

## 稀土离子在 $\text{KMnF}_3$ 纳米晶复合玻璃中的微观分布机理

李文豪 谢玉清 石海征 芦鹏飞 任晶

## Mechanisms of rare earth ion distribution in fluorosilicate glass containing $\text{KMnF}_3$ nanocrystal

Li Wen-Hao Xie Yu-Qing Shi Hai-Zheng Lu Peng-Fei Ren Jing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 084205 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211953

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211953>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

锂离子电池正极材料 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 稀土掺杂的第一性原理研究

First-principles study of rare-earth-doped cathode materials  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  in Li-ion batteries

物理学报. 2019, 68(13): 138201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190509>

稀土掺杂对 $\text{LiFePO}_4$ 性能影响的第一性原理研究

First-principles study of properties of rare-earth-doped  $\text{LiFePO}_4$

物理学报. 2021, 70(15): 158203 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210227>

V掺杂二维 $\text{MoS}_2$ 体系气体吸附性能的第一性原理研究

First-principles investigations on gas adsorption properties of V-doped monolayer  $\text{MoS}_2$

物理学报. 2021, 70(8): 080701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202043>

基于等离激元纳腔的单颗粒稀土掺杂纳米晶上转换发光光谱调控

Modulation of upconversion luminescence spectrum of single rare-earth-doped upconversion nanocrystal based on plasmonic nanocavity

物理学报. 2022, 71(2): 027801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211438>

稀土发光铁电薄膜的研究进展

Research progress in rare earth doping photoluminescent ferroelectric thin films

物理学报. 2020, 69(12): 127712 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200738>

$\text{Ho}^{3+}$ 离子掺杂单颗粒氟化物微米核壳结构的上转换发光特性

Upconversion luminescence characteristics of  $\text{Ho}^{3+}$  ion doped single-particle fluoride micron core-shell structure

物理学报. 2022, 71(3): 034207 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211719>

# 稀土离子在 $\text{KMnF}_3$ 纳米晶复合玻璃中的微观分布机理\*

李文豪<sup>1)</sup> 谢玉清<sup>1)</sup> 石海征<sup>1)</sup> 芦鹏飞<sup>2)</sup> 任晶<sup>1)†</sup>

1) (哈尔滨工程大学物理与光电工程学院, 哈尔滨 150001)

2) (北京邮电大学光电信息学院, 北京 100876)

(2021 年 10 月 20 日收到; 2021 年 12 月 30 日收到修改稿)

具有单(纯)色上转换荧光发射特性的发光材料, 有望在三维显示、照明、生物成像、促进植物生长以及提高太阳能电池光电转换效率等领域得到应用, 受到研究人员的广泛关注. 本研究通过玻璃热处理析晶的方法, 在稀土离子  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  共掺的氟硅酸盐玻璃中原位生长出了钙钛矿型的  $\text{KMnF}_3$  氟化物纳米晶体, 并观测到了显著增强的高单色性上转换红色发光. 采用具有高分辨率的透射电子显微测试分析技术和第一性原理计算相结合, 研究了稀土离子在  $\text{KMnF}_3$  纳米晶复合微晶玻璃中的掺杂机制, 并讨论了稀土离子微观分布和能量传递效应对其上转换发光性能的影响. 实验结果表明: 稀土离子将通过优先取代  $\text{KMnF}_3$  晶体中  $\text{K}^+$  格位的方式选择性富集在具有低声子能量的氟化物纳米晶体中, 并由此获得显著增强的上转换发光强度.

**关键词:** 微晶玻璃, 上转换发光, 稀土离子掺杂, 第一性原理计算

**PACS:** 42.70.-a, 42.70.Ce, 71.20.-b, 71.15.Dx

**DOI:** 10.7498/aps.71.20211953

## 1 引言

具有高效单(纯)色上转换发光特性的材料, 特别是发光波段位于红色和近红外波段的上转换发光材料在三维全彩色显示、精确分子谱分析、高分辨率生物成像、促进植物生长以及提高太阳能电池光电转换效率等领域均具有潜在的应用价值<sup>[1]</sup>. 稀土离子 ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ) 掺杂的钙钛矿型氟化物晶体  $\text{AXF}_3$  ( $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $X = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Cd}$ ), 具有实现高效上转换发光所必须的低声子能量环境<sup>[2,3]</sup>, 特别是当  $X = \text{Mn}^{2+}$  时,  $\text{AMnF}_3$  晶体能通过能量传递的方式调控稀土离子上转换发光颜色, 获得单色上转换发光, 得到了各国研究人员的广泛关注<sup>[4-6]</sup>. 然而,  $\text{AMnF}_3$  晶体难以光纤

化或制成大型单片光学器件, 极大地限制了其在光通信和集成光学等领域的应用<sup>[7]</sup>. 将化学合成的稀土离子掺杂  $\text{AMnF}_3$  纳米晶体分散(镶嵌)在聚合物中可以制备有源光波导<sup>[7]</sup>. 但在高功率激光辐照时, 由于聚合物光、热稳定性相对较差, 导致基于聚合物的上转换发光材料性能发生难以逆转的退化, 无法满足长期稳定使用的要求.

由于玻璃在热力学上处于亚稳状态, 因此对玻璃进行热处理, 即在稍高于玻璃化转变温度保温一定的时间, 可以在玻璃基质中原位生长出纳米尺度的晶体<sup>[8,9]</sup>. 这种通过可控热处理析晶方式制备的纳米晶复合微晶玻璃, 集晶体和玻璃的优势于一体, 可广泛用于固态照明<sup>[10]</sup>、随机激光<sup>[11]</sup>、光学测温<sup>[12-14]</sup>和闪烁体<sup>[15-17]</sup>等领域, 一直以来是光功能玻璃领域的研究热点. 目前, 已有研究证明了在

\* 国家自然科学基金(批准号: 51872055)、中央高校基本科研业务费专项(批准号: 3072020CF2515)和高等学校学科创新引智计划(批准号: B13015)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ren.jing@hrbeu.edu.cn

