

# Er<sup>3+</sup> 在二氧化硅介孔分子筛中的高效率发光 及其分析 \*

林良书<sup>1)</sup> 薛燕陵<sup>1)</sup> 蒋器成<sup>1)</sup> 张晓敏<sup>2)</sup> 吴 鹏<sup>2)</sup> 刘月明<sup>2)</sup>

1) (华东师范大学电子系, 上海 200062)

2) (华东师范大学上海市绿色化学重点实验室, 上海 200062)

(2007 年 10 月 27 日收到 2008 年 1 月 29 日收到修改稿)

研究了一种新型的负载 Er<sup>3+</sup> 的二氧化硅介孔分子筛纳米材料, 分析了其在有无功能化试剂全氟甲基磺酰(bis(perfluoromethylsulfonyl)amine)修饰作用下的吸收和荧光光谱特性, 获得了高强度的荧光发射。应用 Judd-Ofelt 理论计算了强度参数( $\Omega_2 = 1.88 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 5.45 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_6 = 3.11 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )、跃迁振子强度、自发跃迁概率、能级辐射寿命等重要的光谱参数, 讨论了吸收和发射跃迁截面( $\Omega_{\text{em}} = 10.9 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ ), 研究了在介孔分子筛纳米材料中的 Er<sup>3+</sup> 在不同的抽运功率条件下的荧光强度变化情况。比较了 Er<sup>3+</sup> 在不同基质材料中的带宽特性。研究表明二氧化硅介孔分子筛有利于实现高效率的激光输出或具有较宽带宽的高增益光放大, 能够成为掺铒激光器或光放大器的新型基质材料。

关键词: 发光, 二氧化硅介孔分子筛, 稀土离子, Judd-Ofelt 理论

PACC: 7860P, 4255N

## 1. 引言

随着对激光和光放大器基质材料研究的深入, 人们不再局限于常规的各种玻璃材料, 而致力于拓展材料的研究范围到各种分子筛材料。近年来, 越来越多的研究兴趣集中在负载稀土元素的各种纳米分子筛材料上, 如负载 Nd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> 的 X 型和 Y 型沸石分子筛<sup>[1-3]</sup>, 负载 Er<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> 和 Eu<sup>3+</sup> 的 MCM-41 分子筛和二氧化硅分子筛 SBA-15<sup>[4-5]</sup>。这些纳米分子筛材料具有良好的热稳定性, 高的比表面积, 可以在低温合成, 且成本低。特别是分子筛内部有规则排列、孔径大小不一的孔道和笼子, 当稀土元素处于这些大小不一的孔道和笼子中时, 其周围的本地晶格场不同于常规玻璃, Stark 分裂的宽度也不同。纳米尺寸的量子效应可能出现, 发射的荧光谱线可展宽且峰值可调谐<sup>[6]</sup>。

荧光的浓度猝灭是由稀土离子间的交叉弛豫引起的<sup>[7]</sup>。一定浓度时, 稀土离子倾向于团聚在一起,

引起猝灭, 降低了荧光特性。在二氧化硅玻璃中解决此问题的方法通常是掺入一定量的 Al<sup>3+</sup> 以间隔开稀土离子。Fujimoto 用交换的方法将 Nd<sup>3+</sup> 负载到 X 型沸石分子筛的格点上, 利用格点之间较大的间隔隔开 Nd<sup>3+</sup><sup>[1]</sup>。近年来, Wada 用功能化试剂全氟甲基磺酰 PMS(bis(perfluoromethylsulfonyl)amine)修饰负载到 Y 型沸石分子筛中的 Nd<sup>3+</sup>, 提高了荧光发射率<sup>[8]</sup>。我们认为 PMS 可以起双重作用。一重作用是具有低振动能量的 PMS 与 Nd<sup>3+</sup> 配位阻碍了 Nd<sup>3+</sup> 与残留在分子筛中的具有高振动能量的 OH<sup>-</sup> 形成配合物。后者引起了稀土离子激发态的去激发, 减弱了荧光发射。第二重作用是 Nd(PMS)配合物实际上起到了阻碍 Nd<sup>3+</sup> 团聚的作用, 这在用非交换的浸渍法负载稀土元素的过程中作用特别明显。

尽管可以尝试将稀土元素应用于许多种基质材料, 但要获得较强的荧光发射并非易事。本文将功能化试剂 PMS 应用于修饰负载铒的二氧化硅介孔分子筛 SBA-15, 用这一类分子筛材料获得了具有高荧光发射截面、同时展示铒的马鞍形光谱特征的荧

\* 上海市科委基础重点项目(批准号 05JC14069)资助的课题。

† E-mail: linliangshu@gmail.com

‡ 通讯联系人。E-mail: ylxue@ee.ecnu.edu.cn

光光谱。应用 Judd-Ofel( J-O )理论对其进行了分析计算,讨论了吸收和发射跃迁截面,比较了  $\text{Er}^{3+}$  在不同基质材料中的带宽特性。研究表明二氧化硅介孔分子筛 SBA-15 有利于实现高效率的激光输出或具有较宽带宽的高增益光放大,能够成为掺铒激光器或光放大器的新型基质材料。

