

Gd₂O₃对光热折变玻璃光学性能和析晶行为研究

王业森¹, 赵文潇¹, 洪智¹, 邱建备², 许银生^{1*}

(1. 武汉理工大学硅酸盐科学与先进建材全国重点实验室, 武汉 430070;

2. 昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650031)

摘要: 光热折变玻璃是一种用于制备体布拉格光栅等关键光子学元件的功能材料,其核心在于通过光热诱导处理实现可控的NaF晶体析出。然而,玻璃组分对其析晶行为与光学性能的调控机制仍需深入研究。本文系统研究了Gd₂O₃掺杂对PTR玻璃结构及性能的影响发现:Gd³⁺在光学上扮演了敏化剂角色,通过共振能量转移机制有效增强了Ce³⁺的发光强度(最高提升至未掺杂样品的1.5倍),且荧光寿命保持稳定;在热学与析晶行为方面,Gd³⁺呈现显著的阈值效应——当掺杂浓度为0.25 mol%时,作为异质成核中心促进NaF析晶;当浓度≥0.5 mol%时,则作为高场强网络修饰体,完全抑制NaF晶体析出。本研究首次揭示了Gd³⁺在PTR玻璃中“先促进后抑制”的双重作用机制,为面向不同功能需求(如增强发光或精准调控析晶)的PTR玻璃组分设计提供了重要理论与实验依据。

关键词: 光热折变玻璃; Gd₂O₃; NaF; 敏化剂; 体布拉格光栅

中图分类号:

文献标识码:

DOI: 10.37188/CJL.20260063

CSTR: 32170.14.CJL.20260063

Effect of Gd₂O₃ on the Emission Properties and Crystallization Behavior of Photo-Thermo-Refractive Glass

WANG Yesen¹, ZHAO Wenxiao¹, HONG Zhi¹, QIU Jianbei², XU Yinsheng^{1*}

(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. Faculty of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650031, China)

* Corresponding Author, E-mail: xuyinsheng@whut.edu.cn

Abstract: Photothermal Refractive glass (PTR) is a functional material widely used in the fabrication of key photonic components such as Volume Bragg gratings. Its core mechanism relies on controlled NaF crystal precipitation through photothermal induction. However, the regulatory effects of glass composition on its crystallization behavior and optical properties still require in-depth study. This paper systematically investigates the influence of Gd₂O₃ doping on the structure and properties of PTR glass. Optically, Gd³⁺ acts as a sensitizer, effectively enhancing the luminescence intensity of Ce³⁺ (up to 1.5 times that of undoped samples) via a resonance energy transfer mechanism, while maintaining stable fluorescence lifetime. Thermally and in terms of crystallization behavior, Gd³⁺ exhibits a distinct threshold effect — at a doping concentration of 0.25 mol%, it promotes NaF crystallization by serving as a heterogeneous nucleation center; however, at concentrations ≥0.5 mol%, it acts as a high-field-strength network modifier, completely suppressing NaF crystal precipitation. This study is the first to reveal the dual "promotion-inhibition" mechanism of Gd³⁺ in PTR glass, providing important theoretical and experimental foundations for the design of PTR glass compositions tailored to different functional requirements (such as enhanced luminescence or precise control of crystallization).

Keywords: Photo-thermo-refractive glass; Gd₂O₃; NaF; Sensitizer; Volume Bragg gratings

收稿日期: 2026-03-01; 修订日期: 2026-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金(U2241236)

Supported by National Natural Science Foundation of China(U2241236)

1 引 言

体布拉格光栅作为一种在透明介质内部具有周期性折射率调制结构的光学元件,因其高衍射效率、优异的热稳定性与波长选择性,在激光技术、光谱学和光学通信等领域展现出巨大的应用潜力^[1-2]。在众多制备体布拉格光栅的功能材料中,光热敏折变(Photo-thermo-refractive, PTR)玻璃因其卓越的性能而备受关注^[3]。其核心工作机制为“光热折变效应”:首先通过紫外光照射在玻璃内部生成银原子团簇潜像,再经热处理诱导氟化物(主要为NaF)微晶在曝光区域选择性析出,从而实现局部折射率的永久性调控。这种NaF晶体的析出导致玻璃局部折射率发生永久性改变,从而得以写入折射率光栅。因此,可控且均匀的NaF析晶是PTR玻璃实现其功能性的物理基础^[4]。

PTR玻璃的析晶行为与其化学组成密切相关。典型的PTR玻璃体系以SiO₂为网络形成体,引入Al₂O₃调控玻璃粘度并增强玻璃的化学稳定性^[5]。Na₂CO₃、NaF等作为NaF晶体的来源^[6],且引入的Na₂O作为网络外体,提供游离氧,促使硅氧网络发生断裂,从而有效降低玻璃熔体的粘度。ZnO通常以[ZnO₆]八面体和[ZnO₄]四面体两种配位形态存在,对玻璃的结构与性能具有多重调控作用,适量引入ZnO有助于降低玻璃的热膨胀系数,同时提高其折射率与热稳定性,有利于改善光学均匀性。KBr的引入主要基于Br⁻的强还原性,旨在维持中性Ag⁰的还原态(Ag⁰),并促进部分Ce以Ce³⁺形式稳定存在于玻璃基体中。SnO₂作为热还原剂,能够敏化光敏与成核过程,其作用主要体现在促进Ce³⁺与Ag⁺之间的电子转移,增强曝光区域的还原氛围。然而,玻璃的析晶过程是一个受热力学与动力学共同控制的复杂过程,任何改变玻璃网络结构的组分都可能对其产生深远影响^[4-7]。

为了优化PTR玻璃的性能,如调控其析晶动力学、热稳定性或引入新的光学功能,研究者常采用稀土离子进行掺杂^[8]。在众多稀土离子中,Gd³⁺因其独特的电子构型而显得尤为特殊。其基态电子组态为[Xe]4f⁷,具有半满的4f壳层,这使得其4f电子能级非常稳定,通常被视为“光学惰性”离子^[9],在紫外-可见光区仅存在较弱的f-f跃迁。正因如此,Gd³⁺常被用作一种理想的结构探针或网

络修饰剂,用于研究玻璃基质的结构变化,而无需担心其复杂的光谱干扰^[10-12]。已有研究表明,Gd³⁺等三价稀土离子由于电荷高、场强大,掺入硅酸盐玻璃后能够作为网络修饰体,与桥氧或非桥氧形成强键,从而提高玻璃网络的连接度和刚性,这通常表现为玻璃化转变温度(Glass transition temperature, T_g)的升高。然而,这种网络结构的强化对PTR玻璃至关重要的光热折变过程,特别是对Ag纳米团簇的形成以及后续的NaF析晶行为会产生何种影响,目前尚缺乏系统性的研究^[13]。

另一方面,尽管Gd³⁺自身的发光能力有限,但其较高的能级(⁶P_{7/2}等)使其有可能作为能量给体,敏化其他发光中心(如Ce³⁺、Tb³⁺等)。在PTR玻璃中,Ce³⁺作为关键的感光剂,其发光效率直接影响光敏性^[14-15]。探索Gd³⁺对Ce³⁺发光的敏化作用,对于其在影响析晶的同时,保持或甚至增强PTR玻璃的光学性能具有重要意义^[16]。

