

Er³⁺-Yb³⁺掺杂 SiO₂-SrO-NaF 玻璃陶瓷的制备及表征

孟 硕¹ 赵梦洁¹ 韦钦磊¹ 邹翔宇¹ 张洪波^{*1} 苏春辉^{*1,2}

(¹ 长春理工大学化学与环境工程学院, 长春 130022)

(² 长春师范大学, 长春 130032)

摘要: 采用熔融晶化法制备了主晶相为 SrF₂ 的 Er³⁺-Yb³⁺共掺透明氟氧化物玻璃陶瓷, 利用 DSC、XRD、SEM、UV-Vis-NIR 和荧光光谱对样品的结构、形貌、发光性能进行了测试与表征。研究表明: 该体系玻璃最佳热处理温度为 620 ℃, 最佳热处理时间为 2 h, 并讨论了 Yb³⁺不同掺杂浓度对 Er³⁺-Yb³⁺共掺玻璃陶瓷样品上转换发光性能的影响, 确定 Er³⁺-Yb³⁺最佳掺杂浓度比为 1:7, 同时观察到了明亮的绿光(522, 540 nm)和较弱的红光(656 nm), 对 Er³⁺和 Yb³⁺之间的能量传递过程进行了讨论。

关键词: SrF₂; 玻璃陶瓷; Er³⁺-Yb³⁺共掺; 上转换

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)09-1505-05

DOI: 10.11862/CJIC.2017.204

Preparation and Characterization of Er³⁺-Yb³⁺ Co-doped SiO₂-SrO-NaF Glass Ceramics

MENG Shuo¹ ZHAO Meng-Jie¹ WEI Qin-Lei¹

ZOU Xiang-Yu¹ ZHANG Hong-Bo^{*1} SU Chun-Hui^{*1,2}

(¹College of Chemical and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

(²Changchun Normal University, Changchun 130032, China)

Abstract: Er³⁺-Yb³⁺ co-doped transparent oxyfluoride glass ceramics containing SrF₂ crystals were successfully synthesized using a high temperature melting quenching method. The structure, morphology and luminescent properties of the samples were measured and characterized by DSC, XRD, SEM and fluorescence spectra. The results show that the optimum heat treatment temperature is 620 ℃, and the optimum heat treatment time is 2 h. The effect of Er³⁺-Yb³⁺ co-doped glass ceramics with different doping concentrations of Yb³⁺ on the up-conversion luminescence properties was discussed. The optimum doping concentration ratio of Er³⁺-Yb³⁺ is 1:7. Bright green light (522, 540 nm) and weak red light (656 nm) were observed in the luminescence spectra. The energy transfer process between Er³⁺ and Yb³⁺ was discussed.

Keywords: SrF₂; glass ceramics; Er³⁺-Yb³⁺ co-doped; up-conversion

0 引言

随着人类社会的不断发展, 能源、信息和材料成为了促进人类的文明和社会进步的重要因素, 材料学科又是现今高新技术中极具生命力的学科之一, 所以无数学者都致力于新型功能材料的开发与应

用。上转换发光材料是发光材料的一种, 可将红外光转化为可见光^[1-3]。稀土掺杂的重金属氟化物玻璃的成功制备实现了包含红绿蓝所有可见光波长的上转换激光输出, 上转换光纤激光器研究引起广泛重视^[4-8]。碱土金属氟化物玻璃陶瓷中碱土金属离子均为玻璃网络外体离子但是其场强又小于碱金属离

收稿日期: 2017-04-14。收修改稿日期: 2017-07-20。

国家“863”项目(No.2011AA030204)和吉林省科技厅重点项目(No.20150204051GX)资助。

*通信联系人。E-mail: zhb5388460@126.com

子,有利于引起玻璃的局部分相和析晶又不致于玻璃出现失透,从而进一步得到所需的玻璃网络中均匀分布有氟化物纳米晶体的透明玻璃陶瓷^[9]。

梅炳初课题组报道了以共沉淀法制备纳米粉末并采用真空热压烧结制备出稀土掺杂的 CaF_2 透明陶瓷^[10-11],且制备出的透明陶瓷透过率均高于 85%,但上述工艺制备出的稀土掺杂透明氟化物陶瓷都没有实现激光输出。2015 年叶松等利用熔融淬火法制备了 Tb^{3+} 单掺和 Tb^{3+} - Yb^{3+} 共掺的 SrF_2 透明玻璃陶瓷并对其光学性能进行了研究^[12]。2016 年 Antuzevics 等利用熔融淬火法合成了 Gd 掺杂含有 SrF_2 和 BaF_2 晶体的铝硅酸盐玻璃陶瓷,利用 EPR 分析,对其结构进行了研究^[13]。

