

文章编号: 1000-7032(2022)11-1758-21

# 稀土上转换发光氟硅酸盐微晶玻璃研究进展

卢小送<sup>1</sup>, 王 慈<sup>2</sup>, 高志刚<sup>3\*</sup>, 任 晶<sup>2\*</sup>

(1. 江苏师范大学 物理与电子工程学院, 江苏 徐州 221116;

2. 哈尔滨工程大学 物理与光电工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001; 3. 泰山学院 物理与电子工程学院, 山东 泰安 271000)

**摘要:** 稀土上转换发光氟硅微晶玻璃是指稀土掺杂氟化物纳米晶与硅酸盐玻璃复合的发光材料, 结合了氟化物晶体发光效率高与硅酸盐玻璃易加工和稳定性高的优势, 在固体激光器、固态照明、光学编码防伪、光学测温等领域具有重要的应用前景, 是无机发光材料中的研究热点。本文从含二元和三元氟化物纳米晶氟硅微晶玻璃上转换发光性能和应用研究两方面入手, 介绍了该类材料的发展历程和研究现状, 对比了不同组分、不同掺杂模式、不同晶体结构纳米晶上转换发光性能的差异, 指出了目前研究中存在的问题, 并对未来发展前景进行了展望。希望本文能为今后稀土上转换发光氟硅微晶玻璃的研究提供一定的实验参考。

**关键词:** 氟硅酸盐玻璃; 微晶玻璃; 纳米晶复合玻璃; 上转换发光; 稀土离子

中图分类号: TQ171.71; TB332 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20220208

## Research Progress in Up-conversion Fluorescent Fluosilicate Glass Ceramics

LU Xiao-song<sup>1</sup>, WANG Ci<sup>2</sup>, GAO Zhi-gang<sup>3\*</sup>, REN Jing<sup>2\*</sup>

(1. School of Physics and Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China;

2. College of Physics and Optoelectronic Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;

3. School of Physics and Electronic Engineering, Taishan University, Taishan 271000, China)

\* Corresponding Authors, E-mail: realgaozg@gmail.com; ren.jing@hrbeu.edu.cn

**Abstract:** As a popular inorganic luminescent materials, up-conversion fluorescent fluosilicate glass ceramics are promising in solid-state laser, solid-state illumination, optical anti-counterfeiting encode and optical thermometry. Research and applications of up-conversion fluorescent fluosilicate glass ceramics containing binary-elements nanocrystal, ternary-elements nanocrystal were reviewed. In which, we compared the effect of composition on nanocrystallization and up-conversion photoluminescence, and listed the issues need to be solved for the further development. We hope this review can provide inspiration and guidance to the future research of up-conversion fluorescent fluosilicate glass ceramics.

**Key words:** fluosilicate glass; glass ceramics; composite glass with nanocrystal; up-conversion photoluminescence; rare earth ions

## 1 引 言

上转换发光是指材料受到低能量光源的激发

累积多个低能量光子后发射出高能量光子的现象, 即通过反斯托克斯发光实现由长波向短波的波长转换, 如由近红外光转换为可见及紫外光。

收稿日期: 2022-05-31; 修订日期: 2022-06-20

基金项目: 江苏省高等学校自然科学基金项目(21KJB140009); 山东省自然科学基金青年基金(ZR2021QE060); 国家自然科学基金(51872055)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institution(21KJB140009); National Natural Science Foundation of Shandong Province(ZR2021QE060); National Natural Science Foundation of China(51872055)

稀土离子(以下简称稀土)4f电子跃迁具有丰富的长寿命激发态能级,有利于累积低能光子实现上转换发光。稀土上转换发光材料具有发射峰窄、寿命长、色域宽、耐光漂白、荧光背景低等优点,在生物医疗、照明显示、防伪编码、超分辨显微成像等领域具有广泛的应用前景。

稀土上转换发光的机理主要分为三种:基态吸收/激发态吸收、能量传递及两者相结合的光子雪崩。三者发光效率各有不同。

1959年, Bloembergen 提出利用稀土亚稳态能级经过激发态吸收实现红外量子计数器的概念<sup>[1]</sup>。由此可见,实现上转换发光的激活离子应具备亚稳态能级。如图 1(a)所示,基态(G)的电子吸收泵浦源的光子到达亚稳态中间能级( $E_1$ ),若泵浦源光子的能量满足  $E_1$  能级和发射能级( $E_2$ )的能量差,则  $E_1$  能级的电子会进一步吸收泵浦源的光子,布居在  $E_2$  能级,最后  $E_2$  能级的粒子经辐射跃迁到达基态(G),这就是双光子吸收实现上转换发光的过程。如满足能量匹配要求,可通过三光子、四光子吸收等过程在该离子的更高能级实现上转换发光。一般激发态吸收上转换的发光效率在  $10^{-5}$  量级。随着量子计数器研究的深入,1964年, Brown 等在掺  $\text{Er}^{3+}$  氟化物单晶( $\text{LaF}_3$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$  和  $\text{BaF}_2$ )量子计数器中实现了近红外光到红光和绿光的波长转换<sup>[2]</sup>。1966年, Auzel 等在玻璃基质中首次提出上转换发光的概念,并发现  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$  能量传递上转换发光现象<sup>[3]</sup>——通过敏化离子高效吸收泵浦光能量,然后将能量传递给激活离子,激活离子被激发到一个较高能级( $E_2$ )后经辐射跃迁回到基态(G),得到上转换发光,如图 1(b)所示。该方式具有较高的发光效率,可达  $10^{-3}$ ,常见的敏化-激活离子对有  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Ho}^{3+}$  等。除了这种连续能量传递方式可实现高效上转换发光,还有另外三种能量传递方式:交叉弛豫、合作敏化和声子辅助<sup>[4]</sup>。1979年,同样基于红外量子计数器, Chivian 等在掺  $\text{Pr}^{3+}$  卤化镧( $\text{LaCl}_3$  和  $\text{LaBr}_3$ )晶体中发现了光子雪崩现象——当泵浦光功率超过特定值,输出光强由原来的线性增加转变为雪崩荧光(突然增加两个数量级)<sup>[5]</sup>。光子雪崩是激发态吸收和能量传递相结合的上转换发光方式。如图 1(c)所示,激活离子的电子经敏化离子能量传递和基态吸收布居在亚稳态能级( $E_1$ ),继续经激发态吸

收布居在发射能级( $E_2$ );然后发射能级与敏化离子的基态能级进行交叉弛豫能量传递,两个离子的粒子同时占据  $E_1$  能级,继续进行激发态吸收布居在激活离子的  $E_2$  能级,进一步交叉弛豫,从而增加发射能级的粒子数。如此一来,电子在亚稳态能级呈雪崩式累积,不断地经激发态吸收到达发射能级可实现雪崩式上转换强发光。

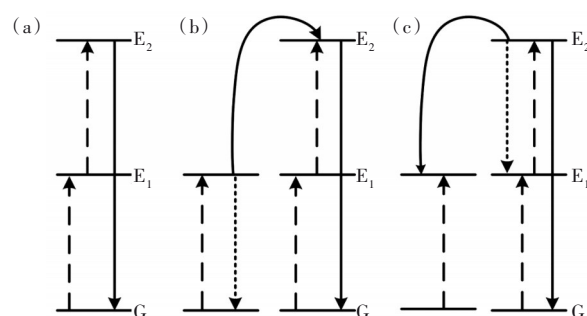


图 1 上转换发光能级跃迁示意图:(a)激发态吸收;(b)连续能量传递;(c)光子雪崩。

Fig.1 Optical transition scheme of up-converting energy levels. (a) Excited absorption. (b) Successive energy transfer. (c) Photon avalanche.

至此,稀土上转换发光的三大基本理论成型。自上世纪 80 年代以来,800~1 100 nm 波段半导体激光器和 Ti: 蓝宝石激光器的发展为稀土的窄带吸收峰提供了有效泵浦源,极大地丰富了稀土上转换发光的研究<sup>[6]</sup>。

为保证稀土发光的稳定性、高量子效率和光光转换效率,要求掺杂基质材料具有良好的物理化学稳定性、低声子能量、高透明度和稀土离子溶解度,当前有关稀土上转换发光的研究主要是基于氟化物材料,包括氟化物纳米颗粒、晶体、玻璃和微晶玻璃。其中氟化物纳米颗粒和晶体材料( $\text{CaF}_2$ 、 $\text{NaYF}_4$ 、 $\text{NaGdF}_4$  等)的合成及加工难度高、工艺复杂,难以实现低成本大批量生产,而氟化物玻璃机械强度低、容易吸潮、化学稳定性差。相比之下,氟硅酸盐微晶玻璃(以下简称氟硅微晶玻璃)制备工艺简单、形状和尺寸可控、机械性能和化学稳定性高,同时还兼具氟化物纳米晶优异的发光性能,是一种理想的上转换发光材料。

氟硅微晶玻璃的制备方法主要包括熔融淬冷法、溶胶-凝胶法、激光熔覆和旋涂技术等,晶体的析出可以通过热处理温度场、激光诱导、热电场和等离子体放电烧结等实现。其中,熔融淬冷法和热处理析晶所制备的氟硅微晶玻璃成本低廉、制备工艺简单、可实现大批量生产,是目前制备稀土

