第 54 卷 第 3 期 2005 年 3 月
1000-3290/2005/54(03)/1442-05

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol.54,No.3,March,2005
©2005 Chin. Phys. Soc.

微晶结构对氟氧化物玻璃陶瓷发光特性的影响*

孟 婕[1)2)†] 赵丽娟[1)2)] 余 华[1)2)] 唐莉勤[1)2)] 梁 沁[1)2)]
禹宣伊[1)2)] 唐柏权[1)2)] 苏 静[1)] 许京军[1)2)]

[1)] (南开大学物理科学学院光子学中心,天津 300071)

[2)] (南开大学泰达应用物理学院,天津 300457)

(2004 年 5 月 9 日收到;2004 年 9 月 1 日收到修改稿)

制备了成分相同的 Er^{3+}/Yb^{3+} 共掺氟氧化物玻璃和氟氧化物玻璃陶瓷样品,x 射线衍射谱和荧光光谱表明热处理后玻璃陶瓷中形成了纳米结构的微晶,根据 Judd-Ofelt 理论计算和差热曲线分析,证实稀土离子掺入 PbF_2 微晶中.分别计算了热处理前后微晶态部分在玻璃体中所占的比例.

关键词:微晶结构,玻璃陶瓷,荧光光谱

PACC:7855,4255R,7840

1. 引 言

玻璃陶瓷,又称微晶玻璃,是指同时具有晶态和非晶态物质特征的一类新型材料,通过热处理使基础玻璃中的晶核长大,从而形成均匀分布的微小晶体,控制微晶尺寸可以保持玻璃陶瓷的透明性.氟氧化物玻璃陶瓷是近些年出现的一种新型上转换发光材料,在由氧化物构成的玻璃网状结构中均匀分布着纳米尺寸的氟化物微晶,稀土离子溶解在氟化物微晶中.这种材料的化学稳定性和机械性能取决于氧化物的玻璃基体,而上转换发光效率取决于内部均匀分布的氟化物微晶,这种材料在光学放大器以及激光抽运的光通讯领域具有很好的开发前景[1].1993 年,Wang 和 Ohwaki[2] 首次报道了稀土离子掺杂的 $30SiO_2/15Al_2O_3/24PbF_2/20CdF_2/10YbF_3/ErF_3$ 透明玻璃陶瓷中通过热处理形成氟化物纳米微晶,发现热处理之后其上转换发光效率提高近 200 倍,并且在紫外光的激发下光谱明显重组,分析了稀土离子内部和稀土离子之间的能量传输过程.

氟氧化物玻璃陶瓷的发光特性之所以在热处理前后会发生很大的变化,是因为热处理后在玻璃基体内部形成了均匀氟化物纳米微晶,这种微晶的结构是影响 Er^{3+} 离子发光的重要因素.热处理后稀土离子的晶体场环境从玻璃态的短程有序改变到晶体中的长程有序,晶体场环境的调整,使得稀土离子的发光性质产生明显变化.在微晶形成过程中,一般认为重金属离子是核化中心,像稀土离子与 Pb 和 Cd 等,重金属离子的聚集效应使稀土离子容易被掺入氟化物晶体中,比如稀土离子掺入 PbF_2,CdF_2,$Cd_xPb_{1-x}F$ 中等[3—7].到目前为止,稀土离子究竟掺入哪一种氟化物微晶中,仍然没有一致的结论.本文将通过用 Judd-Ofelt(J-O)理论计算出的晶体场参数分析稀土离子在玻璃和玻璃陶瓷中的晶体场环境,结合热处理前后样品的红色和绿色荧光辐射相对强度的变化,以及 x 射线衍射(XRD)谱,进一步确定玻璃陶瓷形成后稀土离子的晶体场环境.

2. 实 验

在高温下制备组成为 $30SiO_2\cdot15Al_2O_3\cdot28PbF_2\cdot22CdF_2\cdot4ErF_3\cdot1YbF_3$ 的玻璃和玻璃陶瓷,所有的原料均为高纯试剂.原料放置在 Pt 坩埚中,在 1000℃ 下熔融 120min,然后倾倒在铁盘中迅速冷却,得到最初的氟氧化物玻璃样品.将氟氧化物玻璃样品一分为二,样品之一在核化温度附近经过 8h 热处理.热处理前后的样品分别标定为样品 a 和 b,分别将两份样品切割、抛光,以供测试用.

* 国家自然科学基金(批准号:60178024)资助的课题.

