

文章编号: 1000-7032(2012)06-0606-05

阳离子对 Er^{3+} 掺杂硼酸盐玻璃结构和发光特性的影响

周永亮, 张晓松, 冯志军, 凌 志, 李 岚*

(天津理工大学 材料物理研究所, 天津 300384)

摘要: 针对 Si/Al 掺杂量增大使 $\text{BaO}-(1-x)\text{SiO}_2-x\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-0.005\text{Er}^{3+}$ ($x=0, 0.5, 1$, 摩尔分数) 玻璃样品的 1 540 nm 红外发光和 540 nm 上转换发光强度呈现相反的变化趋势, 讨论了阳离子掺杂对稀土离子周边对称性和电负性变化与荧光行为的内在关系。红外傅里叶透射光谱显示, 不同掺杂浓度下样品的最大声子能量没有明显变化, 说明光谱随掺杂浓度的变化与玻璃体系的最大声子能量无关。根据 Judd-Ofelt 理论计算了 $^4\text{I}_{13/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的光学参数, 通过比较两能级的跃迁几率 (A)、寿命 (τ)、荧光分支比 (β) 和受激发射截面 (σ) 等光学参数, 发现 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的相关参数呈现相反的趋势。最后测试了样品 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级下 1 540 nm 的寿命, 进一步从电负性角度考虑了样品的发光效率。理论计算和实验结果相符。

关键词: 硼酸盐玻璃; 红外发光; 上转换发光; Judd-Ofelt 理论

中图分类号: TN304.81

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20123306.0606

Influence on The Structure and Luminescence Properties of Er^{3+} -doped Borate Glass for Cation

ZHOU Yong-liang, ZHANG Xiao-song, FENG Zhi-jun, LING Zhi, LI Lan*

(Institute of Material Physics, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

* Corresponding Author, E-mail: lilan@tjut.edu.cn

Abstract: With the Si/Al doping quantity increasing, the intensity of the $\text{BaO}-(1-x)\text{SiO}_2-x\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-0.005\text{Er}^{3+}$ ($x=0, 0.5, 1$, mole fraction) glass samples show the opposite trend at 1 540 nm infrared emitting and 540 nm up-conversion luminescence. We discuss the internal relation between the rare earth ion's peripheral micro structure and fluorescence behavior. The process of electron transition for up-conversion and infrared emitting are illustrated by the energy diagram. Infrared FTIR transmission spectra show that the maximum phonon energy does not significantly change with the doping concentration. This indicates that the change of spectrum in different concentration is not derived from the influence of the maximum phonon energy. The calculation by Judd-Ofelt theory shows that the local symmetry around rare earth ions varies with doping quantity of $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$. Radiative decay rates (A), the radiative lifetime (τ), fluorescence branching ratios (β), and stimulated emission cross section (σ) for 540 nm and 1.54 μm are calculated. The results show that the changes are opposite. Finally, the fluorescence decaying curves of $^4\text{I}_{13/2}$ - $^4\text{I}_{15/2}$ for Er^{3+} in the borate glass samples are characterized, which is consistent with the experimental results.

Key words: borate glass; infrared luminescence; up-conversion luminescence; Judd-Ofelt theory