上转换发光氟硅微晶玻璃的主流。因此,本文所讨论的氟硅微晶玻璃都是采用熔融淬冷法制备前驱体玻璃,随后通过热处理析晶而制得。由于晶体在玻璃中生长涉及原子扩散和化学键重组,这需要克服较大的能量势垒,因此通过控制热处理工艺可将晶体的大小控制在纳米级。近几十年来,稀土掺杂氟硅微晶玻璃的上转换发光逐渐成为研究热点,在固体激光器、固态照明、光学编码防伪和光学测温等领域展现出巨大优势和潜力。我国面向稀土功能材料提出于2035年成为世界稀土强国的战略目标,作为一种新型稀土发光材料,稀土氟硅微晶玻璃的研究将对该战略发展起到积极的推动作用。

目前已有不少关于稀土掺杂微晶玻璃的研究综述<sup>[7-11]</sup>,例如氟氧化物微晶玻璃的上转换发光研究进展<sup>[9-11]</sup>。氟氧化物微晶玻璃包括氟硅酸盐、氟

磷酸盐和氟锆酸盐等微晶玻璃。其中,氟硅酸盐微晶玻璃结构稳定、耐潮解、机械性能和热稳定性强、制备成本低,是上转换发光氟氧化物微晶玻璃中最为成熟、研究最广泛的一种微晶玻璃。因此,本文针对氟硅酸盐微晶玻璃,从含二元氟化物纳米晶的氟硅微晶玻璃种类及其上转换发光性能、含三元氟化物纳米晶的氟硅微晶玻璃种类及其上转换发光性能和上转换发光氟硅微晶玻璃的应用研究三个方面,系统综述了其发展历程和现状。

上转换发光氟硅微晶玻璃经历了纳米晶种类从最早为含铅重金属氟化物( $\text{PbF}_2$ )到无铅化稀土氟化物( $\text{LaF}_3$ 、 $\text{YF}_3$ )、碱土金属氟化物( $\text{CaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 和 $\text{BaF}_2$ )等)、三元碱金属稀土氟化物( $\text{ALnF}_4$ 、 $\text{ALn}_3\text{F}_{10}$ 、 $\text{ALn}_2\text{F}_7$ ;  $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ ;  $\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$ )、再到钙钛矿型氟化物( $\text{ATF}_3$ ;  $A = \text{K}$ ;  $T = \text{Zn}, \text{Mn}$ )的变化,如图2所示(括号内为声子能量)。

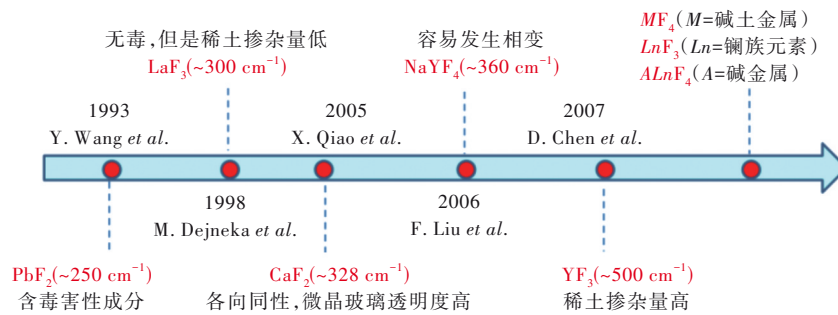


图2 上转换发光氟硅微晶玻璃中纳米晶相的变化

Fig.2 Varied nanocrystals in up-conversion fluorescent fluosilicate glass ceramics

## 2 氟硅微晶玻璃的上转换发光

### 2.1 含二元氟化物纳米晶的氟硅微晶玻璃

下文将按照玻璃中含有的二元氟化物晶体种类,即含铅重金属氟化物(如 $\text{PbF}_2$ )、无铅稀土氟化物( $\text{LnF}_3$ ;  $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ )和碱土金属氟化物( $\text{MF}_2$ ;  $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )分别进行介绍(组分中如未特别注明,则为摩尔分数,下同)。

#### 2.1.1 铅重金属氟化物纳米晶

1975年,Auzel等首次制备了稀土上转换发光氟硅微晶玻璃——27.18% $M_nO_m$ -67.57% $\text{PbF}_2$ -4.85% $\text{Yb}_2\text{O}_3$ -0.39% $\text{Er}_2\text{O}_3$ ( $M_nO_m$ 分别为 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{GeO}_2$ )。并在该体系中发现,当 $M_nO_m$ 为 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{GeO}_2$ 时,微晶玻璃的绿光上转换发光效率分别为 $\text{Y}_{0.8}\text{Yb}_{0.19}\text{Er}_{0.01}\text{F}_3$ 荧光粉的70%、65%和70%,因为微晶玻璃中 $\text{PbF}_2$ 占比较高,微晶玻璃中绿光强度明显强于红光,在22% $\text{GeO}_2$ -78% $\text{PbF}_2$ 微晶玻璃中绿光/红光强度比达到 $10^{12}$ 。

由于晶体尺寸过大(微米级),材料的散射损耗过高,因此作为激光应用材料时,还需要进一步减小晶体颗粒的尺寸。

1993年,Wang等在 $30\text{SiO}_2$ - $15\text{AlO}_{3/2}$ - $24\text{PbF}_2$ - $20\text{CdF}_2$ - $10\text{YbF}_3$ - $1\text{ErF}_3$ 组分中析出 $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ 晶体,晶粒尺寸为20 nm。相比基质玻璃,微晶玻璃的透过性质基本不变, $\text{Er}^{3+}$ 的545 nm和660 nm上转换发光分别增强了100倍和150倍<sup>[13]</sup>。这一开创性工作掀起了透明氟硅微晶玻璃的研究热潮。

1995年,Tick等调整了Wang等研究的组分,发现氟硅微晶玻璃中氟化物晶体的体积分数为25%,并且相比ZBLAN氟化物玻璃, $\text{Pr}^{3+}$ 的1300 nm荧光寿命更长、发光效率更高<sup>[14]</sup>。1998年,他们又对 $5 \times 10^{-4}$ (500 ppm)  $\text{Tm}^{3+}$ 掺杂 $30\text{SiO}_2$ - $15\text{AlO}_{3/2}$ - $29\text{CdF}_2$ - $17\text{PbF}_2$ - $4\text{YF}_3$ - $5\text{ZnF}_2$ 单模光纤进行热处理得到微晶玻璃光纤,测得该光纤在1350 nm处的最低损耗为0.75 dB/m<sup>[15]</sup>。紧接着于2000年,



Samson 等基于同一组分制备了掺  $\text{Nd}^{3+}$  氟硅微晶玻璃光纤, 对比玻璃和微晶玻璃光纤在 1 055 nm 及 1 325 nm 左右的发光峰, 发现在微晶玻璃光纤中  $\text{Nd}^{3+}$  的发光峰更为尖锐, 最大增益提高了 1 dB, 产生上述结果的原因是在玻璃晶化过程中  $\text{Nd}^{3+}$  优先进入氟化物晶体。此外, 他们还在微晶玻璃光纤中实现了  $\text{Nd}^{3+}$  近红外激光发射, 激光斜率效率为 28%<sup>[16]</sup>。虽然在上述微晶玻璃光纤中实现的是下转换激光, 但是这证明了微晶玻璃光纤在光纤激光器领域具有巨大潜力。

1998 年, Kawamoto 等在  $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{PbF}_2$  组分中析出 13 nm 的  $\beta\text{-PbF}_2$ , 热处理晶化后,  $\text{Er}^{3+}$  的绿色和红色上转换发光强度大幅增强(泵浦光

源为 800 nm 的 AlGaAs 激光二极管, 325 mW), 通过分析玻璃和微晶玻璃的声子边带谱并对比  $\text{PbF}_2$  晶体的拉曼光谱, 他们认为析晶后  $\text{Er}^{3+}$  所处的环境由位于  $[\text{SiO}_4]$  玻璃相转变为  $\beta\text{-PbF}_2$  的低声子晶体环境, 这是造成晶化前后发光差异的根本原因<sup>[17]</sup>。2001 年, Kukkonen 等利用高分辨透射电镜(TEM)研究了  $30\text{SiO}_2\text{-}15\text{AlO}_{3/2}\text{-}29\text{CdF}_2\text{-}17\text{PbF}_2\text{-}5\text{ZnF}_2\text{-}x\text{YF}_3\text{-}(4-x)\text{ErF}_3$  ( $x=0, 3$ ) 微晶玻璃中纳米晶的形貌, 如图 3(a) 所示; 进一步通过图 3(b)、(c) 的能谱分析表明  $\text{Er}^{3+}$  会优先富集在晶体中, 且这一体系氟硅微晶玻璃中析出的晶体主要是萤石结构的  $\text{PbF}_2$ , 而不是 Wang 等认为的  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{(1-x)}\text{F}_2$ <sup>[18]</sup>。