## 2. 实验

### 2.1. 介孔二氧化硅分子筛的结构与 $\text{Er}^{3+}$ 掺杂机理

本文所选用的二氧化硅介孔分子筛是以三嵌段化合物 P123 为模板剂,正硅酸乙酯( TEOS )为无机硅源,在酸性环境中合成的有序介孔 SBA-15 分子筛。由于 SBA-15 介孔材料的孔径较大且分布均匀,具有良好的热稳定性,突破了沸石分子筛孔径长期限于微孔范畴( $< 1.5 \text{ nm}$ )的局面。SBA-15 所具有的较大孔径以及极性羟基,为分子筛内表面的修饰及大客体分子组装提供了必备的条件。

本文利用介孔二氧化硅分子筛孔壁上有着大量具有化学反映活性的化学键的特性,使它作为一个很好的“纳米微反应器”,通过浸渍法将  $\text{Er}^{3+}$  负载到 SBA-15 介孔分子筛的孔道中,采用功能化试剂全氟甲基磺酰 PMS 对材料进行修饰<sup>[8]</sup>,形成  $\text{Er}(\text{PMS})$  配合物(图 1)。

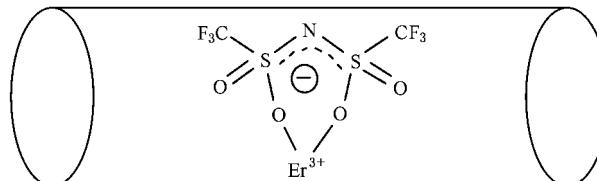


图 1 负载  $\text{Er}^{3+}$  和 PMS 修饰材料模型

该配合物作为发光客体,减少了具有高振动能量的  $\text{OH}^-$  引起的激发态的去激发,减少了发光体浓度猝灭,得到了具有强发光性能的纳米复合材料。

### 2.2. 样品制备

在一定的温度条件下,将三嵌段表面活性剂 P123 溶于适量的去离子水,向其中加入正硅酸乙酯( TEOS )和盐酸( HCl ),持续剧烈地搅拌一定时间。然后装入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中晶化一定时间,过滤、洗涤并干燥,最后在  $550^\circ\text{C}$  煅烧 5 h 除去模板剂,得到的白色粉末即为 SBA-15<sup>[9]</sup>。准确称

取 0.1 g SBA-15 于烧杯中,再分别加入 0.03113, 0.06225, 0.09338 g  $\text{Er}(\text{Ac})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,加入 30 mL 去离子水,搅拌均匀,其中醋酸铒的浓度分别为 0.0025, 0.005, 0.0075 mol/L, 然后放入  $60^\circ\text{C}$  烘箱中浸渍过夜。得到负载  $\text{Er}^{3+}$  的 SBA-15 复合材料 Er-SBA-15。随后将其在  $150^\circ\text{C}$  下脱气 30 min,接着将该材料降温到  $100^\circ\text{C}$ ,暴露在 PMS 蒸气中 30 min,然后在  $150^\circ\text{C}$  下脱气 30 min,得到的样品保存在真空中。整个过程都在真空中进行,避免了样品和空气中水分的结合。

### 2.3. 性质测试

负载  $\text{Er}^{3+}$  浓度的 ICP( inductively coupled plasma )测试在 Thermo IRIS Intrepid II XSP 原子发射谱仪上进行。吸收光谱是用 Perkin-Elmer-Landba 900 UV/VIS/NIR 型分光光度仪测试,测量范围为 300—2000 nm。荧光光谱是用法国 Jobin Yvon 公司的 Fluorolog-3 型荧光光谱仪测试,用 980 nm 的 LD 作为激发源。材料折射率是在 SC620 自动椭圆偏振光谱仪上完成的。所有的测试均在室温下进行。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. $\text{Er}^{3+}$ 的负载浓度

ICP 测试得到样品中  $\text{Er}^{3+}$  的负载浓度分别为 3.17wt% , 6.35wt% 和 9.55wt%。经换算,这些分别对应着浓度  $9.03 \times 10^{19} \text{ ions/cm}^3$ ,  $1.81 \times 10^{20} \text{ ions/cm}^3$  和  $2.71 \times 10^{20} \text{ ions/cm}^3$ 。这里,ICP 测试得到的  $\text{Er}^{3+}$  的负载浓度看起来比较大,这是因为相比于常规玻璃 SBA-15 的比重较小的缘故。

### 3.2. 材料折射率

图 2(a)所示为样品在不同的波长点上所测得的材料折射率值,从折射率分布上可以看出,当波长在 800 nm 到 1700 nm 范围内,材料的折射率集中分布在 1.096—1.103,因而有着较为理想的色散特性。这种负载  $\text{Er}^{3+}$  的 SBA-15 介孔分子筛有着比较小的折射率是因为分子筛有着密布的规则排列的孔道、质地疏松所致。