† 通讯联系人.E-mail:mengjie@mail.nankai.edu.cn

XRD 谱用 Cu 靶的 D/Max-2500 系统 x 射线衍射仪测量.常规荧光光谱由美国生产的 FL111AI 型荧光光谱仪测量.吸收光谱用日本津岛公司生产的 UV-365 型分光光度计测量.差热分析采用日本理学标准型 TG-DTA 分析仪测量.

以上所有测试均在室温下进行.

3. 实验结果与分析

3.1. 微晶的形成

图 1 为热处理前后样品的 XRD 谱图,根据 06-251 号 PbF_2 粉末测试比对卡,可知在热处理后样品的主要衍射峰依次对应 β-PbF_2 粉末的(111)(200)(220)和(311)晶面,亦即氟氧化物玻璃在热处理后玻璃体内形成了微晶,其微晶晶相对应 β-PbF_2 结构,其晶格常数为 0.570nm,由 Sherrer 方程可以计算出微晶尺寸约为 20nm.从 XRD 谱可以明显看出热处理后 Er^{3+}/Yb^{3+} 共掺的氟氧化物玻璃中已形成微晶,即适当温度下的热处理使氟氧化物玻璃转化为玻璃陶瓷.

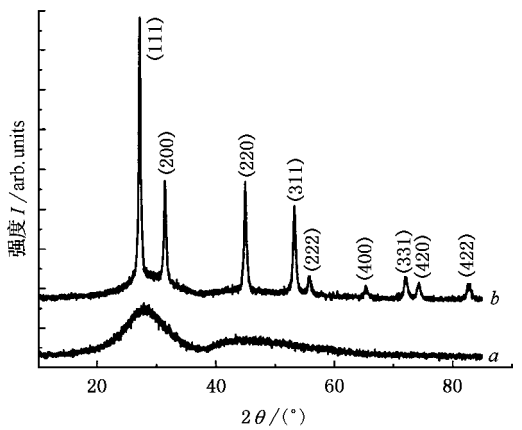


图 1　氟氧化物玻璃在热处理前(谱线 a)和热处理后(谱线 b)的 XRD 谱图

3.2. J-O 参数的计算与分析

J-O 理论是研究稀土离子掺杂材料发光性质的重要理论,是目前唯一能够在一定精度内定量计算稀土离子发光强度的理论方法.运用 J-O 理论中的三参量公式[8],电子从 J 到 J' 态跃迁的发光强度为

$$S_{JJ'}^{ed} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle f^N\phi, J||U^{(t)}||f^N\phi', J'\rangle|^2, \quad (1)$$

其中 $U^{(t)}$ 为约化矩阵元,只与掺杂离子有关,与基质无关,其平方值可以从文献[9]中获得,$S_{JJ'}$ 为发光强度,可由吸收谱计算得到.图 2 为氟氧化物玻璃(a)和玻璃陶瓷(b)的吸收谱,将吸收谱的数据代入(1)式,即可计算得到玻璃和玻璃陶瓷的晶体场参数 $\Omega_{2,4,6}$,它们是表征稀土离子的晶体场环境和发光特性的重要参量.计算结果列于表 1.

表 1　玻璃和玻璃陶瓷样品的晶体场参数

	$\Omega_2/10^{-20}$	$\Omega_4/10^{-20}$	$\Omega_6/10^{-20}$
样品 a	27.560	5.209	12.952
样品 b	8.556	7.054	9.183

一般而言,Ω_2 与玻璃的结构和配位场的对称性、有序性有密切联系,Ω_2 值越大,玻璃的共价性越强,反之,离子性越强[10].比较样品 a 与 b 的 Ω_2 值发现,热处理后 Ω_2 值减小很多,可见其离子性明显增强.Er,O 和 F 元素的电负性分别为 1.2,3.5 和 4.0,因此 Er—F 键的离子性强于 Er—O 键,这说明热处理前稀土离子处于氧化物玻璃基质中,而热处理后稀土离子掺入到了氟化物微晶中.

从材料的刚性考虑,Ω_6 与基质的刚性有关,刚性越强,Ω_6 值越大[11].样品 a 的 Ω_6 值大于样品 b 的,而氧化物玻璃基的刚性好于氟化物玻璃基,因此同样说明热处理后稀土离子掺入到了氟化物微晶中.