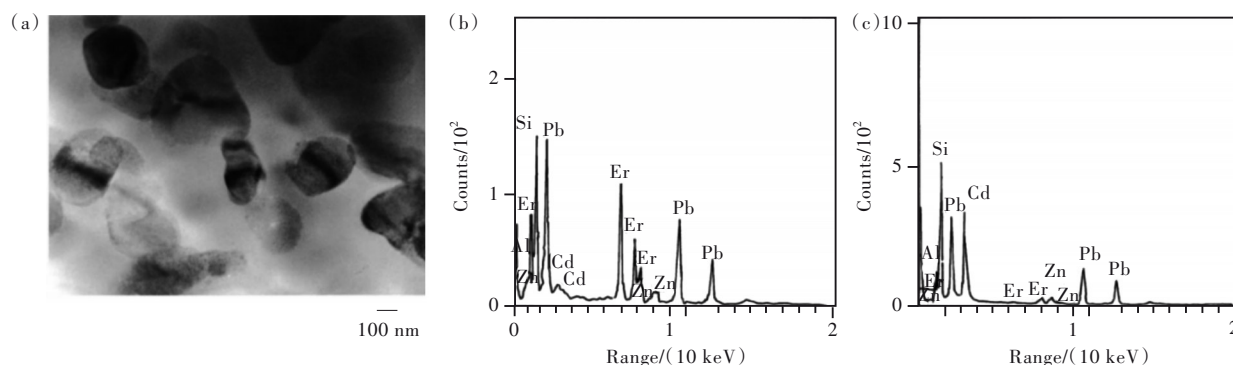


图 3 (a)  $30\text{SiO}_2\text{-}15\text{AlO}_{3/2}\text{-}29\text{CdF}_2\text{-}17\text{PbF}_2\text{-}5\text{ZnF}_2\text{-}4\text{ErF}_3$  微晶玻璃(600 °C/0.25 h)的高分辨透射电镜图; (b) 微晶玻璃中纳米晶的元素分析图; (c) 剩余玻璃基质的能谱分析图<sup>[18]</sup>。

Fig.3 (a) High resolution transmission electron micrograph. (b) Energy dispersive spectrum of spherical crystals (imaged in (a)). (c) Energy dispersive spectrum of residual glass matrix (imaged in (a)) in  $30\text{SiO}_2\text{-}15\text{AlO}_{3/2}\text{-}29\text{CdF}_2\text{-}17\text{PbF}_2\text{-}5\text{ZnF}_2\text{-}4\text{ErF}_3$  glass ceramic (600 °C/0.25 h)<sup>[18]</sup>.

### 2. 1. 2 稀土氟化物( $\text{LnF}_3$ ; $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}$ )纳米晶

由于玻璃中含铅、镉等重金属会造成环境污染, 研究人员将目光转向含有稀土氟化物晶体( $\text{LaF}_3$ 、 $\text{GdF}_3$  和  $\text{YF}_3$  等)的微晶玻璃。此外, 由于  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$  与发光稀土离子半径和价态匹配度更高, 因此, 能显著提高稀土的溶解度(掺杂浓度)。1998 年, Dejneka 等系统研究了  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-XF}_3$  ( $X=\text{La}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ) 体系的析晶行为, 发现各组分都能分别析出对应的六方相  $\text{XF}_3$  晶体, 尺寸在 15 nm 左右, 因此微晶玻璃仍能保持高透明度。通过分析  $\text{Eu}^{3+}$  发光得出晶化后  $\text{Eu}^{3+}$  更倾向于进入低声子能量  $\text{XF}_3$  晶体中的结论<sup>[19]</sup>。2002 年, Tanabe 等在  $53\text{SiO}_2\text{-}11\text{Na}_2\text{O}\text{-}27\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1\text{Al}_2\text{F}_6\text{-}7\text{La}_2\text{F}_6\text{-}0.07\text{Er}_2\text{F}_6$  组分中析出  $\text{LaF}_3$  晶体, 相比基质玻璃, 热处理后  $\text{Er}^{3+}$  的绿色上转换发光强度和发光寿命显著增加, 且随着热处理温度的升高,  $\text{LaF}_3$  晶体的大小由 30 nm 增大到 300 nm, 发光强度和荧光寿命略有增

强<sup>[20]</sup>。2004 年, Wang 等选用类似组分同样研究了掺  $\text{Er}^{3+}$  氟硅微晶玻璃, 发现  $\text{LaF}_3$  晶体尺寸随着热处理时间的延长而增加, 但是都能保持在 10 nm 以下。微晶玻璃的透过率相比基质玻璃略有下降, 在短波截止边附近下降不到 10%。根据 540 nm 发光强度随泵浦功率变化的斜率为 1.87, 推断出这一上转换发光为双光子吸收过程<sup>[21]</sup>。2007 年, Chen 等在  $43.4\text{SiO}_2\text{-}28\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}17\text{NaF}\text{-}11\text{YF}_3\text{-}x\text{TmF}_3\text{-}y\text{YbF}_3$  ( $x, y=0.1, 0.2, 0.4, 0.5$ ) 组分中析出 20 nm 左右的  $\beta\text{-YF}_3$  晶体, 在 Ti: 蓝宝石激光 976 nm 波长激发下, 微晶玻璃中  $\text{Tm}^{3+}$  的紫外上转换发光比基质玻璃的增强了 30 倍<sup>[22]</sup>。

### 2. 1. 3 碱土金属氟化物( $\text{MF}_2$ ; $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )纳米晶

相比稀土氟化物, 碱土金属氟化物( $\text{CaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$  和  $\text{BaF}_2$  等)原料成本更加低廉, 其体心立方晶体结构为稀土取代碱土金属离子提供了条件。碱土

金属氟化物晶体在 0.13~9.5  $\mu\text{m}$  光谱范围高度透明,与氟硅玻璃的折射率相匹配,有助于减少微晶玻璃的散射损耗。2005 年和 2006 年, Qiao 等选用  $50\text{SiO}_2 - 20\text{Al}_2\text{O}_3 - 30\text{CaF}_2 - 5\text{ErF}_3$ 、 $50\text{SiO}_2 - 10\text{Al}_2\text{O}_3 - 20\text{ZnF}_2 - 20\text{SrF}_2 - 3\text{ErF}_3$  和  $60\text{SiO}_2 - 17\text{ZnF}_2 - 20\text{BaF}_2 - 3\text{ErF}_3$  组分分别单独析出  $\text{CaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$  和  $\text{BaF}_2$  晶体<sup>[23-25]</sup>,随着热处理时间的延长,晶体尺寸逐渐增加,可以控制在 10 nm 左右。晶化后,  $\text{Er}^{3+}$  的上转换发光强度明显增加,发光强度随泵浦功率变化的斜率为 2 左右,为双光子吸收。他们进一步采用 Judd-Ofelt 理论对  $\text{Er}^{3+}$  所处场环境变化进行计算分析得出结论:热处理后,  $\Omega_2$  值减小以及  $\Omega_6$  值增大是因为  $\text{Er}^{3+}$  取代  $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ ,与 F 离子成键,带来共价性的减弱,说明  $\text{Er}^{3+}$  进入碱土金属氟化物纳米晶中;而  $\Omega_4/\Omega_6$  值的减小说明微晶玻璃具有更优异的发光性能。

2006 年, Chen 等在  $45\text{SiO}_2 - 25\text{Al}_2\text{O}_3 - 5\text{CaO} - 10\text{NaF} - 15\text{CaF}_2 - x\text{ErF}_3$  ( $x=0, 0.1, 0.5, 1, 2$ ) 组分中析出  $\text{CaF}_2$  纳米晶,大小为 20 nm,  $\text{Er}^{3+}$  的掺杂起到晶核剂的作用,使晶粒密度显著增加,晶体尺寸减小。当掺杂浓度为 2% 时,晶体尺寸为 10~15 nm。能谱分析证明  $\text{Er}^{3+}$  进入了  $\text{CaF}_2$  晶体中,  $\text{Er}^{3+}$  的发光强度随浓度的增加而增强,在 2% 时出现浓度猝灭<sup>[26]</sup>。2007 年, Huang 等在  $47.4\text{SiO}_2 - 19\text{Al}_2\text{O}_3 - 28.4\text{CaF}_2 - 2\text{TbF}_3 - 3.2\text{YbF}_3$  组分中析出 8 nm 左右的  $\text{CaF}_2$  晶体,在 974 nm 半导体激光器泵浦下,微晶玻璃在 350~700 nm 出现了多个发光峰,其中, 381, 415, 437 nm 处的发光峰强度随泵浦功率增加斜率接近 3,对应的能级跃迁为三光子吸收过程; 490, 546, 588, 622 nm 处的发光峰强度随泵浦功率增加的斜率接近 2,对应的能级跃迁为双光子吸收<sup>[27]</sup>,如图 4 所示。

目前,针对含碱土金属氟化物晶体的微晶玻璃,大多数研究认为:(1)稀土离子在前驱体玻璃中呈均匀分布,析晶后稀土离子会倾向于进入微

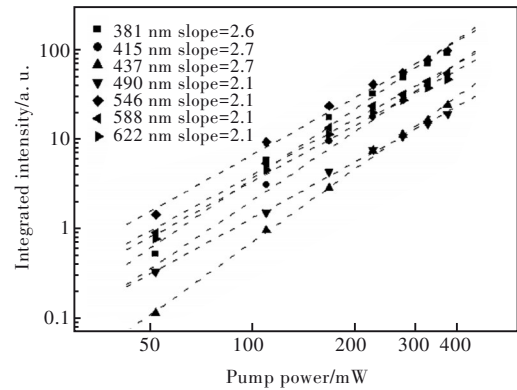


图 4 发光强度随 974 nm 激光泵浦功率变化的对数关系<sup>[27]</sup>

Fig.4 lg-lg plot of emission intensity as a function of pump power of 974 nm laser<sup>[27]</sup>

