

文章编号: 1000-7032(1999)04-0305-06

激光上转换玻璃陶瓷材料中稀土杂质 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 局域行为

孔祥贵, 许 武, 陈宝玖, 黄世华, 范希武

(中国科学院激发态物理开放研究实验室, 吉林 长春 130021)

(中国科学院长春物理研究所, 吉林 长春 130021)

摘要: 对红光上转换玻璃陶瓷 $\text{PbF}_2 + \text{WO}_3 + \text{GeO}_2$ 以及 $\text{PbF}_2 + \text{WO}_3 + \text{GeO}_2 + \text{YbF}_3 + \text{TmF}_3$ 材料中的微晶相进行了喇曼光谱研究. 获得的光谱表明 $\text{PbF}_2 + \text{WO}_3 + \text{GeO}_2 + \text{YbF}_3 + \text{TmF}_3$ 中的微晶是由 $\text{PbF} : \text{Yb}^{3+}$ 、 Tm^{3+} 构成的, 其中 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 替代部分 Pb^{2+} 的格位而形成了荷正电的局域杂质中心. 这些局域杂质中心导致了 $\text{PbF}_2 + \text{WO}_3 + \text{GeO}_2 + \text{YbF}_3 + \text{TmF}_3$ 中局域电场的形成. 除了晶格振动对极化率调制引起的喇曼散射外, 这种局域电场诱发了新的附加喇曼效应, 导致了玻璃陶瓷 $\text{PbF}_2 + \text{WO}_3 + \text{GeO}_2 + \text{YbF}_3 + \text{TmF}_3$ 中的各个微晶的晶轴的取向在空间形成有规律分布.

关键词: 上转换; 玻璃陶瓷; 局域行为

中图分类号: O437.3 **文献标识码:** A

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泵浦的可见光激光器的研究. 由于掺稀土离子的 PWG 是一种很好的发光上转换材料^[1,2], 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. $\text{PbF}_2 + \text{WO}_3 + \text{GeO}_2$ (PWG) 比硅酸盐、磷酸盐和硼酸盐具有低频率声子^[3,4]. 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^[5].

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 PbCl_2 和 PbBr_2 相似的结构和在喇曼光谱中表现出的相似的特性被观察到. 这些喇曼活性模被认为来自于这种材料中的氟原子的亚晶格和铅原子亚晶格的振动, 非谐效应对喇曼散射^[6], 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. 对涉及到的这类玻璃陶瓷材料的喇曼散射目前尚未见报导. 此次报导了掺杂三价稀土离子的 PWG 中微晶相的喇曼散射.

2 实 验

实验所用样品把 GeO_2 、 WO_3 、 PbF_2 和 YbF_3 和 TmF_3 混合在一起, 然后将这种混合物在马福炉中置于 950°C 下加热熔化 60 分钟而获得. 制备的系列样品如下表

收稿日期: 1998-09-25; 修订日期: 1999-03-23

基金项目: 国家“863”重点基金资助项目

作者简介: 孔祥贵(1955—), 男, 吉林辉南人, 博士学位, 主要从事凝聚态物理研究.

表 1 掺稀土氟化物的玻璃陶瓷组份

Table 1 Contents of glass ceramics doped with rare earth.

	PbF ₂ (mol%)	WO ₃ (mol%)	GeO ₂ (mol%)	YbF ₂ (mol%)	TmF ₃ (mol%)
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
5 [#]	100	0	0	0	0

喇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, 波长为 488.0nm, 激光功率 35mW; 喇曼光谱仪为法国 Jobinyvon-T800 三光栅激光喇曼光谱仪. 接收器为配有光子计数器的 RCAC31034A 型光电倍增管.