近年来, SrF_2 晶体和粉体的研究较多,而少数对含 SrF_2 晶相玻璃陶瓷的研究制备过程均使用了 SrF_2 为原料,因氟化物有毒且易挥发,对环境会产生一定的污染,因而本文用 SrCO_3 替代 SrF_2 ,采用熔融晶化法制备 Er^{3+} - Yb^{3+} 掺杂玻璃陶瓷,减少原料中氟化物的使用,降低了玻璃制备过程中氟对环境的污染。且稀土掺杂的碱土金属氟化物玻璃陶瓷具有很好的光学性能,在照明、显示装置、固态激光器、光放大器和光伏都有很好的应用。所以 Er^{3+} - Yb^{3+} 掺杂 SiO_2 - SrO - NaF 玻璃陶瓷在上转换发光材料领域的研究具有重要意义。

1 实验部分

1.1 材料制备

实验采用熔融法制备了组成为 38SiO_2 - $9\text{Al}_2\text{O}_3$ - 12SrCO_3 - 27NaF - $12\text{H}_3\text{BO}_3$ - 2TiO_2 - $0.1\text{Er}_2\text{O}_3$ - $x\text{Yb}_2\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$) 的玻璃,其中 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 的纯度为 99.99%,其他试剂均为分析纯。按配方称取一定质量的混合物,将混合物在研钵里充分研磨,混合均匀后装入铂金坩埚中,置于硅钼棒电炉中,首先将电炉升温至 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$,在此温度下保温 1 h,有助于碳酸盐的分解及气体的逸出,接着将电炉升温至 $1\ 400\ ^\circ\text{C}$ 保温 2 h,这样可以使原料间充分反应,之后取出铂金坩埚将其中的玻璃液倒在预热过的铜板上,迅速将其压制成型,将得到的玻璃迅速移入到已经升温到 $450\ ^\circ\text{C}$ 的马弗炉中进行退火 3 h,之后将玻璃随退火炉冷却至室温,取出即可得到消除了内应力的透明玻璃样品。将一部分玻璃样品研磨成粉末用来进行 DSC 测试,其余的玻璃样品以不同的热处理制度进行晶化处理,即可得到透明玻璃陶瓷样

品,将样品切割、抛光后进行其它测试。

1.2 性能测试

采用美国 TA 公司 SDT2960 型热分析仪以 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率对玻璃样品的析晶温度进行差热分析,温度测定范围为室温至 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 。采用日本 Rigaku 公司的 2500V 型 X 射线衍射分析仪对不同热处理制度下的玻璃陶瓷进行测定, $\text{Cu K}\alpha_1$ 靶辐射 ($\lambda=0.154\ \text{nm}$),工作电压 40 kV,电流 30 mA,测试角度 (2θ) 为 $10^\circ\sim 90^\circ$,分析了玻璃陶瓷样品的组成及晶体结构。采用日本电子株式会社 (JEOL) 的 JSM-7610F 扫描电子显微镜对样品进行了微观形貌的表征(工作电压 10~15 kV)。采用美国 SunLite Ex OPO 型荧光光谱仪对样品的荧光光谱进行测试分析,测量范围为 400~700 nm。

2 结果与讨论

2.1 差示扫描量热分析(DSC)

图 1 为基质玻璃在 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率下从室温升至 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 的 DSC 曲线。通过观察 DSC 曲线发现在 $570\ ^\circ\text{C}$ 左右存在不明显吸热峰是玻璃的相变点温度 T_g ,在 $608\ ^\circ\text{C}$ 附近有一个明显的放热峰,表明基质玻璃在此温度附近有晶体生成并且达到生长速度的最大值,这个放热峰的起始温度为 $591\ ^\circ\text{C}$,也就是说晶体生长的起始温度 T_x 在 $591\ ^\circ\text{C}$ 左右。结合 DSC 曲线确定热处理温度分别为 570 、 590 、 600 、 620 、 630 、 $640\ ^\circ\text{C}$,热处理时间均为 2 h。