收稿日期: 2012-02-29; 修订日期: 2012-04-04

基金项目: “973”项目、国家自然科学基金(60877029, 60977035)资助项目

作者简介: 周永亮(1984-), 男, 山西朔州人, 主要从事无机发光材料的研究。

E-mail: zhousan1984@yahoo.com.cn, Tel: (022)60215266

1 引言

稀土掺杂发光材料在激光、彩色显示、数据存储等领域有着广泛的应用^[1-2]。稀土离子周围的微结构变化会改变键的共价性和对称性,从而影响稀土发光的跃迁几率和荧光强度。2002年,加拿大肯考迪尔大学的 John A. Capobianco^[3]对比了 Y₂O₃:Er³⁺ 纳米状态和体材料下的上转换发光性能,发现 Er³⁺ 在两种环境下周围基团的差异会影响(²H_{11/2},⁴S_{3/2})→⁴I_{15/2}和⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2}能级之间的能量传递机制,从而导致上转换发光的细微差异。2009年,西班牙科学家 J. del-Castillo^[4]报道了在掺 Er³⁺ 硅酸盐玻璃材料中加入 PbF₂ 微晶使 Er³⁺ 在绿光和红光的上转换效率提高,认为是 PbF₂ 微晶影响了 Er³⁺ 能级分裂的斯塔克效应,获得的样品同时具有高的机械强度、稳定性和易于加工的特点。E. Radzhabov^[5]等人在2004年发现主族碱金属阳离子(Na, K, Rb, Cs)取代 BaF₂ 中的 Ba²⁺ 后引起了 BaF₂ 中稀土离子 La³⁺ 周边的局域对称性和 La—Ba 离子键长的变化,影响了稀土离子 La³⁺ 在 X 射线激发下的发射效率。Al³⁺ 和 Si⁴⁺ 的电负性和离子半径较为相近,2010年日本 S. Kikkawa^[6] 等人研究了 Eu²⁺ 掺杂的 β-SiAlON 发光特性,通过不同的 Si/Al 比调节 Eu²⁺ 在 415 nm (紫光) 和 540 nm (绿光) 的发射强度,制造一个单一材料的白光发射,结果表明不同的 Si/Al 比改变了 Eu²⁺ 周围 N—O 的配位键,从而改变了 Eu²⁺ 的发光性质。红外光泵浦下的稀土离子玻璃或者玻璃陶瓷的上转换发光,由于在激光器、下一代照明和显示以及生物识别等方面的应用而获得了广泛的关注。对于玻璃材料,其上转换发光的产生与基质材料和激活剂离子密切相关,可以通过选择低声子能量的材料体系和合适能级结构的稀土离子、利用敏化离子的能量传递或调制稀土离子所在的晶体场等途径提高材料的发光效率。

Er³⁺ 具有丰富的能级结构和长寿命的中间态能级,是能够实现上转换的重要的稀土离子之一。本文研究了不同 Si/Al 比对 BaO-(1-x)SiO₂-xAl₂O₃-B₂O₃-0.005Er³⁺ (x=0,0.5,1,摩尔分数)玻璃的上转换和红外发光光谱的影响,结合红外傅里叶透射光谱和 Judd-Ofelt 理论探讨了晶体场强和对称性变化与 Er³⁺ 上转换发光的内在机制

和相互关系。

2 实验

采用高温固相法获得成分为 BaO-(1-x)SiO₂-xAl₂O₃-B₂O₃-0.005Er³⁺ (x=0,0.5,1) 的玻璃样品,分别记作 B1、B2、B3。原料中 BaCO₃、SiO₂、Al₂O₃、H₃BO₃ 为分析纯,Er(CH₃COO)₃ 为 99.99% 纯度。将原料按比例称量并充分研磨后,放入硅碳棒高温升降炉中 1 100 °C 保温 50 min,在高温下取出迅速冷却,最后在低温马弗炉中退火数小时获得样品。采用 Jobin Yvon FL3-212-TCSPC 荧光分光光度计测得样品的荧光光谱,采用日立 U-4100 型紫外吸收分光光度计测得样品的吸收光谱,采用日本 JASCO 分光公司 FT/IR-4200 测得红外傅里叶透射光谱。所有的光谱测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

图 1 为 980 nm 激发波长下 B1、B2、B3 材料的上转换和近红外发光光谱。光谱在可见光区和近红外区各有一个明显的发射峰,分别位于 540 nm 和 1 540 nm。随着 Si/Al 比的增大,上转换发光强度增强,对应于 Er³⁺ 的⁴I_{13/2}-⁴I_{15/2} 跃迁产生的 1 540 nm 的发光强度则减弱,上转换发光和红外发光的辐射强度呈相反的趋势。初步认为样品的微观结构影响了 Er³⁺ 不同能级之间的跃迁。

