

# 掺稀土元素的高折射率玻璃微球的制备与性能研究

国伟林<sup>1</sup>, 杨岩峰<sup>1</sup>, 林志明<sup>1</sup>, 宋广智<sup>1</sup>, 王吉有<sup>2</sup>

(1. 中国科学院 理化技术研究所 微珠材料工程研究中心, 北京 100101; 2 北方交通大学 光电子技术研究所, 北京 100044)

**摘要:** 制备了掺有稀土发光材料的高折射率玻璃微球, 并用 XRD、SEM 等进行了表征. 实验结果表明, 该玻璃微球粒径分布范围窄, 光学性能好, 其折射率为 1.93. 用改造的显微拉曼光谱仪测量了微球上转换发光光谱, 在其荧光光谱上发现了很强的形貌共振, 并用光学微腔理论进行了解释.

**关键词:** 高折射率; 玻璃微球; 稀土玻璃; 制备

文章编号: 1000-3231(2002)05-0377-06 中图分类号: O43, O644 文献标识码: A

由于光线在透明玻璃微球内可能形成连续全内反射, 其作用象一个光学微腔, 它具有高的品质因数. 这种微腔结构可以作为低阈值激光器、低功率非线性光学开关器件以及用于腔量子电动力学研究. Garrett<sup>[1]</sup> 等人把二价 Sm 离子掺入 GaF<sub>2</sub> 晶体, 再研磨成 1 至 2 mm 的微球, 在闪光灯的激发下, 观察到微球回廊模内的受激发射光. Baer<sup>[2]</sup> 用 810 nm 的染料激光器在 Nd:YAG 小球上获得了连续波激光振荡. 王育竹<sup>[3]</sup> 等人观察了直径为 120 μm 的钕玻璃微球的腔量子电动力学效应, 发现钕玻璃微球的荧光特性被改变, 并观察到新的发射波长. 近几年来, 人们使用普通光纤做原料, 用 CO<sub>2</sub> 激光加热等方法熔化光纤芯成微球, 得到了 Q 值高达  $8 \times 10^9$  的共振腔<sup>[4]</sup>. 另外, 人们利用掺钕的光纤熔成微球<sup>[5]</sup>, 使用棱镜进行耦合, 得到了品质因素达  $10^8$  的激光发射, 且激光阈值仅为 200 nW (此为耦合进入微球内部的功率). 理论上, 微球被平行光全部照射时, 腔量子电动力学增强因子 (腔内共振频率处自发辐射速率的增强因子) 可以表示为:  $\eta \approx 9 \text{ m}^2 D^{3/2} Q / 2x$ <sup>[6]</sup>, 即该增强因子随材料折射率的增大而快速增加. 以前所用玻璃微球的折射率都在 1.5 左右, 在本文中, 我们制备了高折射率的添加稀土发光材料的玻璃微球, 并对所得玻璃微球的物理性能及发光性能进行了研究.

## 1 实验部分

收稿日期: 2002-02-26; 修回日期: 2002-04-15; 通讯联系人: 宋广智

作者简介: 国伟林 (1968-), 男, 博士生, 主要从事粉体材料的制备与应用的研究.

### 1.1 微球原料和主要测量仪器

制备微球所使用的原料主要有二氧化钛、碳酸钡、碳酸钙、硼砂、白炭黑、硝酸锌、水玻璃(均为分析纯)和所添加的稀土氧化物,包括氧化铟、氧化铪、氧化镱、氧化镨等(均为光谱纯)。

X射线衍射分析采用日本理学电机公司的D/MAX- $\gamma$ A型X射线衍射仪,用CuK $\alpha$ 靶,工作电压40 kV,工作电流120 mA,以步进扫描方式,扫描速度4°/min.扫描电镜为日立S2500配有ISIS300能谱仪。

### 1.2 玻璃微球的制备

按一定配比准确称取原料,加入一定量的去离子水后,在匀浆机中充分混合,1 h后转移至砂磨机砂磨3 h,所得水浆喷雾干燥,筛分一定粒径的粉末在自制的喷烧器中烧制成玻璃微球。

### 1.3 玻璃微球的上转换发光测量

使用RENISHAW system 2000显微拉曼光谱仪,经改造,使用不同波长的激光激发,采用背向接受,测量了所制备玻璃微球的上转换发光.测量范围500 nm—600 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高折射率玻璃基材的选取