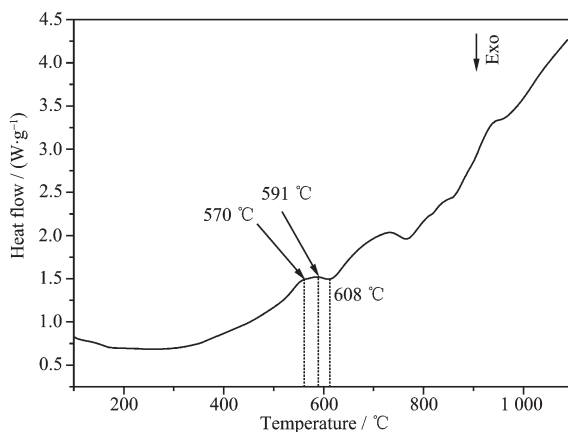


图 1 玻璃的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curve of precursor glass

2.2 X 射线衍射(XRD)分析

图 2 为不同热处理制度下的玻璃陶瓷样品的 XRD 图。其中玻璃样品的 XRD 图,只有一个馒头峰。从图 2 中可见,玻璃陶瓷样品的衍射峰与 PDF

(06-0262)卡片上的 SrF₂ 的标准衍射峰完全一致,由此可以判断由该配方制得的玻璃经热处理后,析出的晶粒为 SrF₂ 晶体。通过对比不同热处理温度下玻璃陶瓷样品的 XRD 图可以发现,在热处理时间不变的情况下,随着热处理温度的增加,样品的晶相无变化,只是衍射峰增强,说明样品中晶体含量逐渐增加。如果继续提高热处理温度得到 640 °C/2 h 样品,此时发现玻璃失透变为陶瓷,但对其进行 XRD 检测并与标准卡片对比发现主晶相仍为 SrF₂, 且峰的强度没有变化,说明温度的改变对该体系的玻璃陶瓷

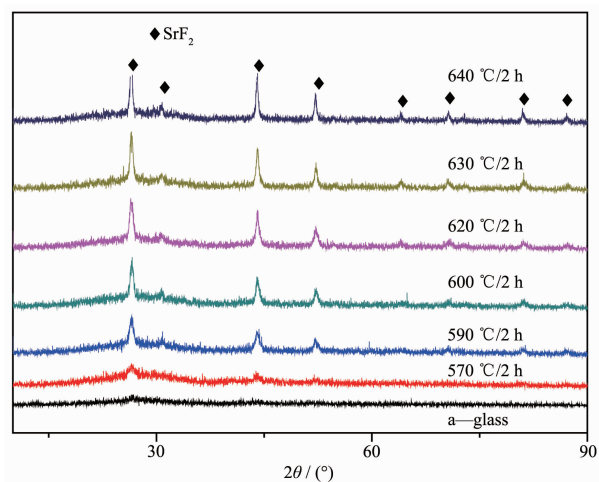


图2 不同热处理制度下的玻璃陶瓷样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of glass ceramic samples under different heat treatment

晶相的组成并无影响。

2.3 扫描电子显微镜(SEM)分析

图3为基质玻璃在不同热处理制度处理时所得的玻璃陶瓷样品的扫描电镜照片,从图中可明显看出玻璃相中有球形晶粒产生。在 570、590 °C 下热处理的样品开始出现晶粒,但晶粒数量较少,尺寸较小,析晶程度较低,与 XRD 图中样品较弱的衍射峰相对应。分别经 600、620 °C 下的热处理温度处理的样品晶粒逐渐增多,且样品中晶粒较均匀的分布在玻璃相中,它们的 XRD 图中衍射峰也相对尖锐。而在 630 和 640 °C 下热处理的样品晶粒尺寸变大,且晶粒间结合紧密,有明显的团聚现象发生,同其他样品相比析晶程度较大。以上分析表明,随着晶化温度的提高,晶粒尺寸稍有变大,样品的晶化程度逐渐增大,由此可以说明热处理温度的改变对样品的形貌有很大影响,而在 620 °C 晶化 2 h 为最佳热处理条件。