基于上述背景,本研究提出一个核心科学问题:Gd³⁺掺杂如何同时影响PTR玻璃的光学性能与光热诱导析晶行为?为解答此问题,本文设计并制备了系列不同Gd₂O₃浓度(0-2 mol%)的PTR玻璃。通过综合运用吸收光谱、光致发光光谱、荧光寿命分析、差示扫描量热法、X射线衍射及扫描电子显微镜等多种表征技术,系统研究了Gd³⁺掺杂对玻璃微观结构、Ce³⁺发光特性、热稳定性以及NaF析晶动力学的影响。本研究旨在阐明Gd³⁺在PTR玻璃中“能量转移敏化”与“网络结构修饰”的双重作用机制,揭示其掺杂浓度与析晶行为之间的构效关系,从而为开发具有可调谐析晶特性与增强光学性能的新型PTR玻璃材料提供坚实的实验基础与理论指导。

2 实 验

2.1 样品制备

本文研究的PTR玻璃组成为70SiO₂-4Al₂O₃-15Na₂CO₃-5ZnO-6NaF-1.2KBr-0.01CeO₂-0.01Ag₂O-0.01SnO₂-0.03Sb₂O₃(mol%)。其中CeO₂、Ag₂O和Sb₂O₃作为光敏组分,再掺杂不同浓度的Gd₂O₃(0、0.25、0.5、1、2 mol%),制备出PTR玻璃。由于KBr具有一定吸水性,在配料前需要将原料在120℃下热处理12h以去除结合水,防止质量称量出现偏差。将原料以化学计量加权称量至30g,倒入玛瑙研钵中充分混合研磨至粉料,然后将原料倒入铂金坩埚中,在1460℃的电炉中高温烧

制,以获得流动性良好的玻璃液。将玻璃液倒入预热到 $460\text{ }^\circ\text{C}$ 的铜制模具上,在空气中快速冷却至玻璃成型,以防止自发结晶。为了消除玻璃内应力,将玻璃放入 $460\text{ }^\circ\text{C}$ 的马弗炉中退火 2 h。自然冷却至室温后,将制备的玻璃样品切割成 2 mm 厚的玻璃片,并在两侧抛光,获得 PTR 玻璃前驱体。

2.2 测试和分析

采用美国 PerkinElmer 公司的 Lambda 750S 型紫外可见分光光度计测试玻璃样品的吸收光谱,光谱分辨率为 2 nm,波长范围为 200~600 nm。采用美国 Protein Technologies, Inc. 公司的 QM/TM/NIR 型荧光光谱仪进行荧光光谱表征,得到光致发光 (Photoluminescence, PL) 光谱,激发光源为 150 W 氙灯,测量范围为 325~700 nm。所有荧光光谱测试均在同一天内重复测量 3 次,每次测量扫描 3 次取平均值,测试结果以“平均值 \pm 标准差”形式表示。采用美国 Spetra Physics 公司生产的 TRFLS 型时间分辨荧光光谱仪测量玻璃的荧光寿命。采用 Shimadzu 公司的 STA 449 F3 差热扫描仪 (Differential scanning calorimeter, DSC) 测试玻璃的热稳定性。采用日本理学公司的 miniFlex 600 型 X 射线衍射仪 (X-ray diffractometer, XRD) 分析玻璃的析晶情况。采用日本电子公司的 JSM-IT800 场发射扫描电子显微镜 (Scanning electron microscope, SEM) 观察玻璃的微观结构。采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产的 ES-

CALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 进行元素表征。

所有样品均采用波长 325 nm 的紫外光曝光处理,光照时间为 20 min。热处理过程在空气气氛下进行,采用两步法热处理制度:首先在 $T_g+60\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 1 h 进行成核热处理,随后在 $T_g+90\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 2 h 进行析晶热处理。该制度旨在通过控制成核与晶体生长过程,系统研究 Gd^{3+} 掺杂浓度对 NaF 析晶行为的影响。

3 结果与讨论

3.1 吸收光谱

Gd^{3+} 掺杂的 PTR 玻璃的吸收光谱如图 1 所示,从图 1a 中可以看出样品在长波长处表现出低吸收,吸收边有轻微红移。较短波长的吸收呈指数增加,这归因于玻璃基质的本征吸收,与氧分子的电子跃迁有关。氧分子在紫外线 (UV) 范围内具有强吸收带,尤其是低于 300 nm。这导致在此波长范围内含有氧分子的玻璃的吸收增加。此外,玻璃中的其他微量杂质或掺杂剂也可能增强其在紫外波段内的带尾吸收。从本质上讲,玻璃的 UV 吸收特性由玻璃的化学成分组成和微观结构特征共同决定。305 nm 处的吸收峰通常归因于 Ce^{3+} ($4f \rightarrow 5d$ 跃迁),随着 Gd^{3+} 掺杂浓度的增加,吸收峰强度也在增加。所有样品都没有观察到银纳米颗粒的表面等离子体共振 (Surface plasmon resonance, SPR) 峰,这表明玻璃内尚未形成银纳米颗粒聚集。

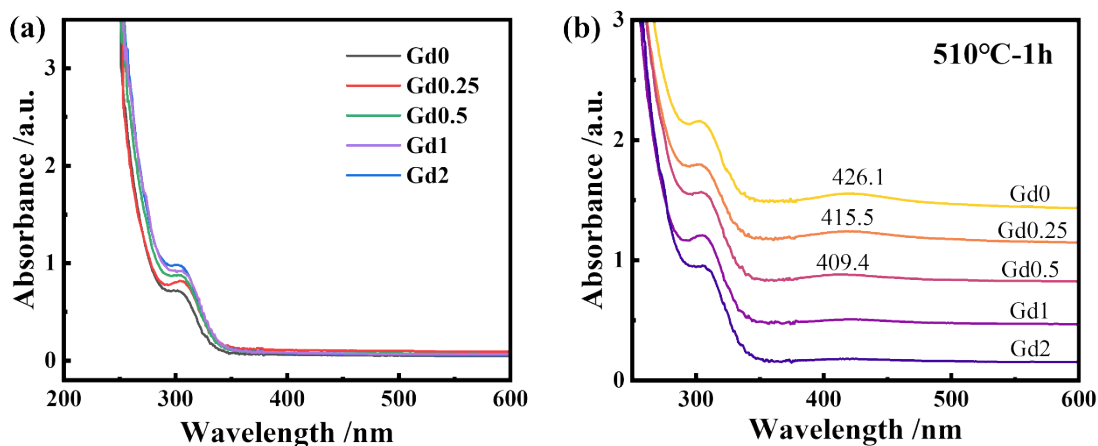


图 1 Gd^{3+} 掺杂 PTR 玻璃的吸收光谱 (a) 光热诱导前, (b) 光热诱导后

Fig. 1 Absorption spectra of Gd^{3+} -doped PTR glass samples (a) before and (b) after photothermal induction.

