

Er³⁺ 掺杂高氟浓度透明氟氧化物玻璃陶瓷的微观结构和光谱性质

林乐静, 任国仲*, 陈敏鹏, 柳 洋

湘潭大学现代物理研究所, 湘潭大学低维材料及其应用技术教育部重点实验室, 湖南 湘潭 411105

摘 要 研究了 Er³⁺ 掺杂的高氟浓度的透明氟氧化物玻璃陶瓷的微观结构和光谱性质。采用不同条件制备了两组初始组分为 50SiO₂-45PbF₂-5PbO-1ErF₃ 的样品, 利用氟离子电极对实验样品的最终氟含量进行测定, 表明了烧结过程中坩埚加盖可以有效地增加最终生成样品的氟含量。对样品进行了 X 射线衍射、透射电镜、吸收光谱以及上转换光谱的测试, 结果显示, 与低氟含量的先驱样品为非晶态不同, 高氟含量的先驱样品中出现了 β-PbF₂ 结晶, 高分辨透射电镜像表明该结晶为球形且颗粒尺寸大约在 10~15 nm。吸收光谱、J-O 参数和上转换光谱进一步证明了高氟含量的先驱样品中 Er³⁺ 存在于玻璃基质和 β-PbF₂ 微晶中。退火后, 玻璃基质中的 Er³⁺ 进入了 PbF₂ 微晶中, 显示了比退火前强的上转换发光强度。

关键词 玻璃陶瓷; 氟含量; 微观结构; 上转换

中图分类号: O482.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)12-3212-04

引 言

在过去 20 几年里, 稀土离子掺杂上转换发光材料由于在短波长激光器、光纤放大器、三维显示器及防伪技术等方面的广泛应用前景, 使上转换发光材料成为研究的热点^[1-4]。对于上转换发光材料的基质, 不仅要求声子能量低, 还要求其物理化学及机械性能稳定。低声子能量能够降低稀土离子激发态的无辐射跃迁概率, 增强辐射跃迁, 进而增加上转换发光效率^[5]。氟氧化物玻璃陶瓷材料是将稀土离子掺杂的氟化物微晶镶嵌于氧化物玻璃基质中, 这种材料既具有氟化物基质材料的低声子能量又具有氧化物玻璃的高机械强度、稳定性和易于加工等特点。并且由于嵌入的微晶尺寸很小, 材料光透过率很高。由于其独特的性能, 氟氧化物玻璃陶瓷成为极具竞争力的稀土离子基质材料^[6-8]。然而, 虽然玻璃陶瓷有较高的上转换发光效率, 但是与晶体相比玻璃陶瓷中的氟化物微晶仍然较少, 从而稀释了稀土离子的上转换发光。为了进一步增强发光效率, 希望增加玻璃陶瓷中氟化物微晶的含量。增加氟化物微晶含量首先要增加样品中氟的含量。在铅硅(SiO₂-PbF₂)玻璃陶瓷体系中, 传统的高温固相烧结方法造成氟化物的挥发以及反应生成 SiF₄ 气体而导致硅和氟的损失^[9]。因此可以通过减少熔融过程中氟损失来增加最终样品中的氟浓度。目前对于 SiO₂-PbF₂ 或 SiO₂-PbF₂-CdF₂

体系的上转换发光性质已经有很多研究^[10, 11]。然而样品中氟浓度的增加对样品的微观结构和光谱性质的影响却少有报道。

本文制备了 Er³⁺ 掺杂的透明的 SiO₂-PbF₂-PbO 玻璃陶瓷, 在烧结过程中采取了坩埚加盖的方法来减少制备过程中的氟损失。氟离子电极测试的结果表明通过这种简单的办法可以有效地减少烧结过程中的氟损失。同时利用 X 射线衍射、透射电镜、吸收光谱以及上转换光谱分析了氟氧化物硅酸盐样品中高氟浓度对玻璃及相应的玻璃陶瓷的微观结构和光谱性质的影响。