3.3. 玻璃陶瓷的发光特性

稀土离子的荧光特性与其晶体场环境有关.稀土离子掺入氟化物微晶中后,在紫外光激发下以红色发光为主,而蓝光激发下以绿色发光为主[2],他们认为这是玻璃陶瓷形成的标志之一,我们在实验中也看到了同样的现象,如图 3 所示.这是因为热处理后,当用紫外光激发时,Er^{3+}/Yb^{3+} 离子通过强交叉弛豫过程使红色辐射显著增强.从图 3(b)的光谱中同时还可以看到仍有部分绿色辐射存在,这部分绿色辐射是由于热处理后的玻璃陶瓷是由大比例的微晶和少量的残余玻璃相形成的复合体[12],其中玻璃相部分表现为与样品 a 中相同的辐射性质.同理,玻璃样品在紫外光激发下的发射光谱中有部分红色辐射存在,如图 3(a)所示,我们认为这是由于在制备玻璃样品过程中,可能已经有一部分微晶形成,所以发射光谱表现为与稀土离子掺杂的玻璃陶瓷相似的发光性质.

通过对热处理前后样品在 376nm 光激发下的红绿色辐射发光强度的比较,可以计算出热处理前的玻璃样品中微晶态部分占整体的 1/187,而热处理后

的玻璃陶瓷样品中微晶态部分占186/187.