晶玻璃的纳米晶中;(2)发光得到增强是因为进入纳米晶的稀土处于晶体的低声子能量环境中,无辐射弛豫速率减少。也有研究认为只有少量稀土进入了纳米晶,大多数稀土仍在玻璃基质中。当然,也有一部分研究人员对此持不同观点。2017 年, Ali 等在  $50\text{SiO}_2 - 20\text{Al}_2\text{O}_3 - 30\text{CaF}_2 - 5\text{YbF}_3 - 0.5\text{ErF}_3$  组分中析出 7 nm 的  $\text{CaF}_2$  晶体,上转换发光量子效率由前驱体玻璃的 0.001% 增加为微晶玻璃的 0.066%。经过扫描透射显微镜观察和分子动力学模拟,他们认为  $\text{CaF}_2$  纳米晶的析出来源于玻璃中存在的富氟相,析晶后稀土离子的空间分布和键能基本不发生变化。因此,发光增强是因为稀土周围长程有序结构和配位场对称性的改变<sup>[28]</sup>,这一观点与微晶玻璃中的大多数观点有所不同。2020 年,他们采用核磁共振技术证明析晶是 F 和非桥氧等网络调整体之间的重组,只有少部分  $\text{Er}^{3+}$  进入了  $\text{CaF}_2$  纳米晶中,大部分  $\text{Er}^{3+}$  仍然留在玻璃基质中<sup>[29]</sup>。

表 1 列出了近三十年来含二元氟化物纳米晶氟硅微晶玻璃的代表性研究。为了进一步提高上转换发光效率,科研人员还研究了含三元氟化物纳米晶的氟硅微晶玻璃。

表 1 含二元纳米晶氟硅微晶玻璃研究概览

Tab. 1 An overview of the researches on fluosilicate glass embedded with binary nanocrystals

年份	掺杂离子	玻璃组分	析出晶相	晶体尺寸/nm	发光波长/nm (~980 nm 泵浦)	发光增强倍数/量子产率	参考文献
1993	$\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$	$30\text{SiO}_2 - 15\text{AlO}_{3/2} - 24\text{PbF}_2 - 20\text{CdF}_2 - 10\text{YbF}_3 - 1\text{ErF}_3$	$\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$	20	545, 660	100 倍 (545 nm), 150 倍 (660 nm)	[8]

表 1(续)

年份	掺杂离子	玻璃组分	析出晶相	晶体尺寸/nm	发光波长/nm (~980 nm 泵浦)	发光增强倍数/量子产率	参考文献
1998	Er <sup>3+</sup>	50SiO <sub>2</sub> -50PbF <sub>2</sub>	β-PbF <sub>2</sub>	13	545, 660	—	[12]
2001	Er <sup>3+</sup>	30SiO <sub>2</sub> -15AlO <sub>3/2</sub> -29CdF <sub>2</sub> -17PbF <sub>2</sub> -5ZnF <sub>2</sub> -4ErF <sub>3</sub>	PbF <sub>2</sub>	203±34	—	—	[13]
2002	Er <sup>3+</sup>	53SiO <sub>2</sub> -11Na <sub>2</sub> O-27Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1Al <sub>2</sub> F <sub>6</sub> -7La <sub>2</sub> F <sub>6</sub> -0.07Er <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	LaF <sub>3</sub>	30~300	540	—	[15]
2004	Er <sup>3+</sup>	51SiO <sub>2</sub> -20Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Na <sub>2</sub> O-14LaF <sub>3</sub>	LaF <sub>3</sub>	10	540	—	[16]
2007	Tm <sup>3+</sup> -Yb <sup>3+</sup>	43.4SiO <sub>2</sub> -28Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -17NaF-11YF <sub>3</sub>	β-YF <sub>3</sub>	20	346, 362, 451, 478	—	[17]
2005	Er <sup>3+</sup>	50SiO <sub>2</sub> -20Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30CaF <sub>2</sub> -5ErF <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	10	—	—	[18]
2006	Er <sup>3+</sup>	50SiO <sub>2</sub> -10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20ZnF <sub>2</sub> -20SrF <sub>2</sub> -3ErF <sub>3</sub>	SrF <sub>2</sub>	10	524, 544, 654	—	[19]
2006	Er <sup>3+</sup>	60SiO <sub>2</sub> -17ZnF <sub>2</sub> -20BaF <sub>2</sub> -3ErF <sub>3</sub>	BaF <sub>2</sub>	10	—	—	[20]
2006	Er <sup>3+</sup>	45SiO <sub>2</sub> -25Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5CaO-10NaF-15CaF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	20	550, 660	—	[21]
2007	Tb <sup>3+</sup> -Yb <sup>3+</sup>	47.4SiO <sub>2</sub> -19Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -28.4CaF <sub>2</sub> -2TbF <sub>3</sub> -3.2YbF <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	8	381, 415, 437; 490, 546, 588, 622	—	[22]
2017	Er <sup>3+</sup>	50SiO <sub>2</sub> -20Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30CaF <sub>2</sub> -5YbF <sub>3</sub> -0.5ErF <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	7	540, 660	0.066%	[23]
2020	Er <sup>3+</sup>	(55-x)SiO <sub>2</sub> -(15+x-z)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -zLa <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10CaO-20CaF <sub>2</sub> -yErF <sub>3</sub> (x=0, 5%, 10%, 15%; y=0.5%, 1%, 1.5%; z=0, 2%, 5%)	CaF <sub>2</sub>	9~19	540, 660	—	[24]

2.2 含三元纳米晶氟硅微晶玻璃

表 2 为含三元纳米晶氟硅微晶玻璃研究概况。下文将按照玻璃中含有的三元氟化物晶体种类,即碱土金属稀土氟化物(M<sub>2</sub>LnF<sub>7</sub>、MLnF<sub>5</sub>和

M<sub>4</sub>Ln<sub>3</sub>F<sub>17</sub>; M = Ca, Sr, Ba; Ln = Y, La, Gd)、碱金属氟化物(ALnF<sub>4</sub>、ALn<sub>3</sub>F<sub>10</sub>、ALn<sub>2</sub>F<sub>7</sub>; A = Na, K, Cs; Ln = Sc, Y, La, Gd, Lu)和钙钛矿型氟化物(ATF<sub>3</sub>; A = K; T = Zn, Mn)分别进行介绍。

表 2 含三元纳米晶氟硅微晶玻璃研究概览

Tab. 2 An overview of the researches on fluosilicate glass embedded with ternary nanocrystals

年份	掺杂离子	玻璃组分	析出晶相	晶体尺寸/nm	发光波长/nm (~980 nm 泵浦)	发光增强倍数/量子产率	参考文献
2006	Er <sup>3+</sup>	45SiO <sub>2</sub> -15Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -12Na <sub>2</sub> O-21BaF <sub>2</sub> -7La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ba <sub>2</sub> LaF <sub>7</sub>	27~65	525, 545	—	[25]
2006	Er <sup>3+</sup>	45SiO <sub>2</sub> -15Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -12Na <sub>2</sub> O-21SrF <sub>2</sub> -7Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sr <sub>2</sub> GdF <sub>7</sub>	9.7~19.5	522, 540, 651	—	[26]
2013	Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup>	50SiO <sub>2</sub> -10AlF <sub>3</sub> -5TiO <sub>2</sub> -30BaF <sub>2</sub> -4LaF <sub>3</sub>	Ba <sub>2</sub> LaF <sub>7</sub>	14	412, 523, 540, 548, 652, 668	—	[27]
2015	Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup>	42SiO <sub>2</sub> -23Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20SrF <sub>2</sub> -10KF-5YF <sub>3</sub>	Sr <sub>1-x</sub> Y <sub>x</sub> F <sub>2+x</sub>	9~45	520, 545, 660	—	[28]
2017	Tb <sup>3+</sup> / Tm <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup>	45SiO <sub>2</sub> -15Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -12Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -21BaF <sub>2</sub> -7LaF <sub>3</sub>	Ba <sub>2</sub> LaF <sub>7</sub>	12~39	476, 657 (Tm) 546, 584 (Tb)	—	[29]
2022	Ho <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup>	60SiO <sub>2</sub> -15B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -10BaF <sub>2</sub> -1YbF <sub>3</sub> -(4-x-y)YF <sub>3</sub> -xHoF <sub>3</sub> -yCeF <sub>3</sub>	Ba <sub>2</sub> YF <sub>7</sub>	10	544, 657, 751	—	[30]
2007	Er <sup>3+</sup>	40SiO <sub>2</sub> -25Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15BaCO <sub>3</sub> -10YF <sub>3</sub> -10BaF <sub>2</sub>	BaYF <sub>5</sub>	25	520, 545, 660	—	[31]
2010	Ho <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup>	40SiO <sub>2</sub> -25Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15BaCO <sub>3</sub> -10YF <sub>3</sub> -10BaF <sub>2</sub>	BaYF <sub>5</sub>	15~25	483, 545, 645	—	[32]

表 2(续)