为了获得高折射率的玻璃,我们选用BaO-TiO $_2$ -SiO $_2$ 系统,以SiO $_2$ 作为玻璃生成体氧化物,引入一定量的B $_2$ O $_3$ 、ZnO,以提高玻璃的化学稳定性,质量较大的TiO $_2$ 和BaO可有效地提高玻璃的折射率.当在高折射率玻璃中TiO $_2$ 的含量增加后,其析晶现象会显著增加,失透也趋向严重.经过一系列的实验,得到了高折射率玻璃的理想配方(见表1).加入一定量的铟、镱、镨、铪等稀土元素,制得了用于上转换发光研究的玻璃微球。

表1 高折射率玻璃配方

Composition of high-refractive index glass microsphere

R $_m$ O $_n$	SiO $_2$	B $_2$ O $_3$	TiO $_2$	BaO	ZnO	CaO	Na $_2$ O
质量分数/%	20	11	29	18	9.5	10	2.5

### 2.2 高折射率玻璃微球的制备

与普通光学玻璃微球相比,制备稀土玻璃微球要求较高的纯度和均匀性.人们发现在铂金坩埚内熔制稀土激光玻璃,会因铂金属腐蚀而破坏玻璃的发光性能.文献[7]报道了使用耐高温、抗腐蚀陶瓷坩埚熔炼玻璃和通过感应加热的熔制工艺.与文献报道的方法不同,我们采用在较低温度条件下先制取玻璃微球的前驱物粉体,然后对前驱物粉体进行火焰燃烧直接成微球的新工艺,从而避免了坩埚载体在熔炼过程中的腐蚀对发光玻璃的污染.为此,先将众多的原材料在水溶液中充分混合均匀,砂磨后所得浆液喷雾干燥,收集的粉体筛分后进行烧结,使其玻璃化成微球.为使所得的玻璃微球成分均一、质量稳定,水性浆料的均质化处理至关重要.为此我们先后采用匀浆机和砂磨机使其充分混合,所得水浆经喷雾法迅速干燥,尽可能减少原料粒子的沉淀或团聚造成的成分变化.所得一定粒径的粉体材料通过自行设计的喷烧器烧结,颗粒在火焰中熔融,靠液态的表面张力自动形成球体,并冷却为玻璃微球。

### 2.3 玻璃微球的圆形度、粒径以及粒径分布测定

采用计算机显微图像分析仪(北京大恒公司)对所制备的玻璃微球进行分析和统计处理. 以甘油作为分散剂, 使微球充分分散, 然后在显微镜下进行测试. 玻璃微球的圆形度为 0.9651, 标准差 0.1029; 平均粒径为  $29.58 \mu\text{m}$ , 标准差 2.1251. 所得结果说明样品为完整球形颗粒, 且粒径分布范围较窄.

### 2.4 玻璃微球的折射率测定

我们用浸油法测定高折射率玻璃微球的折射率, 所用设备为本研究中心自行组装. 选用的浸油体系为硫-磷-二碘甲烷体系, 折射率测定范围为 1.74—2.04. 用浸油法测定所制备的玻璃微球折射率为 1.93.

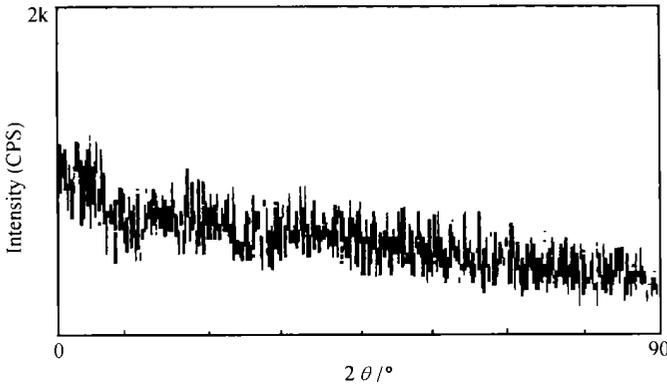


图 1 玻璃微球的 XRD 谱图  
XRD pattern of glass microsphere

### 2.5 玻璃微球的 XRD 分析

图 1 为玻璃微球的 XRD 谱图. 在图中没有明显的衍射峰出现, 说明该玻璃微球是无定型态, 原材料经过高温烧结, 完全融合在一起形成玻璃态, 原料粒子已不存在. 我们在微球制备技术上所作的改进是省去玻璃熔制工艺, 增加砂磨和喷雾干燥, 这样可降低成本且产品粒径分布范围较窄. 从所得玻璃微球的 XRD 谱图和粒径分布分析结果可以看出: 利用该法得到了熔融较好且粒径分布范围较窄的玻璃微球.

