

激光吸收钇掺杂上转换材料的光谱特性实验分析*

张拴勤^{1)†} 石云龙^{1)†} 卢言利²⁾

1) 山西大同大学固体物理研究所, 大同 037009)

2) 总装备部工程兵技术装备研究所, 无锡 214035)

(2008 年 7 月 22 日收到, 2008 年 8 月 10 日收到修改稿)

采用湿化学法制备了钇掺杂氧化钬上转换纳米粉体材料. 研究了不同掺杂浓度、掺杂元素种类对材料显微结构、物相组成和光谱特性的影响. 结果表明, 通过控制掺杂元素的种类、掺杂浓度可以实现对光谱性能(包括光谱反射系数和上转换光谱)的调控. 实验表明, 该材料对 1.06 μm 激光具有较好的吸收性能.

关键词: 钇掺杂氧化钬纳米粉体, 上转换材料, 激光与红外复合隐身, 光谱反射系数

PACC: 7820, 7855, 7840

1. 引 言

隐身技术主要包括可见光、激光、红外、雷达等隐身以及它们的复合隐身. 一方面, 由于现代战场上探测和制导手段的多样化, 多模复合制导已成为目前制导技术抗干扰的重要手段之一. 另一方面, 即使对付单一的探测或制导手段, 由于对敌方探测手段的不可预知性, 要求武器装备具有复合隐身功能. 复合隐身已成为隐身技术发展的趋势, 其中激光与红外复合隐身是隐身技术中的难点之一.

红外隐身材料的机理是要求材料在红外波段有较低的辐射或发射率, 从而被热成像系统接收的能量很少, 导致探测目标困难. 激光隐身则要求材料对激光有较大的吸收率, 使照射激光的大部分能量被材料吸收或散射到其他方向, 从而降低后向反射的能量, 以降低敌方激光探测系统的作用距离. 目前, 国际、国内广泛使用的激光测距仪的激光波长为 1.06 μm ^[1-3]. 红外热成像系统主要工作在大气窗口 8—14 μm 波段范围. 普通材料吸收激光能量后通常从热红外波段将能量辐射出去, 将导致热红外波段的暴露候, 因此激光与红外复合隐身材料从机理上看是矛盾的. 本文突破常规激光隐身材料的设计理念, 利用激光吸收上转换材料的原理来实现激光与红外复合隐身, 由于吸收的激光能量从可见光波

段辐射出来, 而不是像普通材料那样从热红外波段辐射出来, 为激光兼容红外隐身材料提供了新的设计理念.

通过多光子机制把长波辐射转换成短波辐射称为上转换. 上转换材料是指受到光激发时, 可以发射比激发波长更短的荧光的材料. 由此可见, 上转换发光的本质是一种反 Stokes 发光, 因此也称上转换发光为反 Stokes 发光. 早在 1959 年, 就出现了上转换发光的报道. 用 960 nm 的红外光激发多晶 ZnS, 观察到了 525 nm 绿色发光. 1962 年该现象又在硒化物中得到进一步证实. 1966 年, Auzel 在研究钨酸镱钠玻璃时意外地发现, 当基质材料中掺入 Yb^{3+} 离子时, Er^{3+} , Ho^{3+} 和 Tm^{3+} 离子在红外光激发时, 可见光发光效率几乎提高了两个数量级, 由此正式提出了“上转换发光”的观点^[4,5]. 目前国内有很多单位在进行这方面的研究^[6,7].

本文采用湿化学法制备出以氧化钬为基质掺杂稀土元素的上转换材料. 通过优化掺杂体系, 确定出对 1.06 μm 激光具有良好吸收性能的掺杂元素种类和浓度, 同时这些材料具有可见光发光性能.

2. 材料制备与基本性能表征

2.1. 材料制备

采用熔点高、化学和光化学稳定性好的 Y_2O_3 ,

* 山西省自然科学基金(批准号 2007011015)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: fczsq@163.com

ZrO₂ 为基质,用湿化学法掺杂稀土元素.以稀土硝酸盐为起始原料,采用共沉淀工艺制备高性能粉体^[8,9].通过对制备过程中沉淀剂种类、起始溶液浓度、粉体煅烧温度等影响因素的研究,探明了共沉淀工艺条件对粉体性能的影响.研究表明,以氨水为沉淀剂 0.15 mol RE(NO₃)₃(RE 包括 Er³⁺, Yb³⁺/Er³⁺, Yb³⁺/Tm³⁺ 等)溶液为起始原料,添加微量铵盐,在 1000 °C 2 h 工艺条件下可以获得分散性好、烧结活性高的 Y₂O₃ 掺杂稀土离子的纳米粉体.