氟硅酸盐玻璃体系中生长  $AXF_3$  纳米晶的可行性, 并发现在微晶玻璃中过渡 ( $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) 和稀土金属离子 ( $Yb^{3+}$ ) 的发光强度将显著增强<sup>[18–20]</sup>. 由于  $AXF_3$  晶体中  $X^{2+}$  格位与过渡金属离子在化学价态和离子半径方面匹配度较高, 所以一般认为在热处理过程中, 玻璃中掺杂的过渡金属离子会通过取代  $X^{2+}$  的方式富集在晶体中, 由此获得必需的晶体配位环境和发光增强. 但稀土离子与  $X^{2+}$  在价态和离子半径上差异较大, 因此, 对于稀土离子在  $AXF_3$  纳米晶复合微晶玻璃中的分布倾向和掺杂机制尚存在较大的争议. 对此, 我们制备了稀土离子掺杂  $KMnF_3$  纳米晶复合微晶玻璃, 不但从实验角度直观给出了稀土离子在微晶玻璃中的微观分布情况, 并通过第一性原理计算分析了稀土离子取代  $KMnF_3$  晶体不同阳离子晶体格位的可能性. 研究成果对于设计和开发具有高效单色上转换发光性能的材料具有一定的理论指导价值.

## 2 实验与测试

通过传统高温熔融淬冷法制备玻璃样品, 组成 (摩尔百分数)  $70SiO_2-15KF-15MnF_2-1SnCl_2-1YbF_3-0.2ErF_3$ , 其中, 还原剂  $SnCl_2$  的引入可有效避免  $Mn^{2+}$  被氧化成  $Mn^{3+}$  而引起玻璃强烈着色. 将高纯原材料 (99.99%) 按照组成配比精确称量后在玛瑙研钵中充分研磨混合, 随后盛入高纯 (99.9%) 刚玉坩埚中, 放入已经升温到  $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$  的高温电炉中, 在空气气氛下, 融制 35 min 后浇筑在  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  预热的铜板上淬冷. 随即转移至精密退火炉中, 在  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  保温 3 h, 得到前驱体玻璃 (precursor glass, PG). 最后, 将前驱体玻璃在  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  下热处理 10 h 得到微晶玻璃 (glass ceramic, GC). 将样品切割成  $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}\times 0.2\text{ cm}$  的薄片并进行表面抛光后备用后续测试. 需要指出的是, 我们研究了不同热处理温度下样品的析晶情况. 结果发现样品在  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  下热处理不析晶, 但若将热处理温度提高到  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 则样品发生着色, 可能是由于二价锰离子在高温下被氧化为三价锰离子. 同时还发现  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  热处理的样品光学透过性较差, 在玻璃表面出现析晶条纹, 因而, 考虑到实际应用中玻璃光学质量的要求, 没有对高温下热处理样品进行更深入的研究.

利用 X 射线衍射仪 (Shimadzu, LabX XRD-

6100) 测试样品的 X 射线衍射图; 采用日本津岛公司的型号为 UV-2450 的 UV-VIS 分光光度计测试样品的透过光谱; 采用 PTI QuantaMasterTM 8000 荧光光谱仪 (Horiba, Canada) 测试样品的光致发光 (photoluminescence, PL)、荧光衰减和发光量子效率, 在反射模式下进行光谱测量, 入射光与样品表面法线夹角为  $45^{\circ}$ . 采用美国 FEI 公司的 FEI Talos F200x 型扫描透射电子显微镜 (配备能谱仪, energy-dispersive spectrometer, EDS) 测试微晶玻璃样品中纳米晶体的形貌及元素的分布情况. 透射电镜测试的样品为特制的离子减薄后的样品, 离子减薄所使用的仪器为美国 GATAN 公司生产的型号为 GATAN PIPS II 695 的精密离子减薄仪, 具体可参考课题组前期工作<sup>[21]</sup>.

使用基于密度泛函的第一性原理计算方法仿真包 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) 进行理论计算<sup>[22]</sup>, 其芯态用赝势缀加投影波 (projector augmented wave, PAW) 或超软赝势 (ultra-soft pseudopotentials, USPP) 来描述, 电子波函数由一系列的平面波函数展开. 采用局域态密度近似 (local density approximation, LDA)<sup>[23]</sup> 或广义梯度近似 (general gradient approximation, GGA)<sup>[24]</sup> 来描述离子和电子的交换关联作用. 在计算过程中, 使用的赝势是赝势缀加投影波 (projector augmented wave, PAW), 离子和电子之间的交换关联作用采用 Perdew and Wang 91 方案. 平面波基矢的截断能设置为  $520\text{ eV}$ , 结构优化采用准牛顿算法进行离子弛豫, 力收敛标准设置为  $5\times 10^{-2}\text{ eV}/\text{\AA}$ , 总能计算中允许的能量误差设置为  $10^{-4}\text{ eV}$ , 系统总能量和电荷密度在 Brillouin 区的积分计算使用的  $k$  网格点为  $8\times 8\times 6$ .

## 3 结果与讨论

### 3.1 稀土离子微观分布与上转换发光性能

热处理前后玻璃样品的 X 射线衍射图如图 1(a) 所示, 其中, 前驱体 PG 样品为典型的馒头峰, 意味着样品为非晶态; 而热处理后微晶玻璃 GC 样品衍射图中可以看到明显的衍射峰, 这表明样品中有晶体析出. 通过对比晶体的标准 X 射线衍射卡片 (卡片号: PDF#17-0116), 可以判断析出的晶体为  $KMnF_3$ . 通过透射电镜测试发现微晶玻璃中析出均匀分布、平均粒径为  $20\text{ nm}$  的纳米颗粒 (图 1(b)).