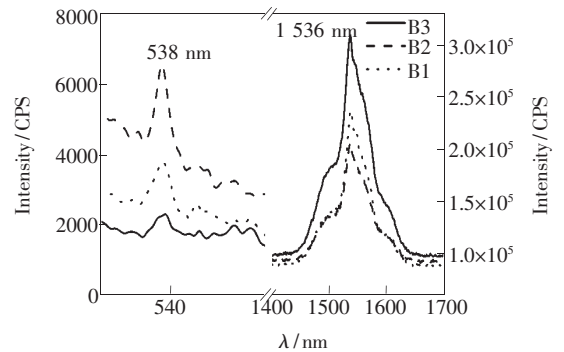


图 1 980 nm 激发下玻璃的上转换和红外光谱

Fig. 1 The up-conversion and infrared light spectra under 980 nm excitation

Er³⁺ 位于 1 540 nm 的发光来源于⁴I_{13/2}-⁴I_{15/2} 的能级跃迁,而在 980 nm 的光泵浦下产生的 540 nm 的上转换发射则属于⁴S_{3/2}-⁴I_{15/2} 的能级跃迁。利用图 2 的能级结构图对 Er³⁺ 的近红外发光以及上转换发光的电子运动过程可以解释为:在

980 nm 的光泵浦下, Er^{3+} 吸收一个光子从基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁至 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级, 该激发态能级上的部分电子将弛豫到 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级, $^4\text{I}_{13/2}$ 的电子回到基态产生 1 540 nm 的光发射; 另有部分电子继续被激发到 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级上, 经弛豫到 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级, 电子跃迁回到基态将产生 540 nm 的绿色上转换发射。电子被激发并跃迁到 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级有两种途径: 一是处于 $^4\text{I}_{11/2}$ 的电子受到另一个 980 nm 的光子激发跃迁到 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级, 定义为激发态吸收 (ESA), 表示为 $^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+}) + \text{photon} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}(\text{Er}^{3+})$; 二是处于 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级的电子回到基态把能量全部传递给同一能级的另一个电子, 使得电子获得能量跃迁到 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级, 定义为能量转换 (ET), 表示为 $^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4\text{F}_{7/2}(\text{Er}^{3+})$ 。处于 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级的电子辐射弛豫到 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级。

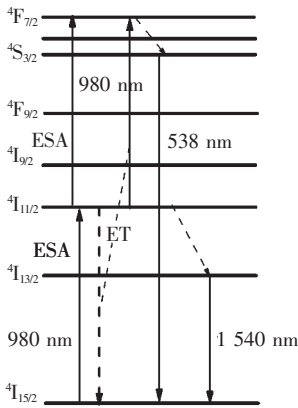


图 2 Er^{3+} 的能级图

Fig. 2 The energy level of Er^{3+} ions

基于基质和激活剂的多声子过程可以用于调制上转换机制从而获得激活剂离子不同的能量发射。Riedener 等^[7]通过比较 Er^{3+} 掺杂的 RbGd_2Cl_7 和 RbGd_2Br_7 的上转换发光光谱, 发现基质的声子特性会影响激活剂离子激发态的光学参数, 并由此调制其上转换发光。研究表明: 在玻璃体系中, 基质的最大声子能量取决于其中的网络离子基团^[8], 并成为影响玻璃上转换发光效率的主要因素^[9]。图 3 为 Er^{3+} 掺杂的玻璃样品的红外傅里叶透射光谱, 在光谱中出现的两个位于 6 524 cm^{-1} 和 3 484 cm^{-1} 的吸收峰分别对应 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 跃迁和 OH^- 伸缩模式^[10]。

根据于晓波^[11]方程 $E = 92.86105 + 0.42567R$ (E 为最大声子能量, R 代表红外透过截止边的波数),

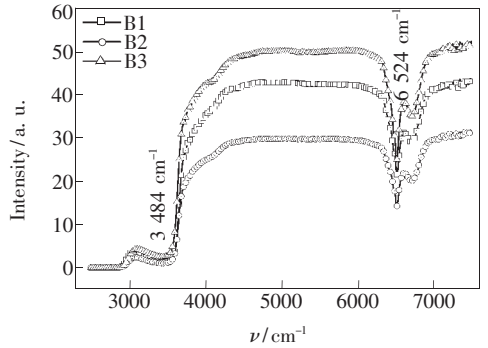


图 3 三种硼酸盐玻璃的红外傅里叶透射光谱

Fig. 3 FTIR spectra of the glasses

计算得到样品的最大声子能量为 1 469 cm^{-1} 。红外区域的透过带没有明显的变化, 说明调整阳离子组成没有影响基质的最大声子能量, 最大声子能量不是影响红外或上转换发光强度的主因。