2.2. 性能表征

图 1 为所制备的 Er³⁺:Y₂O₃ 纳米粉体的 X 射线衍射(XRD)谱.图 1 表明,当 Er³⁺ 的掺杂浓度在 0—15 mol% 之间变化时,均为纯的 Y₂O₃ 立方相结构,没有任何其他杂相出现.

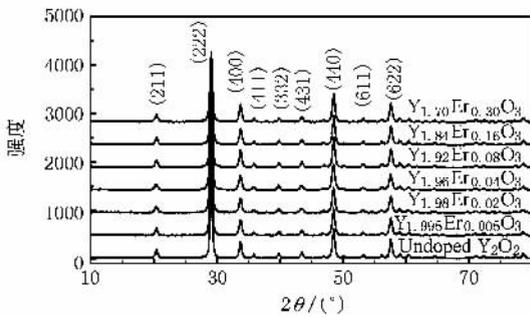


图 1 不同浓度 Er³⁺ 掺杂的 Y₂O₃ 纳米晶的 XRD 谱

图 2 为所制备的 Er³⁺:Y₂O₃ 纳米粉体的透射电子显微镜(TEM)照片,从图 2 可以看出,粉体的一次颗粒尺寸为 30—40 nm.

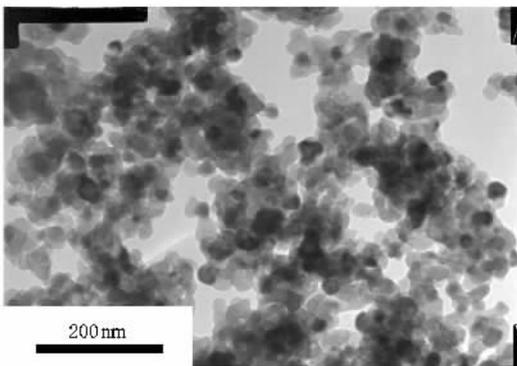


图 2 制备的 Er³⁺ 掺杂 Y₂O₃ 纳米粉体的 TEM 照片

图 3 所示为所制备 Er³⁺ 掺杂的 Y₂O₃ 纳米粉体的场发射扫描电子显微镜(FESEM)照片.从图 3 可

以发现,二次颗粒尺寸为 50—60 nm,粉体粒度分布均匀,基本无硬团聚体存在.

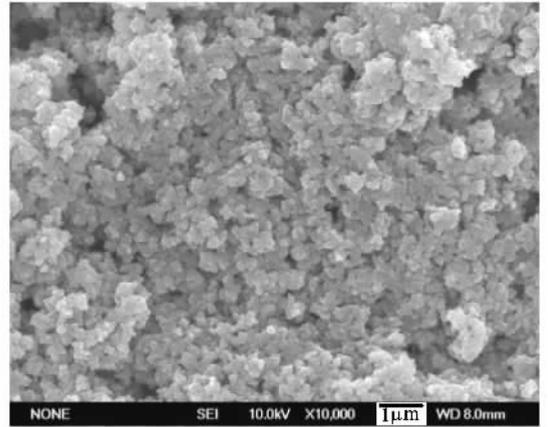


图 3 所制备粉体的 FESEM 照片

3. 光谱测试与分析

采用上述工艺所制备的纳米粉体通过掺杂不同的稀土离子,可以实现不同性能的上转换发光.图 4 为 Er³⁺ 掺杂的 Y₂O₃ 纳米粉体在 1.06 μm 激光激发下的上转换光谱.从图 4 可以看出,最强发射峰峰值位于 560 nm 附近.

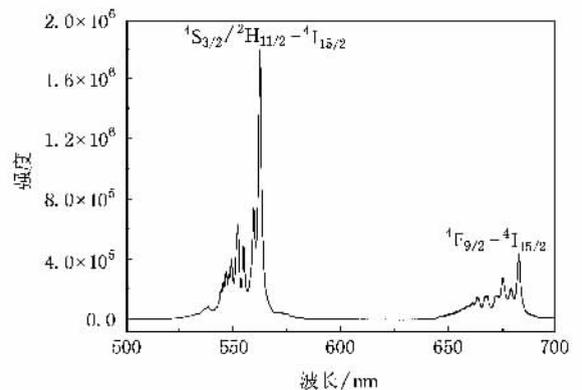


图 4 Er³⁺ 掺杂的 Y₂O₃ 纳米粉体在 1.06 μm 激光激发下的上转换光谱

图 5 给出了在不同 Er 掺杂浓度下得到的激光吸收上转换位移材料的激光吸收光谱.从图 5 可以看出,以 Er 掺杂的氧化物体系的上转换材料的吸收峰在 1.06 μm 附近,且随着掺杂浓度的提高,1.06 μm 附近的吸收强度也相应增大.在 1.06 μm 附近随着掺杂浓度的升高反射系数 R 分别约为 0.75, 0.35 和 0.10 左右.