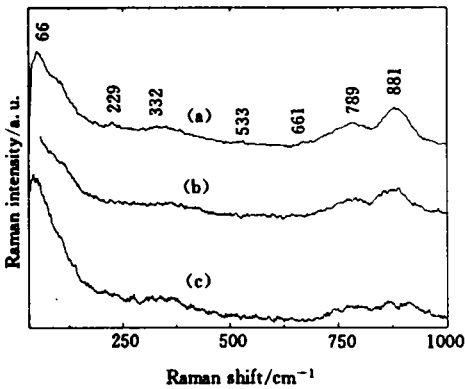
3 结 果

图 1(a)、(b)和(c)分别给出了 1[#]、2[#]以及 3[#]PWG 样品的喇曼光谱. 由图 1 可见, 881cm⁻¹和 789cm⁻¹两喇曼带的相对强度随着 WO₃ 浓度的降低和 GeO₂ 浓度的增加而减小. 图 2 给出了 881cm⁻¹和 789cm⁻¹两喇曼带的相对强度随着 WO₃ 浓度变化的曲线. 图 3 为 5[#]样品 PbF₂ 即 WO₃ 浓度和 GeO₂ 浓度为零时室温条件下的喇曼光谱. 从图 3 可见, 400cm⁻¹以内的喇曼峰能够分为二组: 100cm⁻¹以内为一组, 200cm⁻¹以上为另一组, 而 147cm⁻¹处为单峰. 另外, 相当弱的宽带出现在 533cm⁻¹处. 图 4 是 4[#]样品 PWG: Yb³⁺、Tm³⁺ 的喇曼光谱. 这个的样品喇曼光谱是在与图 1 和图 3 相同条件下获得的. 可清楚地看到: 图 4 中的 905cm⁻¹的喇曼峰为所有峰中最强峰, 此外, 两个中等强度的喇曼峰出现在 700~800cm⁻¹范围内; 三个相当弱的宽带分别出现在 453cm⁻¹、533cm⁻¹和 661cm⁻¹处. 除了上述结果外, 通过比较图 3 和图 4 还发现图 4 中的 400cm⁻¹以内的喇曼谱是与图 3 中的喇曼谱相似的. 图 4 中 400cm⁻¹以内大多数峰的位置是与图 3 中相应的峰位相对应, 诸如 38cm⁻¹、66cm⁻¹、80cm⁻¹、332cm⁻¹和 359cm⁻¹, 然而, 某些峰的峰位和强度却发生了变化, 例如, 图 3 中的 147cm⁻¹的喇曼峰在图 4 中移到了 182cm⁻¹, 而图 3 中的 284cm⁻¹的峰在图 4 中却消失了. 然而图 4 中出现了某些新峰, 如 58、93、136 和 332cm⁻¹的峰以及峰位于 322cm⁻¹处的一个明显的肩峰. 另外, 图 4 中 400cm⁻¹以内的喇曼峰多于图 3 中的喇曼峰的数目, 而且最大半高宽(FWHM)比图 3 中的窄.

4 讨 论

图 1 中显示的喇曼光谱数据说明可以实验性地识别 PWG 中的分别位于 789cm⁻¹和 881cm⁻¹喇曼带的起因. 众所周知, 喇曼带的强度取决于结构单元的浓度和 $\alpha/\partial Q$, 这里 α 和 Q 分别表示极化率和正则坐标^[7]. 图 2 给出的分别位于 789cm⁻¹和 881cm⁻¹喇曼带的相对强度比 I_{881}/I_{789} 随 WO₃ 浓度线性地变化的关系; 从图 1 和图 2 中的结果可知, I_{881}/I_{789} 随 WO₃ 浓度线性地变化和各峰的波数不随 WO₃ 和 GeO₂ 浓度而变化这一实验事实说明在 WO₃ 和 GeO₂ 之间没有明显的相互作用, 换句话说对于网络结构, 没有明显的 WO₃