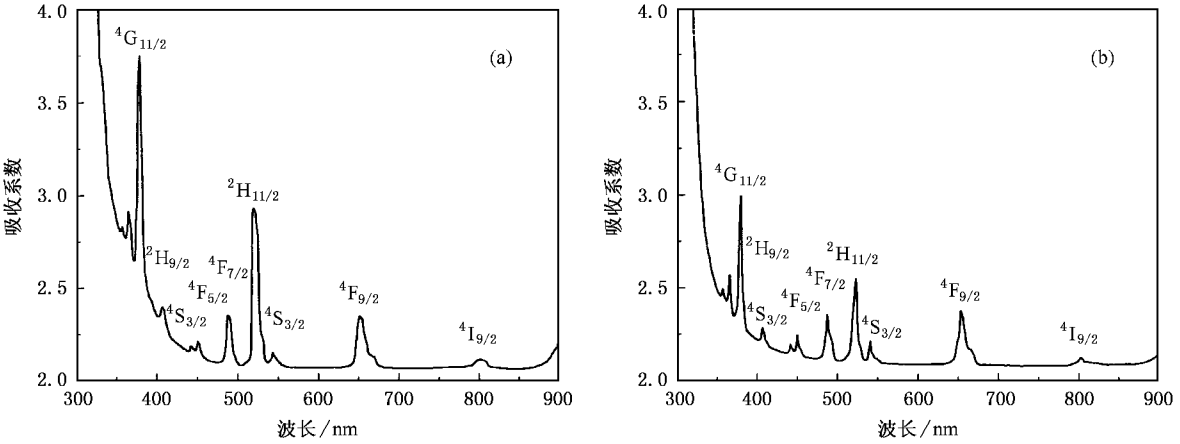


图 2 稀土离子在玻璃(a)和玻璃陶瓷(b)中的吸收谱

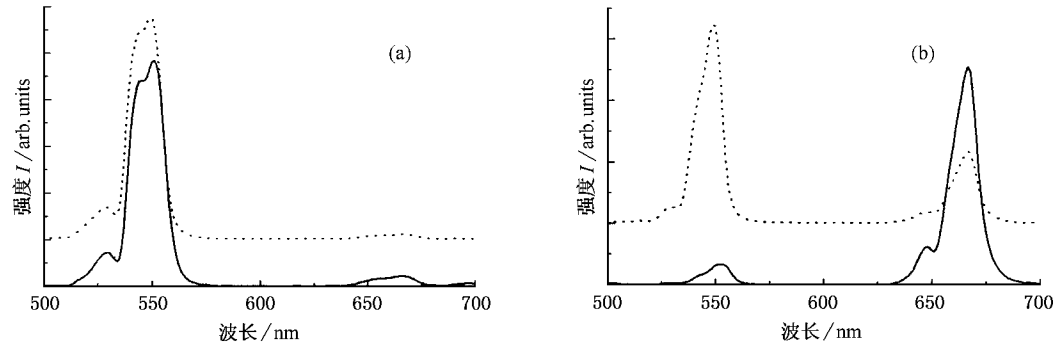


图 3 367nm(——)和 448nm(……)光激发下稀土离子在玻璃(a)与玻璃陶瓷(b)中的发射光谱

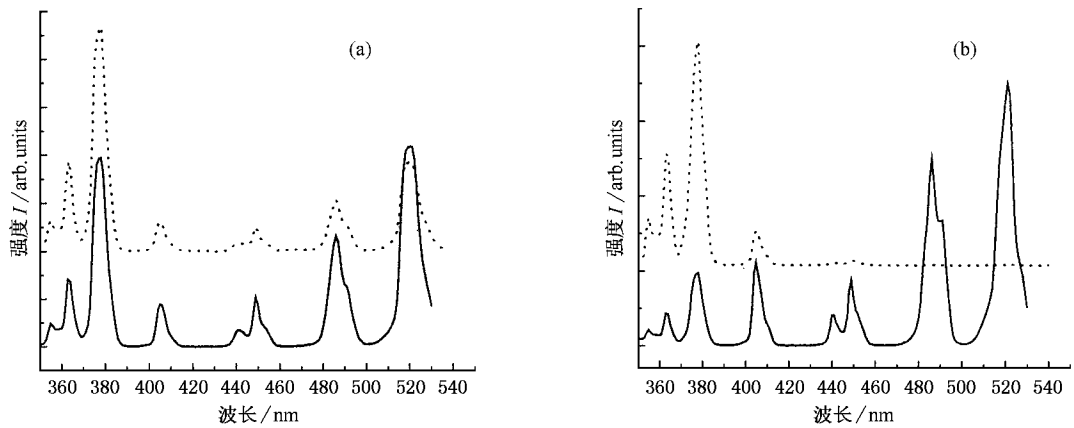


图 4 玻璃(a)和玻璃陶瓷(b)样品的绿红辐射的激发光谱 ——为 550nm 激发曲线,……为 667nm 激光曲线

为了进一步分析稀土离子的荧光与晶体场环境的关系,分别测量了玻璃和玻璃陶瓷样品的绿红辐射的激发光谱,如图 4 所示.在稀土离子掺杂的玻璃样品中,550 和 660nm 的激发光谱各吸收峰的相对强度相近,可见在玻璃样品中红绿辐射的能量来源相同.因此,我们认为,对于稀土离子在 550 和 660nm 的辐射,电子是通过从高能级的逐级弛豫到达$^4S_{3/2}$和$^4F_{9/2}$能级,再发生辐射跃迁的.

而对于玻璃陶瓷样品，如图 4 所示，550 和 660nm 的激发光谱各吸收峰的相对强度明显不同，说明 Er^{3+} 离子在玻璃陶瓷中绿红辐射的能量来源不同.绿色辐射主要来自于$^4F_{7/2}$和$^2H_{11/2}$两个能级的激发态电子，而红色辐射主要来自于$^4G_{9/2}$，$^4G_{11/2}$和$^2H_{9/2}$三个能级的激发态电子.这是因为热处理后氟氧化物玻璃前躯体转变为具有氟化物微晶的氟氧化物玻璃陶瓷，稀土离子的周围环境发生了变化.稀土离子掺入氟化物微晶中，使得红色辐射的发光机理发生变化，不再是通过逐级弛豫到$^4F_{9/2}$能级，而是通过强交叉弛豫过程实现的.其中$^4G_{9/2}$能级的电子主要是弛豫到$^4G_{11/2}$能级，与$^4G_{11/2}$能级的电子共同完成$^4G_{11/2}(Er^*)+{}^2F_{7/2}(Yb)\rightarrow{}^4F_{9/2}(Er^*)+{}^2F_{5/2}(Yb^*)$的交叉弛豫过程.$^2H_{9/2}$能级是通过$^2H_{9/2}(Er^*)+{}^2F_{7/2}(Yb)\rightarrow{}^4F_{9/2}(Er^*)+{}^2F_{5/2}(Yb^*)$过程来实现红色辐射.其中第一种交叉弛豫过程是一个放出声子的过程，放出的声子数约为 4 个(3.94)，而第二种交叉弛豫过程是吸收声子的过程，吸收的声子数亦为 4 个(4.04).由实验结果可以看出第一种交叉弛豫过程的发光效率远大于第二种交叉弛豫过程，放出声子的交叉弛豫过程更容易发生.

3.4. 分析确定微晶结构

热处理后得到的玻璃陶瓷之所以与热处理前的玻璃相比发光特性发生了显著变化，就是因为热处理后玻璃中形成了微晶，微晶的结构与发光特性息息相关.通过 J-O 理论计算和 XRD 及荧光光谱分析，我们认为热处理后稀土离子已经掺入氟化物微晶中.下面分析微晶的结构.从 XRD 谱可以明显看出热处理后的谱线由波包变成了尖锐的峰，表示玻璃中已形成了微晶，由样品 b 的衍射曲线经过对各峰位的比对，可以看出它里面的微晶是典型的 β-PbF_2 面心立方体结构.在先前的研究中，关于 PbF_2 与 CdF_2 共掺的玻璃陶瓷的微晶结构有着各种不同的说法，有人认为 PbF_2 与 CdF_2 微晶结构是同时独立存在的，有人认为只有 β-PbF_2 结构，也有人认为是 $Pb_xCd_{1-x}F_2$ 结构[4—7].为了确定微晶究竟是何种结构，我们对样品的原料作了差热分析(DTA)曲线，如图 5 所示，发现 Pb/Cd 共掺的样品 b 只有一个差热分析峰，而不是对应 PbF_2 和 CdF_2 热吸收的两个差热分析峰，这表明在氟氧化物玻璃中只形成了一种氟化物微晶相，其核化温度为 450℃.因此我们认为 Pb/Cd 共掺的玻璃在热处理后形成的是化合物 PbF_2 的微晶相，是一种面心立方体结构，而不是 PbF_2 与 CdF_2 结构的微晶同时存在.

