

文章编号: 1000-7032(2015)03-0305-07

## Er<sup>3+</sup> /Yb<sup>3+</sup> 共掺 TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃中银纳米晶的析出及发光性能

张 硕<sup>1</sup>, 林 健<sup>1,2\*</sup>, 张文俊<sup>1</sup>

(1. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 201804;  
2. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804)

**摘要:** 采用熔融冷却法制备了 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺 TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AgNO<sub>3</sub> 玻璃, 通过热处理获得了透明含银纳米晶的碲酸盐系统玻璃。测试了不同热处理条件后所得玻璃样品的透过率及受激发射光谱, 并使用高分辨透射电镜表征玻璃中的银纳米晶, 分析了荧光增强机理。经过 390 °C 热处理 15 min 后, 玻璃中析出了银纳米晶。玻璃在银纳米晶引入前后的上转换绿、红光均为双光子吸收。银纳米晶产生的局域电场增强使得含银纳米晶玻璃的上转换发光和近红外发光都有增强, 其中上转换绿光强度是不掺 AgNO<sub>3</sub> 玻璃的 5 倍。

**关 键 词:** 碲酸盐玻璃; 铪共掺; 银纳米晶; 局域场增强

中图分类号: O482. 31 文献标识码: A DOI: 10. 3788/fgxb20153603. 0305

## Crystallization of Ag Nanocrystallites and Luminescence Properties in Er<sup>3+</sup> /Yb<sup>3+</sup> Co-doped TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glasses

ZHANG Shuo<sup>1</sup>, LIN Jian<sup>1,2\*</sup>, ZHANG Wen-jun<sup>1</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China;

2. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China)

\* Corresponding Author, E-mail: lin\_jian@tongji.edu.cn

**Abstract:** TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AgNO<sub>3</sub> glass samples were prepared *via* melt-quenching method, and the transparent tellurite glasses with Ag nanocrystallites were obtained by heat treatment. The transmittance spectra and stimulated emission spectra of the glass samples with different heat-treatment systems were measured. Ag nanocrystallites in glasses were examined by HR-TEM images, and the luminescence enhancement mechanism was also analyzed. The results show that Ag nanocrystallites are crystallized by heat treatment under 390 °C for 15 min. The two-photon absorption process of green and red light in glass does not change after Ag nanocrystallites are introduced. Because of the enhanced local electric field generated by Ag nanocrystallites, the up-conversion and near-infrared luminescence of Ag-contained glass increase, of which the green light intensity of the glass containing Ag nanocrystallites is 5 times as much as that of glass without Ag nanocrystallites.

**Key words:** tellurite glass; Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped; Ag nanocrystallites; local field enhancement

## 1 引 言

近年来,通过向稀土离子掺杂玻璃中引入金属纳米晶,利用其表面等离子体共振 (SPR) 现象或金属纳米晶对稀土离子的能量传递来提高光致发光强度<sup>[1-2]</sup>,使这类材料有望被用于光纤激光器和光纤放大器等<sup>[3-4]</sup>方面的研究受到了广泛的关注。碲酸盐系统玻璃因声子能较低、稀土离子溶解度大、折射率高、红外窗口宽及化学稳定性较好等优点,被认为是一类很有潜力的玻璃材料<sup>[5-6]</sup>。在目前的研究中,引入银纳米晶的碲酸盐玻璃体系主要是碲锌系统玻璃和碲铅系统玻璃。Qi 等<sup>[7]</sup>通过在  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-AgNO}_3$  玻璃的退火过程中析出银纳米颗粒,发现掺 0.5%  $\text{AgNO}_3$  的玻璃在 1.53  $\mu\text{m}$  处的近红外发光比不掺  $\text{AgNO}_3$  的玻璃提高了 62%。Yang 等<sup>[8]</sup>将掺  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{AgNO}_3$  的  $\text{TeO}_2\text{-PbF}_2$  玻璃热处理 6 h,上转换绿光强度提升 5 倍,继续热处理则玻璃出现失透。含铅玻璃不利于环保,在未来的应用发展势必受到限制。而比起  $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$  系统,  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$  系统玻璃的热稳定性更好,其析晶起始温度 ( $T_x$ ) 与玻璃转变温度 ( $T_g$ ) 之差  $\Delta T (T_x - T_g)$  约为 100 ~ 130  $^\circ\text{C}$ <sup>[9]</sup>,而  $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$  玻璃的  $\Delta T$  约为 70 ~ 100  $^\circ\text{C}$ <sup>[10]</sup>,即  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$  玻璃有更好的抗析晶稳定性。