图 4 给出了不同阳离子掺杂下的硼酸盐玻璃样品的吸收光谱。可以看出吸收谱中有多个吸收峰出现, 分别对应于 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$ 、 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ 、 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 的电子跃迁。

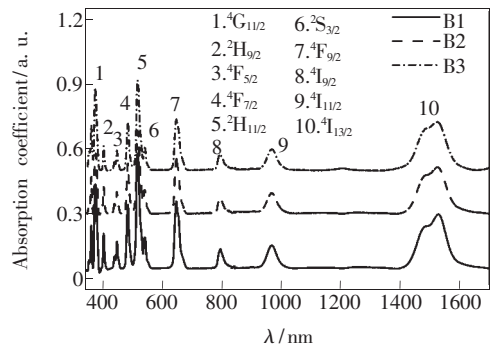


图 4 不同离子掺杂玻璃的吸收光谱

Fig. 4 The absorption spectra of several different materials

Judd-Ofelt 理论的光谱参数只与离子本身的性质及周围环境有关, 其中 Ω_2 反映了基质的配位场的对称性和共价性, Ω_2 的值越大表明稀土周围的对称性越低^[12]。对于非晶材料, 稀土离子周围局域晶体场的对称性直接影响离子的跃迁几率和非辐射弛豫。发光中心 Er^{3+} 从初态到终态能级跃迁的实验谱线强度 S_{meas} 可以根据吸收光谱和公式(1)计算获得:

$$S_{\text{meas}}(J \rightarrow J') = \frac{3ch(2J+1)}{8\pi^3\lambda_m e^3 N_0} \left[\frac{9}{(n^2+2)^2} \right] \int (\lambda) d\lambda, \quad (1)$$

其中 J 和 J' 分别为初末态总角动量量子数; n 是玻璃基质的折射率; N_0 是单位体积稀土离子浓

度; λ_m 为谱线中心波长; $a(\lambda)$ 为吸收系数; c 、 e 和 h 分别为光速、电子电量和普朗克常量。稀土离子的4f电子态的辐射跃迁强度还可以表示为:

$$S_{cal}(J \rightarrow J') = S_{ed}(J \rightarrow J') = \sum_{i=2,4,6} \Omega_i |\langle (S, L)J \| U^i \| (S', L')J' \rangle|^2, \quad (2)$$

其中, S_{ed} 为稀土离子的电偶极跃迁谱线强度; Ω_i 为强度参数,决定于基质的结构配位场的对称性和共价性; $|\langle (S, L)J \| U^i \| (S', L')J' \rangle|$ 为约化矩阵元,其值基本不随基质而变。由于与电偶极子的贡献相比较小,这里忽略磁偶极子跃迁强度 S_{md} 的贡献。联立公式(1)和(2)并利用最小二乘法拟合出不同掺杂量的 Ω_i ($i=2,4,6$)值(表1)。光谱参数中的 Ω_4 和 Ω_6 与Er³⁺所在基质玻璃的刚性有关, Ω_2 与玻璃基质中Er—O键的共价性相关,共价性越大, Ω_2 值越大。在本系列玻璃基质中SiO₂、Al₂O₃和B₂O₃均为玻璃形成体。Yun和Bray^[13]的研究结果表明,在硼硅酸盐玻璃中有可能存在[SiO₄]、[BSi₄O₁₀]、[B(BO)₄]和[BO₂O]结构单元,随着Si/Al掺杂量的变化,玻璃基质中的Er³⁺配位的非桥氧离子数目增加,Er—O键的共价性增强。另外,从电负性理论方面考虑,阴阳离子间电负性差值越小,其共价性越强, Ω_2 值越

表2 Er³⁺的⁴S_{3/2}和⁴I_{13/2}能级的辐射跃迁几率(A)、寿命(τ_0)、荧光分支比(β)和受激发射截面(σ)

Table 2 Radiative decay rates(A), radiative lifetime(τ_0), fluorescence branching ratios(β), and stimulated emission cross section(σ) for concerned green and 1.54 μ m transitions