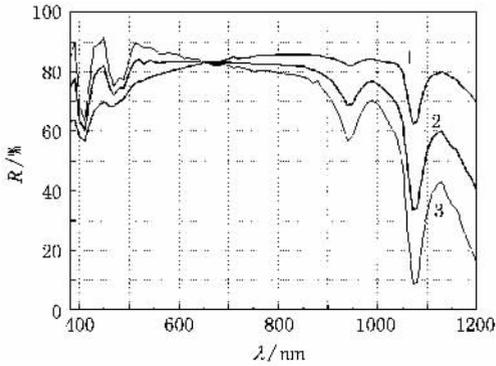


图5 不同 Er 掺杂量的激光吸收上转换位移材料的反射光谱
曲线 1 掺杂量 0.3 mol% , 曲线 2 掺杂量 0.5 mol% , 曲线 3 掺杂量 0.8 mol%

4. 结 论

本文提出了利用激光吸收上转换实现激光与红外复合隐身材料的设计理念. 采用湿化学法制备了氧化钇为基质掺杂不同稀土元素的纳米粉体材料. 当控制掺杂量在一定范围时, 所制备的粉体均为纯 Y_2O_3 立方相结构, 粒径在 30—50 nm 范围. Er^{3+} 掺杂的 Y_2O_3 纳米粉体在 $1.06 \mu m$ 激光激发下的发射光谱峰值位于 560 nm 附近. 随掺杂浓度的增加, Er 掺杂的纳米粉体材料在 $1.06 \mu m$ 附近的光谱反射系数也相应减小, 最小的接近 0.1 左右, 表明对 $1.06 \mu m$ 激光具有较好的吸收隐身性能. 本文提出了利用激光吸收上转换实现激光与红外复合隐身材料的设计理念.

- [1] Ni Y F 1998 *Laser Infrared* **18** 8 (in Chinese) [倪云飞 1998 激光与红外 **18** 8]
- [2] Jiang H W 1992 *Laser Infrared* **22** 28 (in Chinese) [蒋鸿旺 1992 激光与红外 **22** 28]
- [3] Ai J L 1998 *Laser Technol.* **12** 52 (in Chinese) [艾继立 1998 激光技术 **12** 52]
- [4] Stephens R R , McFarlane R A 1993 *Opt. Lett.* **18** 34
- [5] Heine F , Heumann E , Danger T , Schweizer T , Huber G , Chai B 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 383
- [6] Cang J C , Liu Y X , Cao J , Liu Y L , Zhang H 1998 *Acta Phys.*

Sin. **47** 117 (in Chinese) [藏竞存、刘燕行、曹杰、刘玉龙、张昊 1998 物理学报 **47** 117]

- [7] Jiang H Q , Yao X , Che J , Wang M Q 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2084 (in Chinese) [姜海青、姚熹、车俊、汪敏强 2006 物理学报 **55** 2084]
- [8] An L Q , Zhang J , Liu M , Wang S W 2005 *J. Am. Ceram. Soc.* **88** 1010
- [9] Wang S W , Chen L D , Hirai T , Guo J K 2001 *J. Inorg. Mater.* **6** 1055 (in Chinese) [王士维、陈立东、Hirai T、郭景坤 2001 无机材料学报 **6** 1055]

Analysis of the spectral properties of $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ upconversion materials^{*}

Zhang Shuan-Qin¹⁾²⁾ Shi Yun-Long^{1)†} Lu Yan-Li²⁾

1) (*Solid State Physics Institute , Shanxi Datong University , Datong 037009 ,China*)

2) (*The First Engineers Scientific Research Institute of the General Armaments Department , Wuxi 214035 ,China*)

(Received 22 July 2008 ; revised manuscript received 10 August 2008)

Abstract

Rare earth doped yttrium oxide ($\text{RE}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$) nano powder was fabricated by wet chemical method. The influence of doping concentration and different doping elements on the microstructure , phase composition and spectral properties was analyzed. It was shown that by changing the doping element and doping concentration , the spectral properties , including spectral coefficients and upconversion spectrum , can be controlled , and the material can be made to have better absorption properties for 1.06 μm laser light.

Keywords : $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ nano-powder , upconversion material , laser and infrared stealth , spectral reflective coefficient

PACC : 7820 , 7855 , 7840

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Shanxi Province ,China(Grant No.2007011015).

[†] Corresponding author. E-mail : fewzsq@163.com