有报道称在  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$  玻璃中加入  $\text{La}_2\text{O}_3$  可以进一步提高碲酸盐玻璃的抗析晶稳定性,该组成玻璃已经没有明显的析晶热效应<sup>[11]</sup>。但是,目前在  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  系统玻璃中进行稀土掺杂的研究仅仅局限于玻璃组成对稀土离子发光的影响<sup>[12]</sup>,而采用热处理方法研究  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  基质玻璃中银纳米晶的析出及其对发光性能的影响尚鲜有报道。本文在  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  玻璃的基础上引入  $\text{AgNO}_3$ ,研究了热处理温度对银纳米晶的析出及对  $\text{Er}^{3+}$  离子上转换发光强度和近红外发光的影响,并对发光机制进行了分析。

## 2 实 验

### 2.1 玻璃样品制备

分别使用纯度为 99.99% 的  $\text{TeO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$  以及纯度为 99.9% 的  $\text{WO}_3$  和  $\text{AgNO}_3$

为原料通过熔融冷却法制备了量比为 69 $\text{TeO}_2$ -23 $\text{WO}_3$ -8 $\text{La}_2\text{O}_3$ -0.5 $\text{Er}_2\text{O}_3$ -1 $\text{Yb}_2\text{O}_3$  的玻璃和同组成外加 2% 质量分数  $\text{AgNO}_3$  的玻璃,以及 69 $\text{TeO}_2$ -23 $\text{WO}_3$ -8 $\text{La}_2\text{O}_3$  并外加质量分数  $x\%$  的  $\text{AgNO}_3$  ( $x=0, 2, 3, 4$ ) 的玻璃。将原料均匀混合后放入加盖的黄金坩埚中置于 800  $^\circ\text{C}$  空气气氛下熔融 15 min,然后将玻璃液倒在预热的铜板上成型,再送入到 300  $^\circ\text{C}$  炉中退火一定时间以消除内应力,然后随炉冷却。将得到的玻璃块体切割,一部分抛光成 10 mm  $\times$  10 mm  $\times$  2 mm 的方形玻璃样品进行热处理、光谱测试和荧光寿命测试,另一部分研磨成粉末进行热分析测试和高分辨透射电镜测试。

### 2.2 样品测试

采用 Netzsch STA449C 型热分析仪测试玻璃转变温度 ( $T_g$ ) 和析晶起始温度 ( $T_x$ ),升温速率为 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。样品的透过率采用日立 U-4100 型紫外-可见-近红外分光光度计测试。以 980 nm 激光器为光源,采用 Zolix 的 Omni- $\lambda$ 300 型荧光分光光度计测试样品的荧光光谱。银纳米晶的形貌使用 JEOL JEM-2100 型高分辨透射电子显微镜观察。荧光寿命由 Edinburgh FLS920 型稳态/瞬态荧光光谱仪测得。

## 3 结果与讨论

### 3.1 碲酸盐玻璃的热稳定性和透过率

$\text{TeO}_2\text{-ZnO}$  系统玻璃的析晶起始温度  $T_x$  多在 410 ~ 430  $^\circ\text{C}$  之间<sup>[4,13]</sup>。 $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  系统玻璃的析晶热效应较小,为了探讨引入银纳米晶前后玻璃的热稳定性,图 1 给出了添加 2%  $\text{AgNO}_3$  前后玻璃的 DSC 曲线。在添加  $\text{AgNO}_3$  后,玻璃的

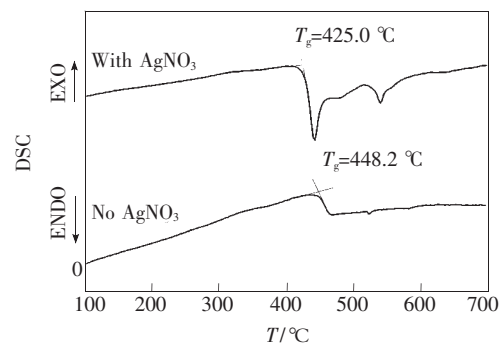


图 1 添加 2%  $\text{AgNO}_3$  前后的  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  玻璃的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  glasses with and without 2%  $\text{AgNO}_3$

$T_g$  略有下降,这可能是由于  $\text{Ag}^+$  降低了玻璃网络的致密度。而添加  $\text{AgNO}_3$  前后, DSC 曲线上均未发现明显的析晶峰,表明该组分玻璃在添加  $\text{AgNO}_3$  前后均有优秀的热稳定性。不过添加  $\text{AgNO}_3$  后,玻璃在  $540\text{ }^\circ\text{C}$  有一个吸热峰,这可能是玻璃中的  $\text{Ag}^+$  被还原成  $\text{Ag}$  时的吸热峰。