2.4 上转换发射光谱分析

实验中制备了不同掺 Yb³⁺浓度的 Er³⁺-Yb³⁺共掺玻璃和玻璃陶瓷,其中的玻璃陶瓷样品是在 620 °C 晶化 2 h 之后得到,固定 Er³⁺的掺杂浓度为 0.1%(n/n),选择掺杂 Er³⁺-Yb³⁺物质的量浓度比分别为 1:0、1:1、1:3、1:5、1:7、1:9,对得到的玻璃陶瓷样品进行上转换发光性能测试,结果如图4所示。图4中 glass、n_{Er³⁺}:n_{Yb³⁺}=1:0 为单掺 0.1%Er³⁺玻璃和玻璃陶瓷的上转

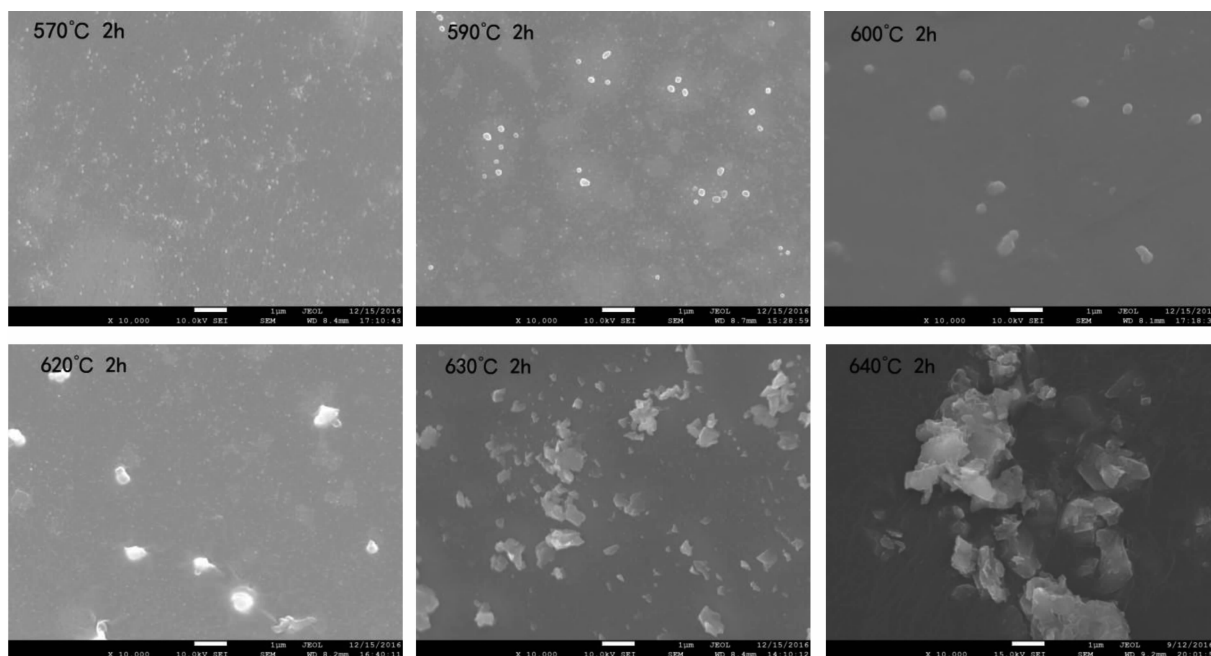


图3 玻璃陶瓷的扫描电镜照片

Fig.3 SEM images of glass ceramics samples

换发射光谱,其发射峰分别对应于 Er^{3+} 离子能级中 $^2H_{11/2}-^4I_{15/2}$ (522 nm), $^4S_{3/2}-^4I_{15/2}$ (540 nm), $^4F_{9/2}-^4I_{15/2}$ (656 nm), $^4F_{7/2}-^4I_{15/2}$ (485 nm) 和 $^2H_{9/2}-^4I_{15/2}$ (410 nm) 的跃迁发射。从图 4 中可以看出玻璃陶瓷样品的发射强度明显高于玻璃样品的发射峰强度,这是因为 SrF_2 可以与稀土离子很好的结合,具有很好的光学性能,且基质玻璃的声子能量较高,而玻璃陶瓷中 SrF_2 晶相的出现使稀土离子存在于晶体场中,导致稀土离子周围环境的声子能量降低,减少了稀土离子的无辐射跃迁,使得 Er^{3+} 的发光性能大大提高。