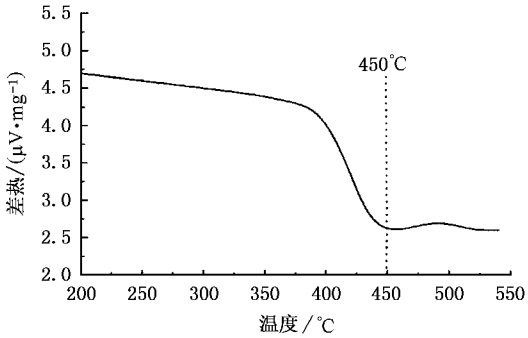


图 5　样品原料的差热分析曲线

4. 结　论

对 Er^{3+}/Yb^{3+} 共掺氟氧化物玻璃和玻璃陶瓷做了系统研究，XRD 谱表明热处理后玻璃中形成了纳米结构的微晶，并确定其为 PbF_2 微晶，是一种面心立方体结构.通过 J-O 理论计算得到的晶场参数进行比较分析，确定稀土离子确已掺入这种微晶中.稀土离子溶解在这种微晶中对稀土离子的发光特性产生了诸多影响，当用紫外光激发时以红色辐射为主，而不是如热处理前的以绿色辐射为主，与热处理前相比，荧光辐射的能量来源明显不同，进一步证实热处理后稀土离子掺入氟化物微晶中.根据激发光谱，分别计算了热处理前后微晶态部分在玻璃陶瓷中所占的比例.

[1] Kostritskii S M *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2161
[2] Wang Y H and Ohwaki J 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 3268
[3] Takahashi M *et al* 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 3920
[4] Tick P A, Borrelli N F, Cornelins L K and Newhouse M A 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 6367
[5] Kukkonen L L *et al* 2001 *J. Non-Cryst. Solids* **290** 25
[6] Mortier M *et al* 2001 *J. Alloys Compd.* **323** 245
[7] Beggiora M, Reaney I M and Islam M S 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 467
[8] Tsuda M *et al* 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 29

[9] Nielson C W and Koster G F 1963 *Spectroscopic Coefficients for the p^n, d^n and f^n Configuration* (Cambridge Mass: M. I. T. Press)

[10] Liu Z P *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2629 (in Chinese) [柳祝平等 2002 物理学报 **51** 2629]

[11] Lin H, Pun E Y B and Liu X R 2001 *J. Non-Cryst. Solids* **283** 27

[12] Zhao Y C, Xiao H N and He F K 2001 *Chin. Ceram.* **37** 40 (in Chinese) [赵运才、肖汉宁、何芳魁 2001 中国陶瓷 **37** 40]

Luminescent properties in Er-Yb-doped oxyfluoride glass ceramics with a nanocrystal line structure*

Meng Jie[1)2)] Zhao Li-Juan[1)2)] Yu Hua[1)2)] Tang Li-Qin[1)2)] Liang Qin[1)2)]
Yu Xuan-Yi[1)2)] Tang Bai-Quan[1)2)] Su Jing[1)] Xu Jing-Jun[1)2)]

[1)] (*Photonic Center, College of Physics, Nankai University, Tianjin* 300071, *China*)

[2)] (*TEDA Applied Physics School, Nankai University, Tianjin* 300457, *China*)

(Received 9 May 2004; revised manuscript received 1 September 2004)

Abstract

Oxyfluoride glass and glass ceramics co-doped with Er^{3+}/Yb^{3+} ions of the same composition were prepared. Nanocrystals in the glass ceramics were formed, characterized by x-ray diffraction and fluorescence spectra. The measurements by using the differential thermal analysis and the crystal parameter calculation by Judd-Ofelt theory indicated that the rare-earth ions have entered the nanocrystals. At the same time, the ratio of the nanocrystalline phases in glass and glass ceramics before and after annealing was calculated respectively.

Keywords: nanocrystals structure, glass ceramics, fluorescence spectra

PACC: 7855, 4255R, 7840

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60178024).