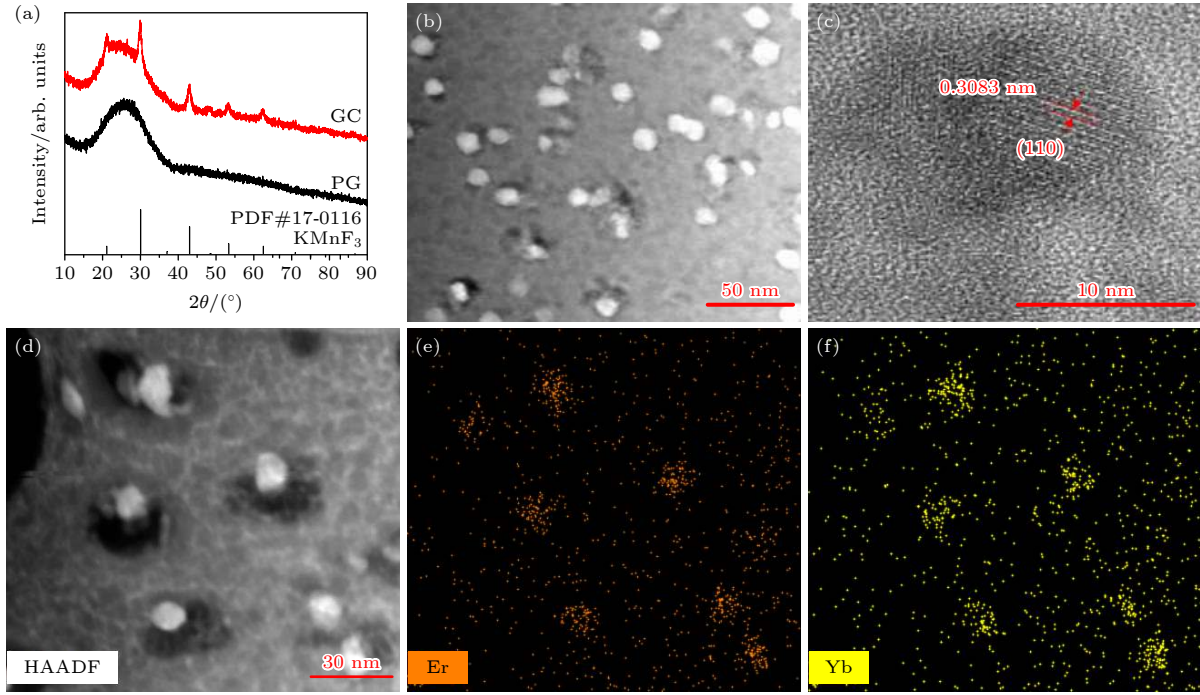


图 1 (a) 前驱体玻璃 PG 和微晶玻璃 GC 样品以及 KMnF<sub>3</sub> 晶体 (PDF#17-0116) 的 X 射线衍射图; 微晶玻璃样品的 (b) 暗场和 (c) 高分辨 TEM 图像; (d) 高角环形暗场电镜图像; 能量仪测试 GC 样品中稀土离子 (e) Er 和 (f) Yb 分布. 不同颜色的深度与元素的浓度正相关

Fig. 1. (a) X-ray diffraction (XRD) patterns of the precursor glass (PG) and the glass ceramic (GC) samples. Also shown is the standard XRD pattern of the KMnF<sub>3</sub> crystal (PDF#17-0116); (b) dark field and (c) high resolution TEM images of the GC sample; (d) high-angle-annular-dark-field (HAADF) TEM image of the GC sample, and the corresponding elemental mappings of (e) Er and (f) Yb, with their concentrations reflected by the brightness in colors.

一般减薄后样品厚度为 50 nm, 根据透射电子显微镜 (TEM) 照片晶体含量并假设晶体为边长为 20 nm 的正方体, 则估算样品晶化率为 15%. 从高分辨电镜图中可以清晰地看到晶格条纹 (图 1(c)), 表明析出的纳米颗粒具有优良的结晶性, 晶格条纹间距为 0.3083 nm, 与 KMnF<sub>3</sub> 晶体的  $d(1\ 1\ 0)$  晶面间距接近 (0.2962 nm), 进一步证实了微晶玻璃中析出了 KMnF<sub>3</sub> 纳米晶体. 利用透射电镜配备的能谱仪 (EDS) 测试了稀土元素在微晶玻璃中的微观分布情况, 结果如图 1(e) 和图 1(f) 所示, 可以直观地看出稀土元素 Er 和 Yb 均优先富集在了纳米晶体所在的区域.

考虑到实际应用中对发光材料透明度的要求, 测试了样品的透过光谱, 如图 2(a) 所示. 从图 2(a) 可以看出, 热处理前后玻璃样品均保持了良好的透过性能 (图 2(a) 插图). 与前驱体玻璃 PG 样品相比, 微晶玻璃 GC 样品透过率略有下降, 这主要源于晶体与玻璃基质折射率差引起的光散射. 透过光谱中位于 352 nm 和 415 nm 的吸收峰源自 Mn<sup>2+</sup> 从 <sup>6</sup>A<sub>1</sub> (<sup>6</sup>S) 基态到 <sup>4</sup>T<sub>2</sub> (<sup>4</sup>D) 和 <sup>4</sup>A<sub>1</sub>-<sup>4</sup>E (<sup>4</sup>G) 激发态的

跃迁<sup>[25]</sup>, 位于 520, 650 和 1530 nm 的吸收峰源于 Er<sup>3+</sup> 离子 <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 基态到 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> 和 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 激发态的跃迁, 位于 970 nm 的吸收峰源自 Yb<sup>3+</sup>: <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 和 Er<sup>3+</sup>: <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 电子跃迁<sup>[26]</sup>. 当用功率密度为 1 W/cm<sup>2</sup> 的 976 nm 近红外激光作为激发光源时, 可以观测到样品发出耀眼的红光 (图 2(c) 中插图). 相比于前驱体玻璃, 微晶玻璃样品在 658 nm 处的红光发射强度增强了 6 倍. 尽管在微晶玻璃的荧光光谱中还能观测到微弱的绿光, 但由于红光和绿光强度比高达 30, 因此样品表现出了较为理想的上转换发光单色性. 图 2(c) 左上角插图以 log-log 方式给出了上转换发光强度随激光功率的变化趋势, 通过线性拟合获得曲线斜率为 1.92, 表示上转换发光对应于双光子吸收. 图 2(b) 显示了 Mn<sup>2+</sup> 如何通过能量传递的调制稀土离子上转换发光: 首先 Yb<sup>3+</sup> 作为激活剂, 电子从 <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 基态吸收激发光能量后跃迁至 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 激发态, 随后将能量传递给 Er<sup>3+</sup> 能量相近的 <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 激发态, 此时, Er<sup>3+</sup> 能够再接受一份 Yb<sup>3+</sup> 传递的能量被进一步激发到能量更高的 <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> 激发态, 然后通过多声子弛豫的