年份	掺杂离子	玻璃组分	析出晶相	晶体尺寸/nm	发光波长/nm (~980 nm 泵浦)	发光增强 倍数/量子 产率	参考文献
2013	Er <sup>3+</sup>	45SiO <sub>2</sub> -15Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -4CaO-18BaF <sub>2</sub> -8LuF <sub>3</sub>	BaLuF <sub>5</sub>	10	512~537, 537~567, 638~681	—	[33]
2014	Ho <sup>3+</sup>	43SiO <sub>2</sub> -15Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -4CaO-18BaF <sub>2</sub> -10YbF <sub>3</sub>	BaYbF <sub>5</sub>	8~22	445~456, 485, 538, 650, 750	—	[34]
2016	Er <sup>3+</sup>	68SiO <sub>2</sub> -6BaF <sub>2</sub> -13K <sub>2</sub> O-11.5GdF <sub>3</sub> -1Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaGdF <sub>5</sub>	8	520, 542, 655	—	[35]
2016	Er <sup>3+</sup>	60SiO <sub>2</sub> -19Na <sub>2</sub> O-7YF <sub>3</sub> -6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(7-x)NaF-xBaF <sub>2</sub>	Ba <sub>4</sub> Y <sub>3</sub> F <sub>17</sub>	90±20	520, 540, 660	—	[36]
2016	Er <sup>3+</sup>	60SiO <sub>2</sub> -7Na <sub>2</sub> O-6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -9BaF <sub>2</sub> -(8-x)GdF <sub>3</sub>	Ba <sub>4</sub> Gd <sub>3</sub> F <sub>17</sub>	27±7	520, 545, 655	—	[37]
2018	Er <sup>3+</sup>	62SiO <sub>2</sub> -15Na <sub>2</sub> O-6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3NaF-(14-x)BaF <sub>3</sub> -xYbF <sub>3</sub> (x=0~14)	Ba <sub>4</sub> Yb <sub>3</sub> F <sub>17</sub>	100	410, 520, 550	—	[38]
2018	Er <sup>3+</sup>	63SiO <sub>2</sub> -6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Na <sub>2</sub> O-3NaF-6BaF <sub>2</sub> -(7-x)LuF <sub>3</sub> -xErF <sub>3</sub> (x=0.1~3)	Ba <sub>4</sub> Lu <sub>3</sub> F <sub>17</sub>	43±17	410, 520, 545, 660	—	[39]
2006	Er <sup>3+</sup>	40SiO <sub>2</sub> -25Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -18NaCO <sub>3</sub> -10YF <sub>3</sub> -7NaF	NaYF <sub>4</sub>	10~15	520, 545, 660	—	[41]
2017	Er <sup>3+</sup>	35SiO <sub>2</sub> -15Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -30NaF-10GdF <sub>3</sub> -0.5ErF <sub>3</sub> -10LiR (R= Br, Cl, F)	NaGdF <sub>4</sub>	14~30	520, 545, 660	—	[48]
2018	Yb <sup>3+</sup> -Er <sup>3+</sup>	70SiO <sub>2</sub> -5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2AlF <sub>3</sub> -2Na <sub>2</sub> O-18NaF-3Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NaLuF <sub>4</sub>	10~50	542, 668	—	[50]
2018	Er <sup>3+</sup>	55SiO <sub>2</sub> -10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -γNa <sub>2</sub> O-19NaF-6ScF <sub>3</sub> -2YbF <sub>3</sub>	Na <sub>3</sub> ScF <sub>6</sub> / NaYbF <sub>4</sub>	3~8/20~30	520, 545, 652	—	[51]
2019	Er <sup>3+</sup>	50SiO <sub>2</sub> -25YF <sub>3</sub> -25KF-1.0YbF <sub>3</sub> -0.2ErF <sub>3</sub>	KY <sub>3</sub> F <sub>10</sub>	60	520, 545, 650	0.41%± 0.02%	[52]
2019	Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup>	62SiO <sub>2</sub> -2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Na <sub>2</sub> O-19NaF-8LaF <sub>3</sub>	β-NaLaF <sub>4</sub>	30~50	520, 541, 652	—	[53]
2020	Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup>	70SiO <sub>2</sub> -15ZnF <sub>2</sub> -15KF	KYb <sub>3</sub> F <sub>10</sub>	2~20	520, 542, 650	1.44%± 0.02%	[54]
2019	Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup>	49SiO <sub>2</sub> -10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -12Cs <sub>2</sub> O-15CsF-14ReF <sub>3</sub> (Re=La~Lu, Y, Sc)	β-CsLu <sub>2</sub> F <sub>7</sub>	30~80	520, 542, 660	0.67%	[57]
2019	Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup>	70SiO <sub>2</sub> -15MnF <sub>2</sub> -15KF-1.0SnCl <sub>2</sub>	KMnF <sub>3</sub>	4	545, 668	0.10%± 0.02%	[58]
2022	Er <sup>3+</sup>	49SiO <sub>2</sub> -10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -12Cs <sub>2</sub> O-15CsF-(14-x)YbF <sub>3</sub> -xLnF <sub>3</sub> (Ln = Eu, Er, Ho, Tm, Er/Gd, Er/Eu, Er/Tb, Er/Dy, Er/Sm, x = 0~5)	CsYb <sub>2</sub> F <sub>7</sub>	200	520, 542, 660	—	[65]
2020	Yb <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup>	50SiO <sub>2</sub> -10Na <sub>2</sub> O-15Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3CaO-15NaF-7YF <sub>3</sub>	NaY <sub>2</sub> F <sub>7</sub>	32	649, 678, 700	—	[71]

### 2.2.1 碱土金属稀土氟化物纳米晶

#### (1) M<sub>2</sub>LnF<sub>7</sub> (M = Ca, Sr, Ba; Ln = Y, La, Gd)

2006年, Fan等率先在45SiO<sub>2</sub>-15Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-12Na<sub>2</sub>O-21BaF<sub>2</sub>-7La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.5ErF<sub>3</sub>组分中析出Ba<sub>2</sub>LaF<sub>7</sub>晶体, 当热处理温度由630℃升高至650℃时, 晶粒尺寸由27 nm增加至65 nm。微晶玻璃在短波部分的透过率有所降低, Er<sup>3+</sup>的绿光上转换发光逐渐增强。此外, 他们还发现, 通过调节玻璃组成可以分别实现纯相Ba<sub>2</sub>LaF<sub>7</sub>晶体、Ba<sub>2</sub>LaF<sub>7</sub>和La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合晶体、LaF<sub>3</sub>和La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合晶体以及纯相La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶体的析出<sup>[30]</sup>。同年, Qiao等在45SiO<sub>2</sub>-15Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-12Na<sub>2</sub>O-

21SrF<sub>2</sub>-7Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.5ErF<sub>3</sub>组分中析出Sr<sub>2</sub>GdF<sub>7</sub>纳米晶, 热处理温度由630℃升高至670℃时, 晶粒尺寸由9.7 nm增加至19.5 nm。980 nm半导体激光器泵浦下Er<sup>3+</sup>的绿色上转换发光也随之增强<sup>[31]</sup>。2013年, Ho等在50SiO<sub>2</sub>-10AlF<sub>3</sub>-5TiO<sub>2</sub>-30BaF<sub>2</sub>-4LaF<sub>3</sub>-0.5ErF<sub>3</sub>-0.5YbF<sub>3</sub>组分(STABLEY)中也析出14 nm大小的Ba<sub>2</sub>LaF<sub>7</sub>晶体<sup>[32]</sup>。如图5所示, 因为红光的能量传递和绿光的激发态吸收过程的差异, 随着热处理温度的升高, 晶粒尺寸越来越大, 红光强度的增加比绿光的更为明显。

影响Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>共掺微晶玻璃上转换发光的红



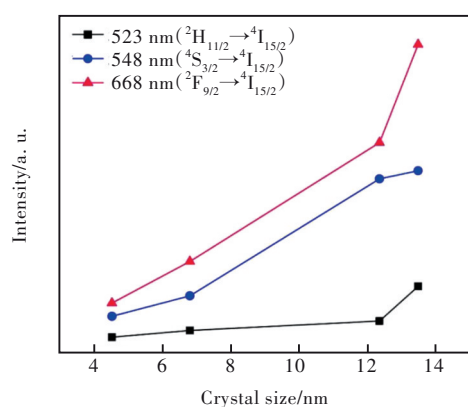


图5 上转换发光强度随 SATBLEY 微晶玻璃中晶体尺寸变化的关系<sup>[32]</sup>

Fig.5 Relationship between UC luminescence intensity and crystal size in the SATBLEY glass-ceramics<sup>[32]</sup>

绿强度比的因素主要包括稀土离子的配位数、所处格位的对称性、稀土离子之间的离子间距等。通常认为,稀土离子之间的间距越近,稀土离子之间的各种相互作用就会越强烈,例如交叉弛豫。因此,析晶后, $\text{Yb}^{3+}$ 和 $\text{Er}^{3+}$ 间距变小,离子之间发生的交叉弛豫( $\text{Er}^{3+}$ 与 $\text{Er}^{3+}$ 或者 $\text{Er}^{3+}$ 与 $\text{Yb}^{3+}$ 之间)就变得强烈,最终会造成布居在 $\text{Er}^{3+}$ 的绿光发射能级( $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级)上粒子数的下降和布居在红光发射能级( $^4\text{F}_{9/2}$ 能级)上粒子数的上升,红绿比增加。

2015年,Imanieh等在 $42\text{SiO}_2\text{-}23\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{SrF}_2\text{-}10\text{KF-}5\text{YF}_3\text{-}0.5\text{ErF}_3\text{-}2\text{YbF}_3$ 组分中析出 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ 晶体,当热处理温度由 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 升高至 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{Sr}^{2+}$ 逐渐被 $\text{Y}^{3+}$ 取代, $x$ 由 $0.23$ 升高到 $0.46$ ,晶粒大小由 $9\text{ nm}$ 增加至 $45\text{ nm}$ 。 $\text{Er}^{3+}$ 的绿色和红色上转换发光逐渐增强,且绿色发光强于红色。微晶玻璃中 $\text{Er}^{3+}$ 离子 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级荧光寿命为 $500\text{ }\mu\text{s}$ , $\text{Yb}^{3+}$ 离子 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级荧光寿命为 $2\text{ ms}$ ,比基质玻璃更长,说明 $\text{Er}^{3+}$ 和 $\text{Yb}^{3+}$ 富集在缺陷含量更少、声子能量更高的晶体中<sup>[33]</sup>。2017年,Li等在 $45\text{SiO}_2\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}12\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}21\text{BaF}_2\text{-}7\text{LaF}_3$ 组分中进行 $\text{Tb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 三掺,析出面心立方 $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$ ,晶体大小为 $12\text{~}39\text{ nm}$ 。析晶后,红绿蓝三色上转换发光显著增强,且可以通过调节 $\text{Tb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的掺杂浓度和泵浦激光功率调节红绿蓝三种色光的相对强度,实现白光输出。他们还发现 $\text{Tm}^{3+}$ 的蓝光和红光分别对应三光子吸收和双光子吸收过程, $\text{Tb}^{3+}$ 的绿光对应双光子吸收过程,除了 $\text{Yb}^{3+}$ 向 $\text{Tm}^{3+}$ 和 $\text{Tb}^{3+}$ 的能量传递,还存在 $\text{Tm}^{3+}$ 向 $\text{Tb}^{3+}$ 的能量传递<sup>[34]</sup>。2022年,Wang等在 $60\text{SiO}_2\text{-}15\text{B}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}10\text{BaF}_2\text{-}\text{YbF}_3\text{-}$