Glass	⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2}				⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2}			
	A/s ⁻¹	τ_0/μ s	β	$\sigma/(10^{-21} \text{ cm}^{-1})$	A/s ⁻¹	τ_0/μ s	β	$\sigma/(10^{-21} \text{ cm}^{-1})$
B1	1 230.97	812.37	66.9%	3.22	373.47	2 677.59	100%	5.24
B2	1 773.19	563.96	67.3%	4.6	352.86	2 833.99	100%	4.95
B3	1 213.39	824.14	67.2%	3.16	511.99	1 953.16	100%	7.2

测试了样品的⁴I_{13/2}能级寿命,如图5所示,B1、B2、B3样品中Er³⁺的⁴I_{13/2}能级的测试辐射寿命分别为415.8,428.3,524.3 μ s。根据量子效率公式 $\eta = \tau/\tau_0$,其中 τ 是测试寿命(包括辐射跃迁和非辐射跃迁), τ_0 是计算辐射跃迁寿命,计算获得B1、B2、B3样品中Er³⁺的⁴I_{13/2}能级辐射跃迁量子效率分别为15.5%,15.1%,26.8%。据文献[17]报道,Ag离子的掺杂提高了硼酸盐玻璃⁴I_{13/2}能级辐射跃迁效率,达到了10.4%,认为电负性和发光相关,Ag、B、Al、Si的电负性分别为1.91,2.0,1.5,1.82,其中Al的电负性最低,阴阳

大。B3的 Ω_2 值最大,其数值是 $4.205 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$,大于文献中报道的其他玻璃基质^[14-16],表明B3玻璃中Er—O键的共价性最强。对于不同的Al³⁺和Si⁴⁺掺杂量,玻璃网络结构中稀土离子周围的对称性发生了变化,对称性的变化直接影响了稀土离子辐射跃迁。我们认为,两种离子共掺后形成的多种基团破坏了发光中心周围环境的对称性。

表1 Er³⁺掺杂硼酸盐玻璃的Judd-Ofelt强度参数

Table 1 Judd-Ofelt parameters of Er³⁺ doped glasses

Glass	$\Omega_2/$ (10^{-20} cm^2)	$\Omega_4/$ (10^{-20} cm^2)	$\Omega_6/$ (10^{-20} cm^2)
B1	3.083	5.645	6.410
B2	2.866	2.083	6.318
B3	4.205	2.198	9.233
Phosphate ^[14]	3.79	0.13	1.21
Tellurite ^[15]	3.40	1.00	0.20
Fluoride ^[16]	2.91	1.78	1.00

利用强度参数 Ω_i 计算了钇掺杂硼酸盐在不同Si/Al浓度时⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}跃迁(540 nm)和⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2}跃迁(1 540 nm)的受激辐射截面、荧光分支比,结果如表2所示。

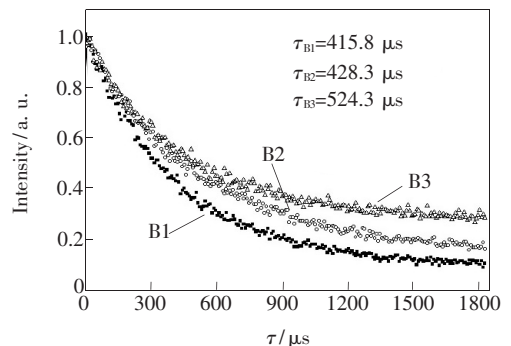


图5 硼酸盐玻璃样品中Er³⁺的⁴I_{13/2}能级荧光衰减曲线
Fig.5 Fluorescence decaying curves of ⁴I_{13/2}-⁴I_{15/2} for Er³⁺ in the borate glass samples

离子的电负性差值最小。其共价性越强,发光效率越高。这与 Judd-Ofelt 理论计算中 Ω_2 和实验结果相吻合。

4 结 论

选用透过率高、合成温度低、稀土离子溶解度大的硼酸盐玻璃作为研究对象,对 Er^{3+} 掺杂的发光玻璃进行了研究,测试了样品的可见吸收、红外傅里叶

透射、上转换发光和红外发光。Judd-Ofelt 理论计算结果表明, Al^{3+} 和 Si^{4+} 掺杂量的改变影响了稀土离子周围的局部对称性。同时计算了稀土 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的跃迁几率(A)、寿命(τ)、荧光分支比(β)、受激发射截面(σ)和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的相关参数,发现它们的变化呈现相反的趋势,与实验结果相符。最后测试了样品 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级荧光衰减曲线,从电负性的角度进一步说明了微观结构和发光的关系。