图 2 为不同热处理温度下的硝酸盐玻璃透过率。从图 2 中可以看到纯三元  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  基础玻璃 (TWL) 保持了较好的透过率。而在基础玻璃中加入稀土和 2%  $\text{AgNO}_3$  并热处理后,曲线上出现了稀土离子的吸收峰,这些吸收峰分别对应  $\text{Er}^{3+}$  离子由基态能级  $^4\text{I}_{15/2}$  至高能级  $^4\text{F}_{7/2}$  ( $488\text{ nm}$ )、 $^2\text{H}_{11/2}$  ( $522\text{ nm}$ )、 $^4\text{S}_{3/2}$  ( $545\text{ nm}$ )、 $^4\text{F}_{9/2}$  ( $654\text{ nm}$ )、 $^4\text{I}_{9/2}$  ( $800\text{ nm}$ )、 $^4\text{I}_{11/2}$  ( $974\text{ nm}$ ) 和  $^4\text{I}_{13/2}$  ( $1524\text{ nm}$ ) 的特征跃迁,以及  $\text{Yb}^{3+}$  离子从基态  $^2\text{F}_{7/2}$  到激发态  $^2\text{F}_{5/2}$  的跃迁。随着热处理温度的升高,玻璃的透过率略有下降,但所有的玻璃在热处理 5 h 后均未失透,而且在同一温度下延长热处理时间后,其透过率也只是略有下降。由于未能在图 2 上找到纳米银的表面等离子共振 (SPR) 吸收峰,所以我们制备了掺不同含量  $\text{AgNO}_3$  但不掺稀土的硝酸盐玻璃并热处理来考察 SPR 峰是否存在。图 2 插图为该系列样品的透过率曲线。可以看出  $\text{AgNO}_3$  掺量增多后,玻璃的透过率也有一定程度的下降,含 4%  $\text{AgNO}_3$  玻璃的可见光波

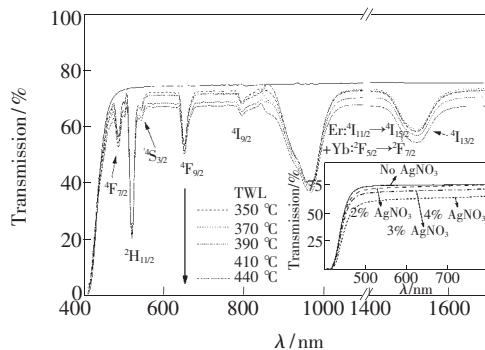


图 2 不同温度热处理 5 h 后掺 2%  $\text{AgNO}_3$  的  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  玻璃的透过率曲线,插图为掺不同量  $\text{AgNO}_3$  但不掺杂稀土的  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  玻璃的透过率曲线。

Fig. 2 Transmittance spectra of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  glasses containing 2%  $\text{AgNO}_3$  with different heat treatment temperatures for 5 h. The inset shows the transmittance spectra of  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  glass samples containing different  $\text{AgNO}_3$  content but no rare earth ions.

段透过率已降至 60%。但是在上述样品中仍未发现纳米银的 SPR 峰。有文献报道,掺  $\text{AgNO}_3$  的  $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$  系统玻璃在热处理后,其吸收曲线仅在  $560\text{ nm}$  处有一非常微弱的 SPR 峰<sup>[7,14]</sup>。而在结构更为稳定的  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  玻璃中,这种微弱的银纳米晶 SPR 峰则更难以出现。考虑到过多掺量的  $\text{AgNO}_3$  对玻璃透过率有一定影响,因此我们之后均选择掺杂质量分数为 2% 的  $\text{AgNO}_3$  的玻璃为研究对象。

### 3.2 银纳米晶的表征及析出机理

为了进一步考察热处理后的  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-AgNO}_3$  玻璃中是否存在银纳米晶,我们对  $390\text{ }^\circ\text{C}$  和  $440\text{ }^\circ\text{C}$  热处理 5 h 的样品进行了 HR-TEM 测试,分别如图 3(a) 和 3(b) 所示。从图中可见,玻璃基体中已经析出了银纳米晶粒。其中图 3(a) 中银纳米晶的大小、形状及分布比较均匀,平均尺寸约为  $5\text{ nm}$ ;而图 3(b) 中的银纳米

