

掺铒氟(卤)磷酸盐玻璃的上转换发光性能研究*

温 磊¹⁾ 张丽艳¹⁾²⁾ 杨建虎¹⁾ 汪国年¹⁾ 陈 伟¹⁾ 胡丽丽¹⁾

1) 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

2) 中国计量学院信息工程学院光通讯材料与器件研究所, 杭州 310018)

(2005 年 8 月 23 日收到, 2005 年 9 月 16 日收到修改稿)

研究了掺铒氟(卤)磷酸盐玻璃的吸收光谱和上转换荧光光谱, 探讨了 Er^{3+} 在氟(卤)磷酸盐玻璃中的上转换发光机理. 在 975nm 激光二极管抽运下产生强烈的上转换红光及绿光, 且红光的发光强度要远远大于绿光. 以 PbCl_2 取代 PbF_2 后, 红光的发光强度下降, 而绿光却没有明显变化; 以 ZnCl_2 取代 ZnF_2 达 5mol% 时, 红光和绿光的发光强度均明显增大.

关键词: 氟(卤)磷酸盐玻璃, 上转换发光, Er^{3+} 离子

PACC: 7855, 4255R, 7840

1. 引 言

近年来, 由于掺 Er^{3+} 光学材料既可以产生应用于光通讯中对人体安全的红外发光(1.53 μm), 又可用于获得固体激光的可见发光, 并在彩色显示、高密度光存储、医学诊断、传感器等领域中有着十分广阔的应用前景, 因而受到广泛关注^[1-4]. 激光二极管(LD)抽运下产生的上转换发光, 被认为是获得可见激光的一种很有前途的方法. 由于低声子能量的基质材料可以降低多声子弛豫引起的能量损失, 增加上转换发光的强度, 因而成为影响上转换发光的重要因素. 但从上转换激光的实用化角度衡量, 仅依靠材料的低声子能量和高上转换强度无法实现上转换激光输出, 优良的光学质量和良好的物理化学稳定性及热稳定性是实现玻璃材料实现上转换激光输出的必要前提. 卤磷酸盐是近年来用于实现上转换激光输出研究的重要玻璃基质, 该系统具有低声子能特性, 但卤化物的引入加剧了磷酸盐热稳定性及成玻璃性能的下降, 因此使卤磷酸盐上转换激光材料仅仅停留在实验室研究阶段. 由于氟(卤)化物玻璃中引入少量磷酸盐可以极大地提高氟化物玻璃的成玻璃性能、热稳定性能及析晶性能, 且氟(卤)磷玻璃本身具有较强的上转换发光性能, 因此, 卤磷酸盐中引入磷酸盐可以在不过多影响基质声子能量的条件

下, 改善掺铒卤磷酸盐玻璃的物理化学性能和成玻璃性能以及热稳定性. 所以, 本文在掺铒卤磷酸盐玻璃中引入少量磷酸盐, 研究了其上转换发光性能的变化, 讨论了氯化物取代氟化物后对上转换发光性能的影响. 目前没有见到氟(卤)磷酸盐玻璃中上转换发光方面的相关研究报道.

2. 实验方法

2.1. 样品制备

实验玻璃组分为 $(85 - x)\text{PbF}_2 - x\text{TeO}_2 - 15\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 30, 40, 50, 60, 70\text{mol}\%$) (PT1—PT5),

$(35 - x)\text{PbF}_2 - x\text{PbCl}_2 - 20\text{ZnF}_2 - 30\text{TeO}_2 - 15\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 0, 5, 10, 15\text{mol}\%$) (PP1—PP4),

$25\text{PbF}_2 - 10\text{PbCl}_2 - (20 - x)\text{ZnF}_2 - x\text{ZnCl}_2 - 30\text{TeO}_2 - 15\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 5, 10\text{mol}\%$) (ZZ1, ZZ2),

其中, ErF_3 和 YbF_3 均为外掺 0.5mol%. TeO_2 纯度为 99.99%, ErF_3 和 YbF_3 纯度为 99.999%, 其余原料均为分析纯. 称取混合原料粉末 15g, 充分混合研细搅拌均匀, 放入刚玉坩埚中, 加盖于 950℃—1050℃ 的硅碳棒电炉中熔化 7—9min, 然后将熔液倒入预热模具中放入退火炉, 保温 2h 后, 以 10℃/h 的速率降温至室温, 取出后加工成 15mm × 10mm × 1.5mm, 且两大面抛光的样品, 以备光谱测试所需.