参 考 文 献:

- [1] Banyasz I, Berneschi S, Khanh N Q, *et al.* Structural and functional characterisation of slab waveguides written in Er^{3+} -doped tellurite glass, CaF_2 , $\text{Bi}_4(\text{GeO}_4)_3$ and $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ crystals via implantation of MeV N^+ ions [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2011, 15(1):1757-1762.
- [2] Wang Yang, Zhang Jisen, Lv Shaozhe, *et al.* Durability and near-infrared photoluminescence of Er^{3+} -doped $(\text{ZnO})_{1-x-y}(\text{P}_2\text{O}_5)_x(\text{B}_2\text{O}_3)_y$ glass systems [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(6):796-799 (in English).
- [3] John A C, Fiorenza V, Boyer J C. Enhancement of red emission ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) via upconversion in bulk and nanocrystalline cubic $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106(6):1181-1187.
- [4] Castillo J D, Yanes A C, Ramos J M, *et al.* Sol-gel preparation and white up-conversion luminescence in rare-earth doped PbF_2 nanocrystals dissolved in silica glass [J]. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2010, 53(3):509-514.
- [5] Radzhabov E, Istomin A, Nepomnyashikh A, *et al.* Exciton interaction with impurity in barium fluoride crystals [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, 2005, 537(1):71-75.
- [6] Zhu X W, Masubuchi Y, Motohashi T, *et al.* The z value dependence of photoluminescence in Eu^{2+} doped-SiAlON ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_{8-z}$) with $1 \leq z \leq 4$ [J]. *J. Alloys Compd.*, 2010, 489(1):157-161.
- [7] Riedener T, Karl K, Hans U G. Upconversion luminescence in Er^{3+} -doped RbGd_2Cl_7 and RbGd_2Br_7 [J]. *Inorg. Chem.*, 1995, 34(10):2745-2752.
- [8] Yang Z M, Xu S Q, Dai S X, *et al.* Thermal stability and optical transition of Er^{3+} in sodium-lead-germanate glasses [J]. *J. Mater. Sci.*, 2004, 39(11):3641-3646.
- [9] Pan Z D, Steven H M. Raman spectra and thermal analysis of a new lead-tellurium-germanate glass system [J]. *J. Non-Cryst. Solids.*, 1997, 210(1):130-135.
- [10] Gerhards M, Schiewek M, Unterberg C, *et al.* OH stretching vibrations in aromatic cations: IR/PIRI spectroscopy [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, 297(5-6):515-522.
- [11] Yu Xiaobo, Zhao Xin, Li Changmin, *et al.* Infrared spectrum estimation for maximum phonon energy in optical glasses [J]. *J. Dalian. Poly. Univ.* (大连工业大学学报), 2008, 27(2):155-157 (in Chinese).
- [12] Ghosh A, Debnath R. Judd-Ofelt analysis of Er^{3+} activated lead free fluoro-tellurite glass [J]. *Opt. Mater.*, 2009, 31(4):604-608.
- [13] Yun Y H, Bray P J. Optical absorption in an equimolar barium borosilicate glass containing titanium ions [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1978, 28(3):337-345.
- [14] Pradeesh K, Oton C J, Agotiya V K, *et al.* Optical properties of Er^{3+} doped alkali chlorophosphate glasses for optical amplifiers [J]. *Opt. Mater.*, 2008, 31(2):155-160.
- [15] Nandi P, Jose G, Jayakrishnan C, *et al.* Femtosecond laser written channel waveguides in tellurite glass [J]. *Opt. Express*, 2006, 14(25):12145-12150.
- [16] Wetenkamp L, West G F, Tobben H. Co-doping effects in erbium $^{3+}$ and holmium $^{3+}$ doped ZBLAN glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, 140(1):25-30.
- [17] Ebendor H, Ehrta D, Bettinelli M, *et al.* Effect of glass composition on Judd-Ofelt parameters and radiative decay rates of Er^{3+} in fluoride phosphate and phosphate glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, 240(1-3):66-78.