### 3.3. 吸收光谱

图 2(b)所示为没有 PMS 修饰( 曲线 2 )和有 PMS

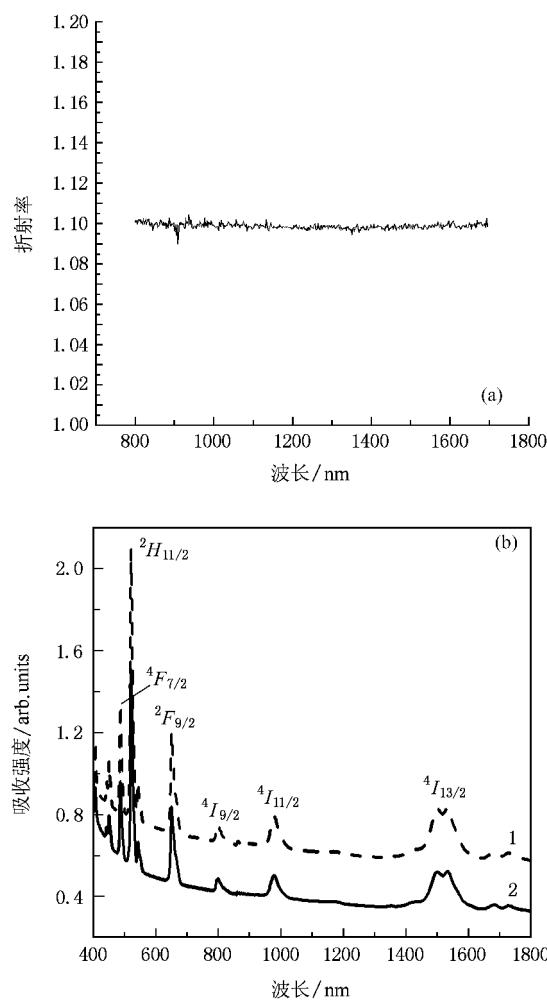


图 2 (a) 样品的折射率随波长的变化 ;(b) 样品的吸收光谱

修饰(曲线 1)的负载  $\text{Er}^{3+}$  的 SBA-15 介孔分子筛的吸收光谱图。由图可见,对于没有 PMS 修饰和有 PMS 修饰的两种情况,除了在 1530 nm 附近为双吸收峰外,其余部分与常规的掺  $\text{Er}^{3+}$  的二氧化硅玻璃材料的吸收特性没有什么不同。而双吸收峰只是表明 SBA-15 介孔分子筛中  $\text{Er}^{3+}$  在第一激发态上的电子分布在两个 Stark 分裂的子能态上较多。3.5 节中的荧光谱便对应显示了一个较大的荧光带宽 40 nm。对比没有 PMS 修饰和有 PMS 修饰的两种情况,各个吸收峰的位置和整个曲线的形状没有明显变化。因此,复合材料修饰剂 PMS 对材料的吸收光谱没有太大影响。

### 3.4. Judd-Ofelt 光谱参量计算

#### 3.4.1. 实验振子强度 $f_{\text{exp}}$ 与理论振子强度 $f_{\text{cal}}$

实验振子强度中包含了电偶极和磁偶极吸收跃迁过程的贡献,可以通过计算各吸收带的吸收系数

的积分而得,其原始公式<sup>[10]</sup>为

$$f_{\text{exp}} = \frac{mc^2}{N\pi e^2 \bar{\lambda}^2} \int \alpha(\lambda) d\lambda, \quad (1)$$

式中的  $m$  ( $0.910938 \times 10^{-27}$  g) 和  $e$  ( $4.803242 \times 10^{-10}$  esu) 分别为电子的质量和电量,  $c$  ( $2.997924 \times 10^{10}$  cm/s) 为真空光速,  $d$  为样品厚度 (cm),  $\alpha(\lambda)$  为波长在  $\lambda$  处的吸收系数,  $N$  为稀土离子浓度,  $\bar{\lambda} = \frac{\int \lambda K(\lambda) d\lambda}{\int K(\lambda) d\lambda}$  为记入线形因子的平均波长<sup>[11]</sup>, 其中的  $K(\lambda)$  为吸收光强。在计算理论振子强度  $f_{\text{cal}}$  时一般只考虑电偶极和磁偶极跃迁的贡献,其表达式为

$$f_{\text{cal}} = f_{\text{ed}} + f_{\text{md}} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\bar{\lambda}} (\chi_{\text{ed}} S^{\text{ed}} + \chi_{\text{md}} S^{\text{md}}), \quad (2)$$

式中  $h$  为 Planck 常数,  $f_{\text{ed}}$  和  $f_{\text{md}}$  分别为电偶极和磁偶极跃迁振子强度,  $\chi_{\text{md}} = \frac{(n^2+2)^2}{9n}$  和  $\chi_{\text{ed}} = n$  分别对应于在本地场中电偶极和磁偶极吸收跃迁的修正因子<sup>[12]</sup>,  $n$  为材料折射率。根据 Judd-Ofelt 理论模型<sup>[13,14]</sup>

$$S^{\text{ed}} = \sum_{l=2,4,6} \Omega_l |\gamma J \parallel U^{(\iota)} \parallel \gamma' J' |^2, \quad (3)$$

$$S^{\text{md}} = \frac{1}{4m^2 c^2} |\gamma J \parallel L + 2S \parallel \gamma' J' |^2, \quad (4)$$