1 实 验

本实验的样品制备采用传统的高温固相法。所用样品的初始摩尔组分为 50SiO₂-45PbF₂-5PbO-1ErF₃, 其中 SiO₂, PbF₂, PbO 为分析纯, ErF₃ 为 4N 高纯。按以上比例准确称量 7 g 原料, 充分研磨 1 h 后倒入氧化铝坩埚中。将样品置入硅碳棒炉中于 1 050 °C 烧结 15 min 后取出, 然后立即倒在铜板上并用另一铜板盖住冷却成型。为了比较, 在制备过程中分别采用坩埚不加盖(命名为 S0)和加盖(命名为 S1)的方式制备了两组样品。分别取每组样品的一部分在 400 °C 保温 4 h 退火。

用氟离子电极测定未退火样品的氟浓度^[12]。称取部分

收稿日期: 2008-11-20, 修订日期: 2009-02-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(50502031)和吉林大学超硬材料国家重点实验室开放课题项目(200905)资助

作者简介: 林乐静, 1979 年生, 湘潭大学材料与光电物理学院硕士研究生 e-mail: linleijing@yahoo.cn

* 通讯联系人 e-mail: rgz76@sohu.com

样品加入 2 g 氢氧化钠于电炉上加热熔融, 冷却后用热蒸馏水浸取熔块于塑料烧杯中, 一次加入约 5 mL 浓盐酸(澄清为止)。冷却后移入 500 mL 的容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度摇匀, 转入塑料瓶中保存待测。另制备总离子强度调节缓冲溶液, 用来调整离子浓度和减少溶液中干扰物质与 F-络合的影响^[13]。溶液中电位的测定是利用氟离子电极和参比电极(饱和甘汞电极)完成的。通过测定用蒸馏水溶解 NaF 配制的标准溶液得到校准曲线。基于测定待测溶液中的电压值和校准曲线可以得到待测溶液中的氟浓度($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)。

密度是根据阿基米德原理以蒸馏水作为介质由排水法测定的。X 射线衍射分析采用转靶 X-ray 分析仪($D/\text{max-}\gamma\text{A}$)测量。高分辨透射电子显微像是利用步长为 0.19 nm 的透射电镜(JEM-2100)得到。上转换荧光光谱是采用 R500 型光谱仪以 980 nm 半导体激光二极管作为激发源测定。吸收光谱使用的是 Shimadzu UV-3101PC 吸收光谱仪测得。以上所有

测试都是在室温条件下进行。

2 结果与讨论

退火前样品 S0 和 S1 的最终氟浓度(质量百分比)可利用下式测得

$$F = \frac{V \cdot c}{G} \times 100\% \quad (1)$$

其中 V 为待测溶液的体积(mL), c 为由校准曲线得到的氟离子浓度($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$), G 为样品的质量(g)。同时, 利用氟浓度计算了氟损失的质量百分比以及最终样品中各组分的摩尔百分比, 计算结果列于表 1 中。在计算最终组分时, 忽略烧结过程中其他氟化物的挥发, 假设所有的氟损失都是通过如下反应生成了 SiF_4 气体



Table 1 Results obtained from fluorine analysis on S0 and S1 before heat treatment

样品	初始氟浓度/Wt%	最终氟浓度/Wt%	氟损失的质量百分比	最终样品组分/mol%
S0	11.5	4.7	59	42SiO ₂ -18PbF ₂ -40PbO-1ErF ₃
S1	11.5	6.4	44	44SiO ₂ -25PbF ₂ -31PbO-1ErF ₃

从表 1 可以看出, 两组样品在烧结过程中的氟损失都是不可忽略的。在初始氟浓度相同的情况下, 样品 S1 在烧结过程中采取了加盖的工艺, 其氟损失的质量百分比为 44%, 远小于不加盖的样品 S0 的氟损失质量百分比 59%。这说明采取加盖的方式可以有效的减少反应过程中的氟损失, 从而使加盖样品 S1 最终的氟浓度(Wt% 为 6.4%)大于样品 S0 的最终氟浓度(Wt% 为 4.7%)。