* 国家杰出青年科学基金(批准号: 50402007)资助的课题.

吸收光谱使用 Perkin-Elmer-Lambda 900UV/VIS/NIR 型分光光度仪得到,测量范围为 350nm—1700nm. 荧光光谱及上转换发光光谱由法国 Jobin-Yvon 公司的 TRIAX550 型荧光光谱仪测定. 抽运光源为 975nm 激光二极管,最大输出功率为 2W. 拉曼光谱采用 6mW He-Ne 激光器激发的 LabRam-IB 显微拉曼光谱仪测试. 所有测试均在室温下进行.

3. 结果与讨论

3.1. 吸收光谱

图 1 所示为 PT1—PT5 的吸收光谱. 图中显示,随 TeO_2 含量增加,吸收光谱的紫外吸收极限出现红移,原因是 O^{2-} 离子亲电势(3.80eV)小于 F^- 离子亲电势(4.03eV),造成禁带宽度变窄,从而导致将电子从价带激发到导带所需能量减小,表明玻璃中形成网络的键性更多的倾向于共价性.

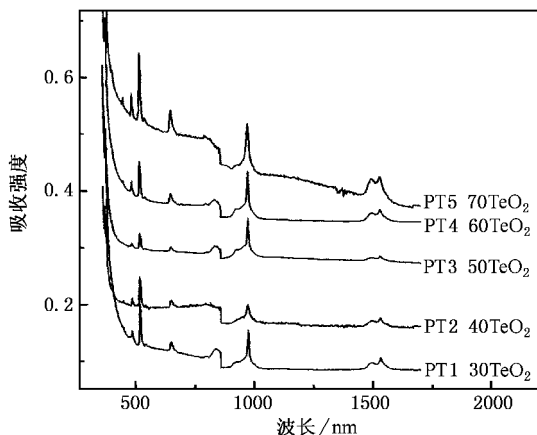


图 1 PT1—PT5 的吸收光谱随 TeO_2 的变化

图 2 为 PP1—PP4 及 ZZ5、ZZ6 的吸收光谱. 可以看出,随 PbCl_2 对 PbF_2 取代量的增加,样品的紫外吸收极限出现蓝移. 同样的情况也发生在 ZnCl_2 对 ZnF_2 取代的情形中. 原因与图 1 所示红移情况相反,是因为 Cl^- 的亲电势大于 F^- ,造成禁带宽度增大导致了紫外截止波长蓝移. 这组样品的吸收光谱与以往的掺钨氟磷玻璃^[5]或掺钨磷酸盐玻璃^[6]都有很大不同,表现在紫外截止波长接近 380nm,比以往玻璃 320nm 左右的紫外截止波长长 60nm 左右,这是大量 TeO_2 存在导致禁带变窄和网络共价性增强的结果;另外,吸收光谱的各吸收带不及普通氟磷玻

璃^[5]分明,这仍然是由于大量 TeO_2 的存在所造成的.