$(4-x-y)\text{YF}_3\text{-}x\text{HoF}_3\text{-}y\text{CeF}_3$ ( $y=0$ 时, $x=0.1, 0.2, 0.4$ ;  $x=0.1$ 时, $y=0.05, 0.15, 0.20$ )组分中析出 $10\text{ nm}$ 的 $\text{Ba}_2\text{YF}_7$ 晶体,借助 $\text{Ce}^{3+}$ 对 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 之间能量传递的调制,微晶玻璃红光/绿光荧光比增加了8倍<sup>[35]</sup>。由以上研究可以发现,随着研究的不断深入,实现上转换发光的敏化离子和激活离子不断得到丰富——除了常用的 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 和 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ ,通过 $\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 离子对的能量传递也能实现上转换发光;此外,加入 $\text{Ce}^{3+}$ 能更好地实现对色光输出的调控。

### (2) $M\text{LnF}_5$ ( $M = \text{Ca, Sr, Ba; Ln} = \text{Y, La, Gd}$ )

2007年,Liu等在 $40\text{SiO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}15\text{BaCO}_3\text{-}10\text{YF}_3\text{-}10\text{BaF}_2\text{-}x\text{ErF}_3$ ( $x=0.5, 1.0, 2.0, 3.0$ )组分的微晶玻璃中析出 $25\text{ nm}$ 大小的 $\text{BaYF}_5$ 晶体, $\text{Er}^{3+}$ 掺杂浓度达到 $2.0\%$ 时发生浓度猝灭<sup>[36]</sup>。2010年,Shan等在 $40\text{SiO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}15\text{BaCO}_3\text{-}10\text{YF}_3\text{-}10\text{BaF}_2\text{-}0.5\text{HoF}_3\text{-}x\text{YbF}_3$ ( $x=0, 1.0, 2.0, 3.0$ )组分的微晶玻璃中同样析出了 $\text{BaYF}_5$ 晶体,尺寸为 $15\text{~}25\text{ nm}$ 。析晶后, $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 进入纳米晶中,相比于红色发光, $\text{Ho}^{3+}$ 的绿色上转换发光获得更大幅度的提升<sup>[37]</sup>。这一点与Ho等<sup>[32]</sup>的结果有所不同,但都是因为析晶改变了离子间距,进而改变了直接能量传递和激发态吸收过程的效率。

2013年,Yang等在 $1.5\%$  $\text{ErF}_3$ 掺杂的 $45\text{SiO}_2\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}4\text{CaO-}18\text{BaF}_2\text{-}8\text{LuF}_3$ 玻璃中析出立方相 $\text{BaLuF}_5$ 纳米晶,尺寸为 $20\text{ nm}$ 左右<sup>[38]</sup>。2014年,Jiang等在 $43\text{SiO}_2\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}4\text{CaO-}18\text{BaF}_2\text{-}10\text{YbF}_3$ (掺杂 $0.2\%\text{Ho}_2\text{O}_3$ )组分中析出 $\text{BaYbF}_5$ 纳米晶,尺寸为 $8\text{~}22\text{ nm}$ 。在 $980\text{ nm}$ 波长泵浦下,微晶玻璃中出现紫外和绿色上转换发光,发光峰的劈裂说明 $\text{Ho}^{3+}$ 进入了结构有序的 $\text{BaYbF}_5$ 纳米晶中<sup>[39]</sup>。2016年,Biswas等在 $0.5\%\text{Er}_2\text{O}_3$ 掺杂的 $68\text{SiO}_2\text{-}6\text{BaF}_2\text{-}13\text{K}_2\text{O-}11.5\text{GdF}_3\text{-}1\text{Sb}_2\text{O}_3$ 组分中析出了 $\text{BaGdF}_5$ 纳米晶。因为玻璃组分中F含量较高,在 $976\text{ nm}$ 波长泵浦下,微晶玻璃的绿色上转换发光增强了20倍,而激发态吸收使 $1540\text{ nm}$ 的近红外发光略有降低<sup>[40]</sup>。与前述研究不同的是该组分中红光相比绿光很弱,基本实现了绿光的单色光输出,与文献[12]的结果类似。所以提高玻璃组分中的F含量似乎有利于增加绿光/红光的强度比。

### (3) $M_4\text{Ln}_3\text{F}_{17}$ ( $M = \text{Ca, Sr, Ba; Ln} = \text{Y, La, Gd}$ )

2016年,Krieke等在 $60\text{SiO}_2\text{-}19\text{Na}_2\text{O-}7\text{YF}_3\text{-}$



$6\text{Al}_2\text{O}_3-1\text{Er}_2\text{O}_3-(7-x)\text{NaF}-x\text{BaF}_2$  组分中发现, 当  $\text{BaF}_2$  含量为 0 时, 微晶玻璃中析出的纳米晶为  $\beta\text{-NaYF}_4$ ; 加入  $\text{BaF}_2$  后, 微晶玻璃中的晶相不再是  $\beta\text{-NaYF}_4$ , 而是  $\text{BaF}_2$ 。随着  $\text{BaF}_2$  含量的增加, 晶相开始由  $\text{BaF}_2$  晶体逐渐变为菱方  $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$  晶体(三角晶系)。所有样品中  $\text{Er}^{3+}$  的绿色上转换发光强于红光, 绿光在含  $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$  的微晶玻璃中最强, 含  $\beta\text{-NaYF}_4$  的其次, 含  $\text{BaF}_2$  的最弱; 红光在含  $\beta\text{-NaYF}_4$  的微晶玻璃中最强, 含  $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$  的其次, 含  $\text{BaF}_2$  的最弱<sup>[41]</sup>。紧接着他们在  $60\text{SiO}_2-7\text{Na}_2\text{O}-6\text{Al}_2\text{O}_3-9\text{BaF}_2-(8-x)\text{GdF}_3-x\text{ErF}_3(x=0.1\sim 4)$  组分中析出  $\text{Ba}_4\text{Gd}_3\text{F}_{17}$  纳米晶,  $600\text{ }^\circ\text{C}$  热处理 5 h 样品晶粒尺寸为  $(27\pm 7)\text{ nm}$ , 在  $650\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$  温度范围,  $\text{Ba}_4\text{Gd}_3\text{F}_{17}$  纳米晶出现立方相到菱方晶相的转变。含菱方相  $\text{Ba}_4\text{Gd}_3\text{F}_{17}$  纳米晶微晶玻璃的上转换发光强度是含立方相  $\text{Ba}_4\text{Gd}_3\text{F}_{17}$  纳米晶微晶玻璃的两倍, 是基质玻璃的上百倍<sup>[42]</sup>。由此可见, 上转换发光的强度与析出晶体类型密切相关。

采用类似组分, 将  $\text{YF}_3$ 、 $\text{GdF}_3$  换成  $\text{YbF}_3$ , 他们又析出了  $\text{Ba}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}$  纳米晶, 随着  $\text{YbF}_3$  含量的逐渐增加, 纳米晶相由  $\text{BaF}_2$  逐渐过渡到  $\text{Ba}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}$ 、 $\text{Ba}_2\text{YbF}_7$ 、 $\text{Na}_5\text{Yb}_9\text{F}_{32}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  起到晶核剂的作用。因为  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  间的交叉弛豫, 三光子吸收造成红色上转换发光显著增强<sup>[43]</sup>。2018 年, 他们又在  $63\text{SiO}_2-6\text{Al}_2\text{O}_3-15\text{Na}_2\text{O}-3\text{NaF}-6\text{BaF}_2-(7-x)\text{LuF}_3-x\text{ErF}_3(x=$

$0.1\sim 3)$  组分中析出  $\text{Ba}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}$  晶体, 尺寸为  $(43\pm 17)\text{ nm}$ <sup>[44]</sup>。如图 6 所示, 采用  $\text{Er}^{3+}$  作为探针, 时间演变激发光谱表明  $\text{Ba}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}$  晶体中的稀土含量比  $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$  晶体的高 14%, 比  $\text{Ba}_4\text{Gd}_3\text{F}_{17}$  晶体的高 36%, 表明微晶玻璃中稀土倾向于进入阳离子半径更小的纳米晶中。因此, 阳离子半径越小的纳米晶越有利于提高稀土的掺杂效率。这一研究结果与纳米晶的阳离子半径越接近稀土越有利于提高掺杂效率有所不同, 离子半径匹配度对掺杂效率和发光的影响需要进行更系统的研究。