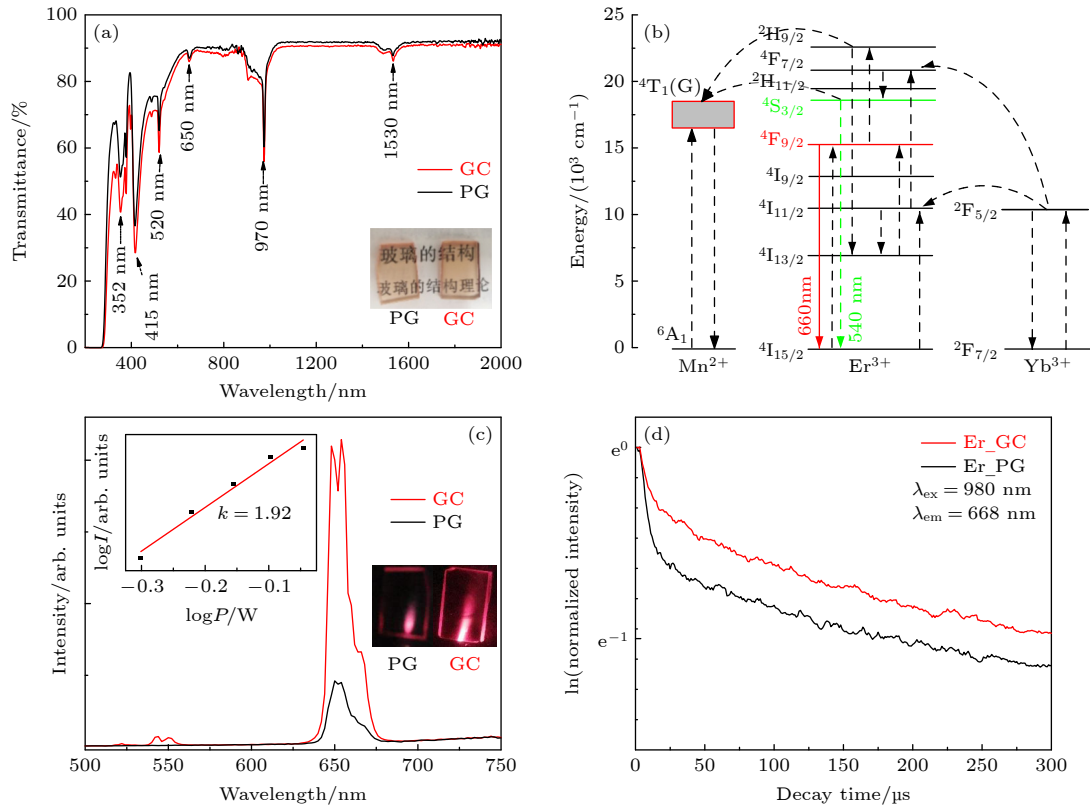


图 2 (a) 前驱体玻璃 PG 和微晶玻璃 GC 的透光光谱; (b)  $\text{Mn}^{2+}$  调制  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  上转换发光示意图; (c) 样品的上转换荧光发射光谱; (d) 样品的 668 nm 荧光的衰减曲线. 激发光源为功率密度为  $1 \text{ W}/\text{cm}^2$  的 976 nm 半导体激光器. (c) 中插图样品上转换发光照片以及上转换发光强度随泵浦激光功率变化, 红线为对数数据进行线性拟合

Fig. 2. (a) Transmission spectra of the PG and GC samples; (b) schematic energy-level diagram illustrating the energy transfer processes between  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$ ; (c) up-conversion luminescence (UCL) spectra of the samples. The excitation source is a 976 nm laser diode (LD) with a power density of  $1 \text{ W}/\text{cm}^2$ . Inset images: photos of the samples taken under the irradiation of a 976 nm LD and the log-log plot of UCL intensity vs. the excitation light intensity; (d) decay curves of the 668 nm red UCL emission of the samples.

方式回落到  $^2\text{H}_{11/2}$  和  $^4\text{S}_{3/2}$  能级, 最后在向基态  $^4\text{I}_{15/2}$  跃迁的过程中产生上转换绿光发射. 从图 2(b) 可以看到, 由于  $\text{Er}^{3+}$  的  $^2\text{H}_{11/2}$  和  $^4\text{S}_{3/2}$  能级位置与  $\text{Mn}^{2+}$  的  $^4\text{T}_1$  能级匹配, 因此, 能量会由  $\text{Er}^{3+}$  传递给  $\text{Mn}^{2+}$  并通过交叉弛豫等方式被损失掉, 从而起到淬灭  $\text{Er}^{3+}$  上转换绿光发射的作用; 另一方面,  $\text{Er}^{3+}$  的  $^4\text{I}_{11/2}$  能级上的电子也可以通过多声子弛豫首先回落到  $^4\text{I}_{13/2}$  能级, 并进一步吸收一份从  $\text{Yb}^{3+}$  传递的能量跃迁至  $^4\text{F}_{9/2}$  能级, 最后在向基态跃迁的过程中产生上转换红光发射 [5]. 相比于  $\text{SiO}_2$  玻璃基体声子能量为  $1100 \text{ cm}^{-1}$  [26],  $\text{KMnF}_3$  晶体的声子能量仅为  $330 \text{ cm}^{-1}$  [27], 因此, 微晶玻璃上转换发光强度增强主要源自稀土离子选择性的富集在氟化物纳米晶体中, 一方面由于间距的缩短有效提高了稀土离子之间的能量传递效率, 另一方面氟化物晶体较低的声子能量有助于抑制多声子弛豫引起的发光淬灭 [28]. 最后一点也能够从样品荧光寿命的测

试中得到印证, 如图 2(d) 所示, 微晶玻璃的上转换红光发射衰减速率明显慢于前驱体玻璃, 证明了稀土离子在微晶玻璃中具有更低的多声子弛豫速率.

上述内容从实验角度说明了  $\text{KMnF}_3$  以纳米晶体的形式存在于玻璃中, 且稀土离子选择性分布于  $\text{KMnF}_3$  晶体中, 但仅仅通过实验无法充分解释稀土离子与  $\text{KMnF}_3$  晶体相互作用的关系, 下面将利用第一性原理计算对稀土离子的掺杂机制进行分析.