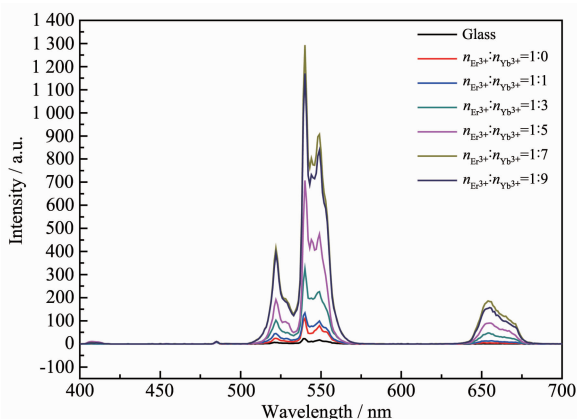


图 4 不同比例 Er^{3+} - Yb^{3+} 共掺玻璃和玻璃陶瓷的上转换发射光谱

Fig.4 Up-conversion luminescence spectra of glass and glass ceramics with different Er^{3+} - Yb^{3+} ratios

从图 4 中还可看出 Er^{3+} - Yb^{3+} 共掺玻璃陶瓷样品的上转换发光强度远高于玻璃和单掺 Er^{3+} 的玻璃陶瓷,且随着 Yb^{3+} 含量的增加,样品的荧光强度先增加后下降,当 Er^{3+} - Yb^{3+} 比例为 1:7 时,玻璃陶瓷的荧光强度最强。当 Er^{3+} - Yb^{3+} 比例为 1:9 时玻璃陶瓷的荧光强度突然减弱,此时由于 Yb^{3+} 的浓度较大产生了荧光猝灭现象导致荧光强度突然减弱。 Er^{3+} - Yb^{3+} 共掺玻璃陶瓷和 Er^{3+} 单掺玻璃陶瓷相比,发射峰位置没有变化,但随着 Yb^{3+} 的逐渐加入,绿色(495~570 nm)和红色(620~750 nm)发射峰的强度逐渐增强,说明 Er^{3+} - Yb^{3+} 存在能量传递过程。为了更直观的理解这种关系,通过改变激光器的电流强度,分别测量了不同泵浦功率下 Er^{3+} - Yb^{3+} 共掺 SiO_2 - SrO - NaF 玻璃陶瓷的上转换发射光谱,因为上转换发光强度与激光泵浦功率的函数关系式: $I_{\text{em}} \propto (I_{\text{ex}})^n$ (式中: I_{em} 为输出强度, I_{ex} 为激光泵浦功率, n 为吸收的激发光光子的数量),如图 5 所示分别给出了 522、540、549、656 nm 处的上转换发光强度与激光功率的依赖关系,其中线性

拟合后的斜率值分别为 2.037、2.065、2.104、2.247,这表明所制得玻璃陶瓷中 Er^{3+} - Yb^{3+} 上转换发光过程中吸收光子的个数为 2。

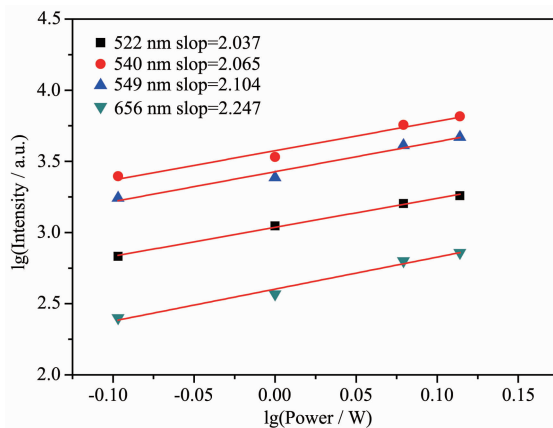


图 5 激光泵浦功率与玻璃陶瓷发光强度的关系

Fig.5 Dependence of emission intensity on pumping power for glass ceramics

Yb^{3+} 只有 2 个能级 $^2F_{7/2}$ 、 $^2F_{5/2}$, 且这 2 个能级和 Er^{3+} 的 $^4I_{15/2}$ 、 $^4I_{11/2}$ 能级重叠,并且他们的能量间隙恰好与 980 nm 激光能量吻合,两者可以被同时激发,再结合图 5 中得到的双光子激发过程, Er^{3+} - Yb^{3+} 间可能的上转换机制如图 6 所示。 Yb^{3+} 作为敏化离子, $^2F_{7/2}$ 能级吸收激光能量跃迁至激发态 $^2F_{5/2}$ 能级,激发态再次回到基态释放能量传递给 Er^{3+} ,该过程中 Er^{3+} 吸收了 2 个光子,所以在这个玻璃基质中 Er^{3+} - Yb^{3+} 间存在能量传递且为双光子激发上转换发光过程。