### 2.2.2 碱金属稀土氟化物( $\text{ALnF}_4$ 、 $\text{ALn}_3\text{F}_{10}$ 、 $\text{ALn}_2\text{F}_7$ ; $A = \text{Na, K, Cs}$ ; $\text{Ln} = \text{Sc, Y, La, Gd, Lu}$ 等) 纳米晶

2006 年, Liu 等在  $40\text{SiO}_2-25\text{Al}_2\text{O}_3-18\text{NaCO}_3-10\text{YF}_3-7\text{NaF}-x\text{ErF}_3(x=0.05, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0)$  组分中析出  $10\sim 15\text{ nm}$  的  $\alpha\text{-NaYF}_4$  (热处理温度为  $570\text{ }^\circ\text{C}$ ), 当温度由  $620\text{ }^\circ\text{C}$  提高至  $650\text{ }^\circ\text{C}$  时, 微晶玻璃中开始出现  $\beta\text{-NaYF}_4$  晶体,  $\text{Er}^{3+}$  的绿光上转换发光强度显著增加(是  $\text{NaYF}_4$  纳米晶体粉末的 30 倍), 这是因为  $\text{Er}^{3+}$  在六方相  $\beta\text{-NaYF}_4$  晶体中相比在  $\alpha\text{-NaYF}_4$  中上转换发光效率更高。当  $\text{Er}^{3+}$  掺杂浓度为 0.05% 时, 微晶玻璃中只有绿色上转换发光; 当掺杂浓度增加至 2% 时, 微晶玻璃中开始出现红色上转换发光并逐渐增强, 同时绿光逐渐减弱<sup>[45]</sup>。

此后, 为了提高含  $\text{NaYF}_4$  纳米晶氟硅微晶玻璃的上转换发光强度, 研究人员做出了诸多努力<sup>[46-52]</sup>。例如, 为了促使氟硅微晶玻璃中  $\alpha\text{-NaYF}_4$  转变为  $\beta\text{-NaYF}_4$ , 提高上转换发光效率, Zhao 和 Guo 等分别在玻璃组分中加入  $\text{GdF}_3$ , 减小析晶活化能, 有利于  $\text{Y}-\text{F}-\text{Na}$  化学键的形成, 使析出的纳米晶为  $\beta\text{-NaYF}_4$ , 大幅提高了上转换发光强度<sup>[46-47]</sup>。Gao 等选择加入网络调整体  $\text{R}_2\text{O}$  ( $\text{R}=\text{Li, Na, K}$ ), 在玻璃组分中分别单独加入  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$ , 发现  $\text{NaYF}_4$  纳米晶的尺寸分别为  $11\text{ nm}$ 、 $25\text{ nm}$  和  $43\text{ nm}$ <sup>[48]</sup>。此外, 他们还尝试加入  $\text{MgO}$ , 使玻璃结构变得更加致密, 提高了  $\text{NaYF}_4$  纳米晶的体积分数<sup>[49]</sup>。

除了  $\text{NaYF}_4$  晶体, Ren 等在  $35\text{SiO}_2-15\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{Na}_2\text{CO}_3-30\text{NaF}-10\text{GdF}_3-0.5\text{ErF}_3-10\text{LiR}$  ( $\text{R}=\text{Br, Cl, F}$ ) 组分中析出了  $\text{NaGdF}_4$  纳米晶, 当网络调整体由  $\text{LiBr}$  变为  $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiF}$  时, 发现析晶温度和玻璃网络致密性不断降低。同一热处理条件下  $\text{NaGdF}_4$  纳

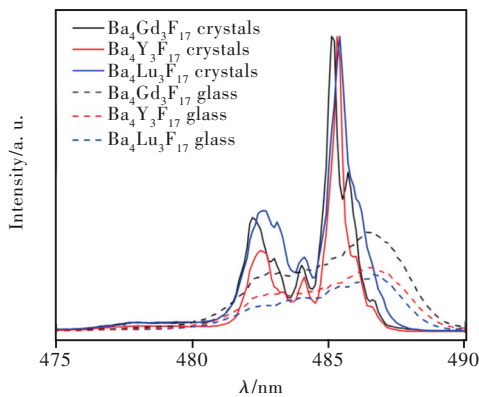


图 6 1%  $\text{ErF}_3$  掺杂的含  $\text{Ba}_4\text{Gd}_3\text{F}_{17}$ 、 $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$  和  $\text{Ba}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}$  纳米晶微晶玻璃的时间演变激发光谱(激发  $\text{Er}^{3+}$  的  $^4\text{F}_{7/2}$ , 在 10 K 温度下探测纳米晶和玻璃相中绿光的积分面积)<sup>[44]</sup>。

Fig.6 Time-resolved excitation spectra(exciting  $^4\text{F}_{7/2}$ , detecting integral green emission of  $\text{Er}^{3+}$  in nanocrystals and glass phase) of glass ceramics containing  $\text{Ba}_4\text{Gd}_3\text{F}_{17}$ ,  $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$  and  $\text{Ba}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}$  nanocrystals, doped with 1%  $\text{ErF}_3$  measured at 10 K<sup>[44]</sup>.

晶尺寸逐渐增加,  $\text{Er}^{3+}$  的红色/绿色上转换发光强度比逐渐减小<sup>[53]</sup>。2017年, Krieke等在氟硅微晶玻璃中析出纯相六方  $\beta\text{-Na}(\text{Gd}, \text{Lu})\text{F}_4$  纳米晶<sup>[54]</sup>, 采用 Gd 取代 Lu, 能抑制立方相氟化物晶体的出现, 有利于六方相  $\beta\text{-Na}(\text{Gd}, \text{Lu})\text{F}_4$  纳米晶的稳定形成, 极大地提高了稀土的上转换发光强度。翌年, Velázquez 等又析出了  $\text{NaLuF}_4$  纳米晶<sup>[55]</sup>, 晶体的重量百分比达到 19.3%,  $\text{Yb}^{3+}$  在 800 nm 的发光证明存在  $\text{Er}^{3+}$  对  $\text{Yb}^{3+}$  的能量传递, 随着  $\text{Yb}^{3+}$  浓度的增加, 上转换发光的红绿光强比增大。

2018年, Chen等在  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-NaF-ScF}_3\text{-YbF}_3$  组分中通过控制 Na 含量和 F/Na 比实现了纯

相单斜  $\text{Na}_3\text{ScF}_6$  和立方  $\text{NaYbF}_4$  纳米晶的双相析出。低 Na 含量、高 F/Na 比的组分更容易析出  $\text{Na}_3\text{ScF}_6$  纳米晶。在双相纳米晶微晶玻璃中, 相比  $\text{Na}_3\text{ScF}_6$  纳米晶,  $\text{Er}^{3+}$  会优先进入  $\text{NaYbF}_4$  纳米晶, 所以  $\text{NaYbF}_4$  纳米晶的存在有利于  $\text{Er}^{3+}$  的上转换发光, 如图 7 所示。 $\text{Na}_3\text{ScF}_6$  纳米晶越多,  $\text{Er}^{3+}$  的上转换发光越弱, 但是  $\text{Eu}^{3+}$  的下转换可见发光会有所增强<sup>[56]</sup>。双相纳米晶的出现极大地丰富了光功能微晶玻璃的发光性质研究, 有利于从多个角度调控发光: 通过改变发光离子的间距调控能量传递; 通过构造多种晶体场环境拓展发光离子的发光带宽; 通过调控发光离子的局域光子态密度提高其发光效率。

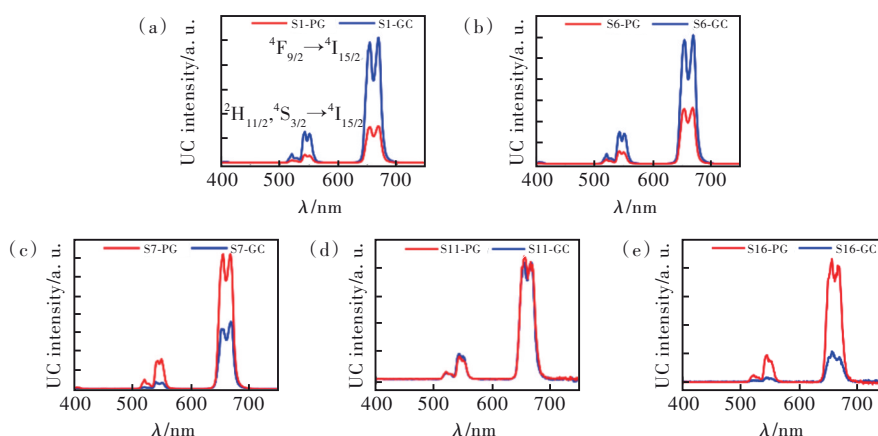


图 7 具有不同 F/Na 比玻璃和微晶玻璃样品的上转换发光光谱。(a)2;(b)1.87;(c)1.48;(d)1(GC 样品未发生析晶);(e)1(GC 样品中含  $\text{Na}_3\text{ScF}_6$  纳米晶)<sup>[55]</sup>。

Fig.7 Typical UC emission spectra of the  $\text{Er}^{3+}$  doped PG and GC samples with different F/Na in compositions. (a)2. (b)1.87. (c)1.48. (d)1(GC sample is amorphous). (e)1(with  $\text{Na}_3\text{ScF}_6$  in GC sample)<sup>[55]</sup>.