对所有样品进行 $510\text{ }^\circ\text{C}$ 下成核热处理 1 h, 观察 Gd^{3+} 含量对 PTR 玻璃的影响。经过成核热处理

后的 Gd0~Gd2 样品的吸收光谱如图 1b 所示,随着 Gd^{3+} 的引入, PTR 玻璃的特征吸收峰从 426.1 nm

蓝移至 415.5 nm、409.4 nm,当 Gd^{3+} 含量继续增加时,SPR 峰逐渐减弱直至消失。这是由于 Gd^{3+} 的引入,与 Ag^+ 竞争了玻璃网络中的非桥氧位点,并改变了局部玻璃结构,从而显著抑制了 Ag^0 原子的生成和扩散,阻碍了 Ag 纳米团簇的成核与生长。根据量子尺寸效应,小尺寸纳米颗粒的 SPR 峰会发生蓝移,高浓度的 Gd^{3+} 几乎占据了所有关键的迁移位点,成核过程被极大抑制,因此 SPR 峰变得非常微弱,以至于在吸收光谱上几乎消失。

3.2 PL 光谱

为了研究不同 Gd^{3+} 掺杂浓度下 PTR 玻璃中 Ce^{3+} 的光谱特性,进而研究 PTR 玻璃的光敏性,在 320 nm 的波长下监测 PTR 玻璃样品的发光光谱。如图 2a 所示,在 350~550 nm 附近观察到最突出的宽发射峰。该峰可能与 Ce^{3+} 的 $5d^1 \rightarrow 4f^1$ 的电子非辐射跃迁有关,是典型的蓝紫色发光。由于自旋轨道耦合,4f 能态中分裂出 $^3F_{7/2}$ 和 $^3F_{5/2}$ 两个子能级,两者之间能级相差 0.3 eV。如图 2b 所示,在 320 nm 激发下, $Gd1$ 样品展现出宽带发射,通过高

斯模型可以拟合为两个峰,分别位于 406 和 446 nm。406 nm 处的发射归因于 $5d^1 \rightarrow ^2F_{5/2}$ 的跃迁,448 nm 处的发射归因于 $5d^1 \rightarrow ^2F_{7/2}$ 的跃迁。两种跃迁能量有差异,导致 Ce^{3+} 荧光有两种波长,这两种波长的发光峰叠加得到了宽带发光峰。

如图 2a 所示,随着 Gd^{3+} 浓度的增加,发光强度先增后减。以未掺杂样品($Gd0$)的发光积分强度为基准, $Gd0.25$ 、 $Gd0.5$ 、 $Gd1$ 和 $Gd2$ 样品的相对发光强度比值分别为 1.12 ± 0.03 、 1.28 ± 0.04 、 1.50 ± 0.05 和 1.31 ± 0.04 。 Gd^{3+} 本身在紫外区有较强吸收($^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{7/2}$ 等),可以通过能量转移增强 Ce^{3+} 的激发效率,这说明 Gd^{3+} 可以充当敏化剂的作用^[17]。此外, Gd^{3+} 竞争位点抑制 Ag 团簇形成,减弱 SPR 猝灭。因此, Gd^{3+} 掺杂通过敏化作用和抑制猝灭共同增强了 Ce^{3+} 的发光强度。当 Gd^{3+} 的掺杂浓度增加到 1 mol% 时,此时 Gd^{3+} 浓度处于最优浓度附近,发光强度达到峰值。而当 Gd^{3+} 浓度过高时,由于 Gd^{3+} 之间的交叉弛豫和能量迁移至猝灭中心,产生猝灭效应,发光强度出现减弱。

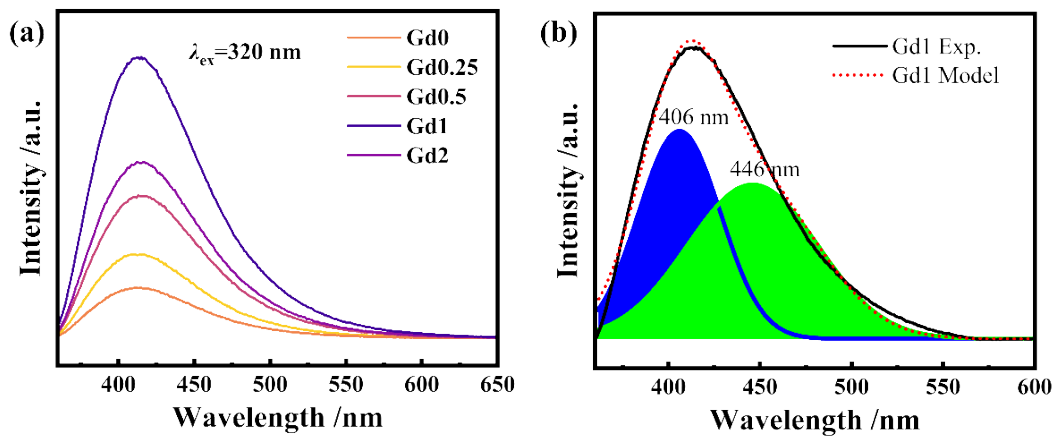


图 2 (a)不同浓度 Gd^{3+} 掺杂 PTR 玻璃的光致发光光谱,(b) $Gd1$ 玻璃的光致发光光谱及拟合结果

Fig. 2 (a) Photoluminescence spectra of PTR glass samples doped with different concentration of Gd^{3+} . (b) Photoluminescence spectrum and fitting results of $Gd1$ glass sample.

3.3 能量传递机制

图 3 系统展示了 PTR 玻璃中 Gd^{3+} 和 Ce^{3+} 的能量转移机制,其核心是一种共振能量转移机制。由于 Gd^{3+} 的 4f-4f 能态和 Ce^{3+} 的 5d-4f 能态重叠, Gd^{3+} 可以向 Ce^{3+} 进行能量转移。此外, Gd^{3+} 的发射能级与 Ce^{3+} 的 5d 激发能级之间的能量差很小,满足共振能量转移的条件,这种转移机制属于非辐射能量转移。能量成功转移到 Ce^{3+} 后, Ce^{3+} 处于 5d 激发态。由于 5d 电子受到玻璃基质晶体场的强

烈影响,其能级会发生分裂,这解释了为什么 Ce^{3+} 的发射不是一个单峰。激发态的 Ce^{3+} 通过辐射跃迁返回到基态 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$,从而产生两个特征发射峰:406 nm(更高能量)和 446 nm(更低能量),这和图 2b 中的数据完全吻合。值得注意的是, Ce^{3+} 的荧光衰减寿命通常在纳秒范围内,并且取决于基质材料的性质。

3.4 荧光衰减寿命

图 4 显示了 Gd^{3+} 掺杂的 PTR 玻璃样品的发光

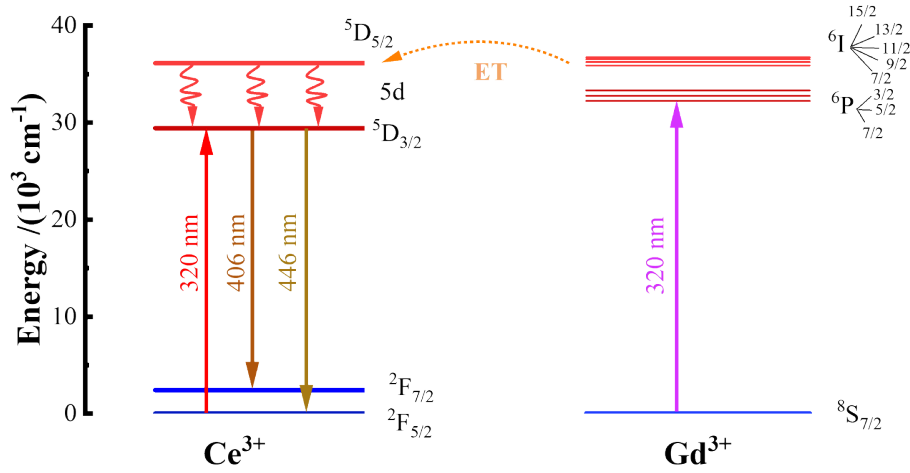


图3 Gd³⁺和Ce³⁺中的能量转移机制的示意图

Fig. 3 Schematic of the energy transfer mechanism between Gd³⁺ and Ce³⁺ ions.