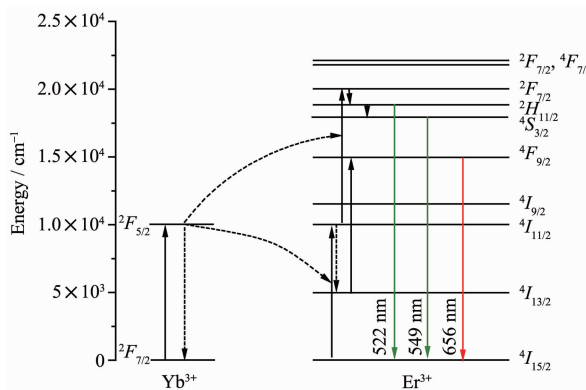


图 6 Er^{3+} - Yb^{3+} 共掺玻璃陶瓷上转换机理

Fig.6 Up-conversion mechanism of Er^{3+} - Yb^{3+} co-doped glass ceramics

3 结 论

制备了 Er^{3+} - Yb^{3+} 共掺的 SiO_2 - SrO - NaF 玻璃陶瓷。研究发现:玻璃陶瓷中含有 SrF_2 微晶颗粒,最佳热处理制度为 620 °C 晶化 2 h。通过分析玻璃陶瓷样

品的上转换发光光谱,发现固定 Er³⁺的掺杂浓度为 0.1%(n/n)时,随着 Yb³⁺浓度的增加,发射峰强度呈先增大后减小的趋势,表明 Er³⁺-Yb³⁺之间存在能量传递作用,当 Er³⁺-Yb³⁺掺杂物质的量浓度比为 1:7 时发光强度为最大,为最佳稀土掺杂浓度,相对于基质玻璃和单掺 Er³⁺的玻璃陶瓷表现出了优越的上转换发光性能,说明该体系的含 SrF₂ 晶相玻璃陶瓷对 Er³⁺-Yb³⁺有较高的溶解性。由于该玻璃陶瓷在 980 nm 波长激发下产生了较强的绿光发射,表明该体系玻璃陶瓷是一种很有潜质的上转换发光材料。

参考文献:

- [1] Zhou J, Liu Q, Feng W, et al. *Chem. Rev.*, **2015**,**115**(1):395-465
- [2] HONG Guang-Yan(洪广言). *J. Synth. Cryst.*(人工晶体学报), **2015**,**44**(10):2641-2651
- [3] XIA Li-Bin(夏李斌), XIAO Qing-Hui(肖青辉), YOU Wei-Xiong(游维雄), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(57):753-760
- [4] HE Han-Wei(何捍卫), ZHOU Ke-Chao(周科朝), XIONG Xiang(熊翔), et al. *J. Rare Earth*(中国稀土学报), **2003**,**21**(2):123-128
- [5] Ledemi Y, Trudel A A, Rivera V A G, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2014**,**2**(25):5046-5056
- [6] Kochanowicz M, Dorosz D, Zmojda J, et al. *Opt. Mater. Express*, **2014**,**4**(5):1050-1056
- [7] Gao G J, Wondraczek L. *Opt. Mater. Express*, **2013**,**3**(5):633-644
- [8] Borrero-Gonzalez L J, Nunes L A O, Carmo J L, et al. *J. Lumin.*, **2014**,**145**(1):615-619
- [9] Guhur A, Jackson S D. *Opt. Express*, **2010**,**18**(19):20164-20169
- [10] Li W W, Mei B C, Li X N, et al. *Key Eng. Mater.*, **2013**, **531**:307-311
- [11] Gang L, Mei B C, Song J H, et al. *Mater. Lett.*, **2014**,**115**: 162-164
- [12] Ye S, Wang H Y, Liu T H, et al. *J. Rare Earth*, **2015**,**33**(5): 524-528
- [13] Antuzevics A, Kemere M, Ignatans R. *J. Non-Cryst Solids*, **2016**,**449**:29-33