

Er³⁺/Yb³⁺ 掺杂氟硅铅酸盐微晶玻璃的上转换发光*

肖思国^{1)†} 阳效良¹⁾ 丁建文^{1,2)}

1) 湘潭大学材料与光电物理学院, 纳米物理与稀土发光研究所, 湘潭 411105)

2) 湘潭大学低维材料及其应用教育部重点实验室, 湘潭 411105)

(2008 年 12 月 29 日收到, 2009 年 1 月 20 日收到修改稿)

制备了微晶体尺寸大约在 10—12 nm 范围内的 Er³⁺, Yb³⁺ 共掺杂透明氟硅铅酸盐微晶玻璃. 相同功率激发下, 纳米微晶玻璃中 Er³⁺ 离子的 ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} 的绿色上转换荧光和 ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} 的红色上转换荧光强度相对于氟氧化物玻璃分别提高 25 倍和 6 倍. 随着激发功率的增加, 绿、红上转换强度比在氟硅铅酸盐微晶玻璃中显著减小而在氟硅铅酸盐玻璃中近似不变. 基于纳米微晶体基质声子能量特征和稀土离子间的能量传递行为, 分析了纳米微晶玻璃上转换光谱特性变化的原因.

关键词: Er³⁺, Yb³⁺, 能量传递, 纳米微晶玻璃

PACC: 0765, 4270C, 3250

1. 引 言

稀土掺杂的镶嵌型纳米微晶玻璃的上转换发光性质一直得到人们的关注^[1-4]. 镶嵌型纳米微晶体通常通过二次热处理的方法来制备, 利用成核剂诱发氟化物形成纳米级的晶相, 并使稀土离子优先富集到氟化物微晶相中. 这类镶嵌型纳米微晶体在发光性能上至少存在如下三个不同于普通纳米粉体材料的特点: 第一, 纳米微晶是镶嵌在玻璃基质中的, 并且纳米微晶玻璃通常是通过高温熔融制成玻璃继而采用退火工艺制备的, 因此可避免纳米微晶体对 CO₃²⁻ 和 OH⁻ 离子的表面吸附, 从而减少因表面吸附的高能声子参与的无辐射跃迁而导致的发光量子效率的下降. 第二, 已有研究结果表明, 稀土离子在热处理过程中优先聚集于微晶中, 微晶中稀土离子的浓度要高于微晶外玻璃体中稀土离子的浓度. 稀土离子在纳米微晶中的这种聚集行为, 必然导致其发光特性与发光机理的变化. 第三, 由于玻璃基质成分在一定范围存在可调性, 通过调整玻璃基质成分, 也可能实现对纳米微晶体发光特性的调控. 依据 Meltzer 等^[5]的观点, 局域场影响着纳米粒子中稀土

离子能级间跃迁振子强度和辐射跃迁寿命. 因此, 通过改变有效折射率能实现对纳米粒子中稀土离子能级的辐射跃迁寿命的调控. 此外, 合适的玻璃基质环境也可能对纳米微晶表面晶格畸变起修饰作用, 从而实现对纳米微晶体的发光性能的优化.

对镶嵌在氟硅酸玻璃中的纳米微晶体的发光性质的研究较为广泛^[1,2]. 氟硅酸玻璃中的氟化物纳米晶通常是通过需要引入一定量的 Al₂O₃^[2,6,7]作为成核剂来诱发生成. 在本文工作中, 我们试图以另一种玻璃中间体氧化物 PbO 替换 Al₂O₃, 试制新的氟硅铅酸微晶玻璃, 并研究 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺杂情况下该微晶玻璃的上转换发光特性.

2. 稀土纳米微晶的玻璃制备与表征

氟氧化物玻璃样品的制备采用传统的熔融法. 样品的配方为 30SiO₂-15PbO-28PbF₂-23CdF₂-3YbF₃-1ErF₃. 按摩尔比精确称量总重为 5 g 的试剂, 放入研钵中充分研磨混合后装入刚玉坩埚中, 在空气气氛下于马弗炉中加热到 1050 °C. 15 min 后将熔体快速倒入深为 1.5 mm 的不锈钢板圆形模具中, 并迅速在板模上覆压另一块不锈钢板以加速熔体的冷却, 在

* 国家自然科学基金 (批准号: 10674113, 10847103) 教育部新世纪优秀人才支持计划 (批准号: NCET-06-0707) 湖南省自然科学基金 (批准号: 06JJ50006) 和湖南省教育厅科研基金 (批准号: 07B073, 06A071) 资助的课题.