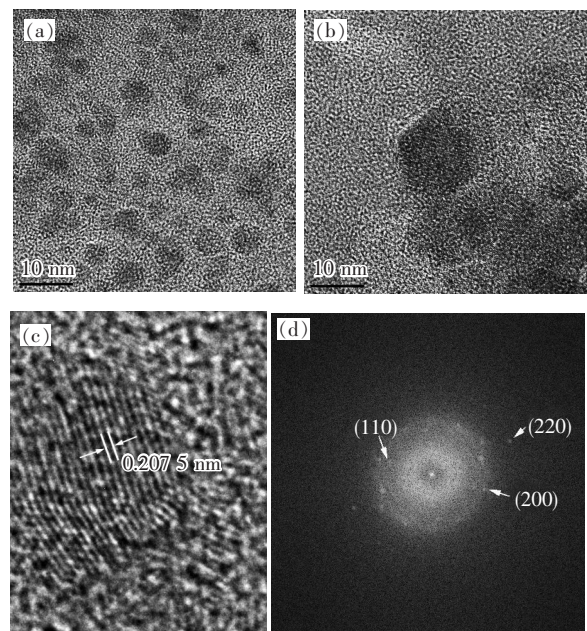


图 3  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-AgNO}_3$  玻璃中银纳米晶的 HR-TEM 照片。(a)  $390\text{ }^\circ\text{C}$  热处理样品; (b)  $440\text{ }^\circ\text{C}$  热处理样品; (c)  $390\text{ }^\circ\text{C}$  处理样品中银纳米晶放大照片; (d) 图 3(a) 的选区电子衍射花样。

Fig. 3 HR-TEM images of Ag nanocrystallites in  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-AgNO}_3$  glasses. (a) Sample heat-treated at  $390\text{ }^\circ\text{C}$ . (b) Sample heat-treated at  $440\text{ }^\circ\text{C}$ . (c) Enlarged image of sample heat-treated at  $390\text{ }^\circ\text{C}$ . (d) Selected area electron diffraction pattern of silver nanocrystallites in Fig. 3(a).



晶较大,约为 15 nm。这是由于银纳米晶在较高温度下热处理后长大所致。从图 3(c)上可观察到 390 °C 处理 5 h 样品中银的(200)晶面的原子排布,其晶面间距  $d=0.2075$  nm。图 3(d)为图 3(a)中银纳米晶的选区电子衍射花样,衍射环指数分别为(111)、(200)、(220),与银的标准卡片 JCPDS No. 04-0783 的晶面参数相一致,可知玻璃样品在热处理后析出了面心立方晶系的银纳米晶。

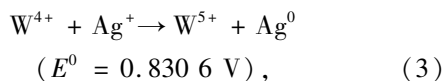
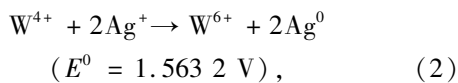
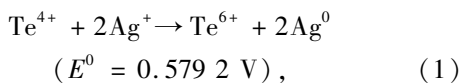
银纳米晶是在退火和热处理过程中出现的。其生长过程包括  $\text{Ag}^+$  在玻璃基质中的扩散、 $\text{Ag}^+$  被还原、银的成核和成长。银纳米晶的析出机理可由表 1 中所列出的平衡反应式的标准电动势来解释<sup>[15]</sup>。

表 1 相关氧化还原反应的标准电动势

Table 1 Electromotive force values ( $E^0$ ) of the respective redox systems

反应式	$E^0/\text{V}$
$\text{Te}^{6+}/\text{Te}^{4+}$	1.02
$\text{W}^{6+}/\text{W}^{4+}$	0.036
$\text{W}^{5+}/\text{W}^{4+}$	-0.031
$\text{La}^{3+}/\text{La}^0$	-2.379
$\text{Er}^{3+}/\text{Er}^0$	-2.331
$\text{Er}^{3+}/\text{Er}^{2+}$	-3.0
$\text{Er}^{2+}/\text{Er}^0$	-2.0
$\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^0$	-2.19
$\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$	-1.05
$\text{Yb}^{2+}/\text{Yb}^0$	-2.76
$\text{Ag}^+/\text{Ag}^0$	0.799 6

根据表 1 的电极电位值及式  $\Delta G = -zE^0F$ , 可知只有以下反应能自发进行( $\Delta G < 0$ ):



即在该系统玻璃中,银可以通过氧化还原反应在玻璃中析出,这与在 HR-TEM 照片中观察到的银纳米晶相符。通常,在熔制含  $\text{AgNO}_3$  硝酸盐玻璃时,若  $\text{AgNO}_3$  含量过高或者氧化气氛不足,则制