从表 1 中还可以看出, 在熔融过程中, 由于反应(2)造成硅和氟的损失从而导致了初始和最终各组分的成分比例有很大的不同。样品 S0 和 S1 中的 SiO_2 , PbF_2 和 PbO 的最终摩尔百分比分别为 42 : 18 : 40 和 44 : 25 : 31。

图 1 是各样品退火前后的 XRD 图谱。从图中可以看出, 退火前加盖样品 S1 出现了晶体衍射峰, 是典型的晶相结构。这些晶体衍射峰与标准 $\beta\text{-PbF}_2$ 的衍射峰基本相符^[14], 说明样品 S1 在退火前已经产生了 $\beta\text{-PbF}_2$ 晶体, 通过 Scherrer 公式^[15] 计算该晶粒直径大约为 15 nm 左右。而不加盖样品 S0 退火前的衍射图谱为典型的非晶衍射包。退火后, 样品 S1 的衍射峰变得更加尖锐, 说明退火后样品 S1 晶粒进一步长大。样品 S0 退火后出现了 PbF_2 的晶体衍射峰。

对比退火前的样品 S0 和 S1, 样品 S1 中产生了微晶, 这说明在一定 PbF_2 浓度范围内, 样品中的氟浓度越高, PbF_2 越容易结晶。根据报道^[16], 氟化物可以作为晶核剂促进结晶从而降低玻璃的稳定性。然而在玻璃冷却过程中, 快速增加的粘性能够抑制晶核的形成, 但是随着 PbF_2 浓度的逐渐增加, Si-O-Si 键逐步被两个 Si-F 键取代, 造成玻璃结构的断点, 削弱了玻璃的网络结构, 降低了熔体粘性, 减小了熔体冷却过程中的结晶阻力, 从而促进结晶。另外氟浓度的增加也使氟离子的距离缩短, 有利于质点的迁移和结构的调整。因此推测可能因为上述原因, 使得高氟含量的样品 S1