### 3.2 第一性原理计算分析稀土离子掺杂机制

首先, 进行  $\text{KMnF}_3$  单晶胞电子结构计算, 所用的晶体空间群为  $Pnma$ , 构建  $2 \times 2 \times 2$  超胞的理想模型如图 3 所示; 随后, 构建稀土离子  $\text{RE}^{3+}$  ( $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) 取代理论模型并设置边界条件完成晶体结构的优化; 然后, 用优化后的结

构进行静态自洽计算, 得到体系的掺杂形成能和结合能; 最后, 在保持电荷密度不变的情况下进行非自洽计算, 得到体系的电子态密度 (density of state, DOS) 和分波态密度 (partial density of state, PDOS).

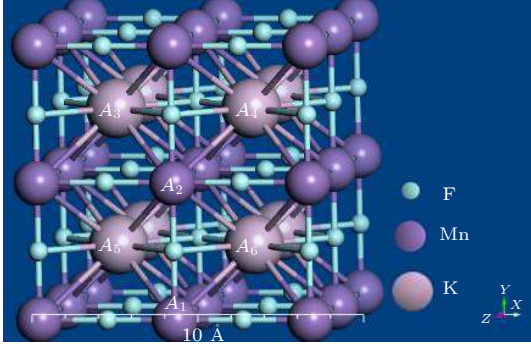


图 3 计算采用的  $\text{KMnF}_3$  晶胞

Fig. 3. The crystal structure of  $\text{KMnF}_3$  used for the calculation.

从晶体结构可以看出 (图 3),  $\text{K}^+$  为八配位,  $\text{Mn}^{2+}$  为六配位, 在晶胞中存在 2 个  $\text{Mn}^{2+}$  ( $A_1$ ,  $A_2$ ) 和 4 个  $\text{K}^+$  ( $A_3$ ,  $A_4$ ,  $A_5$ ,  $A_6$ ) 阳离子格位. 由于稀土离子价态为 +3, 当取代晶胞中阳离子后, 会产生电荷不匹配问题, 考虑到  $\text{KMnF}_3$  晶体在微晶玻璃中的生长环境为富 F 环境, F 可以通过热扩散进入晶体中起到电荷补偿作用<sup>[29]</sup>, 即通过形成  $\text{K}_{(1-x)}\text{RE}_x\text{MnF}_{(3+x)}$  和  $\text{KRE}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{F}_{(3+2x)}$  ( $x = 0.25$ ) 结构实现电荷补偿<sup>[30]</sup>. 当用  $\text{Er}^{3+}$  取代  $\text{Mn}^{2+}$  的  $A_1$  和  $A_2$  格位后, 计算获得的体系总能分别为 -118.833 eV 和 -118.845 eV; 取代四个  $\text{K}^+$  的格位后, 得到的体系总能分别为 -130.111 eV, -129.923 eV, -130.057 eV

和 -130.038 eV. 不同取代位之间的体系总能差均在  $\pm 0.188$  eV 之间, 因此, 后续计算仅考虑  $\text{RE}^{3+}$  选取  $\text{Mn}^{2+}/\text{K}^+$  的  $A_1/A_3$  格位的情况. 掺杂结合能  $E_b$  ( $\text{RE}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ ) 和  $E_b$  ( $\text{RE}^{3+} \rightarrow \text{K}^+$ ) 以及形成能  $E_f$  ( $\text{RE}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ ) 和  $E_f$  ( $\text{RE}^{3+} \rightarrow \text{K}^+$ ) 的计算方法如下<sup>[31]</sup>:

$$E_b (\text{RE}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}) = [E_n - E_{\text{tot}} (\text{KRE}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{F}_{(3+x)})] / N, \quad (1)$$

$$E_f (\text{RE}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}) = E_{\text{tot}} (\text{KRE}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{F}_{(3+x)}) + x\mu_{\text{Mn}} - E_{\text{tot}} (\text{KMnF}_3) - x\mu_{\text{RE}} - x\mu_{\text{F}}, \quad (2)$$

$$E_b (\text{RE}^{3+} \rightarrow \text{K}^+) = [E_n - E_{\text{tot}} (\text{K}_{1-x}\text{RE}_x\text{MnF}_{(3+2x)})] / N, \quad (3)$$

$$E_f (\text{RE}^{3+} \rightarrow \text{K}^+) = E_{\text{tot}} (\text{K}_{1-x}\text{RE}_x\text{MnF}_{(3+2x)}) + x\mu_{\text{K}} - E_{\text{tot}} (\text{KMnF}_3) - x\mu_{\text{RE}} - 2x\mu_{\text{F}}, \quad (4)$$

式中,  $E_n$  为体系所有原子的化学势能的总和;  $E_{\text{tot}} (\text{KMnF}_3)$ ,  $E_{\text{tot}} (\text{KRE}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{F}_{(3+x)})$  和  $E_{\text{tot}} (\text{K}_{1-x}\text{RE}_x\text{MnF}_{(3+2x)})$  分别为纯  $\text{KMnF}_3$ ,  $\text{RE}^{3+}$  取代  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{K}^+$  后的体系总能,  $\mu_{\text{Mn}}$ ,  $\mu_{\text{K}}$ ,  $\mu_{\text{F}}$  和  $\mu_{\text{RE}}$  分别为 Mn, K, F 和稀土原子的化学势.

图 4 是不同稀土离子取代  $\text{KMnF}_3$  中  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{K}^+$  的结合能和形成能. 一般而言, 晶体结合能越高则对应的晶体结构越稳定, 稀土离子取代  $\text{K}^+$  的结合能略高于取代  $\text{Mn}^{2+}$  的情况 (图 4(a) 和图 4(b)), 说明取代  $\text{K}^+$  后可以形成更稳定的结构. 从图 4(c)