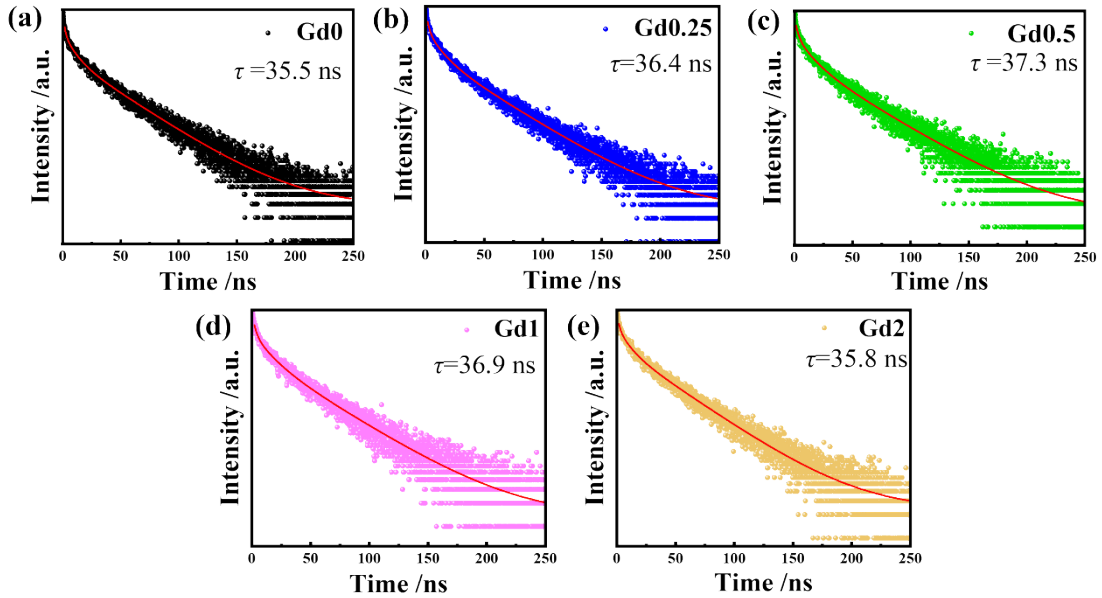


图4 $\lambda_{ex}=340\text{ nm}$ 和 $\lambda_{em}=420\text{ nm}$ 处的荧光衰减曲线, (a)Gd0、(b)Gd0.25、(c)Gd0.5、(d)Gd1 和 (e)Gd2

Fig. 4 PL decay curves monitored at $\lambda_{em} = 420\text{ nm}$ for (a) Gd0, (b) Gd0.25, (c) Gd0.5, (d) Gd1, and (e) Gd2 samples under excitation of $\lambda_{ex} = 340\text{ nm}$, respectively

衰减曲线和各样品的平均衰减寿命。未掺Gd³⁺的样品的平均寿命为35.5 ns,随着Gd³⁺浓度增加,样品的平均寿命没有明显变化。这是由于Gd³⁺的最外层4f电子为7,属于相对惰性的结构,因此Gd³⁺也被认为是光学透明离子。Gd³⁺对Ce³⁺的能量转移发生在Ce³⁺被激发的那一刻之前,它决定了有多少Ce³⁺的电子被激发(发光强度),但并不改变Ce³⁺的电子被激发后其激发态本身的衰减性质。由于Gd³⁺是光学透明的,它没有破坏Ce³⁺的发光环境,没有引入非辐射猝灭通道^[18-19]。通过平均寿命不变的证据,这也证明了高浓度下的发光猝灭来源于Gd³⁺亚晶格中的能量迁移至猝灭中

心,而非Ce³⁺本身的浓度猝灭。

在固体材料(尤其是玻璃)中,由于玻璃的无序结构,Ce³⁺离子所处的环境并不完全一致。即使没有能量传递,由于微观环境的差异,每个Ce³⁺的辐射跃迁概率也会有微小波动,导致衰减曲线本身就不是完美的单指数,所以使用平均寿命。同样由于玻璃基质的无序性,Ce³⁺占据多种格位,导致发光衰减呈现多指数特征。三阶指数函数提供了对实验数据的最佳拟合,能更准确地反映复杂的微观环境分布。所有样品的拟合相关系数(R^2)均在0.999以上,验证了拟合结果的可靠性。其平均衰减寿命可采用如下公式计算:

$$\tau = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2 + A_3\tau_3^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2 + A_3\tau_3} \quad (1)$$

3.5 差热分析

图 5a 为 Gd0-Gd2 前驱体玻璃在 10 K/min 加热速率下的 DSC 曲线。随着 Gd₂O₃ 摩尔含量的增加, 玻璃样品的 T_g 从 453.5 °C 逐渐增加到

506.7 °C, 表明 PTR 玻璃的最佳成核温度也在升高。图 5b 为 Gd0 玻璃在不同温度下成核 1 h 的 DSC 曲线, 仅在 510 °C 下出现了明显的析晶峰。这表明 510 °C 是 Gd0 样品析晶的最佳成核温度, 其他温度下可能由于成核速率过慢, 未能形成可检测的结晶峰。具体数据见表 1。