在冷却过程中出现了微晶。

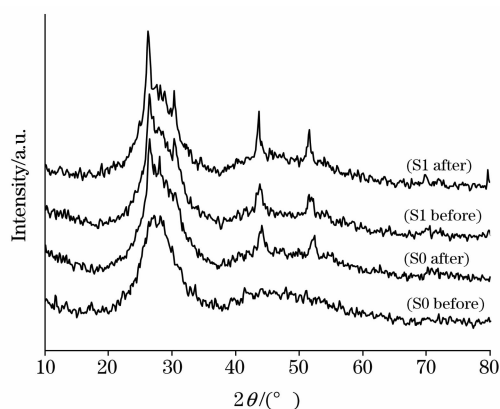


Fig. 1 XRD patterns of S0 and S1 before and after heat treatment

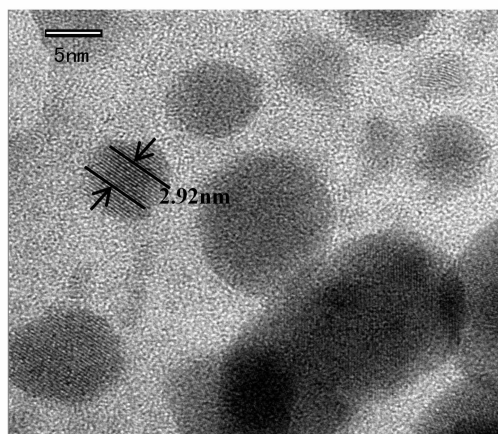


Fig. 2 High resolution TEM image of S1 before heat treatment

为了更清晰地了解样品 S1 退火前的微观结构,还做了样品 S1 退火前的透射电镜(TEM)测试。图 2 为该样品的高分辨 TEM 像。从图中可以看出球形的晶体颗粒镶嵌于氧化物玻璃基质中,颗粒的尺寸大约在 10~15 nm,通过测量,晶体的面间距为 0.292 nm,对应于 $\beta\text{-PbF}_2$ 的(2, 0, 0)面间距(0.297 nm)。由于晶体中有部分的 Er^{3+} 掺杂,所以实际测量的面间距略小。由此可以证明该晶体为 $\beta\text{-PbF}_2$ 结晶,这与该样品的 XRD 图的结论相一致。由于该尺寸远小于可见光的波长,所以样品仍显示很好的透明性。

图 3 为样品 S1 退火前的吸收光谱图。从图中可以看出主要有 5 个吸收峰,位于 1 550, 980, 660, 520 和 485 nm,分别对应于 Er^{3+} 从基态 $^4I_{15/2}$ 到激发态 $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4F_{9/2}$, $^2H_{11/2}$ 和 $^4F_{7/2}$ 的吸收跃迁。

根据 J-O 理论^[17, 18],由样品的吸收谱和折射率,通过最小二乘法拟合,我们得到了 Er^{3+} 在两组样品中的 J-O 参数值(Ω_2 , Ω_4 和 Ω_6),如表 2 所示。

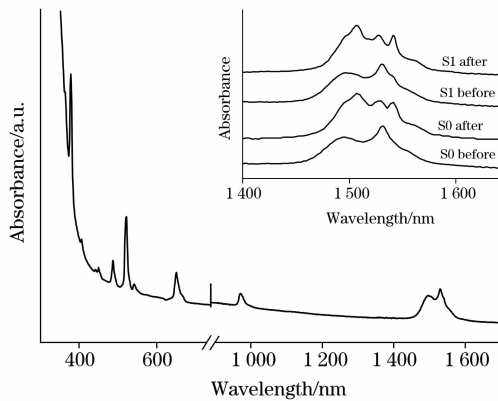


Fig. 3 Absorption spectra of Er^{3+} in S1 before heat treatment (inset shows the enlarged absorption spectra of S0 and S1 before and after heat treatment in the range from 1400~1 650 nm)

Table 2 J-O parameters Ω_i (10^{-20}) of Er^{3+} in S0 and S1 before and after heat treatment

样品	Ω_2	Ω_4	Ω_6
S0 退火前	3.28	1.13	1.24
S0 退火后	1.15	0.99	1.16
S1 退火前	2.21	1.19	1.00
S1 退火后	1.14	0.72	1.21

总的来说, Ω_2 是一个短程参数,其值主要取决于稀土离子所处配位场的对称性以及稀土离子与配位离子间的共价性,其值随着稀土离子与配位离子间的共价性的减小而减小。当 Er^{3+} 进入晶相后,部分 Er^{3+} 将取代 Pb^{2+} 的格位,因而 Er^{3+} 将被 F^- 所形成的配位场包围。由于 $\text{Er}-\text{F}$ 键的共价性小于 $\text{Er}-\text{O}$ 键的共价性,所以 Er^{3+} 在氟化物晶体中具有更小的 Ω_2 值。从表 2 中可以看出对于高浓度样品 S1 退火后的 Ω_2 值大约为退火前的一半,证明退火过程中有部分的 Er^{3+} 逐渐进入到 PbF_2 微晶中,使得 $\text{Er}-\text{O}$ 键数目减少,降低了稀土离子与配位离子间的共价性,从而导致了 Ω_2 值的

减小。由此可以推断虽然有 XRD 和 TEM 证实退火前样品 S1 有大量的微晶生成,但仍有一部分的 Er^{3+} 处于非晶态的玻璃态中。由于高氟浓度样品 S1 中的 Er^{3+} 处于晶体和非晶基质的混合相中,而样品 S0 的 Er^{3+} 随机地处于非晶的玻璃相中,所以退火前高氟浓度的样品 S1 的 Ω_2 值(2.21)比低氟浓度样品 S0 的 Ω_2 值(3.28)小。样品退火后,由于 Er^{3+} 已进入到 PbF_2 微晶相中,因而具有相同的配位场环境,从而 S0 和 S1 两个样品的 Ω_2 值几乎相等。