† E-mail: xiaosiguo@xtu.edu.cn

不锈钢板挤压下最终得到厚度为 1.5 mm 的淡黄色透明玻璃。

对所制备的样品做差热分析,所采用的仪器为 Q10 热分析仪。图 1 为玻璃样品的差热分析图。测试表明,该玻璃样品的转变温度 T_g ,第一析晶温度 T_1 和第二析晶温度 T_2 分别为 270, 374 和 413 $^{\circ}\text{C}$ 。依据差热分析,我们在第一析晶温度对样品做退火处理。遗憾的是,选择不同的退火时间在该温度下退火所得到的样品都发生失透。因此,最终选择的退火温度略低于第一析晶温度(360 $^{\circ}\text{C}$),退火时间长达 13 h,所得样品的透明性未见下降。对退火前和退火后的样品作 X 射线分析,测试结果见图 2。由于玻璃内部的近程有序、远程无序的网络结构特点,玻璃样品的 XRD 曲线通常为无尖锐峰的平坦曲线图谱。图 2 显示,我们所制备的样品在退火前也符合这种情况, XRD 曲线呈现平坦曲线图谱。而退火后玻璃的 XRD 曲线则含有数个较为明显尖锐峰,表明微晶体已经生成。衍射峰位分别对应着 $2\theta = 26.9^{\circ}$, 31.2° , 44.6° , 52.8° 的位置,这些衍射峰出现的 2θ 角度位置分别略高于 $\beta\text{-PbF}_2$ 所对应峰位的 2θ 角度位置,但却低于 CdF_2 所对应峰位的 2θ 角度位置。根据文献 [7],这种微晶体应该为 PbF_2 与 CdF_2 的固溶体。进而依据 Scherrer 公式,可以估算出玻璃中微晶体的尺寸 [6,7]。计算表明,我们所制备的微晶体的尺寸大约在 1—12 nm 范围。

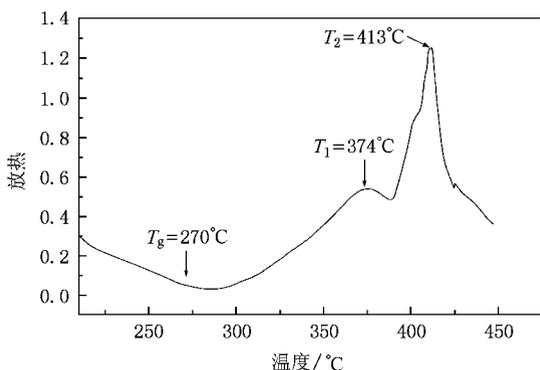


图 1 $30\text{SiO}_2\text{-}15\text{PbO}\text{-}28\text{PbF}_2\text{-}23\text{CdF}_2\text{-}3\text{YbF}_3\text{-}1\text{ErF}_3$ 玻璃样品的差热分析曲线

我们在实验中发现,当选用较高的退火温度时($\geq 380^{\circ}\text{C}$),很短的退火时间(如 1 h)就可以导致样品明显失透,表明样品分相严重。而选用较低的退火温度时(如 360°C),即使退火时间较长,微晶体的数量的增加也不明显。图 2 中退火后样品较低的微晶

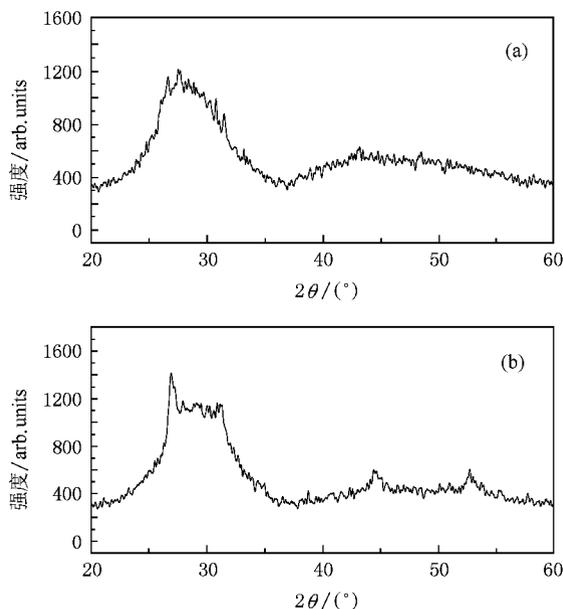


图 2 $30\text{SiO}_2\text{-}15\text{PbO}\text{-}28\text{PbF}_2\text{-}23\text{CdF}_2\text{-}3\text{YbF}_3\text{-}1\text{ErF}_3$ 玻璃退火前及退火后的 XRD 图 (a) 退火前 (b) 退火后