分别为稀土离子  $4f^N$  电子组态的  $SLJ$  能级到  $S'L'J'$  能级的电偶极和磁偶极跃迁谱线强度。 $\gamma J \parallel U^{(\iota)} \parallel \gamma' J'$  为张量算符  $U^{(\iota)}$  的约化矩阵元, 其数值与所选用的基质材料无关。在文献[15]中列出了较多稀土元素从基态到激发态间的约化矩阵元值。一般而言, 磁偶极的谱线强度与电偶极相比是很小的<sup>[16]</sup>, 在计算时可以被忽略, 但对于满足跃迁选择定则  $\Delta S = \Delta L = 0$ ,  $\Delta J = 0, \pm 1$  的磁偶极跃迁谱线强度  $f_{\text{md}}$  是要考虑的。当  $J' = J - 1, J$  和  $J + 1$  时, 矩阵元  $\gamma J \parallel L + 2S \parallel \gamma' J'$  的取值<sup>[17]</sup>分别如下:

$$\hbar \{[(S + L + 1)^2 - J^2] I(J^2 - (L - S)^2)(4J)\}^{1/2}, \quad (5)$$

$$\hbar \{2J + 1)[4J(J + 1)]\}^{1/2}[S(S + 1) - I(L + 1) + 3I(J + 1)], \quad (6)$$

$$\hbar \{[(S + L + 1)^2 - (J + 1)^2] I(J + 1)^2 - (L - S)^2 \{4(J + 1)\}\}^{1/2}, \quad (7)$$

其中  $\hbar = h/2\pi$ 。

$\text{Er}^{3+}$  在二氧化硅介孔分子筛中从基态  $^4I_{15/2}$  到各

个激发态的实验振子强度和理论振子强度如表 1 所示。

表 1 从基态 $^{2S+1}L_J$  到激发态 $^{2S'+1}L'_J$  的吸收跃迁的理论和实验振子强度

[SL]J	$^4I_{15/2}$	$^4I_{13/2}$	$^4I_{11/2}$	$^4I_{9/2}$	$^4F_{9/2}$	$^4S_{3/2}$	$^2H_{11/2}$	$^4F_{7/2}$	$^4F_{5/2}$	$^2H_{9/2}$	$^4G_{11/2}$	$^4G_{9/2}$
[S'L']J'												
$f_{\text{exp}}/10^{-6}$	2.25	1.83	1.65	4.09	2.55	5.35	4.44	4.93	4.42	8.88	—	—
$f_{\text{cal}}/10^{-6}$	2.72	0.92	0.71	4.86	0.91	5.13	3.95	1.09	1.65	9.13	0.54	—

### 3.4.2. Judd-Ofelt 强度参数 $\Omega_i$ ( $i = 2, 4, 6$ )

$\Omega_i$  是 J-O 理论中的谱线强度参数, 反映了本地配位场、电子波函数和能级分裂的一些特性<sup>[18]</sup>, 它只与材料的特性相关而与离子在哪两个能级间跃迁无关。一般采用最小二乘法拟合得到  $\Omega_i$ 。拟合结果的均方根偏差可以通过下式来计算<sup>[10]</sup>:

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum (f_{\text{exp}} - f_{\text{cal}})^2}{i-3}}, \quad (8)$$

其中  $i$  的拟合方程的个数, 即参与拟合的吸收峰的个数。

$\text{Er}^{3+}$  在各种基质中的强度参量如表 2 所示, 由文献[19]可知,  $\Omega_2$  与基质配位场的对称性、有序性密切相关。一般玻璃基质的共价性越强, 稀土原子和氧原子间的键共价性越弱, 基质网络及它的配位场的对称性和有序性就越强,  $\Omega_2$  就越小。二氧化硅介孔分子筛是一种有着高度对称性和有序性的纳米晶体, 因此  $\Omega_2$  应该较小。从图 2 可以看出, 对于二氧化硅介孔分子筛来说, 参数  $\Omega_2$  较其他几种基质来说的确是最小的。而参数  $\Omega_4$  和  $\Omega_6$  主要受玻璃的酸碱度影响。玻璃碱性越大,  $\Omega_4$  和  $\Omega_6$  的值就越小。同样由表 2 可以看出, 二氧化硅介孔分子筛中的酸性较其他几种基质要大, 因为它含有未挥发完的具有较强酸性的醋酸根和具有弱酸性的羟基。基质的酸碱性被认为与稀土离子与氧离子之间的共价性有关<sup>[16]</sup>。

表 2  $\text{Er}^{3+}$  在不同基质中的强度参量  $\Omega_i$  ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )

基质	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$	拟合误差
铝酸盐 <sup>[17]</sup>	5.60	1.60	0.61	—
磷酸盐 <sup>[17]</sup>	6.65	1.52	1.11	—
锗酸盐 <sup>[17]</sup>	5.81	0.85	0.28	—
氟磷酸盐 <sup>[17]</sup>	2.91	1.63	1.26	—
氟化物 <sup>[17]</sup>	2.60	1.46	1.04	—
硅酸盐 <sup>[17]</sup>	4.23	1.04	0.61	—
碲酸盐 <sup>[17]</sup>	4.74	1.62	0.64	—
二氧化硅介孔分子筛	1.88	5.45	3.11	$3.2 \times 10^{-7}$

### 3.4.3. 自发跃迁概率 $A_{\text{rad}}$ 、能级辐射寿命 $\tau_{\text{rad}}$ 、荧光分支比 $\beta$

根据拟合得到的  $\Omega_i$  ( $i = 2, 4, 6$ ) 计算从  $SLJ$  能级到  $S'L'J'$  能级的电子自发跃迁概率<sup>[16]</sup>

$$A_{\text{rad}}[\gamma J, \gamma' J'] = A_{\text{ed}} + A_{\text{md}} \\ = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \times [\chi'_{\text{ed}} S^{\text{ed}} + \chi'_{\text{md}} S^{\text{md}}], \quad (9)$$

式中  $\chi'_{\text{ed}} = n^2 \chi_{\text{ed}} = \frac{n(n^2+2)}{9}$  和  $\chi'_{\text{md}} = n^2 \chi_{\text{md}} = n^3$  分别对应了在本地场中电偶极和磁偶极辐射跃迁的修正因子<sup>[16]</sup>,  $S^{\text{ed}}$  和  $S^{\text{md}}$  为自发辐射跃迁的谱线强度, 其表达式同(3)和(4)式。典型元素  $\text{Er}^{3+}$  在各能级间自发辐射跃迁的约化矩阵元  $|\langle \gamma J || U^{(1)} || \gamma' J' \rangle|^2$  的值可由文献[20]得到。同样, 通过(5)(6)(7)式来计算  $S^{\text{md}}$ 。至此, 便可进一步算出能级辐射寿

命<sup>[21]</sup>  $\tau_{\text{rad}} = \frac{1}{\sum_{\gamma'J'} A_{\text{rad}}[\gamma J, \gamma' J']}$  和荧光分支比<sup>[22]</sup>

$$\beta = \frac{A_{\text{rad}}[\gamma J, \gamma' J']}{\sum_{\gamma'J'} A_{\text{rad}}[\gamma J, \gamma' J']}.$$

在二氧化硅介孔分子筛中  $\text{Er}^{3+}$  从能级 $^{2S+1}L_J$  到能级 $^{2S'+1}L'_J$  的电偶极自发跃迁概率  $A_{\text{ed}}$ 、磁偶极自发跃迁概率  $A_{\text{md}}$ 、荧光分支比  $\beta$  和辐射寿命  $\tau_{\text{rad}}$  由表 3 所示。

由表 3 可见, 通过计算二氧化硅介孔分子筛中的  $\text{Er}^{3+}$  从能级 $^4I_{13/2}$  到能级 $^4I_{15/2}$  的自发辐射寿命为 9.24 ms, 与在常规的二氧化硅玻璃中的辐射寿命 10 ms 相近, 图 3 为实验所测得的自发辐射衰变曲线, 可以看出, 实际测得的辐射寿命与计算得到的结果比较符合, 为 9 ms。

### 3.5. 荧光光谱和发射截面

图 4(a)所示为经 PMS 修饰和未经 PMS 修饰的负载  $\text{Er}^{3+}$  的二氧化硅介孔分子筛的荧光光谱, 其中曲线 1 为直接负载  $\text{Er}^{3+}$  的 SBA-15 样品, 曲线 2, 3, 4 分别为经过 PMS 修饰的负载  $\text{Er}^{3+}$  的 SBA-15 样品,

表 3 在二氧化硅介孔分子筛中  $\text{Er}^{3+}$  的自发辐射跃迁概率、荧光分支比和辐射寿命

$2S+1 L_J$	$2S'+1 L'_J$	$A_{\text{ed}}/\text{s}^{-1}$	$A_{\text{md}}/\text{s}^{-1}$	$\beta$	$\tau_{\text{rad}}/\text{ms}$
$^4 I_{13/2}$	$^4 I_{15/2}$	94.44	13.76	1	9.24
$^4 I_{11/2}$	$^4 I_{15/2}$	105.05		0.84	8.06
	$^4 I_{13/2}$	14.99	3.89	0.15	
$^4 I_{9/2}$	$^4 I_{15/2}$	143.95		0.78	5.44
	$^4 I_{13/2}$	39.65		0.21	
$^4 F_{9/2}$	$^4 I_{15/2}$	1482.5		0.91	0.61
	$^4 I_{13/2}$	71.01		0.04	
	$^4 I_{11/2}$	48.96	9.05	0.03	
	$^4 I_{9/2}$	0.51	10.70	0.01	
$^4 S_{3/2}$	$^4 I_{15/2}$	996.98		0.66	0.67
	$^4 I_{13/2}$	405.65		0.27	
	$^4 I_{11/2}$	32.53		0.02	
	$^4 I_{9/2}$	54.21		0.03	
$^2 H_{11/2}$	$^4 I_{15/2}$	2041.70		1	0.48
$^4 F_{7/2}$	$^4 I_{15/2}$	2678.40		1	0.37
$^4 F_{5/2}$	$^4 I_{15/2}$	1146.50		1	0.87
$^2 H_{9/2}$	$^4 I_{15/2}$	1286.90		0.31	0.24
	$^4 I_{13/2}$	1102.70		0.26	
	$^4 I_{11/2}$	278.63	202.63	0.11	
	$^4 I_{9/2}$	8.01	831.31	0.20	
	$^4 F_{9/2}$	26.21	372.27	0.09	