### 2.6 玻璃微球的扫描电镜分析

使用扫描电镜对所制备玻璃微球形貌进行了观察, 并用能谱仪对玻璃微球的成分进行测定. 可以看到玻璃微球表面光滑, 圆形度较好(图 2 为所制备的掺有钇的玻璃微球的 SEM 照片). 对玻璃微球表面成分进行分析, 发现在微球的表面能检测到除硼之外的所有元素, 且各元素在玻璃微球的表面分布均匀, 由能谱仪所测微球表面各元素的含量与原始配方基本在误差范围内一致. 这充

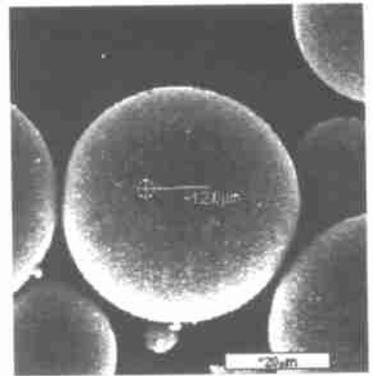


图 2 掺钇玻璃微球的扫描电镜照片  
SEM image of the  $\text{Er}_2\text{O}_3$  doped glass microsphere

分说明所得玻璃微球中的各成分分布也是均匀的,并且在制备过程中没有发生偏析现象.

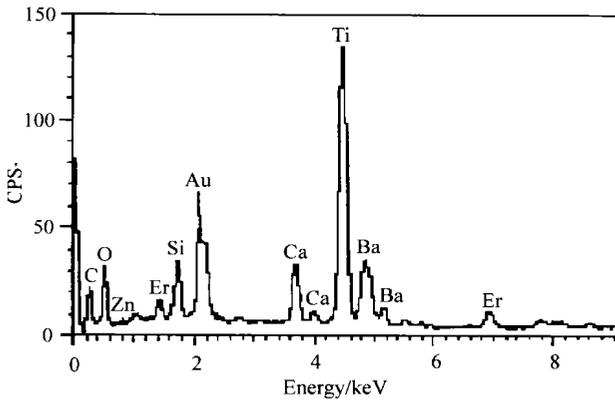


图 3 掺铒玻璃微球的能谱图

EDAX spectrum of the  $\text{Er}_2\text{O}_3$  doped glass microsphere

## 2.7 玻璃微球的上转换法发光研究

图 4 和图 5 分别是我们制备的掺有稀土元素玻璃微球的荧光光谱. 图 4 中的光谱是掺杂  $\text{Er}_2\text{O}_3$  的微球在 633 nm 激光激发下测得的上转换荧光光谱, 图 5 中的光谱图是

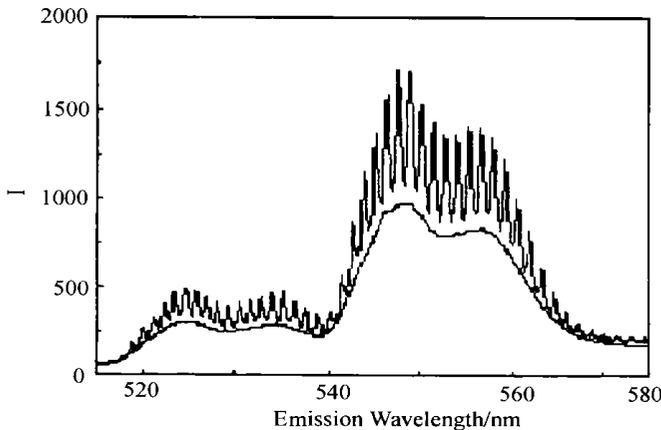


图 4 直径约  $46 \mu\text{m}$  掺 2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (mol/mol) 的玻璃微球的荧光发射光谱

Emission spectra of the 2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (mol/mol) doped glass microsphere  
(about  $46 \mu\text{m}$  in diameter)

$\text{Tm}_2\text{O}_3$  和  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  同时掺杂的微球在 976 nm 半导体激光激发下测得的上转换荧光发光, 从它们的荧光光谱上可以清晰地看到, 体材料的荧光谱线是平滑的, 而在玻璃微球发出的荧光光谱上出现了规则的荧光共振峰, 这就是荧光在光学微球腔内的共振产生的<sup>[8]</sup>.