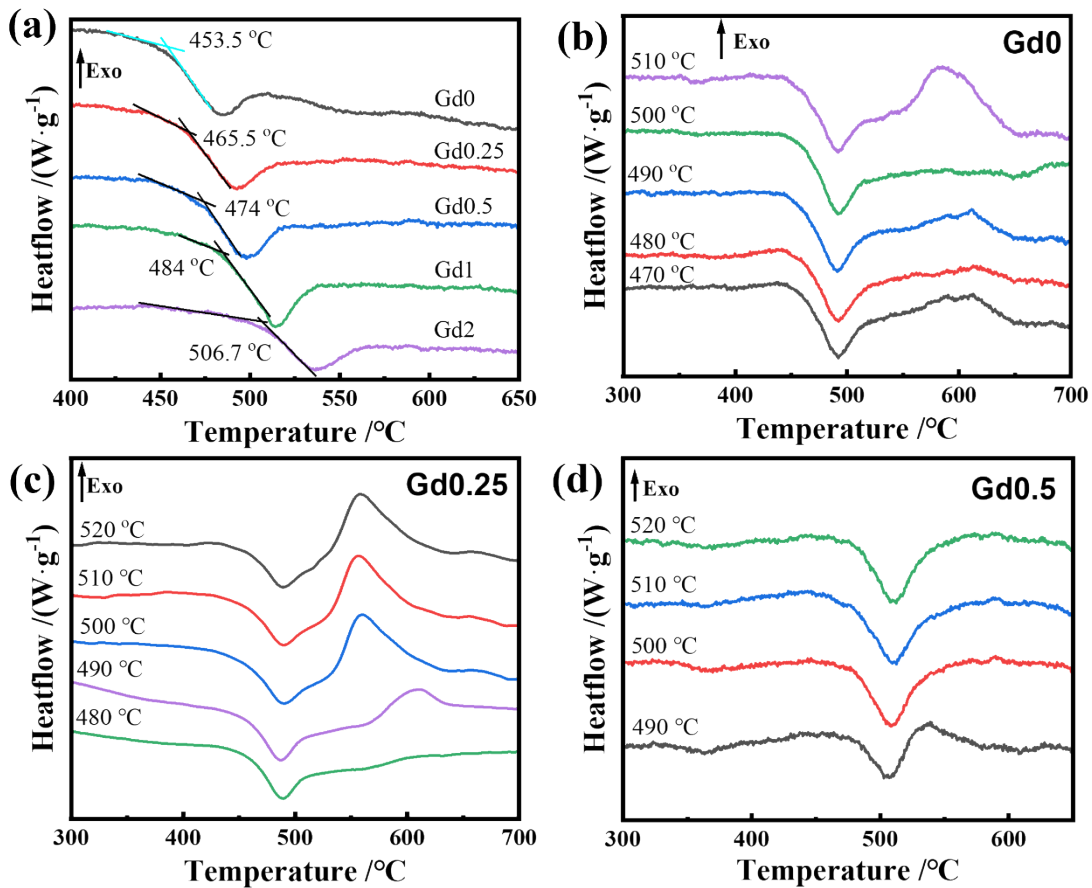


图 5 (a) Gd0-Gd2 玻璃的 DSC 曲线, (b) Gd0 不同温度下成核的 DSC, (c) Gd0.25 不同温度下成核的 DSC, (d) Gd0.5 不同温度下成核的 DSC

Fig. 5 (a) DSC curves of glasses from Gd0 to Gd2, (b) DSC curves of Gd0 nucleated at different temperatures, (c) DSC curves of Gd0.25 nucleated at different temperatures, (d) DSC curves of Gd0.5 nucleated at different temperatures

表 1 不同 Gd³⁺ 掺杂浓度 PTR 玻璃的热分析数据

Table 1 Thermal analysis data of PTR glasses with different concentrations of Gd³⁺ ions

样品	T_g (°C)	T_p (°C)	备注
Gd0	453.5	582.4	仅在 510 °C 成核后出现析晶峰
Gd0.25	465.5	554.5	在 500 - 520 °C 成核后均出现析晶峰
Gd0.5	474	—	未观察到析晶峰
Gd1	484	—	未观察到析晶峰
Gd2	506.7	—	未观察到析晶峰

图 5c 与 5d 分别为 Gd0.25 与 Gd0.5 样品在不同温度下成核 1 h 后的 DSC 曲线。与 Gd0 样品仅在 510 °C 下出现结晶峰的行为不同, Gd0.25 样品

在 500 °C、510 °C 和 520 °C 的成核热处理后, DSC 中都出现了一个明显的结晶峰, 其峰形比 Gd0 在 510 °C 下的结晶峰更为显著。这表明适量 (0.25 mol%) 的 Gd³⁺ 掺杂显著降低了 PTR 玻璃析晶的动力学能垒, 促进了 NaF 晶体的成核与生长。然而, 当 Gd³⁺ 掺杂浓度增至 0.5 mol% 时 (图 5d), 在所有测试的成核温度下, 其 DSC 曲线均未出现可辨别的结晶峰, 其行为与更高浓度 (Gd1 和 Gd2) 的样品一致。这清晰地表明, Gd³⁺ 对 PTR 玻璃析晶行为的影响呈现出先促进后抑制的效应。

3.6 晶相分析

如图 6a 所示, PTR 玻璃样品的 XRD 中观察到

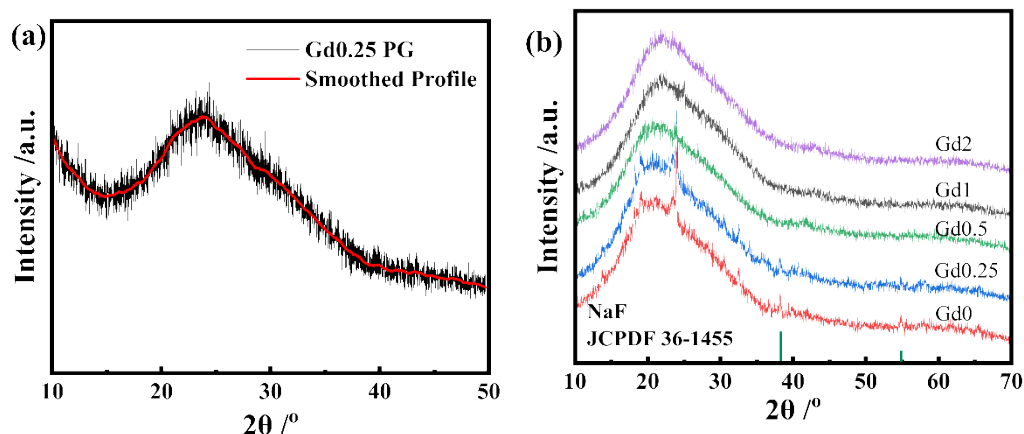


图6 (a)Gd0.25玻璃的X射线衍射图,(b)Gd0-Gd2样品析晶后的X射线衍射图

Fig. 6 (a) XRD pattern of the Gd0.25 glass, (b) XRD patterns of the Gd0 to Gd2 glasses after crystallization

一个宽泛的峰。这表明玻璃样品的无定形性质。这表明添加掺杂剂不会显著影响玻璃样品的无定形结构。将样品在 T_g+60 °C下成核热处理 1 h, T_g+90 °C下析晶热处理 2 h, 对析晶后的样品进行 XRD 测试, 结果如图 6b 所示, 经相同的光热诱导析晶处理后, 仅 Gd0 与 Gd0.25 样品在约 38° 和 55° 处出现了归属于 NaF 晶相的明显衍射峰, 证实了 NaF 晶体的成功析出。值得注意的是, Gd0.25 样品的衍射峰强度相较于 Gd0 样品有显著增强, 且峰形更为尖锐。这与 DSC 结果共同证实了低浓度 Gd^{3+} (0.25 mol%) 对 NaF 析晶的促进作用。该促进作用源于其独特的光谱调控功能, Gd^{3+} 凭借其在紫外区的强吸收能力, 通过非辐射弛豫将吸收的光能高效传递给 Ce^{3+} , 从而在不增加 Ce^{3+} 掺杂的情况下促进了 Ag 纳米颗粒的形成, 为 NaF 提供了更多的成核位点。

相比之下, Gd0.5、Gd1 和 Gd2 样品的 XRD 图谱与未热处理的前驱体玻璃(图 6a)无异, 均仅呈现宽阔的非晶弥散峰, 未见任何晶体衍射信号。这无可辩驳地证明, 当 Gd^{3+} 掺杂浓度达到或超过

0.5 mol% 时, 促进作用被抑制作用取代。这主要归因于两点: 其一, 高浓度下 Gd^{3+} 之间的能量迁移导致能量耗散(浓度猝灭), 切断了向 Ce^{3+} 的能量输送; 其二, Gd^{3+} 强化玻璃网络结构, 不仅阻碍了离子的物理扩散, 更关键的是抑制了光生电子的长程迁移, 使得 Ag^+ 的还原过程受阻。两者共同作用, 最终完全抑制了 NaF 晶体的析出^[20-22]。这种致密的网络结构同样阻碍了电子和空穴的迁移, 电子的跳跃迁移变得困难。因此, 即使 Ce^{3+} 被电离了, 电子也可能被束缚在 Ce^{4+} 附近或与 Gd^{3+} 相关的陷阱中, 无法有效参与 Ag^+ 的还原过程。