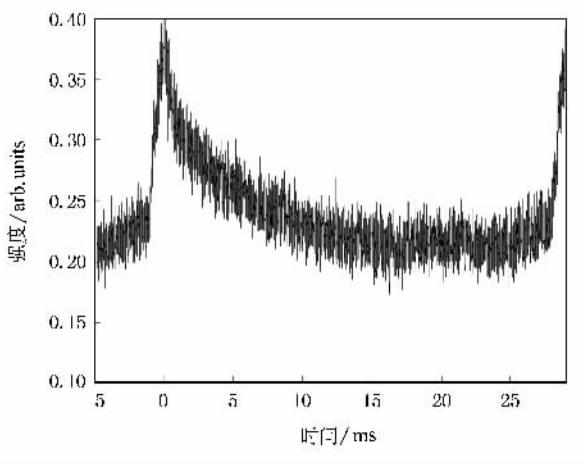


图 3 实测自发辐射衰变曲线

其所负载  $\text{Er}^{3+}$  的浓度分别为  $9.03 \times 10^{19} \text{ ions}/\text{cm}^3$  ,  $1.81 \times 10^{20} \text{ ions}/\text{cm}^3$  和  $2.71 \times 10^{20} \text{ ions}/\text{cm}^3$  , 可以看出用 PMS 修饰后的材料发光强度远大于没有经过修饰的样品。当负载  $\text{Er}^{3+}$  的浓度为  $1.81 \times 10^{20} \text{ ions}/\text{cm}^3$

时, 荧光峰值强度最大, 且具有最大的峰值发射截面  $\sigma_{\text{em}} = 10.9 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ , 如图 4(b) 所示。当负载  $\text{Er}^{3+}$  的浓度继续增大到  $2.71 \times 10^{20} \text{ ions}/\text{cm}^3$  时, 荧光强度反而下降了, 其原因是由于  $\text{Er}^{3+}$  的浓度过分增加导致  $\text{Er}^{3+}$  团聚, 从而造成了浓度猝灭。除了 1531.8 nm 的主荧光峰外, 在 1563 nm 又有一个次峰。这不同于大部分基质材料中的铒。在那里, 次峰已经和主峰连成一片, 不再单独能够区分出来。文献[23]中, 随着纳米颗粒尺寸的减小, 量子效应展现, 稀土铕的特征峰分裂并产生蓝移。图 4(a) 正有些像文献[23]的情形, 特征峰发生了分裂。另外, 即便在这样强的荧光发射情况下, 肉眼仍然未见样品上有一点点可见光, 上转换看来是较弱的。可以看出, 由于荧光强度冲得太高, 且特征峰发生分裂, 带宽反而缩小。 $\text{Er}^{3+}$  浓度为  $2.71 \times 10^{20} \text{ ions}/\text{cm}^3$  时具有 40 nm 的荧光半峰全宽(FWHM), 但在另外两个浓度时则减至 15 nm.

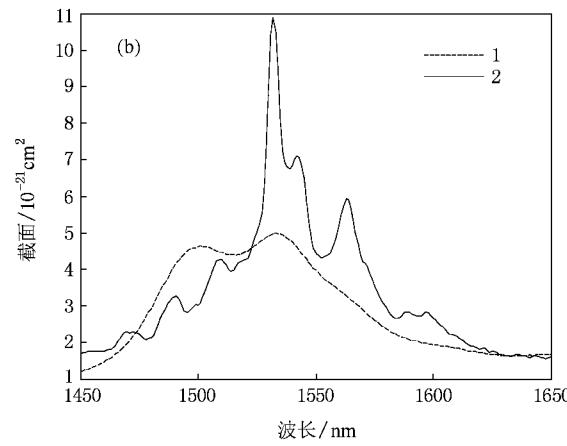
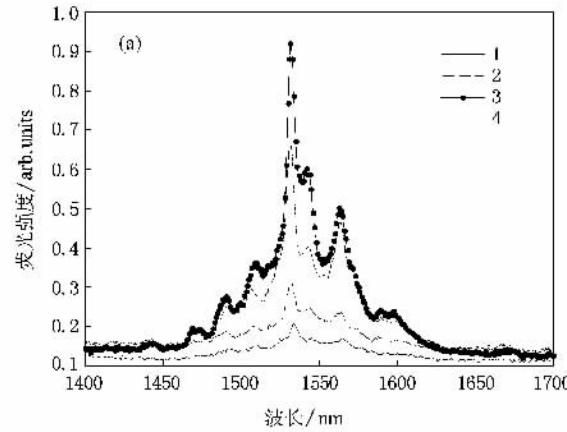