体衍射峰强度就反映着这一事实。通常在制备微晶玻璃中引入一定的 Al_2O_3 , Al_2O_3 被称为网络中间体化合物。在玻璃中, Al^{3+} 有两种配位状态,即 Al^{3+} 可以位于四面体或八面体中。当位于铝氧四面体 [AlO_4] 中,可与硅氧四面体 [SiO_4] 组成统一的网络,不仅可以把断裂的硅氧网络重新链接起来,并使玻璃的结构趋于紧密,更重要的是,高场强的 Al^{3+} 离子还可以成为成核剂,诱导微晶体的生成 [2]。而我们所制备的玻璃中没有高场强的 Al^{3+} 离子,这种情况下成核剂可以是 Pb^{2+} 离子,虽然 PbO 和 Al_2O_3 都是玻璃生成中间体氧化物,但 Pb^{2+} 的离子场强比 Al^{3+} 的离子场强小得多,作为成核剂的效果不如 Al^{3+} 离子。玻璃中微晶的析出也就不够理想。但是,我们对引入 PbO 的玻璃样品在略低于第一析晶温度做较长时间的退火处理后,还是实现了玻璃中以 PbF_2 和 CdF_2 为基质的纳米微晶体的生成。

3. 稀土纳米微晶玻璃的上转换发光特性

采用 980 nm 半导体激光对玻璃和纳米微晶玻璃在 400—700 nm 范围内的上转换光谱进行了测试。图 3 为两个样品在相同测试条件下测得的上转换光谱,激发功率密度为 $100 \text{ mW}/\text{mm}^2$ 。比较氟氧化

物玻璃和纳米微晶玻璃的上转换光谱特性,可以观测到如下三个方面的不同:第一,对于氟氧化物玻璃,共观测到了两个荧光带,对应着 Er^{3+} 离子的三个荧光辐射跃迁,分别为 ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 和 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$,其对应的波长分别为 522, 541 和 667 nm. 而对于氟氧化物纳米微晶玻璃,除上述荧光外,还出现了中心波长位于 409 nm 处对应着 ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 的荧光发射. 第二,相对于氟氧化物玻璃,氟氧化物纳米微晶玻璃的发光强度明显提高,对于 ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 的绿色上转换荧光,氟氧化物纳米微晶玻璃大约是氟氧化物玻璃的 26 倍,而对于 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 的红光发射,氟氧化物纳米微晶玻璃大约是氟氧化物玻璃的 7 倍. 第三,两种样品中对应着 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁的红光与对应着 ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁的绿光之间的强度比发生了明显变化. 在氟氧化物纳米微晶玻璃中的 ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁的绿光与 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁的红光积分面积比约为 2.5,而在氟氧化物玻璃中,这一比值约为 0.4.

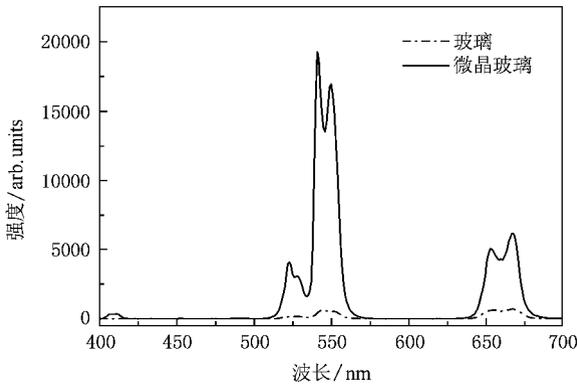


图 3 氟氧化物玻璃与微晶玻璃的上转换光谱

图 4 进一步给出了这两种材料的两个荧光带的积分面积比随激发功率的变化. 从图 4 可以看到,对于氟氧化物玻璃,在不同功率激发下,红光强度都要大于绿光强度. 而对于氟氧化物微晶玻璃,则在不同功率激发下都表现出绿光强于红光. 从图 4 还可以看出,随着激发功率的增加,绿、红上转换强度比在氟硅铅酸盐微晶玻璃中显著减少而在氟硅铅酸盐玻璃中近似不变.