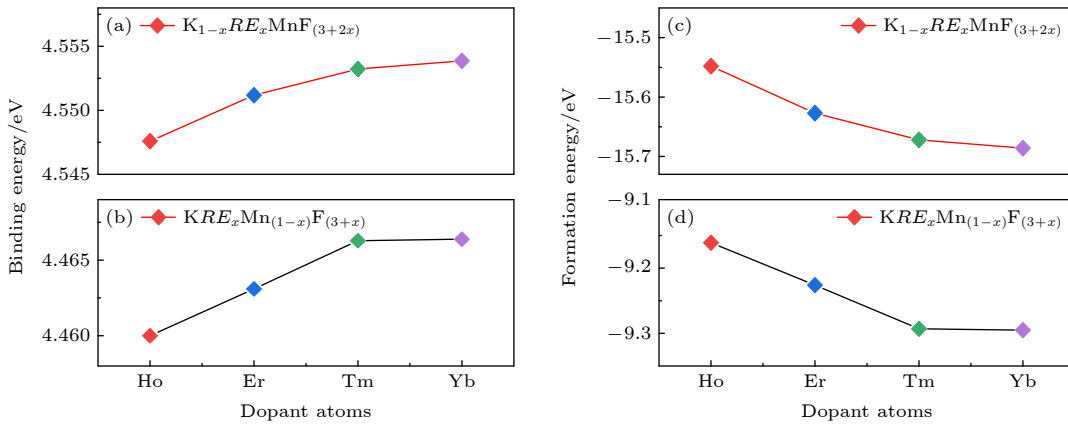


图 4 稀土离子  $\text{RE}^{3+}$  取代  $\text{KMnF}_3$  晶体中  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{K}^+$  晶体格位的 (a), (b) 结合能和 (c), (d) 形成能

Fig. 4. (a), (b) Binding and (c), (d) formation energies of rare earth ions  $\text{RE}^{3+}$  substituting for  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{K}^+$  in the  $\text{KMnF}_3$  crystal.



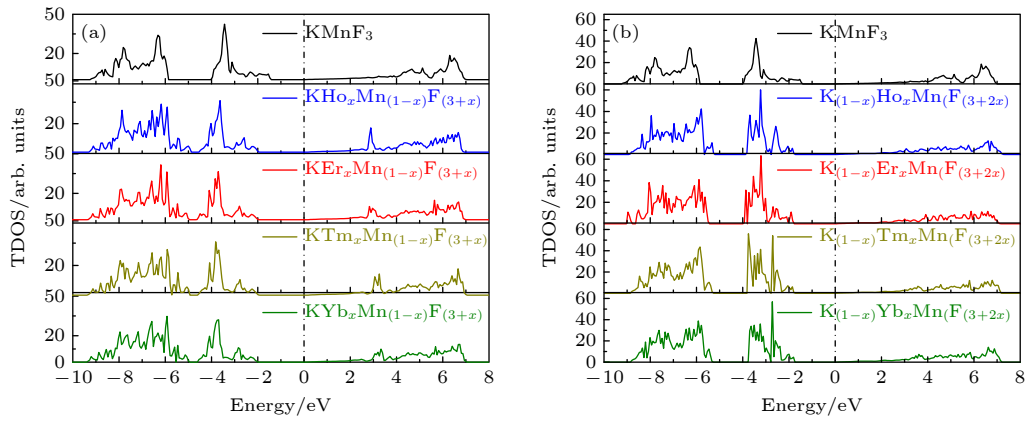


图 5 稀土离子  $RE^{3+}$  取代  $KMnF_3$  晶体中 (a)  $Mn^{2+}$  和 (b)  $K^+$  晶体格位后晶体的总电子态密度 (TDOS)

Fig. 5. Total density of electronic states (TDOS) of rare earth ions  $RE^{3+}$  substituting for (a)  $Mn^{2+}$  and (b)  $K^+$  in the  $KMnF_3$  crystal.

和图 4(d) 可以看出, 所有形成能均为负值, 这说明取代后形成的结构很稳定, 不会产生分相. 稀土离子取代  $K^+$  的形成能远低于取代  $Mn^{2+}$  的情况, 这主要是因为八配位  $K^+$  离子半径 (约为  $142 \text{ pm}^{[32]}$ ) 大于六配位  $Mn^{2+}$  离子半径 (约为  $67 \text{ pm}^{[32]}$ ), 约为  $Mn^{2+}$  离子半径的 2.12 倍, 较大的  $K^+$  晶体格位更有利于稀土离子掺杂取代. 比较不同稀土离子掺杂  $KMnF_3$  晶体的形成能, 可以发现, 形成能与稀土离子的半径密切相关,  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  在八配位环境下离子半径分别为  $101.5$ ,  $100.4$ ,  $99.4$ ,  $98.5 \text{ pm}^{[32]}$ , 而稀土离子半径越小, 取代倾向越强, 其中  $Yb^{3+}$  具有最低的形成能, 说明其掺杂倾向最高.

通过非自洽计算可以得到稀土离子取代  $KMnF_3$  中  $Mn^{2+}$  和  $K^+$  后的态密度图 (以费米能级为能量零点), 如图 5 所示. 从图 5 可以看到: 稀土离子取代晶体中  $Mn^{2+}$  的  $A_1$  位置后, 价带顶和导带底处的电子态密度均有所增加, 且导带底电子态密度增加更为明显 (图 5(a)); 当稀土离子取代晶体中  $K^+$  的  $A_3$  位置后, 晶体价带顶和导带底处的电子态密度也有所增加, 但与  $A_1$  位置取代不同的是,  $A_3$  位置取代使得价带顶的电子态密度增加更为显著 (图 5(b)).

从以上的讨论中可知, 稀土离子倾向于通过取代  $KMnF_3$  中  $K^+$  晶体格位进行掺杂. 下面以  $Er^{3+}$  掺杂为例, 说明不同元素对电子态密度的贡献. 图 6(a) 为晶体的总电子态密度图, 当  $Er^{3+}$  取代  $K^+$  后, 晶胞导带底电子态密度主要由掺杂的  $Er^{3+}$  贡献 (图 6(c)), 而价带顶电子态密度主要由  $Mn^{2+}$  贡献 (图 6(b)). 从轨道的分波态密度可知, 晶体价带顶处的贡献主要源自  $Mn^{2+}$  的 3d 轨道, 而导带底

处的贡献主要由  $Er^{3+}$  的 4d 轨道所提供. 从  $Er^{3+}$  轨道分波态密度可以看到, 其 4p 和 5d 轨道的跨度较大, 有较强的离域性, 说明稀土离子在  $KMnF_3$  中具有较强的成键倾向. 对比 F 的态密度 (图 6(d)), 不难发现, 在  $-8 \sim -6 \text{ eV}$  区间内,  $Er^{3+}$  的 4p 和 5d 轨道与 F 的 2p 轨道有较高的态密度重叠. 这三条轨道的杂化使得晶体总的电子态密度在  $-8.9 \sim -5.6 \text{ eV}$  区间内出现了宽的共振峰 (图 6(a)), 这也印证了 F 与  $Er^{3+}$  之间具有较强的成键性.