得的玻璃容易发黑。而本研究中,由于玻璃中加入  $\text{AgNO}_3$  的量较少(2%),在空气气氛下熔制所得的玻璃均透明。同时稀土离子在银的还原过程中有可能出现变价,但从其标准电动势值来看,这种可能性较小,大部分的稀土离子仍以 +3 价为稳定的价态,银的还原主要还是通过  $\text{Te}^{4+}$  和  $\text{W}^{4+}$  的氧化来实现。

### 3.3 银纳米晶引入对 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 上转换及近红外发光的影响

通过 HR-TEM 已经发现玻璃中银纳米晶的存在。纳米银的存在势必对玻璃的发光产生影响。图 4 为不同温度热处理 5 h 后含银纳米晶玻璃及不掺  $\text{AgNO}_3$  的玻璃(图中标示为 No  $\text{AgNO}_3$ ) 在 980 nm 激光泵浦下的荧光光谱。可以看到,与不掺  $\text{AgNO}_3$  的玻璃相比,所有经过热处理后的含银纳米晶玻璃在 557 nm、675 nm 和 1.5  $\mu\text{m}$  处的荧光强度均有提升,荧光强度随着热处理温度的升高先增大后减小,其中在 390 °C 热处理的样品荧光强度最高。与不掺  $\text{AgNO}_3$  的玻璃相比,该玻璃样品在 557 nm 处的荧光强度提升约为 1 倍,而 675 nm 和 1.5  $\mu\text{m}$  处的提升分别为 47% 和 55%。可见玻璃中析出的银纳米晶是提高玻璃荧光发射强度的重要因素。

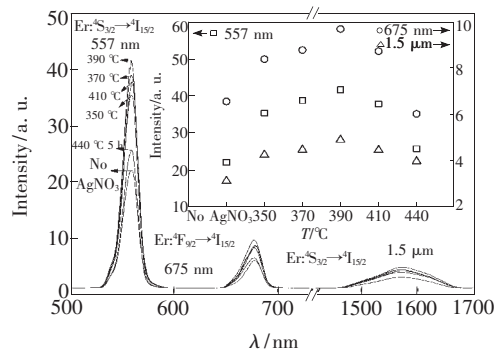


图 4 980 nm 激光激发下,不同温度热处理的硝酸盐玻璃的发射光谱,插图为不同热处理温度样品的发光强度对比。

Fig. 4 Emission spectra of tellurite glasses with different heat treatment temperature under 980 nm excitation. Inset shows the luminescence intensity comparison of samples with different heat treatment temperature.

考虑到热处理时间对玻璃的荧光性能也有影响,我们将样品在 390 °C 下进行了不同时间的热处理,该系列样品的荧光光谱如图 5 所示。随着热处理时间的延长,557 nm、675 nm 和 1.5  $\mu\text{m}$  处

的荧光强度均是先上升后下降,热处理 15 min 时有最大值。557 nm 处的荧光强度是不掺  $\text{AgNO}_3$  玻璃的 5 倍,而 675 nm 和 1.5  $\mu\text{m}$  处分别为 3 倍和 2.4 倍。热处理时间继续延长则荧光强度下降。这是因为热处理时间会影响纳米晶的尺寸,时间越长,则晶体尺寸越大,并在一定程度上影响玻璃的透过率,继而导致荧光强度下降。不过荧光最强样品(热处理 15 min)的透过率(75.5%)与热处理 5 min 样品的透过率(75.8%)相比只有微小的下降,不会对荧光强度有很明显的影响。值得一提的是,热处理 48 h 后的样品并没有失透,这样的热稳定性对于该组分玻璃的后续加工是有利的。

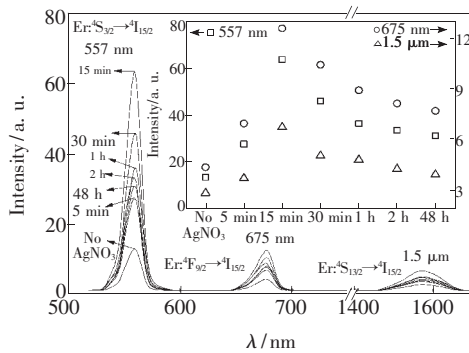


图 5 980 nm 激光激发下,390  $^{\circ}\text{C}$  热处理不同时间的硝酸盐玻璃的发射光谱,插图为不同热处理时间样品的发光强度对比。

Fig. 5 Emission spectra of tellurite glasses with different heat treatment time under 980 nm excitation. Inset shows the luminescence intensity comparison of samples with different heat treatment time.