## 3 结论

本工作成功地制备出了具有较好光学均匀性的掺稀土发光材料的高折射率玻璃微

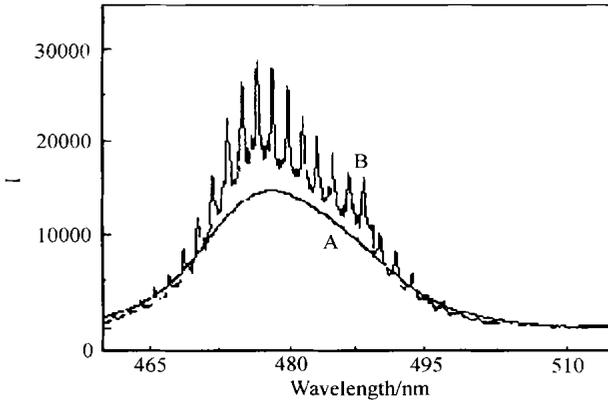


图5 976 nm 激发下玻璃微球(0.5%  $Tm_2O_3$ + 3%  $Yb_2O_3$ (mol/mol)) 蓝光上转换荧光发射光谱

A: 体材料, B: 直径约  $30 \mu m$  的微球

Upconversion luminescence spectrum under 976 nm excited of the 0.5%  $Tm_2O_3$  and 3%  $Yb_2O_3$  (mol/mol) doped glass microsphere

A: bulk material, B: microsphere about  $30 \mu m$  in diameter

球,并用XRD、SEM等进行了表征.实验结果表明,该玻璃微球融合较好、成分均一,制备过程中没有发生析晶,光学性能好,采用浸油法测定其折射率为1.93.用显微拉曼光谱仪测量了微球上转换发光光谱,在其荧光光谱上发现很强的形貌共振,认为这是光线在微球腔内共振而形成的.

## 参考文献:

- [1] Garrett C G B, Kaiser W, Long W L. Stimulated emission into optical whispering modes of spheres[J]. *Phys. Rev.*, 1961, **124**: 1807-1908.
- [2] Baer T. Continuous wave oscillation in a Nd:YAG sphere[J]. *Opt. Lett.*, 1987, **12**: 392-394.
- [3] 吕宝龙,王育竹,黎永清,等.利用腔内量子电动力学效应改变铈玻璃微球荧光光谱特性的研究[J].*光学学报*, 1994, **14**(3): 253-256.  
Lu B L, Wang Y Z, Li Y Q, et al. Study of Nd: glass microsphere spectra modified by cavity QED effect[J]. *Acta Optica Sinica*, 1994, **14**(3): 253-256.
- [4] Gorodetsky M L, Savchenkov A A, Ilchenko V S. Ultimate Q of optical microsphere resonators[J]. *Opt. Lett.*, 1996, **21**(7): 453-455.
- [5] Sandoghdar V, Treussart F, Hare J, et al. Very low threshold whispering-galleging-mode microsphere laser[J]. *Phys. Rev. A*, 1996, **54**(3): 1777-1780.
- [6] Goy P, Raimond J M, et al. Observation of cavity-enhanced single atom spontaneous emission[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1983, **50**: 1903-1906.
- [7] 干福熹,邓佩珍.激光材料[M].上海:上海科学出版社,1996.360.  
Gan F X, Deng P Z. *Laser Materials*[M]. Shanghai: Shanghai Scientific Press, 1996. 360.
- [8] 王吉有,徐晓轩,国伟林,等.976 nm 激发下  $Tm^{3+}/Yb^{3+}$  共掺 TiBa 玻璃微球上转换发光的形貌共振. *中国稀土学报*, 2001, **19**(6): 515-517.  
Wang J Y, Xu X X, Guo W L, et al. Morphology-dependent resonances in upconversion luminescence of a  $Tm^{3+}/Yb^{3+}$ -codoped TiBa glass microsphere under 976 nm excitation[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2001,

19(6): 515-517.

## STUDY ON PREPARATION AND PROPERTIES OF DOPING RARE EARTH ELEMENTS GLASS MICROSPHERE

GUO Wei-lin<sup>1</sup>, LIN Zh-ming<sup>1</sup>, SONG Guang-zhi<sup>1</sup>, WANG Ji-you<sup>2</sup>

(1. *Engineering Research Center of Microsphere Materials, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, P. R. China*; 2. *Institute of Optoelectronic Technology, Northern Jiaotong University, Beijing 100044, P. R. China*)

**Abstract:** Glass microspheres doped with rare earth elements were prepared and characterized by powder X ray diffraction (XRD), scanning electron microcopy (SEM), and Raman spectrum and so on. The refractive index is 1.93. The strong morphology-dependent resonances of up-conversion luminescence in the microsphere were observed.

**Key words:** high refractive index; glass microsphere; glass doped with rare earth element; preparation