导致纳米微晶玻璃中上转换发光强度显著增强的原因有两个方面. 首先,由于稀土离子的无辐射跃迁概率由氟化物微晶体中声子能量决定,而基质中的最大声子能量取决于基质阴阳离子间的伸缩振

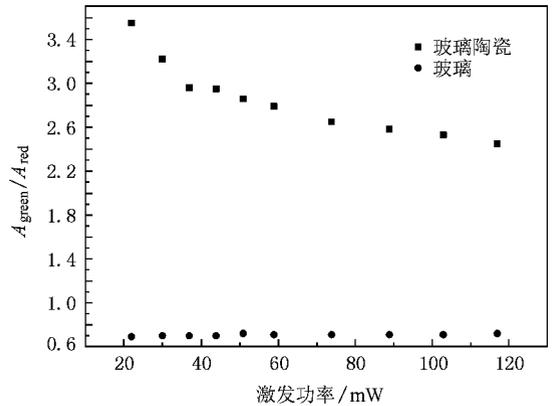


图 4 氟氧化物玻璃与微晶玻璃的上转换荧光带绿红积分面积比 $A_{\text{green}}:A_{\text{red}}$

动. 处于氟化物玻璃中的稀土离子可以与玻璃中的 $\text{Si}-\text{O}$ 键耦合,而 $\text{Si}-\text{O}$ 伸缩振动能量相对较高,使得处于激发态的稀土离子具有较大的无辐射跃迁几率,导致了较低的能量上转换效率. 而当玻璃中形成微晶体时,处于微晶体中的稀土离子与 $\text{Si}-\text{O}$ 键的耦合被阻断,微晶体中的稀土离子的无辐射跃迁几率取决于微晶体自身的基质振动能量. 由于 PbF_2 和 CdF_2 固溶体基质中 $\text{Pb}-\text{F}$ 和 $\text{Cd}-\text{F}$ 伸缩振动能量都远低于玻璃中 $\text{Si}-\text{O}$ 伸缩振动能量,这就大大减小了微晶体中稀土离子的无辐射跃迁几率,从而有效地提高了上转换效率^[8]. 其次,退火工艺不仅导致了纳米微晶体的形成,也导致了稀土离子在微晶体中聚集,使处于微晶体中的稀土离子之间的距离变短,从而使稀土离子之间的能量传递作用加强^[9],导致了发光机理的改变.

上转换红绿光强比值在两种基质中的变化首先可以从无辐射跃迁几率的改变得到解释. 当 Er^{3+} 离子 ${}^4S_{3/2}$ 能级通过激发态吸收或 $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 离子间能量传递过程而被激发后, ${}^4S_{3/2}$ 能级向 ${}^4F_{9/2}$ 能级的无辐射过程就可以实现 Er^{3+} 离子 ${}^4F_{9/2}$ 能级的粒子数布居. 对于声子能量较大的基质,这种过程对 ${}^4F_{9/2}$ 能级粒子数布居还将十分有效. 当基质声子能量减少时, ${}^4S_{3/2}$ 能级向 ${}^4F_{9/2}$ 能级的无辐射就会减少,绿光与红光强度比 I_G/I_R 必然增加. 这就部分地解释了微晶玻璃中绿红光强比相对于玻璃样品增加的原因. 不过,如果 ${}^4F_{9/2}$ 能级上的粒子数布居完全是由无辐射跃迁过程实现的,在确定基质中 Er^{3+} 离子红绿光强比必然不随激发功率的改变而改变^[10]. 从图 4 可以看出,玻璃样品近似地符合这种情况,因此我们可以

认为,玻璃样品由于具有较高的声子能量,处在玻璃中的稀土离子 $^4F_{7/2}$ 能级的粒子数布居的实现主要是通过上能级的无辐射跃迁过程实现的.然而,对于微晶玻璃样品,绿光与红光强度比随着激发功率的增加而减少,这就显示着微晶玻璃样品中还存在另外的机制导致了这种发光特性的变化.