### 3.4 银纳米晶对发光的增强机理

理论上,上转换荧光强度  $I$  与激发光功率  $P$  存在如下关系:  $I \propto P^n$ ,  $n$  为发射一个可见光子所吸收的红外光子数<sup>[16]</sup>。为了研究掺  $\text{AgNO}_3$  前后玻璃上转换的发光机制,我们对不掺  $\text{AgNO}_3$  的玻璃和经过 390  $^{\circ}\text{C}$  热处理 15 min 后的含银纳米晶玻璃在 557 nm 和 675 nm 处的上转换发光强度进行积分,绘制出积分强度  $I$  与激发光功率  $P$  (65 ~ 240 mW) 之间的双对数曲线,并进行线性拟合,得到斜率即为  $n$ ,结果如图 6 所示。从图 6 (a) 和 (b) 中可以看到,在加入  $\text{AgNO}_3$  前后,玻璃在 557 nm 处发光所对应的斜率分别为 1.87 和 1.84,在 675 nm 处发光所对应的斜率分别为 1.98 和 1.85。即掺入  $\text{AgNO}_3$  前后玻璃在 557 nm 和 675 nm 处的发光均为双光子过程。

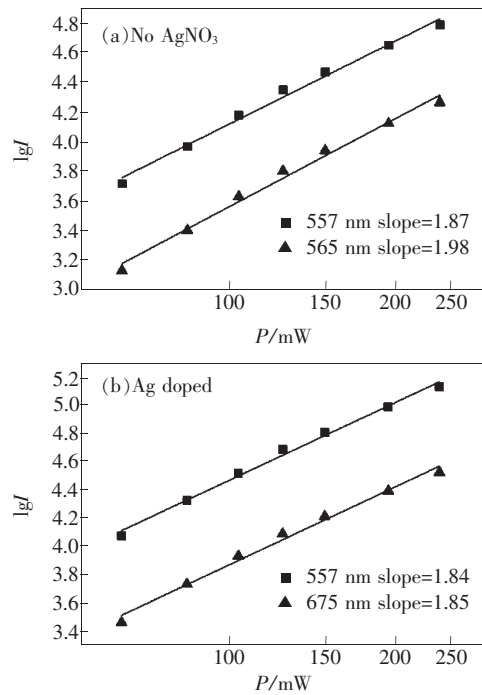


图 6 不掺  $\text{AgNO}_3$  的玻璃 (a) 与含银纳米晶玻璃 (b) 的上转换发光强度与泵浦功率之间的双对数曲线

Fig. 6 Relationship between up-conversion emission intensity and pump power of tellurite glass without  $\text{AgNO}_3$  (a) and tellurite glass containing Ag nanocrystallites (b)

以下结合  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  离子能级图(图 7)简述  $\text{Er}^{3+}$  的上转换双光子发光和近红外发光机制。在 980 nm 泵浦光激发下,  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  由基态跃迁至激发态,其过程分别为  $\text{Er}^{3+}: ^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  和  $\text{Yb}^{3+}: ^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ 。在  $^4\text{I}_{11/2}$  能级的  $\text{Er}^{3+}$  继续吸收光子能量跃迁至  $^4\text{F}_{7/2}$  能级,然后通过无辐射跃迁至  $^2\text{H}_{11/2}$  能级和  $^4\text{S}_{3/2}$  能级,最后跃迁至基态发出绿光。另外,处于  $^4\text{I}_{11/2}$  能级的  $\text{Er}^{3+}$  可通过多光子弛豫过程

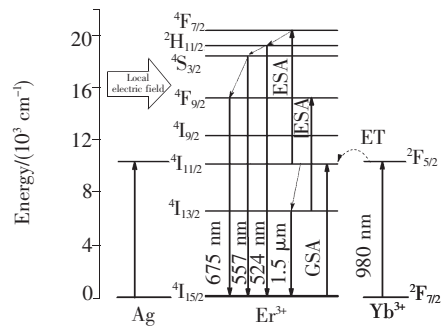


图 7 含纳米银的  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  玻璃在 980 nm 激发下的能量传递过程示意图

Fig. 7 Schematic diagram of energy transfer in nano Ag-contained  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  glasses under 980 nm excitation