和 GeO₂ 混合的影响. 这两个带的相对强度随着 WO₃ 浓度的降低和 GeO₂ 浓度的增加而减小, 这说明这两个带与 WO₃ 的振动相联系, 而与 GeO₂ 无关. 对于 WO₃ 振动分类, 根据晶格振动的相关理论^[8], 对称伸缩振动频率应高于反对称振动的频率, 反对称振动频率高于弯曲振动频率, 双键振动频率高于相应单键的振动频率, 强度也应如此. 因此, 我们把这两个带分别归属于 WO₃ 的 W=O 对称伸缩振动和反对称的伸缩振动. 这个识别是与参考文献^[9]中的识别相一致的. 然而, 位于 400cm⁻¹以下喇曼带强度不随 WO₃ 的浓度和 GeO₂ 浓度的降低而改变, 这说明 400cm⁻¹以下喇曼带是与 WO₃ 和 GeO₂ 振动无关的, 这些带只与 PbF₂、YbF₂ 和 TmF₃ 有关. 在图 1 喇曼光谱中观察到的线型展宽说明在 1[#]、2[#] 和 3[#] PWG 玻璃陶瓷中存在着强烈的晶格无序.



(a): 含 15mol%WO₃ 1[#]样品;
 (b): 含 10mol%WO₃ 2[#]样品;
 (c): 含 5mol%WO₃ 3[#]样品

图 1 玻璃陶瓷 PWG 的喇曼光谱,
 激发波长: 514.5nm

Fig. 1 Raman spectra of glass ceramics PWG
 $\lambda_{ex}=514.5\text{nm}$.

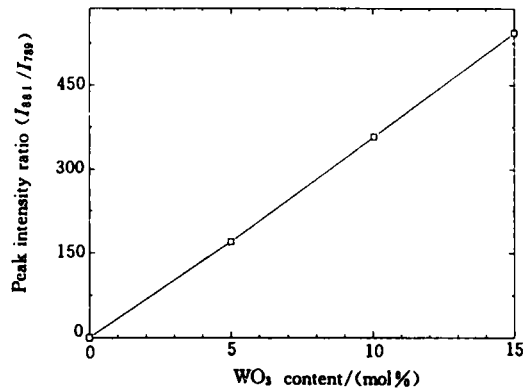


图 2 PWG 中 881cm⁻¹和 789cm⁻¹喇曼峰的强度比与 WO₃ 含量的关系

Fig. 2 Dependence of the ratio in intensity of the band at 881cm⁻¹ and 789cm⁻¹ on WO₃ content in PWG.

图 3 为 PbF₂ 喇曼光谱. 由于 PbF₂ 中的微晶晶轴的不确定性, 正确地识别室温下的喇曼谱是困难的, 但毫无疑问, 400cm⁻¹ 以下的所有喇曼带只起因于 PbF₂ 的振动. 为具体识别各类喇曼带, 可以把 PbF₂ 和它的同构体 PbCl₂^[6,10]和 PbBr₂^[11]喇曼谱进行比较, 这使我们能够识别这些喇曼谱并把它分为两类: 一类为 Pb 原子的亚晶格振动, 振动频率在 100 波数之内; 另一类为 F 原子的亚晶格振动, 振动频率在 200cm⁻¹以上. 一个“扩散区”存在于大约 147cm⁻¹处. 图 3 中 200~400cm⁻¹内 F 亚晶格的振动带较宽说明 F 原子亚晶格振动相对于 Pb 亚晶格振动具有更强的非谐性. 由于 Pb²⁺和 F²⁻的质量相差很大, Pb²⁺和 F²⁻形成了各自的亚晶格振动, 而对位于 130cm⁻¹和 170cm⁻¹之间的极强的振动峰, 经与 PbCl₂^[6,10]和 PbBr₂^[11]的喇曼谱比较分析和计算, 可确认该模为 Pb²⁺和 F²⁻亚晶格振动的耦合模^[9,10], 而且从图 3 中 147cm⁻¹处耦合模可见, 两亚晶格振动模的耦合系数较大. 尽管 PbF₂ 与 PbCl₂ 及 PbBr₂ 具有相同的结构, 但它们个别喇曼峰位略有不同