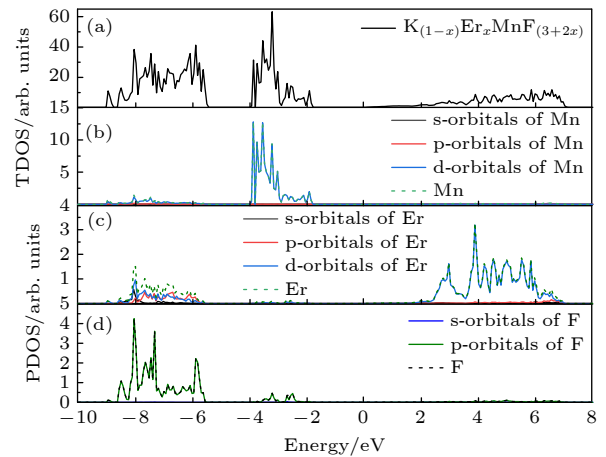


图 6 (a)  $Er^{3+}$  取代  $KMnF_3$  中  $K^+$  晶体格位后晶体的总电子态密度 (TDOS); (b) DOS of Mn (green dotted line) and partial density of states (PDOS) of the Mn 3d, 3p, 4s orbitals; (c) DOS of Er DOS and PDOS of the Er 4d, 5p, 6s orbitals; (d) DOS of F and PDOS of the F 2p and 2s orbitals.

Fig. 6. (a) Total density of electronic states (TDOS) of  $Er^{3+}$  substituting for  $K^+$  in the  $KMnF_3$  crystal; (b) DOS of Mn (green dotted line) and partial density of states (PDOS) of the Mn 3d, 3p, 4s orbitals; (c) DOS of Er DOS and PDOS of the Er 4d, 5p, 6s orbitals; (d) DOS of F and PDOS of the F 2p and 2s orbitals.

## 4 结 论

通过热处理原位析晶的方法制备了稀土离子掺杂  $\text{KMnF}_3$  纳米晶复合透明微晶玻璃. 采用纳米尺度高分辨率透射电子显微技术, 直观地证明了稀土离子优先富集在  $\text{KMnF}_3$  晶体中. 由于氟化物晶体的声子能量远低于玻璃基体, 因此稀土离子在氟化物晶体中无辐射弛豫速率大大降低, 这也是引起微晶玻璃上转换发光强度显著增强的主要原因之一. 同时, 借助于稀土离子与  $\text{Mn}^{2+}$  之间的能量传递作用, 获得了具有高单色性的上转换红色发光. 通过第一性原理计算发现稀土离子取代晶体中  $\text{K}^+$  格位的形成能较低, 这是由于八配位  $\text{K}^+$  半径较大, 更有助于稀土离子发生取代. 此外, 上述取代过程也与稀土离子的半径有关, 小半径的稀土离子更容易发生取代. 由轨道的分波态密度分布可知稀土离子与晶体中的配体  $\text{F}^-$  具有较强的成键性. 研究成果对于理解稀土离子在微晶玻璃中的掺杂机制以及设计和开发高效发光材料具有一定的理论指导价值.

## 参考文献

- [1] Zeng S J, Yi Z G, Lu W, Qian C, Wang H B, Rao L, Zeng T M, Liu H R, Liu H J, Fei B, Hao J H 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 4051
- [2] Wu M, Jiang X F, Song E H, Su J, Chen Z T, Dai W B, Ye S, Zhang Q Y 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 9598
- [3] Song E H, Ye S, Liu T H, Du P P, Si R, Jing X P, Ding S, Peng M Y, Zhang Q Y, Wondraczek L 2015 *Adv. Sci.* **2** 1500089
- [4] Shi S, Sun L D, Xue Y X, Dong H, Wu K, Guo S C, Wu B, Yan C H 2018 *Nano. Lett.* **18** 2964
- [5] Wang J, Wang F, Wang C, Liu Z, Liu X G 2011 *Angew. Chem.* **123** 10553
- [6] Tian G, Gu Z J, Zhou L J, Yin W Y, Liu X X, Yan L, Jin S, Ren W L, Xing G M, Li S J, Zhao Y L 2012 *Adv. Mater.* **24** 1226
- [7] Zhang Y L, Wang F, Lang Y B, Yin J, Zhang M L, Liu X H, Zhang D M, Zhao D, Qin G S, Qin W P 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 9827
- [8] Ren J, Lu X S, Wang P F 2019 *Acta Photonica Sin.* **48** 1148007 (in Chinese) [任晶, 卢小送, 王鹏飞 2019 *光子学报* **48** 1148007]
- [9] Gao Z G, Xiao J, Ren J 2021 *Laser Optoelectron. Prog.* **58** 1516001 (in Chinese) [高志刚, 肖静, 任晶 2021 *激光与光电子学进展* **58** 1516001]
- [10] Chen J K, Peng Y Z, Li X Y, Chen W, Huang H, Lin L, Chen D Q 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 4109
- [11] Li X Y, Chen D Q, Huang F, Chang G C, Zhao J J, Qiao X S, Xu X H, Du J C, Yin M 2018 *Laser Photonics Rev.* **12** 1800030
- [12] Zhong J S, Chen D Q, Peng Y Z, Lu Y D, Chen X, Li X Y, Ji Z G 2018 *J. Alloys Compd.* **763** 34
- [13] Chen S Y Z, Song W H, Cao J K, Hu F F, Guo H 2020 *J. Alloys Compd.* **825** 154011
- [14] Yang Q H, Zhao L, Fang Z H, Yang Z, Cao J Y, Cai Y Y, Zhou D C, Yu X, Qiu J B, Xu X H 2021 *J. Rare Earths* **39** 712
- [15] Teng L M, Zhang W N, Chen W P, Gao J K, Sun X Y, Guo H 2020 *Ceram. Int.* **46** 10718
- [16] Chen S Y Z, Zhang W N, Teng L M, Chen J, Sun X Y, Guo H, Qiao X S 2021 *J. Eur. Ceram. Soc.* **41** 6722
- [17] Chen Y X, Huang L H, Zhao L H, Zhao J T, Zhao S L, Xu S Q 2021 *Chin. J. Lumin.* **42** 804 (in Chinese) [陈宇暄, 黄立辉, 赵静涛, 赵士龙, 徐时清 2021 *发光学报* **42** 804]
- [18] Lin C G, Bocker C, Rüssel C 2015 *Nano Lett.* **15** 6764
- [19] Lin C G, Liu C, Zhao Z Y, Li L G, Bocker C, Rüssel C 2015 *Opt. Lett.* **40** 5263
- [20] Cao J K, Guo H, Hu F F, Li L Y, Xu S H, Peng M Y 2018 *J. Am. Ceram. Soc.* **101** 3890
- [21] Gao Z G, Guo S, Lu X S, Orava J, Wagner T, Zheng L R, Liu Y Y, Sun S Y, He F, Yang P P, Ren J, Yang J 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1701407
- [22] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comp. Mater. Sci.* **6** 15
- [23] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [24] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [25] Hu Q L, Gao Z G, Lu X S, Ren J, He F, Fang Z J, Liu Y Y, Sun S Y, Yang P P, Wang P F 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 11806
- [26] Gao Z G, Lai Z Q, Lu K L, Guo S, Liu L, He F, Yang P P, Ren J, Zhang J Z, Yang J 2019 *Opt. Lett.* **44** 4674
- [27] Kapusta J, Daniel P, Ratuszna A 1999 *Phys. Rev. B* **59** 14235
- [28] Gao Z G, Lu X S, Zhang Y D, Guo S, Liu Y Y, Sun S Y, He F, Yang P P, Ren J, Yang J 2018 *J. Am. Ceram. Soc.* **101** 2868
- [29] Sun B C, Xie Y Q, Zhao Y L, Li X, Chen J F, Song Y S, Zhao L, Li Z G, Zhao H T, Ren J, Zhang J Z 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 17504
- [30] Buscaglia M T, Buscaglia V, Viviani M 2001 *J. Am. Ceram. Soc.* **84** 376
- [31] Zhang C, Wang C L, Li J C, Yang K, Zhang Y F, Wu Q Z 2008 *Mater. Chem. Phys.* **107** 215
- [32] Shannon R D 1976 *Acta Crystallogr. A* **32** 751