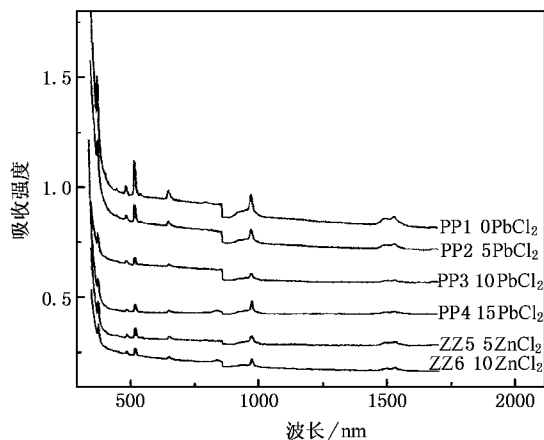


图 2 PP1—PP4 及 ZZ5、ZZ6 的吸收光谱

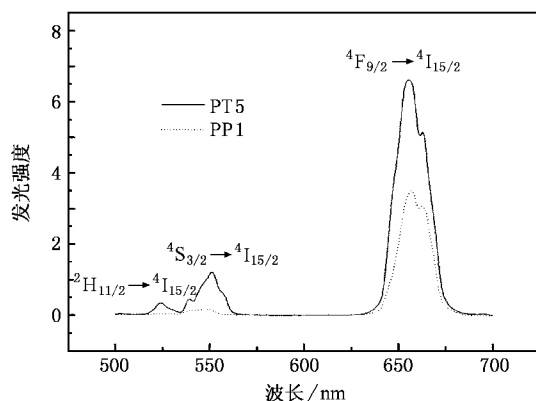


图 3 PT5 和 PP1 的上转换发光光谱

3.2. 上转换发光

图 3 所示为 PT5 和 PP1 的上转换发光光谱. 从图中可观察到三个比较强的发光峰 525nm, 547nm, 657nm, 分别对应于基态能级 $^4\text{I}_{15/2}$ 到激发态能级 $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$ 的跃迁. 另外,值得注意的是,此玻璃系统中的上转换发光与以往氟磷玻璃或是磷酸盐玻璃的上转换发光有明显不同,红光发光要比绿光发光强很多,肉眼可看到强烈的红光发射. 即使 TeO_2 含量达到 70mol% 的 PT5 样品,光谱显示其红光光强依然是绿光光强的五倍多. 分析造成这种现象的主要原因为整个玻璃系统的声子能量偏高. 从 PT5 的拉曼光谱中可以看出(图 4), Te-O 键的振动峰虽在 700cm^{-1} 左右,但磷酸盐的引入造成的玻璃

最高声子能量振动峰在 1000cm^{-1} 处,虽强度较低,但依然对 Er^{3+} 的上转换发光产生影响.图 3 显示,PTX(70mol% TeO_2)上转换发光强度是 PPI(30mol% TeO_2)的两倍左右,表明具有低声子能量的 TeO_2 对提高上转换发光强度有比较明显的作用.

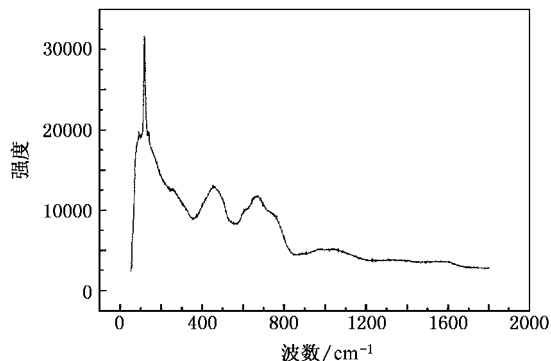


图 4 PTX 的拉曼光谱

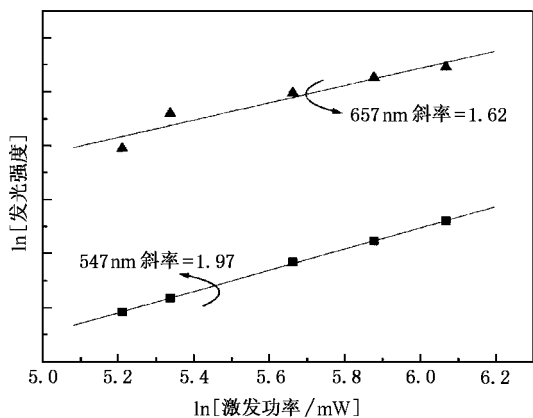


图 5 上转换发光强度与抽运激光功率的对数关系

上转换发光强度与抽运激光功率之间的关系为 $I_{\text{UP}} \propto I_{\text{IR}}^m$, I_{UP} 为上转换发光强度, I_{IR} 为抽运激光功率,即输入的红外激光的强度, m 表示发射一个可见光子所吸收的红外光子数.从上述的关系中得到 975nm 激光抽运掺杂 Er^{3+} 离子氟(卤)磷酸盐玻璃上转换红光及绿光所对应的发光强度与抽运功率的对数曲线图,如图 5 所示.其中,547nm 和 657nm 曲线斜率分别为 1.97 和 1.62,可以看出绿光和红光发光均接近于双光子吸收过程^[3].