3.7 微观形貌

图 7 展示了 (a) Gd0、(b) Gd0.25 与 (c) Gd0.5 样品在相同光热诱导析晶处理后的 SEM 照片, 其结果与 XRD 及 DSC 数据高度一致。如图 7a 所示, 未掺杂的 Gd0 样品表面分布着大量尺寸相对均匀的 NaF 晶体。这些晶体轮廓清晰, 表明晶体生长较为完整。在图 7b 中, Gd0.25 样品展现出了最为显著的析晶现象。其表面的 NaF 晶体密度显著

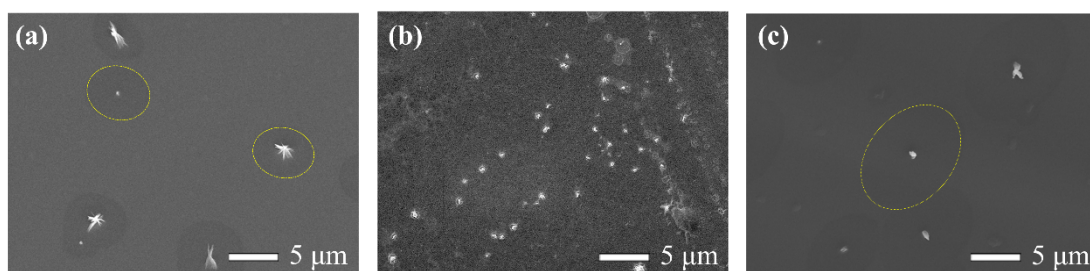


图7 经过析晶热处理后的样品中析出的晶体SEM图像(a)Gd0、(b)Gd0.25和(c)Gd0.5

Fig. 7 SEM images of crystals precipitated in the samples after crystallization (a) Gd0, (b) Gd0.25, and (c) Gd0.5

高于Gd0样品,且晶体尺寸分布更为集中,晶界更为清晰。NaF晶体旁边的阴影区域是典型的溶质耗尽区。在晶体生长过程中,周围的 Na^+ 和 F^- 离子向晶体扩散并嵌入晶格,导致晶体邻近区域的玻璃基质中Na和F元素含量急剧下降,这种局部的成分差异在扫描电镜下表现为衬度较暗的阴影区域。然而,在图7c的Gd0.5样品中,微观形貌发生了根本性转变。视野内几乎观测不到任何明显的晶体颗粒,表面呈现均匀、致密且光滑的非晶态玻璃特征。这表明 Gd^{3+} 的引入大幅度抑制了光热

折变过程所依赖的析晶行为,导致玻璃中析出NaF纳米晶了形成光栅功能的能力。

图8展示了Gd0.25样品在不同成核与析晶工艺组合下的SEM图像,通过对比成核温度 T_1 (510 °C、520 °C)、成核时间 t_1 (30 min、60 min)、析晶温度 T_2 (530 °C、540 °C)及析晶时间 t_2 (30 min、60 min)四个变量,系统研究了工艺参数对NaF晶体形貌的调控规律,结果表明析出晶体的形貌可归纳为三类:尺度较大的针状结构、粒径较小的球状颗粒,以及高温条件下诱发的聚集状晶体。

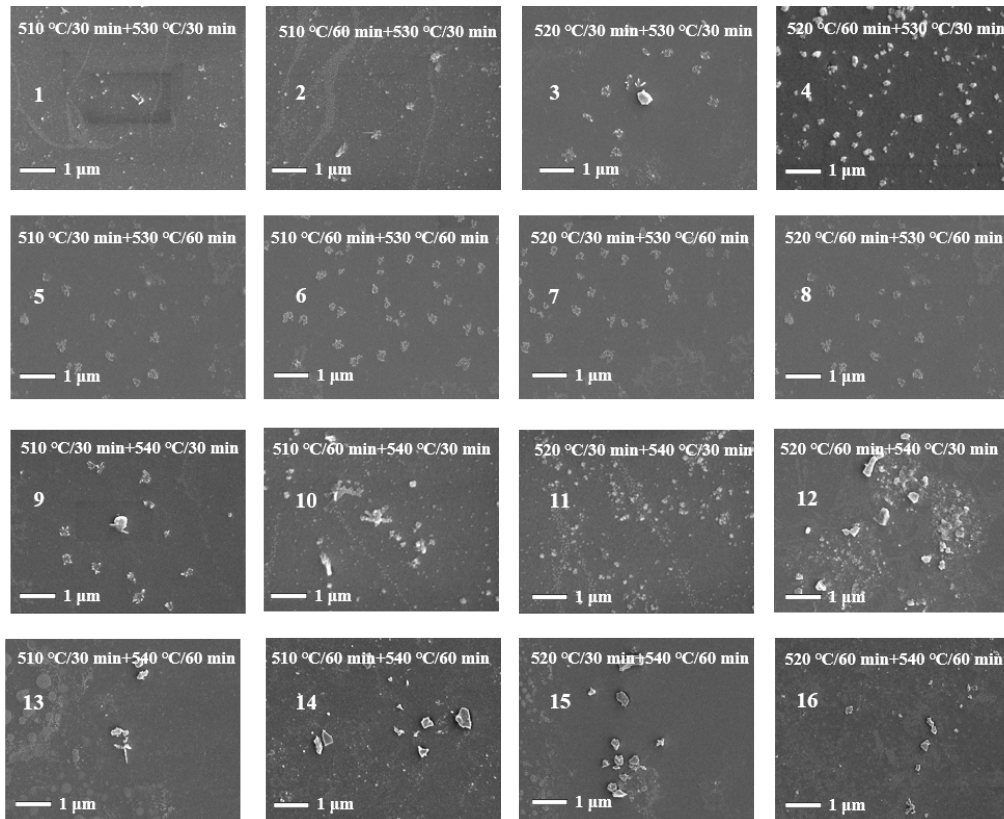


图8 不同条件下热处理后的Gd0.25样品的SEM照片

Fig. 8 SEM images of Gd0.25 samples after heat treatment under different conditions

从SEM照片中得出以下规律:(1)对比510 °C与520 °C成核的样品,在相同 t_1 及后续析晶条件下,520 °C成核的样品中晶体密度显著更高,针状晶体的长径比增大,球状晶体的数量也有所增加。这表明520 °C更接近Gd0.25样品的最佳成核温度,有利于形成更多、更均匀的Ag团簇成核位点,从而诱导后续NaF晶体的密集析出。(2)在相同的 T_1 条件下, t_1 从30 min延长至60 min,样品的晶体密度明显提升,针状晶体长度增加,球状晶体尺寸略有增大。这说明 t_1 为30 min可能尚未使Ag团簇达到饱和状态,延长至60 min可获得更充分的

成核效果。(3) T_2 对晶体形貌的影响最为显著。在530 °C析晶时,针状与球状晶体分布较为分散,晶界清晰,晶体尺寸相对均匀。当 T_2 升高至540 °C时,晶体出现明显的聚集现象,部分区域形成由针状或球状晶体聚集而成的团簇结构,晶体之间的界限变得模糊。这是由于高温下 Na^+ 与 F^- 离子扩散速率加快,晶体生长驱动力增强,同时局部成分过饱和导致二次成核或晶体合并。(4)在相同 T_2 条件下, t_2 从30 min延长至60 min,晶体的聚集程度加剧。特别是在 T_2 为540 °C时,60 min处理后样品中聚集状晶体团簇的尺寸和密度均显著高于