跃迁至 $^4I_{13/2}$ 能级,在该能级上的 $Er^{3+}$ 一部分通过发射 $1.5\ \mu\text{m}$ 荧光跃迁回基态;另一部分可以再吸收一个光子或者通过与 $Yb^{3+}$ 之间的能量传递跃迁至 $^4F_{9/2}$ 能级,由 $^4F_{9/2}$ 能级跃迁回基态发出 $675\ \text{nm}$ 的红光。

在引入银纳米晶后,玻璃的上转换和近红外发光均有提高。根据相关文献报道,尺寸接近 $1\ \text{nm}$ 的银团簇能够自身发光,可将辐射跃迁的能量传递给稀土离子<sup>[17]</sup>;而尺寸为 $2\ \text{nm}$ 的银纳米颗粒就能够产生 SPR 效应,继而产生局域电场增强<sup>[18]</sup>。对于更大尺寸的银颗粒而言,来自粗糙银表面的多次散射过程会出现额外的局域等离子共振。本研究中,银纳米晶的尺寸大于 $2\ \text{nm}$ ,因而荧光增强的原因来自银纳米晶的表面等离子共振。银纳米晶所产生的局域电场增强了 $Er^{3+}$ 和 $Yb^{3+}$ 周围的局域电场,并使 $Er^{3+}$ 的简并能级分裂。根据量子电动力学理论,在没有外电场的作用下, $Er^{3+}$ 的某个能级只存在一条发射光谱;但有外电场的情况下,这个能级会分裂成多个能级,即有多条相邻的发射光谱。所以参与跃迁的光子态密度增加,提升了 $Er^{3+}$ 的激发速率,使发光增强。费米黄金定则给出了具体的关系式<sup>[19]</sup>:

$$\Gamma_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{ij}|^2 \rho(ij), \quad (4)$$

其中 $\Gamma_{ij}$ 是跃迁概率, $|H'_{ij}|$ 是微扰哈密顿量矩阵元, $\rho(ij)$ 是末态态密度。从式(4)可见,随着光子态密度的增加,跃迁概率 $\Gamma_{ij}$ 也随之增大,荧光发射增强。并且,局域电场会影响 $Er^{3+}$ 所有简并能级的分裂,所以上转换发光和近红外发光均有增强。另外,我们也对掺 $AgNO_3$ 前后玻璃中 $Er^{3+}$ 的 $^4S_{13/2}$ 能级的寿命进行了测试(图8),结果发现

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Dousti M R, Sahar M R, Ghoshal S K, *et al.* Up-conversion enhancement in  $Er^{3+}$ -Ag co-doped zinc tellurite glass: Effect of heat treatment [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2012, 358(22):2939-2942.
- [ 2 ] Wu Y, Shen X, Dai S, *et al.* Silver nanoparticles enhanced upconversion luminescence in  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  codoped bismuth-germanate glasses [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115(50):25040-25045.
- [ 3 ] Zhang W J, Lin J, Sun G Y, *et al.* Influence of silver nanocrystallites on the upconversion properties in Tm/Yb co-doped tellurite glasses [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2013, 34(5):559-564 (in Chinese).
- [ 4 ] Reza Dousti M, Sahar M R, Ghoshal S K, *et al.* Plasmonic enhanced luminescence in  $Er^{3+}$ : Ag co-doped tellurite glass [J]. *J. Mol. Struct.*, 2013, 1033:79-83.
- [ 5 ] Wang J S, Vogel E M, Snitzer E. Tellurite glass: A new candidate for fiber devices [J]. *Opt. Mater.*, 1994, 3(3):

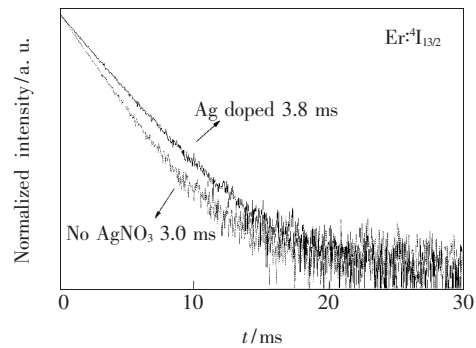


图 8 980 nm 激光激发下,不掺 $AgNO_3$ 与含银纳米晶 $TeO_2-WO_3-La_2O_3$ 玻璃中 $Er^{3+}:^4I_{13/2}$ 能级的荧光衰减曲线。

Fig. 8 Fluorescence decay curves of  $Er^{3+}:^4I_{13/2}$  level in  $TeO_2-WO_3-La_2O_3$  glasses with and without Ag nanocrystallites under 980 nm excitation