根据吸收光谱、能量匹配情况和与抽运激光功率的依赖关系,基于 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的简化能级图讨论 Er^{3+} 上转换发光机理.如图 6 所示.绿光的发光机理,在 975nm LD 光源激发下, Yb^{3+} 离子到 Er^{3+} 离子

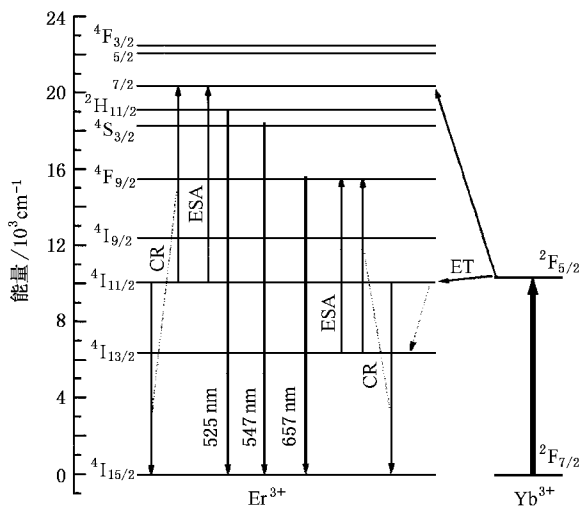


图 6 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的简化能级图

发生能量转移(ET)过程,能量转移到被直接激发到 $4I_{11/2}$ 的 Er^{3+} 离子上.由于 Yb^{3+} 离子在 975nm 激发下的吸收截面要比 Er^{3+} 离子的吸收截面大得多,所以上述能量转移过程在这一过程中占主要地位.由于 $4I_{11/2}$ 能级的长寿命,在其上集聚的粒子存在多种可能的能量转移过程,这些过程导致了以下过程的发生:交叉弛豫(CR) $4I_{11/2} + 4I_{11/2} \rightarrow 4F_{7/2} + 4I_{15/2}$, Er^{3+} 离子由 $4I_{11/2}$ 能级被激发到 $4F_{7/2}$ 能级;激发态吸收(ESA) $4I_{11/2} + \gamma(\text{一个光子}) \rightarrow 4F_{7/2}$; Yb^{3+} 离子到 Er^{3+} 离子能量转移, $2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + 4I_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow 2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + 4F_{7/2}(\text{Er}^{3+})$.在 $4F_{7/2}$ 能级积聚的 Er^{3+} 离子迅速通过弛豫过程无辐射跃迁至最低能级 $2H_{11/2}$ 和 $4S_{3/2}$.无论 $4S_{3/2}$ 能级是否被激发,总可以观察到 $2H_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ 的发光,这是由于 $4S_{3/2}$ 与 $2H_{11/2}$ 这两个能级间会快速的达到粒子数平衡.红光的发光机理为, $4F_{9/2}$ 能级上的粒子数积聚主要由于以下过程的共同作用:激发

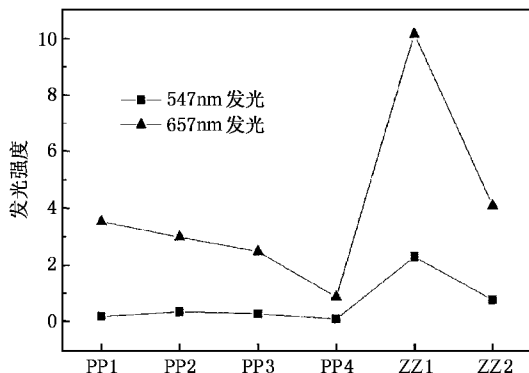


图 7 PbCl_2 与 ZnCl_2 对上转换发光的影响

态吸收, ${}^4I_{13/2} + \gamma \rightarrow {}^4F_{9/2}$; Er^{3+} 离子间的交叉弛豫, ${}^4I_{13/2} + {}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2} + {}^4F_{9/2}$; Yb^{3+} 离子到 Er^{3+} 离子能量转移, $\text{Yb}^{3+} : {}^2F_{5/2} + \text{Er}^{3+} : {}^4I_{13/2} \rightarrow \text{Yb}^{3+} : {}^2F_{7/2} + \text{Er}^{3+} : {}^4F_{9/2}$; 以及由以上过程造成的 ${}^4S_{3/2}$ 能级粒子数积聚而发生的无辐射跃迁过程.