图 4 (a) 经 PMS 修饰和未经 PMS 修饰的负载  $\text{Er}^{3+}$  的 SBA-15 的荧光光谱;(b) 经 PMS 修饰的负载  $\text{Er}^{3+}$  的 SBA-15 的吸收和自发辐射跃迁截面

此外, 在不同的抽运功率条件下, 经 PMS 修饰

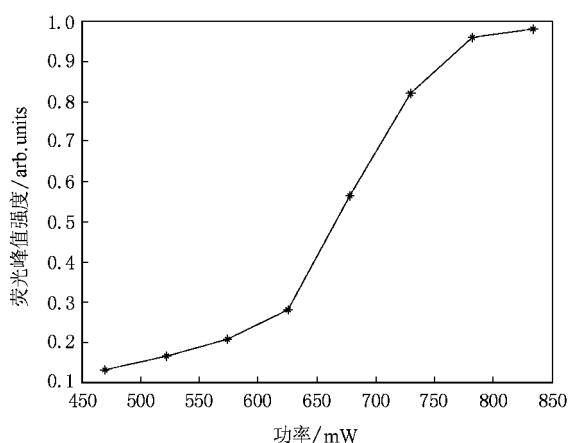


图5 荧光峰值强度随抽运功率的变化趋势

的负载  $\text{Er}^{3+}$  浓度为  $9.03 \times 10^{19} \text{ ions/cm}^3$  时的 SBA-15 的荧光峰值强度将会发生显著变化, 其荧光峰值强度随抽运功率变化的趋势如图 5 所示。当抽运功率从 469 mW 变化到 834 mW 时, 荧光峰值强度总体呈现线性上升的增长趋势。

### 3.6. 荧光光谱的带宽讨论

光纤放大器的带宽指标对通信系统来说是十分重要的, 而参数指标  $\sigma_{\text{em}} \times \text{FWHM}$  和  $S_{\text{ed}} / (S_{\text{ed}} + S_{\text{md}})$  通常被用来衡量光纤放大器的宽带特性和实现宽带

表4  $\text{Er}^{3+}$  在各种玻璃中的 FWHM 和发射截面的峰值强度  $\sigma_{\text{em}}$  的比较

基质材料	介孔分子筛	磷酸盐 <sup>[17]</sup>	硅酸盐 <sup>[17]</sup>	磷酸盐 <sup>[17]</sup>
$\sigma_{\text{em}}/10^{-21} \text{ cm}^2$	10.9	7.5	5.5	6.4
FWHM/nm	40	71	45	25
$\sigma_{\text{em}} \times \text{FWHM}$	436	532.5	247.5	160
$S_{\text{ed}} / (S_{\text{ed}} + S_{\text{md}})$	0.853	0.810	0.675	0.652

放大的能力<sup>[10]</sup>。表 4 中比较了  $\text{Er}^{3+}$  在各种玻璃中的 FWHM 和发射截面的峰值强度  $\sigma_{\text{em}}$ 。可见, 负载  $\text{Er}^{3+}$  的二氧化硅介孔分子筛具有仅次于磷酸盐玻璃的  $\sigma_{\text{em}} \times \text{FWHM}$ , 且具有最大的比值  $S_{\text{ed}} / (S_{\text{ed}} + S_{\text{md}})$ 。因此, 掺  $\text{Er}^{3+}$  的二氧化硅介孔分子筛具有较理想的带宽特性。

## 4. 结论

研究了一种新型的负载  $\text{Er}^{3+}$  的二氧化硅介孔分子筛纳米材料 SBA-15, 分析了其在有无功能化试剂 PMS 修饰作用下的吸收和荧光光谱特性, 结果表明复合材料修饰剂 PMS 对材料的吸收光谱没有影响, 但经过 PMS 修饰后的材料的发光强度远大于没有经过修饰的样品。应用 J-O 理论计算了强度参数 ( $\Omega_2 = 1.88 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 5.45 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_6 = 3.11 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) 表明了二氧化硅介孔分子筛中的稀土原子和氧原子间的键共价性较弱, 基质配位场的对称性和有序性较强, 且材料酸性较其他几种基质要大。研究了  $\text{Er}^{3+}$  在不同的抽运功率条件下的荧光强度变化情况, 荧光峰值强度总体随着抽运功率的增大呈现线性上升的增长趋势。与磷酸盐、硅酸盐等基质相比, 二氧化硅介孔分子筛有着较好的荧光半峰全宽 (FWHM = 40 nm) 和较高的发射跃迁截面 ( $\sigma_{\text{em}} = 10.9 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ ), 结果表明二氧化硅介孔分子筛有利于成为新型的激光和光放大器的基质材料。