图 3 的插图是样品 S0 和 S1 退火前后放大的吸收谱,记录范围为 1 400~1 650 nm。从图中可以看出退火前两样品的谱线线形是相似的,该线形是 Er^{3+} 占据非晶环境的典型特征。这表明退火前样品 S1 的 Er^{3+} 的周围环境与退火前样品 S0 是相似的,也就是说虽然样品 S1 退火前存在大量微晶相,然而大部分 Er^{3+} 仍然留在非晶的玻璃态中,这与 J-O 参数中 Ω_2 所表明的结果相一致。退火后两样品都出现了 Stark 分裂,是由于两组样品退火后都有大量 Er^{3+} 进入微晶,从而使得 Er^{3+} 的配位场发生改变造成的。

图 4 为 980 nm 激发下退火前后的样品 S0 和 S1 上转换荧光光谱。从图中可以看出,在 520 nm(绿)、545 nm(绿)和 660 nm(红)处有 3 个主要的发射峰,并且退火后的发射强度大约是退火前的 3~4 倍。

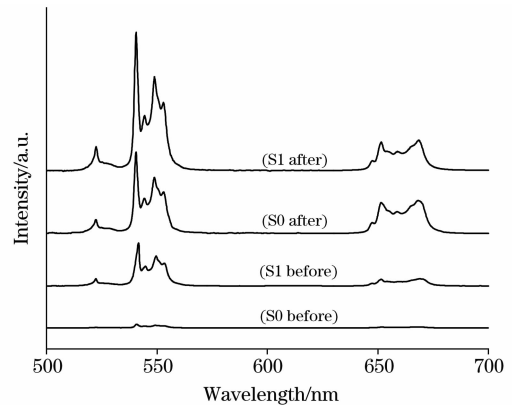


Fig. 4 Upconversion luminescence of Er^{3+} in S0 and S1 before and after heat treatment

通过吸收谱的分析和 J-O 参数的计算已经证明,退火前样品 S1 中的 Er^{3+} 位于晶体和非晶的混合相,而样品 S0 中的 Er^{3+} 则随机分布在声子能量较高非晶相中。由于氟化物晶体低的声子能量能够降低 Er^{3+} 激发态的无辐射跃迁几率,增强辐射跃迁,从而增强上转换发光。所以 S1 的先驱样品的上转换发光强度远大于 S0 的先驱样品发光强度。退火后对于样品 S1,更多的 Er^{3+} 进入到 PbF_2 微晶中,使上转换发光强度进一步增强。而样品 S0 在退火后形成了 Er^{3+} 聚集的 PbF_2 晶体,所以也显示了较强的上转换发光。

3 结 论

制备了 Er^{3+} 掺杂高氟浓度的 $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2\text{-PbO}$ 玻璃陶瓷,氟离子电极测定结果表明,采取在熔融过程中坩埚加盖的方

法能够有效地减少了烧结过程中的氟损失,从而获得高氟浓度样品。XRD, TEM 和 J—O 参数的计算显示低氟浓度的先驱样品为非晶,退火后产生了 Er^{3+} 聚集的 PbF_2 微晶。而高的氟浓度的先驱样品在玻璃基质中形成了 $\beta\text{-PbF}_2$ 微晶,其

尺寸为 $10\sim 15$ nm, 此时 Er^{3+} 位于晶体和非晶基质的混合相中,样品有强的上转换发光强度。退火后,玻璃基质中的 Er^{3+} 进入了 PbF_2 微晶中,导致上转换发光强度的进一步增强。