# Mechanisms of rare earth ion distribution in fluorosilicate glass containing $\text{KMnF}_3$ nanocrystal\*

Li Wen-Hao<sup>1)</sup> Xie Yu-Qing<sup>1)</sup> Shi Hai-Zheng<sup>1)</sup> Lu Peng-Fei<sup>2)</sup> Ren Jing<sup>1)†</sup>

1) (College of Physics and Optoelectronics Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

2) (School of Optoelectronic Information, Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China)

( Received 20 October 2021; revised manuscript received 30 December 2021 )

## Abstract

Luminescent materials with an efficient single-(pure) color up-conversion luminescence (UCL) are expected to be applied to three-dimensional (3D) display, lighting, biological imaging, promoting plant growth and improving the photoelectric conversion efficiency of solar cells. In this work, perovskite-type  $\text{KMnF}_3$  fluoride nanocrystals (NCs) are grown in situ in a fluorosilicate glass co-doped with rare earth (RE) ions  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  by a controlled thermal treatment. Compared with precursor glass (PG), the nano-glass composites (also referred to as glass ceramics, or GC in short) thus obtained exhibit a significantly enhanced (by 6 times) red UCL emission. Although a weak green UCL emission can be also observed in the GC, the intensity ratio of the red UCL emission to green UCL emission is as high as 30, implying a good color purity. It is suggested that the dramatic enhancement of UCL emissions in the GCs is due to the doping of RE ions into the  $\text{KMnF}_3$  NCs with a much lower phonon energy ( $330\text{ cm}^{-1}$ ) than that of the silica glass matrix about  $1100\text{ cm}^{-1}$ . However, the doping mechanisms of RE ions into  $\text{KMnF}_3$  nano-glass composites are not yet conclusive, mainly because of the charge and ionic radius mismatch between RE ion dopants and cations of  $\text{KMnF}_3$ . This work combines the high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) analysis technology and the first principles calculation, to unravel the doping mechanism of RE ions in  $\text{KMnF}_3$  nano-glass composites. First, the HR-TEM study provides straightforward evidence that RE ions are preferentially accumulated in  $\text{KMnF}_3$  NCs embedded in the glass matrix. Then, through the first-principles calculation considering the charge balance, it is found that the formation energy of RE ions substituting for  $\text{K}^+$  is lower than for  $\text{Mn}^{2+}$  lattice sites in  $\text{KMnF}_3$ , which is most likely related to the fact that the ionic radius of the eight-fold coordinated  $\text{K}^+$  is larger than that of the six-fold coordinated  $\text{Mn}^{2+}$  and thus is more conducive to accommodating the large size RE ions. The electronic densities of states at the top of the valence band and the bottom of the conduction band of  $\text{KMnF}_3$  increase after doping the RE ions. It is inferred from the profile of partial density of state that RE ions have a strong bonding tendency with  $\text{F}^-$  in the crystal. Benefiting from the efficient energy transfer between RE ions and  $\text{Mn}^{2+}$  in  $\text{KMnF}_3$ , the green UCL emission is dramatically quenched, and consequently, the GC is endowed with a highly pure red UCL emission. The present study is expected to deepen the understanding of RE ions doping mechanisms in NCs and facilitate the design of highly efficient UCL materials based on nano-glass composites.

**Keywords:** glass ceramics, up conversion luminescence, rare earth doping, first principles calculation

**PACS:** 42.70.-a, 42.70.Ce, 71.20.-b, 71.15.Dx

**DOI:** 10.7498/aps.71.20211953

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51872055), the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. 3072020CF2515), and the Program of Introducing Talents of Discipline to Universities, China (Grant No. B13015).

† Corresponding author. E-mail: [ren.jing@hrbeu.edu.cn](mailto:ren.jing@hrbeu.edu.cn)