这是完全可以理解的, 虽然 F^- 、 Cl^- 和 Br^- 离子具有相同的化合价, 但在 F^- 、 Cl^- 和 Br^- 离子的质量、离子半径和极化率之间却存在着差异. 根据图 3 中 147cm^{-1} 处耦合模的线型, 低频侧斜率较高频侧斜率大这一事实也说明此模并非单模, 低温下的实验已证明此带是由双峰组成, 这也支持了 147cm^{-1} 带是 Pb 原子亚晶格和 F 原子亚晶格振动耦合模的分析. 比较图 1 和图 3 说明: 图 1 中的 66cm^{-1} 和 332cm^{-1} 二宽带分别来自于 Pb^{2+} 和 F^{2-} 的振动, 根据图 1 中与图 2 中 PbF_2 的喇曼带相应的展宽这一结果, 说明在 PbF_2 中加入 GeO_2 和 WO_3 导致了 PbF_2 的无序度的加聚, 呈现出明显的玻璃态特征.

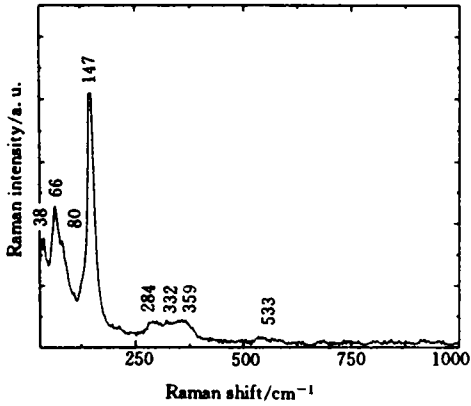


图 3 PbF_2 的喇曼光谱, 激发波长: 514.5nm

Fig. 3 Raman spectrum of PbF_2 $\lambda_{ex}=514.5\text{nm}$.

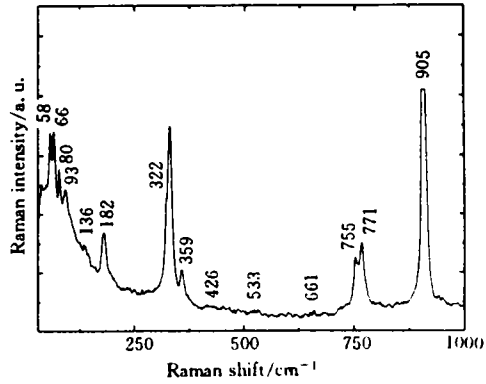


图 4 $4^\#$ 玻璃陶瓷 $PWG: Yb^{3+}, Tm^{3+}$ 的喇曼光谱, 激发波长: 514.5nm

Fig. 4 Raman spectrum of $4^\#$ glass ceramics $PWG: Yb^{3+}, Tm^{3+}$ $\lambda_{ex}=514.5\text{nm}$.

图 4 为在 PWG 中掺杂了浓度为 $10\text{mol}\%$ YbF_3 、 $0.2\text{mol}\%$ TmF_3 的 $4^\#$ 样品 Raman 光谱. 图 4 与图 1 的明显差异是由于加入了适当浓度 YbF_3 和微量 TmF_3 , 使 PbF_2 和 WO_3 的各自活性喇曼振动带变得很窄, 这说明在玻璃陶瓷中具有微晶相形成且结晶状态很高. 比较图 4 和 3 可发现图 4 中 400cm^{-1} 以内的喇曼峰的位置与图 3 中的大部分位置是相对应的. 然而, 图 3 中的 147cm^{-1} 的耦合模在图 4 中却移到了 182cm^{-1} 处, 而且强度降低了很多. 除此之外, 由于 Pb 离子和 F 离子的质量差较大, 此时在声学模和光学模之间出现间隙, 当 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 离子杂质引进 PbF_2 微晶时, 就会出现 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 离子的局域模, 其频率位于间隙中. 根据局域模频率与质量亏损系数 $\epsilon = \frac{m_1 - m_2}{m_1}$ ($m_1 > m_2$ 其中, m_1 为 Pb 原子的质量, m_2 为 Yb 或 Tm 原子的质量) 的关系^[12] 以及位于 93 和 136cm^{-1} 处两峰强度随着 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 离子浓度的变化而发生急剧地变化这一实验结果, 因此, 把分别位于 93 和 136cm^{-1} 处的两振动模分别确认为 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 离子的局域振动模; 振动模的退简并发生在 58cm^{-1} 处和 332cm^{-1} 低频侧, 如 332cm^{-1} 明显的肩. 另外通过比较图 1、图 3 和图 4 还可发现, 随着一定浓度 YbF_3 和 TmF_3 的加入, Pb 亚晶格振动带频率没有明显的移动, 但振动模却有退简并现象发生. 比较图 1 和图 4 可发现, 由于在 PWG 中掺杂了微量的 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 离子, 如图 4 所示, 所有喇曼带都变的很窄,