为了分析微晶玻璃中上转换绿、红光强比随着激发功率的增加而减少的原因,我们可以从考察微晶化后 Er^{3+} 离子 $^4F_{7/2}$ 、 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级的粒子数布居减少的途径入手.实现 $^4F_{7/2}$ 、 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级的粒子数布居减少主要有三条途径:1) $^4F_{7/2}$ 、 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级向下能级的无辐射跃迁,这是实现 $^4F_{9/2}$ 能级粒子数布居的一条途径;2) 能量失配相对较小的共振能量传递过程 $^4F_{7/2}(\text{Er}_1) + ^4I_{11/2}(\text{Er}_2) \rightarrow ^2^4F_{9/2}(\text{Er}_1, \text{Er}_2)$ 、 $^2H_{11/2}(\text{Er}_1) + ^4I_{13/2}(\text{Er}_2) \rightarrow ^4F_{9/2}(\text{Er}_1) + ^4I_{11/2}(\text{Er}_2)$,这些能量传递过程也实现 $^4F_{9/2}$ 能级粒子数布居;3) $^4F_{7/2}$ 、 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级向基态的辐射跃迁.显然,在上述三个过程中如果能量传递过程和无辐射过程得到加强,则会增强红光发射.单位时间内 $^4F_{7/2}$ 、 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级的通过无辐射跃迁、能量传递和辐射跃迁减少的粒子数分别为 $N_2 A_{nr}$ 、 $N_2 N_1 A_{ET}$ 和 $N_2 A_r$,这里 A_{nr} 、 A_{ET} 和 A_r 分别为 $^4F_{7/2}$ 能级的无辐射跃迁几率、能量传递几率和辐射跃迁几率, N_2 为 Er^{3+} 离子 $^4F_{7/2}$ 、 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级上的粒子数, N_1 为 Er^{3+} 离子 $^4I_{11/2}$ 或 $^4I_{13/2}$ 能级上的粒子数.则单位时间内 $^4F_{7/2}$ 、 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级上通过能量传递或无辐射过程减少的粒子数与总的粒子数减少之比 ξ 可写为

$$\xi = (A_{ET} N_1 N_2 + A_{nr} N_2) / (A_{ET} N_1 N_2 + A_r N_2 + A_{nr} N_2) = 1 / \left(1 + \frac{A_r}{A_{ET} N_1 + A_{nr}} \right), \quad (1)$$

ξ 值也就反映着 $^4F_{7/2}$ 、 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级上的减少的粒子数有多大比例实现了对 $^4F_{9/2}$ 能级的粒子数布

居.由于稀土离子 $\text{PbF}_2\text{-CdF}_2$ 基体中有较高的溶解度,因而稀土离子在微晶体中溶解比玻璃中大.在微晶玻璃形成过程中产生稀土离子会向微晶体中聚集,导致 Er^{3+} - Er^{3+} 离子间距离减少,使 Er^{3+} 离子之间能量传递过程 $^4F_{7/2}(\text{Er}_1) + ^4I_{11/2}(\text{Er}_2) \rightarrow ^2^4F_{9/2}(\text{Er}_1, \text{Er}_2)$ 、 $^2H_{11/2}(\text{Er}_1) + ^4I_{13/2}(\text{Er}_2) \rightarrow ^4F_{9/2}(\text{Er}_1) + ^4I_{11/2}(\text{Er}_2)$ 的作用凸显出来.显然,随着激发功率的增加, Er^{3+} 离子 $^4I_{11/2}$ 或 $^4I_{13/2}$ 能级上的粒子数 N_1 增加.从(1)式可以看出,当 Er^{3+} 离子 $^4I_{11/2}$ 或 $^4I_{13/2}$ 能级上的粒子数布居数增加时, ξ 值增加,意味着处于 $^4F_{7/2}$ 、 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级的粒子数减少是通过能量传递过程 $^4F_{7/2}(\text{Er}_1) + ^4I_{11/2}(\text{Er}_2) \rightarrow ^2^4F_{9/2}(\text{Er}_1, \text{Er}_2)$ 、 $^2H_{11/2}(\text{Er}_1) + ^4I_{13/2}(\text{Er}_2) \rightarrow ^4F_{9/2}(\text{Er}_1) + ^4I_{11/2}(\text{Er}_2)$ 完成的,于是红光发射得到增强,绿光发射相应减弱.这样就解释了微晶玻璃中绿光与红光强度比随着激发功率的增加而减少的原因.