30 min 处理的样品,表明高温长时析晶易导致晶体过度生长。

实现小尺寸、高密度晶体析出的工艺窗口集中于较高的成核温度与较长的成核时间,配合较低的析晶温度与较短的析晶时间。这是因为较高的成核温度与较长的成核时间保障了 Ag 晶核的大量生成;较低的析晶温度与较短的析晶时间则在维持析晶活化能的同时抑制生长速率,从而在确保 NaF 析出的前提下有效限制晶体尺寸。因此,为获得尺寸均匀、分布独立的 NaF 晶体,应采用 520 °C 成核 60 min、530 °C 析晶 30 min 的热处理制度。

3.8 元素分析

为了分析 Gd^{3+} 在 PTR 玻璃中的结构修饰机制,特别是其与玻璃网络中非桥氧(Non-bridging oxygen, NBO)的相互作用,对 Gd0.25 样品进行了 XPS 分析,如图 9 所示。图 9a 为 Gd 4d 的高分辨 XPS 谱,在 150~155 eV 范围内可拟合为三个特征峰,分别位于 151.0 eV、152.0 eV 和 154.3 eV。其

中,151.0 eV 和 152.0 eV 的两个峰分别归属于 Gd^{3+} 的 $Gd 4d_{5/2}$ 和 $Gd 4d_{3/2}$ 自旋-轨道分裂信号。位于 154.3 eV 处的弱峰归属于等离子损失峰,这反映了 Gd^{3+} 与周围玻璃网络之间存在较强的电子耦合作用。图 9b 为 O 1s 的高分辨谱,位于 528.8 eV 的峰归属于晶格氧,代表玻璃网络中完全聚合的桥氧;位于 531.5 eV 的峰归属于 NBO 或缺陷氧,该峰的出现证实了玻璃网络中 NBO 的存在;位于 532.8 eV 的峰则归属于样品表面的吸附氧或羟基物种。NBO 峰的结合能相对较高,这通常意味着 NBO 与高场强的阳离子(如 Gd^{3+})发生了强相互作用。 Gd^{3+} 作为高场强网络修饰体,优先与 NBO 结合形成 $Gd-O-Si$ 或 $Gd-O-Al$ 键,从而提高了玻璃网络的连接度。图 9c 和图 9d 分别为 Si 2p 和 Al 2p 的高分辨谱。Si 2p 峰位于约 100.9 eV, Al 2p 峰位于约 75.3 eV,峰位与峰形均符合玻璃网络中 $[SiO_4]$ 和 $[AlO_4]$ 四面体的典型特征,未出现明显的元素态或金属态偏移。

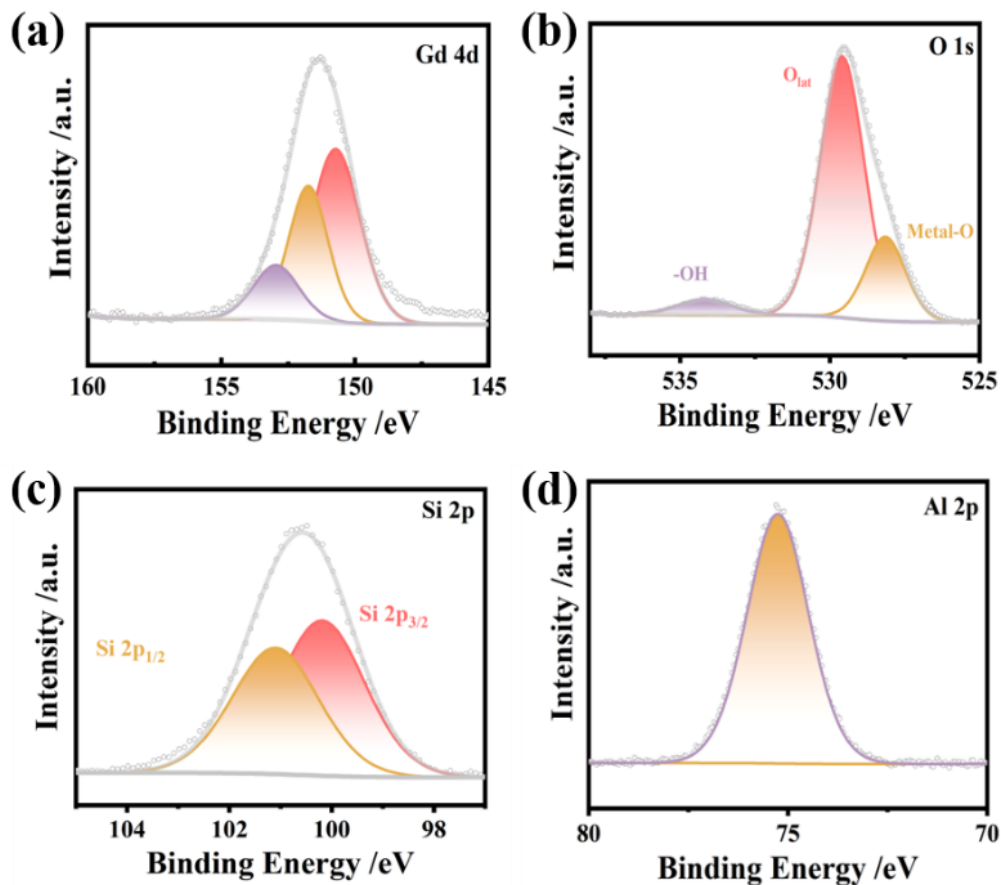


图 9 Gd0.25 样品的 XPS 高分辨精细谱 (a) Gd 4d, (b) O 1s, (c) Si 2p, (d) Al 2p

Fig. 9 High-resolution XPS spectra of Gd0.25 glass sample (a) Gd 4d, (b) O 1s, (c) Si 2p, (d) Al 2p

4 总 结

本研究揭示了Gd³⁺在PTR玻璃中“光学敏化”与“结构调控”的双重作用及其浓度依赖的“阈值效应”。光谱分析表明,Gd³⁺通过共振能量转移将Ce³⁺发光强度最高提升至未掺杂样品的1.5倍(最佳浓度1 mol%),且荧光寿命保持稳定。研究发现0.25 mol%的Gd掺杂(Gd0.25)展现出最佳的析晶促进效果。差热分析表明其在500-520 °C宽温区内出现尖锐结晶峰,优于Gd0仅在510 °C的单峰;析晶研究中NaF衍射峰显著增强;从扫描电镜照片上证实晶体数量更多、尺寸变小。低浓度

Gd³⁺(0.25 mol%)通过光谱敏化作用增强Ce³⁺的光电离效率,促进Ag纳米颗粒形成,从而诱导高密度NaF析晶;而高浓度Gd³⁺(≥0.5 mol%)因能量浓度猝灭及过度强化玻璃网络,抑制了电子迁移与离子扩散,完全阻碍NaF晶体析出。综上,Gd0.25在增强发光的同时有效促进了功能性析晶,是实现光学性能与光栅形成能力最优平衡的最佳配方。该Gd³⁺掺杂策略为高性能体布拉格光栅的研制提供了关键材料基础,同时可拓展至增强型发光器件、可调谐光子结构等新型光功能材料的开发,展现出在集成光子学与激光技术领域的广泛应用潜力。