而且 905cm^{-1} 处的喇曼带变得更强. 这说明由于 YbF_3 和 TmF_3 的引入, 材料中微晶相开始形成并且结晶状态变得很好. 比较图 4 和图 3 可发现: 掺杂 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 离子的 PWG 喇曼峰劈裂后谱线数目比 PbF_2 多; 图 4 中谱带强度比图 3 中的强; 图 4 的谱线线宽比图 3 中的窄. 这表明: PbF_2 微晶对称性要比掺杂 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 离子的 PWG 微晶对称性要高, 但图 4 中所有喇曼线的半高宽 (HWHM) 较图 3 中相对应的 HWHM 窄也说明: $\text{PbF}_2 : \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 的结晶状况要比 PbF_2 好得多. 分析认为: PbF_2 微晶对称性虽高, 但这种微晶取向在空间是无规分布的, 处于无序排列状态, 当微晶数目足够多时, 无规散射体的喇曼散射强度应是散射强度的连续角平均. 而对于 $\text{PbF}_2 : \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 的散射强度, 除了微晶晶格的振动对极化率起调制作用引起喇曼散射外, 还要考虑带电的局域杂质中心产生的局域电场引起的喇曼散射, 因而其强度要强于图 3 中 PbF_2 的散射. 另外, 在这种材料中的微晶形成过程中, 由于电场作用, 各个微晶的取向应平行于各个局域电场之间的耦合形成的总电场的方向, 因而各个微晶的取向在空间形成有规分布, 所以这也是 $\text{PbF}_2 : \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 微晶喇曼散射强, 谱线 HWHM 窄的一个原因. 另外, 在这种材料中, WO_3 的声子能量高达 900cm^{-1} 以上, 这对该系统的发光上转换效率的提高是极为不利的, 为了提高上转换发光效率, 应从体系中排除金属氧化物. Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 离子的加入对于改善玻璃陶瓷中微晶相的结晶状态起到了非常重要的作用, 对于退简并的发生、混合模蓝移以及带宽急剧变窄现象, 分析认为: 当 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 三价离子引入晶格替代 Pb^{2+} 二价离子时形成了正电中心时, 由于库仑力的作用, 最近邻的负离子的电子云由对称分布变为非对称分布, 从而诱发局域电场. 因而, 在 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 引入基质后, 总的散射效应应是晶格振动对极化率起调制作用所引起的喇曼散射和局域模产生的局域电场引起的喇曼散射的总和. 因为较大波矢的横模伴随的电场为零, 所以横模不存在极化电场引起的喇曼散射; 由于纵振动模伴随着极化电场, 因此对纵振动模还要考虑它导致的新的附加散射, 所以引起的振动模分裂和频移的模必定是纵向光学模.

$\text{PbF}_2 : \text{Yb}, \text{Tm}$ 微晶区总的极化率应是来自自带正电的局域杂质中心 Yb^{3+} 或 Tm^{3+} 离子位移的贡献、它的第一近邻 F^- 离子的贡献以及电子相对于自身原子核位移的贡献之和. 这可用下式表示:

$$P^i = P^i_{(\text{Yb}, \text{Tm})\text{ion}} + P^i_{\text{F ion}} + P^i_{\text{elect.}}$$