4. 结 论

对组成为 $30\text{SiO}_2\text{-}15\text{PbO}\text{-}28\text{PbF}_2\text{-}23\text{CdF}_2\text{-}3\text{YbF}_3\text{-}1\text{ErF}_3$ 的玻璃进行退火,得到了微晶相为固溶体 $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ 的微晶玻璃,所包含的微晶体的尺寸大约分布在 $10\text{--}12\text{ nm}$ 范围.研究发现,相对于氟氧化物玻璃而言,氟氧化物纳米微晶玻璃的上转换发光特性有了明显的不同.除了红、绿上转换强度有了极大的提高外,还观测到了中心波长位于 409 nm 处对应着 $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的蓝色荧光发射.此外,上转换绿红光强比随激发功率的变化特性在氟氧化物玻璃和氟氧化物微晶玻璃中也表现不同.分析认为,纳米微晶体基质声子能量的降低和稀土离子间能量传递作用增强是导致纳米微晶玻璃上转换光谱特性变化和上转换光强提高的主要原因.

[1] Goncalves M C, Lufs F S, Rui M A 2002 *C. R. Chimie* **5** 845
 [2] Zhang J J, Duan Z C, He D B, Dai S X, Hu L L 2005 *Laser & Optoelectronics Progress* **42** 2 (in Chinese) [张军杰、段忠超、何冬兵、戴世勋、胡丽丽 2005 激光与光电子学进展 **42** 2]
 [3] Zhang Y P, Xia H P, Zhang X M, Wang J H, Zhang J L, Jiang C 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4207 (in Chinese) [张约品、夏海平、张新民、王金浩、章歧立、姜 淳 2007 物理学报 **56** 4207]

[4] Kong X G, Xu W, Chen B J, Huang S H, Fan X W 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 110 (in Chinese) [孔祥贵、许 武、陈宝久、黄世华、范希武 2000 物理学报 **49** 110]
 [5] Meltzer R S, Feofilov S P, Tissue B, Yuan H B 1999 *Phys. Rev. B* **60** R14012
 [6] Wang Y, Ohwaki J 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 3268
 [7] Tanabe S, Hayashi H, Hanada T, Onodera N 2002 *Opt. Mater.* **19** 343

- [8] Qiu J , Kawamoto Y , Zhang J 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 5163 [10] Xiao S , Yang X , Liu Z , Yan X H 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 1360
 [9] Kawamoto Y , Kanno R , Qiu J 1998 *J. Mater. Sci.* **33** 63

Upconversion of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped lead fluosilicate microcrystalline glass^{*}

Xiao Si-Guo^{1)†} Yang Xiao-Liang¹⁾ Ding Jian-Wen¹⁾²⁾

1) *Institute for Nanophysics and Rare-earth Luminescence , Faculty of Materials and Photoelectronic Physics , Xiangtan University , Xiangtan 411105 , China)*

2) *Key Laboratory of Low Dimensional Materials & Application Technology of Ministry of Education , Xiangtan University , Xiangtan 411105 , China)*

(Received 29 December 2008 ; revised manuscript received 20 January 2009)

Abstract

Transparent $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped lead fluosilicate glass ceramics is prepared , which contains nano crystalline with size of 10—12 nm. The up-conversion emission in oxyfluoride glass ceramics is notably stronger than that in its glass counterpart. The green luminescence intensity of the ${}^2H_{11/2}({}^4S_{3/2}) \rightarrow {}^4I_{15/2}$ transition and the red luminescence intensity of ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ transition in the glass ceramics are 26 and 6 times stronger than those in its glass counterpart , respectively. The ratio of the green emission intensity to the red one for the lead fluosilicate glass ceramics decreases obviously , while it is almost a constant for the lead fluosilicate glass. It is believed that the low phonon energy in nanocrystallines and the changed energy transfer properties result in the enhancement of the up-conversion emission and the variation of the up-conversion spectra.

Keywords : Er^{3+} , Yb^{3+} , energy transfer , nano-crystalline glass

PACC : 0765 , 4270C , 3250

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant Nos. 10674113 , 10847103) , Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China(Grant No. NCET-06-0707) , the Natural Science Foundation of Hunan Province , China (Grant No. 06JJ50006) , and the Scientific Research Fund of the Education Department of Hunan Province , China (Grant Nos. 07B073 , 06A071) .

[†] E-mail : xiaosiguo@xtu.edu.cn