图 7 为 PbCl_2 取代 PbF_2 , ZnCl_2 取代 ZnF_2 后, 上转换红光与绿光强度的变化. 从图中可以看出, 当 PbCl_2 逐步取代 PbF_2 时, 红光发光强度的下降趋势比较明显, 而绿光发光强度的变化没有表现出明显的规律. 当 ZnCl_2 取代 ZnF_2 5mol% 时, 红光和绿光的发光强度均明显提升, 但是当 ZnCl_2 取代 ZnF_2 至 10mol% 时, 红光和绿光的发光强度均变小了, 表明 ZnCl_2 存在最佳取代量. 同时可以看出, PbCl_2 取代 PbF_2 , ZnCl_2 取代 ZnF_2 时, 对红光的影响要大于绿光.

4. 结 论

本文研究了掺 Er^{3+} 氟(卤)磷酸盐玻璃的上转换荧光特性及发光机理, 讨论了不同 TeO_2 含量对上转换发光的影响, 确定了上转换红光和绿光的发光过程均为双光子吸收过程. 该玻璃系统在上转换发光方面表现出与以往玻璃不同的特性, 上转换红光强度远高于绿光强度, 因此可进一步研究其作为上转换红光发光材料的性能. 在 30TeO_2 - 35PbF_2 - 20ZnF_2 - $15\text{P}_2\text{O}_5$ 组分的基础上, 用 PbCl_2 和 ZnCl_2 逐步取代 PbF_2 和 ZnF_2 , 发现 PbCl_2 的引入降低了上转换红光的发光强度, 而适量(5mol%) 的 ZnCl_2 的引入则可大幅度提高上转换红光的发光强度, 同时发现绿光发光强度对于取代不敏感, 没有表现出明显的规律性.

[1] Smart R G, Zyskind J L, DiGiovanni D J 1993 *IEEE Photo. Tech. Lett.* **5** 770

[2] Oliverira A S, Araujo M T, Gouveia-Neto A S *et al* 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 604

[3] Huang L H, Liu X R, Xu W *et al* 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 5550

[4] Pan Z, Morgan S H, Loper A *et al* 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 4688

[5] Liyan Zhang, Hongtao Sun, Shiqing Xu *et al* *J. Lumin.* (in press)

[6] Wen L, Li S G, Huang G S *et al* 2004 *Chin. Phys.* **13** 258

Upconversion emission properties of Er^{3+} in fluoride (halide) phosphate tellurite glasses *

Wen Lei¹⁾ Zhang Li-Yan¹⁾²⁾ Yang Jian-Hu¹⁾ Wang Guo-Nian¹⁾ Chen Wei¹⁾ Hu Li-Li¹⁾

1) (Shanghai Institute of Optics & Fine Mechanics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 201800 , China)

2) (Institute of Optoelectronics and Devices , School of Information Engineering , China Jiliang University , Hangzhou 310018 , China)

(Received 23 August 2005 ; revised manuscript received 16 September 2005)

Abstract

The absorption and upconversion spectra of Er^{3+} -doped fluoride (halide) phosphate tellurite glasses were investigated for the first time , and the upconversion mechanisms were studied. Strong red and green upconversion luminescence were observed under 975nm laser diode excitation at room temperature. When PbF_2 is partially replaced by PbCl_2 gradually , the intensity of red emission decreases , while the green emission intensity changes only slightly. When ZnF_2 is replaced by 5mol% ZnCl_2 , both red and green emissions intensity are enhanced obviously.

Keywords : fluoride (halide) phosphate tellurite glass , upconversion emission , Er^{3+} ion

PACC : 7855 , 4255R , 7840

* Project supported by the National Science Found for Distinguished Young Scholars of China (Grant No. 50402007).