玻璃中析出银纳米晶后, $Er^{3+}$ 的 $^4I_{13/2}$ 能级寿命变长,使得 $Er^{3+}$ 的发射截面变大, $Er^{3+}$ 的荧光发射强度得到提高。

## 4 结 论

制备了热稳定性和光学性能优异的 $Er^{3+}/Yb^{3+}$ 共掺 $TeO_2-WO_3-La_2O_3-AgNO_3$ 系统玻璃,通过热处理得到了透过性能较好且析出银纳米晶的硝酸盐系统玻璃。银纳米晶引入后所产生的局域电场使 $Er^{3+}$ 和 $Yb^{3+}$ 周围的局域电场增强,并使 $Er^{3+}$ 的所有简并能级分裂,参与跃迁的光子态密度增加,提升了 $Er^{3+}$ 的激发速率,最终使上转换发光和近红外发光强度均有提高。其中含银纳米晶玻璃的上转换绿光强度是不掺 $AgNO_3$ 玻璃的5倍。研究结果表明,含银纳米晶的 $Er^{3+}/Yb^{3+}$ 共掺 $TeO_2-WO_3-La_2O_3$ 玻璃是一种理想的上转换和近红外发光材料。

187-203.

- [ 6 ] El-Mallawany R A H. *Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data* [M]. Boca Raton: CRC Press, 2011.
- [ 7 ] Qi Y, Zhou Y, Wu L, *et al.* Silver nanoparticles enhanced 1.53  $\mu\text{m}$  band fluorescence of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped tellurite glasses [J]. *J. Lumin.*, 2014, 153:401-407.
- [ 8 ] Yang F, Zhou Q, Fu K, *et al.* Upconversion luminescence properties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{TeO}_2\text{-PbF}_2$  glass with and without Ag nanoparticles [J]. *J. Lumin.*, 2014, 156:74-79.
- [ 9 ] Blanchandin S, Marchet P, Thomas P, *et al.* New investigations within the  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$  system: Phase equilibrium diagram and glass crystallization [J]. *J. Mater. Sci.*, 1999, 34(17):4285-4292.
- [ 10 ] Nukui A, Taniguchi T, Miyata M. *In situ* high-temperature X-ray observation of structural changes of tellurite glasses with p-block oxides:  $\text{ZnO-TeO}_2$  glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, 293-295:255-260.
- [ 11 ] Dorofeev V V, Moiseev A N, Churbanov M F, *et al.* High-purity  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-(La}_2\text{O}_3, \text{Bi}_2\text{O}_3)$  glasses for fiber-optics [J]. *Opt. Mater.*, 2011, 33(12):1911-1915.
- [ 12 ] Shen X, Nie Q, Xu T, *et al.* Spectral properties of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped tungsten-tellurite glasses [J]. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2005, 61(9):2189-2193.
- [ 13 ] Jia Y J, Lin J, Zhang W J, *et al.* Effect of fluoride on up-conversion and infrared luminescence properties of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped tellurite glass [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2014, 35(3):287-292 (in Chinese).
- [ 14 ] Qi Y, Zhou Y, Wu L, *et al.* Enhanced upconversion emissions in  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped tellurite glasses containing silver NPs [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2014, 402:21-27.
- [ 15 ] Lide D R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* [M]. Boca Raton: CRC Press, 2004.
- [ 16 ] Wu T T, Zhao L J, Lan Z J, *et al.* Modulation of up- and down-conversion emissions by  $\text{Er}^{3+}$  concentration in  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped oxyfluoride glass ceramics [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2014, 35(2):131-136 (in English).
- [ 17 ] Tikhomirov V K, Rodriguez V D, Kuznetsov A, *et al.* Preparation and luminescence of bulk oxyfluoride glasses doped with Ag nanoclusters [J]. *Opt. Express*, 2010, 18(21):22032-22040.
- [ 18 ] Scholl J A, Koh A L, Dionne J A. Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles [J]. *Nature*, 2012, 483(7390):421-427.
- [ 19 ] Lakowicz J R, Malicka J, Graczyński I, *et al.* Radiative decay engineering: The role of photonic mode density in biotechnology [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2003, 36(14):R240-R244.



张硕(1990 -),男,上海人,硕士研究生,2012年于同济大学获得学士学位,主要从事稀土掺杂硝酸盐玻璃的研究。

E-mail: zhangshuo386@163.com



林健(1964 -),男,浙江杭州人,教授,博士生导师,2003年于同济大学获得博士学位,主要从事纳米光学功能玻璃材料、氧敏传感器陶瓷材料等方面的研究。

E-mail: lin\_jian@tongji.edu.cn