1} 左右为好.

2. 掺的稀土离子或敏化离子的能级必须与激发光光子能量相匹配。
3. 基质材料的准场系数 \bar{M} 尽量靠近稀土元素

的 M 系数。

4. 本材料作为防伪标记材料有极为广阔的前途。

[1] B. A. Block, B. W. Wessels, *Appl. Phys. Lett.*, **65**(1994), 25.
[2] Xiao-bo Cheng, Guang-yin Zhang *et al.*, *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **15**(1995), 1.
[3] T. J. Whitley, C. A. Millar, K. Wyatt *et al.*, *Electron. Lett.*, **27**(1991), 1785.
[4] J. Y. Allain, M. Monerie, H. Poignant, *Electron. Lett.*, **27**(1991), 1156.
[5] S. G. Grubb, K. W. Bennet, R. S. Cannon *et al.*, *Electron. Lett.*, **28**(1992), 1243.
[6] D. S. Frunk, S. B. Sterens, J. G. Eden, *IEEE Photonics Technology Lett.*, **5**(1991), 154.
[7] Y. Zhao, S. Poole, *Electron. Lett.*, **30**(1994), 967.
[8] S. Saners, R. G. Waarts, D. G. Mehuys *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **67**(1995), 18150.
[9] A. S. Oliveira, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **72**(1998), 753.

[10] T. F. Carruthers, I. N. Duling *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1989), 875.
[11] Xiao-bo Cheng, Guang-yin Zhang *et al.*, *Acta Physica Sinica* **45**(1996), 689 (in Chinese [陈晓波等, 物理学报, **45**(1996), 698].
[12] Xiao-bo Cheng, Mei-xian Li *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **49**(2000), 2483 (in Chinese [陈晓波等, 物理学报, **49**(2000), 2483].
[13] Masahide Takahashi, Manabu Izuki *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **87**(1998), 3920.
[14] A. J. Silersmith, W. Lenth, R. M. Macfarlane, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1987), 1977.
[15] J. P. Van der Ziel, L. G. van Uitert *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **60**(1986), A262.
[16] S. Tanaba, T. Ohyagi *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **73**(1993), 8451.
[17] Marcel Poulain, *Nature*, **293**(1981), 279.

THE EXPERIMENTAL STUDY OF IMPROVING RARE-EARTH DOPED MATERIALS 'S ENERGY UP-CONVERSION EFFICIENCY*

LIU ZHEN-WEI YANG XIAO-LIANG XIAO SI-GUO

(Department of Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

(Received 23 February 2001 ; revised manuscript received 27 March 2001)

ABSTRACT

Some conditions are put forward about improving the up-conversion efficiency through study of oxy-fluoride glasses based on TeO_2 , GeO_2 , ZnF_2 , SiO_2 and PbF_2 . Hosts with low phonon energy benefit the energy up-conversion. It is also found that when the value of the quasi-field parameter \bar{M} of the oxy-fluoride host is adjusted near to that of the M parameter of the doped rare-earth, the materials show high up-conversion efficiency. Selecting suitable excitation photon energy to match the level of rare-earth ions and/or sensitizer ions is a necessary condition for high up-conversion efficiency. The results provide some practical guidance to prepare rare-earth doped energy up-conversion materials.

Keywords : energy up-conversion, oxy-fluoride glass-ceramics, rare-earth doped

PACC : 7855, 4255R, 7840

* Central item of Education Committee of Hunan province(Grant No. 17SJWA03).