参 考 文 献:

- [1] ANGERVAKS A E, IVANOV S A, KLIMENTEV S I, *et al.* Chirped volume Bragg grating recording in photo-thermo-refractive glass[J]. *J. Phys. : Conf. Ser.* , 2018,1062(1):012017.
- [2] DMITRY K, SERGEI I, VICTORIA K, *et al.* Thermal stability of volume Bragg gratings in chloride photo-thermo-refractive glass after femtosecond laser bleaching[J]. *Opt. Lett.* , 2018,43(5):1083-1086.
- [3] PENG C, DONG B H, YUN X J, *et al.* Method for precise evaluation of refractive index modulation amplitude inside the volume Bragg grating recorded in photo-thermo-refractive glass[J]. *Opt. Express* , 2018,26(1):157-164.
- [4] GE Z, XIONG B, LI Q, *et al.* Spectral analysis study on the UV photosensitive properties and mechanisms of photo-thermo-refractive glass[J]. *J. Non-Cryst. Solids* , 2025,658(15):123508.
- [5] LI Z, REN Q, CHANG Y, *et al.* 1D to 2D growth of NaF crystals in photothermo-refractive glasses[J]. *Cryst. Growth Des.* , 2024,24(19):7981-7989.
- [6] NIKONOROV N, SGIBNEV Y, MIRONOV L, *et al.* Combining three technologies in photo-thermo-refractive glass: photo-thermo-induced crystallization, chemical etching, and ion exchange[J]. *Opt. Mater.* , 2025,166:117181.
- [7] CHAI C, YAN Y, CAO B, *et al.* Low melting temperature chloride borosilicate photothermal refractive glass for holographic applications[J]. *Ceram. Int.* , 2025,51(12A):15129-15137.
- [8] ULLAH I, SARUMAHA C S, ANGNANON A, *et al.* Gd₂O₃-modulated borate glass for the enhancement of near-infrared emission via energy transfer from Gd³⁺ to Nd³⁺[J]. *RSC Adv.* , 2024,14(23):16501-16509.
- [9] 卢紫微,刘永福,罗朝华,等. Li(Sc,M)Si₂O₆:Cr³⁺(M=Ga³⁺/Lu³⁺/Y³⁺/Gd³⁺)的近红外发光性能[J]. *发光学报*, 2024,45(3):407-414.
LU Z W, LIU Y F, LUO Z H, *et al.* Near-infrared luminescence of Li(Sc, M)Si₂O₆: Cr³⁺(M= Ga³⁺/Lu³⁺/Y³⁺/Gd³⁺)[J]. *Chin. J. Lumin.* , 2024,45(3):407-414. (in Chinese)
- [10] 曾照明,万垂铭,肖国伟,等. 大功率白光LED荧光胶和荧光片玻璃封装的光热性能[J]. *发光学报*, 2024,45(3):516-523.
ZENG Z M, WAN C M, XIAO G W, *et al.* Photothermal performance of high-power white LED packaged with phosphor-in-silicone and phosphor-in-glass [J]. *Chin. J. Lumin.* , 2024,45(3):516-523. (in Chinese)
- [11] 刘银,万杰,肖永宝,等. 新型Al₂O₃-CaO-ZnO玻璃制备与Er³⁺:2.7 μm中红外发光性能[J]. *发光学报*, 2024,45(5):727-735.
LIU Y, WAN J, XIAO Y B, *et al.* Preparation and Preparation and Er³⁺:2.7 μm Mid-infrared Emission Properties of Novel Al₂O₃-CaO-ZnO Glass [J]. *Chin. J. Lumin.* , 2024,45(5):727-735. (in Chinese)
- [12] 张琦,迟宏毅,吴海洋,等. YAG:Ce玻璃陶瓷选择性激光烧结制备及其发光性能[J]. *发光学报*, 2023,44(9):1581-1587.
ZHANG Q, CHI H Y, WU H Y, *et al.* Luminescence properties of selective laser sintered YAG:Ce glass ceramic phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.* , 2023,44(9):1581-1587. (in Chinese)

- [13] ZHANG Y, SOHRABIS, LI X, *et al.* Tailored gradient nanocrystallization in bulk metallic glass via ultrasonic vibrations [J]. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2025, 210:109-120.
- [14] SASMAL N, GARAI M, KARMAKAR B. Influence of Ce, Nd, Sm and Gd oxides on the properties of alkaline-earth borosilicate glass sealant[J]. *J. Asian Ceram. Soc.*, 2016, 4(1):29-38.
- [15] NOVOTNY R W, BRINKMANN K-T, BORISEVICH A, *et al.* Study of the new glass and glass ceramic stoichiometric and Gd³⁺-loaded BaO*2SiO₂ (DSB:Ce) Scintillation Material for Future Calorimetry [J]. *J. Phys. : Conf. Ser.*, 2017, 928(1):012034.
- [16] KHALDOON N, SERGEI I, RUFINA K, *et al.* A novel photo-thermo-refractive glass with chlorine instead of bromine for holographic application[J]. *Ceram. Int.*, 2022, 48(18):26750-26757.
- [17] DHALE S P, UGEMUGE N S, SINGH V, *et al.* Wet-chemical synthesis of ‘snow stone’ chiolite Na₅Al₃F₁₄:Ce³⁺, Gd³⁺ UVB emitting phosphors[J]. *J. Mol. Struct.*, 2025, 1320:139533.
- [18] OMURO K, YOSHINO M, BARTOSIEWICZ K, *et al.* Insights into luminescence and energy transfer processes in Ce³⁺ and Tb³⁺ co-doped (Gd, Y)₃Al₂Ga₃O₁₂ garnet single crystals[J]. *J. Lumin.*, 2024, 273:120663.
- [19] PUSTOVAROV V A, TAVRUNOV D A, KOMENDO I Y, *et al.* Ultraviolet up-conversion luminescence and energy transfer in (Gd, Y)₃Al₂Ga₃O₁₂ ceramics doped with Pr³⁺ ions[J]. *Opt. Mater.*, 2025, 167:117302.
- [20] AZLAN M N, EEVON C, HALIMAH M K, *et al.* Effect of Gd³⁺ on optical and thermal properties of tellurite glass[J]. *J. Theor. Appl. Phys.*, 2020, 14(2):1-11.
- [21] AZLAN M N, EEVON C, HALIMAH M K, *et al.* Optical and thermal properties of TeO₂ - B₂O₃ - Gd₂O₃ glass systems [J]. *Mater. Sci. -Pol.*, 2019, 37(4): 517-525.
- [22] RAYKOV R, STANEVA A, DIMITRIEV Y, *et al.* Dielectric relaxation in glass and glass-ceramic materials of the system La₂O₃-Gd₂O₃-PbO-MnO-B₂O₃[J]. *Int. J. Appl. Glass Sci.*, 2019, 10(1):75-82.



王业森(2000-),男,石家庄无极人, 硕士研究生,2023年于武汉理工大学攻读硕士,从事PTR玻璃的研究。
E-mail: 1625743424@qq.com



许银生(1984-),男,甘肃武威人,研究员,博士生导师,主持国家自然科学基金等国家级项目5项,省部级项目6项,主要研究方向为红外玻璃和光纤、磁光玻璃、光热敏折变玻璃等特种光学玻璃,《发光学报》青年编委。
E-mail: xuyinsheng@whut.edu.cn