感谢北京大学化学学院严纯华教授的帮助。感谢中科院上海硅酸盐研究所安丽琼、上海光机所李顺光、黄美英、华东师范大学胡志高老师帮助测试。

- [1] Fujimoto Y, Nakatsuka M 1997 *J. Non-Cryst Solids.* **215** 182
- [2] Ryo M, Wada Y, Okubo T 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 11302
- [3] Chen W, Samynnaiken R, Huang Y 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 1424
- [4] Sun L, Zhang H, Peng C 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 7249
- [5] Yin W, Zhang M, Kang B 2001 **17** 60 (in Chinese) [尹伟、张迈生、康北笙 2001 无机化学学报 **17** 60]
- [6] Zhao D, Qin W P, Zhang J S et al 2003 *Chinese Journal of Luminescence* **24** 637 (in Chinese) [赵丹、秦伟平、张继森等 2003 发光学报 **24** 637]
- [7] Caird J A, Ramponi A J, Staver P R 1991 *J. Opt. Soc. Am. B* **8** 1391
- [8] Wada Y, Okubo T, Ryo M 2000 *J. of Am. Chem. Soc.* **122** 8583
- [9] Zhao D, Feng J, Huo Q, Melosh N, Fredrickson G H, Chmelka B F, Stucky G D 1998 *Science* **279** (5350) 548
- [10] Lin H, Pun E Y B, Man S Q 2000 *J. Opt. Soc. Am. B* **18** 602
- [11] Yang Z Y, Luo L, Chen W 2007 *Acta Optica Sinica.* **27** 598 (in Chinese) [杨志勇、罗澜、陈玮 2007 光学学报 **27** 598]
- [12] Markus P H, Nigel J, Cockcroft, Gosnell T R 1997 *Phys. Rev. B* **56** 9302
- [13] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** (13) 750
- [14] Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511
- [15] Carnall W T, Fields P R, Rajnak K 1968 *J. Chem. Phys.* **49** 4424

- [ 16 ] Tanabe S 1999 *J. Non-Cryst Solids*. **259** 1
- [ 17 ] Yang J H , Dai S X , Hu L L 2003 *Acta Optica Sinica*. **23** 210 ( in Chinese )[ 杨建虎、戴世勋、胡丽丽 2003 光学学报 **23** 210 ]
- [ 18 ] Desurvire 1994 *Erbium-Doped fiber amplifiers : principles and applications*. p218-220
- [ 19 ] Tanabe S , Ohyagi T , Soga N 1992 *Phys. Rev. B* **46** 3305
- [ 20 ] Weber M J 1967 *J. Phys. Rev.* **157** 262
- [ 21 ] Seer W , Downing E A , Hesselink L 1995 *J. Non-Cryst. Solids*. **189** 218
- [ 22 ] Zhang S Y , Bi X Z 1991 *Spectral Theory of Rare Earth* p155—186 ( in Chinese )[ 张思远、毕宪章 1991 稀土光谱理论 155—186 ]
- [ 23 ] Zhang W , Yi M 2000 **21** 314 ( in Chinese )[ 张慰萍、尹 明 2000 发光学报 **21** 314 ]

## Highly efficient emission of $\text{Er}^{3+}$ in a functionalized mesoporous silica<sup>\*</sup>

Lin Liang-Shu<sup>1)†</sup> Xue Yan-Ling<sup>1)‡</sup> Jiang Qi-Cheng<sup>1)</sup> Zhang Xiao-Min<sup>2)</sup> Wu Peng<sup>2)</sup> Liu Yue-Ming<sup>2)</sup>

1) Department of Electronic Engineering , East China Normal University , Shanghai 200062 , China )

2) Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes , East China Normal University , Shanghai 200062 , China )

( Received 27 October 2007 ; revised manuscript received 29 January 2008 )

### Abstract

Absorption spectra , emission spectra of nanoized erbium implanted mesoporous silica functionalized with and without bis ( perfluoromethylsulfonyl )amine as ligand were studied. Luminescence with high intensity has been obtained. The Judd-Ofelt strength parameters  $\Omega_i$  (  $i = 2, 4, 6$  ) were calculated as  $\Omega_2 = 1.88 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  ,  $\Omega_4 = 5.45 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  and  $\Omega_6 = 3.11 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  , respectively. Oscillator strength , spontaneous emission probability , branching ratio and emission lifetime of each energy levels of  $\text{Er}^{3+}$  were given. The peak intensity of emission spectra varying with the pump power was discussed. Stimulated emission cross section (  $\sigma_{\text{em}} = 10.9 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  ) was calculated and compared with that of other host materials .

**Keywords :** luminescence , mesoporous material , rare-earth ions , Judd-Ofelt theory

**PACC :** 7860P , 4255N

\* Project supported by the Shanghai Committee of Science and Technology , China ( Grant No. 05JC14069 ).

† E-mail : linliangshu@gmail.com

‡ Corresponding author. E-mail : ylxue@ee.ecnu.edu.cn