这里, $P^i_{(\text{Yb}, \text{Tm})\text{ion}}$ 是来自 Yb^{3+} 或 Tm^{3+} 离子位移对极化率的贡献, $P^i_{\text{F ion}}$ 是来自 F 离子的贡献, 而 $P^i_{\text{elect.}}$ 则是来自于电子位移的贡献. 很显然, 带正电的局域杂质及其诱导的局域电场造成了微晶区纵向振动模的退简并, 产生了新的纵向振动模, 因此, 在 58 和 326cm^{-1} 处的两个新劈裂的振动模以及 147cm^{-1} 混合模的蓝移被观察到. 这种局域杂质诱导的电场导致了微晶相的形成以及微晶晶向的有序排列.

5 结 论

应用喇曼光谱表征了 PWG 和掺杂 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 离子的 PWG 结构性质. 实验结果和分析表明: 掺杂的 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 离子替代了 Pb^{2+} 的格位形成了带电的局域杂质中心, 从而导致了局域电场的产生. 这种带电的局域杂质中心及其产生的局域电场导致了附加的强喇曼效应从而导致了纵光学声子模的退简并、频移以及 $\text{PbF}_2 : \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 微晶相

的形成及其晶向在空间的有序分布. 为提高系统上转换发光效率, 应不采用或尽量从体系中排除金属氧化物; Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 离子的引入有利于提高系统的上转换发光效率.

参 考 文 献

- [1] Xu W, Denis J P, Ozen G *et al.*, J. Appl. Phys., 1994, **75**(8): 4180.
- [2] Xu W, Denis J P, Ozen G *et al.*, Phys. Stat. Sol., 1994, **141**(a):445.
- [3] Verweij H, Buster J H J M. J. Non-Cryst. Solids. 1979, **34**: 81.
- [4] Ribeiro S J, Dexpert-Ghys J, Piriou B *et al.*, J. Non-Cryst. Solids, 1993, **159**: 213.
- [5] Annapoorna A Kella, Elizabeth A Downing, Lambertus Hesselink. J. Non-Cryst. Solids, 1997, **213&214**:1.
- [6] Melo F E A, Filho Mendes J, Moreira J E. J. Raman Spect., 1984, **15**(2):128.
- [7] Kohei Fukumi, Sumio Sakka. J. Non-Cryst. Solids, 1987, **94**, 251.
- [8] Xiong G S *et al.*, J. Raman Spect., 1993, **24**:785.
- [9] Thomas R, de Beer V H J de, Moulijin J A. Bull. Soc. Chim. Belg., 1981, **90**:1349.
- [10] Melo F E A, Garrett K W, Filho Jmendes. Solid State Comm., 1979, **31**:29.
- [11] Nedelec C Carabatos, Lumbreras M. J. Raman Spect., 1989, **21**: 291.
- [12] Walls R F, Maradudin A A. Prog. Thero. Phys., 1960, **24**: 1055.

LOCAL ACTIONS OF REAR EARTH Yb AND Tm IN GLASS CERAMICS USED AS LASER UPCONVERSION

KONG Xianggui, XU Wu, CHEN Baojiu, HUANG Shihua, FAN Xiwu

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

Abstract

Raman scattering was used to investigate the microcrystal region in glass ceramics $\text{PbF}_2 + \text{WO}_3 + \text{GeO}_2$ and $\text{PbF}_2 + \text{WO}_3 + \text{GeO}_2$ doped with YbF_3 and TmF_3 . The spectra obtained show that this micro-crystal region in the $\text{PbF}_2 + \text{WO}_3 + \text{GeO}_2$ is with the composition of $\text{PbF}_2 : \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$, in which the Yb^{3+} and Tm^{3+} ions are substituted for Pb^{2+} resulting in some charged centers located at these impurities. These charged centers induce a local electric field which brings about: (1) some new Raman effects in addition to the Raman effects induced by the modulation of polarizability from vibrations of micro-crystal lattice, and (2) the consistency of all directions of the symmetry axes of microcrystal in $\text{PbF}_2 + \text{WO}_3 + \text{GeO}_2$.

Key words: upconversion; glass ceramics; local action