参 考 文 献

- [1] Lahoz F, Hernandez S E, Capuj N E, et al. Appl. Phys. Lett., 2007, 90: 201117.
- [2] Yu Y L, Chen D Q, Wang Y S, et al. J. Non-Cryst. Solids, 2007, 353: 405.
- [3] Wang Meng, Liu Jinling, Zhang Yixin, et al. Materials Letters, 2009, 63: 325.
- [4] WU Qun, YANG Li-wen, LIU Yun-xin, et al(吴 群, 杨利文, 刘云新, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(7): 1473.
- [5] Weber M J. Phys. Rev., 1967, 157(2): 262.
- [6] Gouveia-Neto A S, Bueno L A, Afonso A C M, et al. J. Non-Cryst. Solids, 2008, 354: 509.
- [7] Chen D Q, Wang Y S, Bao F, et al. J. Appl. Phys. Lett., 2007, 101: 113511.
- [8] ZENG Fanqing, REN Guozhong, QIU Xiannian, et al. J. Non-Cryst. Solids, 2008, 354: 3428.
- [9] Gressler C A, Shelby J E. J. Appl. Phys., 1989, 66(3): 1127.
- [10] Qiao X S, Fan X P, Wang M Q, et al. Opt. Mater., 2004, 27: 597.
- [11] Duan Z C, Zhang J J, He D B, et al. Mater. Chem. Phys., 2006, 100: 400.
- [12] Bueno L A, Messasseq Y, Dias F A, et al. J. Non-Cryst. Solids, 2005, 351: 3804.
- [13] Alprizar J, Crespi A, Cladera A, et al. Electroanalysis, 1996, 8(11): 1051.
- [14] Kawamoto Y, Kanno R, Qiu J. J. Mater. Sci., 1998, 33: 63.
- [15] Debye P, Scherrer P. Physikalische Zeitschrift, Nachr Akad Wiss Gott. Math. Nat. Kl IIa, 1916(1916). 1.
- [16] Lewis M H. Glass and Glass-Ceramics, London: Chapman & Hall, 1989.
- [17] Judd B R. Phys. Rev., 1962, 127: 750.
- [18] Ofelt J S. J. Chem. Phys., 1962, 37: 511.

Microstructure and Spectral Property of Er^{3+} Doped Transparent Oxyfluoride Glass Ceramics with High Fluorine Contents

LIN Le-jing, REN Guo-zhong*, CHEN Min-peng, LIU Yang

Key Laboratory of Low Dimensional Materials & Application Technology, Ministry of Education, Institute of Modern Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China

Abstract The microstructure and spectral properties of Er^{3+} doped transparent oxyfluoride glass ceramics with high fluorine content were reported. Two samples with the same initial contents ($50\text{SiO}_2\text{-}45\text{PbF}_2\text{-}5\text{PbO}\text{-}1\text{ErF}_3$) were prepared under the different preparation parameters. The final fluorine contents were detected by a fluoride ion selective electrode. The results shows that the final fluorine contents increase by covering crucibles with corundum lid during melt. The samples were characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy (TEM), absorption spectra and upconversion luminescence spectra. The results show that PbF_2 crystals were precipitated in the sample with high fluorine content before heat treatment. And the PbF_2 crystals precipitated inside the glass matrix are spherical with diameters of approximately 10-15 nm in size from the high resolution TEM micrograph. The absorption spectra, J—O parameters and the upconversion spectra show that the Er^{3+} ions were located in crystalline and vitreous mixed states. It is different from the sample with low fluorine content which is completely amorphous. After heat treatment, Er^{3+} ions that remain in the glassy phase entered into fluoride nanocrystals in the sample with high fluorine content. The fluorine environment decreases non-radiative transfer which eases the upconversion processes. Hence, the upconversion luminescence intensity of Er^{3+} ions in the high fluorine content sample after heat treatment is much stronger than that in the precursor sample.

Keywords Glass ceramic; Fluorine content; Microstructure; Upconversion

* Corresponding author

(Received Nov. 20, 2008; accepted Feb. 26, 2009)