2019年, 笔者课题组在  $50\text{SiO}_2\text{-25YF}_3\text{-25KF-1.0YbF}_3\text{-0.2ErF}_3$  组分中析出立方相  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  纳米晶, 尺寸为 60 nm, 晶体形貌和元素分布如图 8 所示<sup>[57]</sup>。尽管微晶玻璃的晶化率高达 35%, 但样品的透过性质仍然良好, 透过率相比基质玻璃略有降低, 保持在 80% 以上。在晶化率如此高的条件下依然保持高透过率是因为  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  纳米晶的各向同性, 不会造成双折射效应, 以及晶体和玻璃基质折射率的高匹配度。

如图 9 所示, 在 980 nm 波长激发下, 微晶玻璃中上转换发光是基质玻璃的 55 倍, 其绿光/红光比值达到 13.2, 具有纯绿色上转换发光特性, 荧光寿命为 1.5 ms, 是基质玻璃的 3 倍。同样, 因为是纯色发光, 样品具有极高的亮度。进一步测试发光量子效率, 当 980 nm 激发的功率密度为  $10 \text{ W/cm}^2$  时, 测得上转换发光的量子效率高达  $0.41\% \pm 0.02\%$ <sup>[57]</sup>。

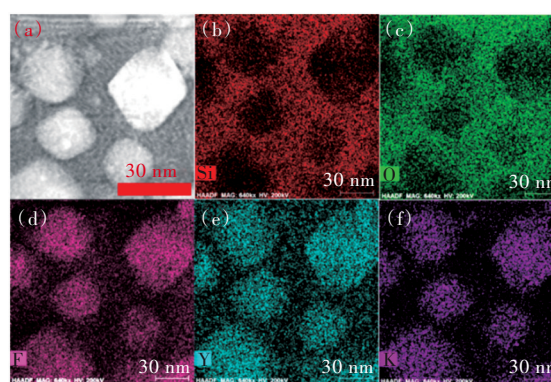


图 8 (a)  $50\text{SiO}_2\text{-25YF}_3\text{-25KF-1.0YbF}_3\text{-0.2ErF}_3$  微晶玻璃的高角环形暗场扫描透射图; Si(b)、O(c)、F(d)、Y(e)、K(f) 各个元素的分布图(亮度代表浓度)<sup>[57]</sup>。

Fig.8 (a) Dark-field HAADF-STEM image of the GC sample. STEM-EDS maps showing the distributions of Si (b), O (c), F (d), Y (e), and K (f) elements with their concentrations reflected by the brightness in colors<sup>[57]</sup>.

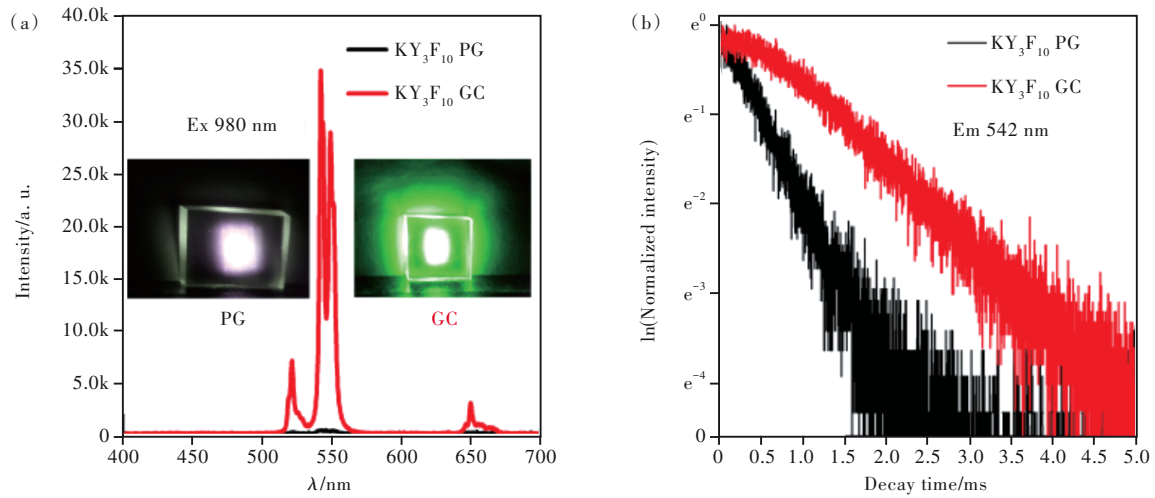


图9 (a)前驱体玻璃(PG)和微晶玻璃(GC)的上转换光谱,插图为两者对应的发光照片;(b)980 nm光源激发下PG和GC样品的668 nm发射寿命衰减曲线<sup>[57]</sup>。

Fig.9 (a) UCL spectra of the PG and GC samples. The intensity of the PG sample is multiplied by a factor of 10. (b) Decay curves of the 542 nm green UCL under 980 nm excitation. Inset photos in (a) are taken under irradiation of the 980 nm LD<sup>[57]</sup>.

Peng等在氟硅玻璃中通过改变Al/Si比实现了纯相 $\text{La}^{3+}$ 基氟化物纳米晶( $\text{LaF}_3$ 、 $\alpha$ - $\text{NaLaF}_4$ 和 $\beta$ - $\text{NaLaF}_4$ )的可控竞争析出<sup>[58]</sup>。玻璃基质中Na/La/F分相有利于亚稳态 $\alpha$ - $\text{NaLaF}_4$ 纳米晶的成核和生长。高Al/Si比会限制 $\text{Na}^+$ 离子进入Al-F-Na基团,诱导亚稳 $\alpha$ - $\text{NaLaF}_4$ 转变为稳定的 $\text{LaF}_3$ ;而在较低Al/Si比的玻璃中, $\text{Na}^+$ 离子更容易参与成核晶化过程,使亚稳 $\alpha$ - $\text{NaLaF}_4$ 转变为稳定的 $\beta$ - $\text{NaLaF}_4$ <sup>[58]</sup>。

2020年,Fang等在 $70\text{SiO}_2$ - $15\text{ZnF}_2$ - $15\text{KF}$ 氟硅玻璃中将 $\text{YbF}_3$ 作为网络调整体加入,析出 $\text{KYb}_3\text{F}_{10}$ 纳米晶, $\text{Yb}^{3+}$ 的掺杂不必再通过进一步取代进行,提高了 $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ 能量传递效率,上转换发光量子产率为 $(1.44 \pm 0.02)\%$ <sup>[59]</sup>。基于此,2021年,他们在这一氟硅微晶玻璃中实现了 $\text{Eu}^{3+}$ 的红绿蓝三色上转换发光,通过调节 $\text{Eu}^{3+}$ 的浓度,可将上转换复合发光由蓝色调为白色再变为黄色,增加泵浦功率同样可以实现这一调色过程<sup>[60]</sup>。此外,他们进一步发现,当 $\text{Yb}^{3+}$ 的掺杂浓度超过2%时,析出的纳米晶会由 $\text{KYb}_3\text{F}_{10}$ 转变为 $\text{KYb}_2\text{F}_7$ 晶相, $\text{Tm}^{3+}$ 的纯色800 nm近红外上转换发光增强了7倍<sup>[61]</sup>。

2019年,Chen等在氟硅玻璃基质中析出六方 $\beta$ - $\text{CsRe}_2\text{F}_7$  ( $\text{Re}=\text{La}\sim\text{Lu}$ , Y, Sc)纳米晶<sup>[62]</sup>。其中,含 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ : $\beta$ - $\text{CsLu}_2\text{F}_7$ 纳米晶微晶玻璃的上转换发光量子产率为0.67%,比含 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ : $\beta$ - $\text{NaYF}_4$ 纳米晶微晶玻璃的高约6倍;含 $\text{Er}^{3+}$ : $\text{CsYb}_2\text{F}_7$ 纳米晶的微晶玻璃具有明显的光热效

应,随着980 nm激光功率的变化呈现不同颜色的上转换发光。

### 2.2.3 钙钛矿型氟化物( $\text{ATF}_3$ : $\text{A}=\text{K}$ ; $\text{T}=\text{Zn}, \text{Mn}$ 等)纳米晶

2019年,笔者课题组制备了含 $\text{KMnF}_3$ 钙钛矿型纳米晶的微晶玻璃。由于在晶体中, $\text{Er}^{3+}$ 与 $\text{Mn}^{2+}$ 的离子间隔比较小,两者之间存在高效能量传递, $\text{Er}^{3+}$ 可以将 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 两个绿光上能级的电子转移给 $\text{Mn}^{2+}$ ,如图10(b)所示,使 $\text{Mn}^{2+}$ 的基态电子跃迁至 $^1\text{T}_4$ ,再将能量传递给 $\text{Er}^{3+}$ 的 $^4\text{F}_{9/2}$ 红光上能级,如此一来就可减弱 $\text{Er}^{3+}$ 的绿色上转换发光,增强红光,获得纯红色上转换发光。选用的组分为 $70\text{SiO}_2$ - $15\text{MnF}_2$ - $15\text{KF}$ - $1.0\text{SnCl}_2$ - $1.0\text{YbF}_3$ - $0.2\text{ErF}_3$ (加入 $\text{SnCl}_2$ 是为了提供还原性环境使Mn保持二价),析出了立方相 $\text{KMnF}_3$ 纳米晶,平均尺寸为4 nm。因为纳米晶尺寸足够小,析晶后样品的透过率基本保持不变(图10(a))。XPS结果表明F元素的易挥发性使玻璃中的F只剩下配方中的60%。扫描电子显微图中的选区X射线能谱分析柱状图表明大部分的 $\text{Er}^{3+}$ 进入了 $\text{KMnF}_3$ 纳米晶中,说明 $\text{Er}^{3+}$ 的配位场环境由玻璃基质变为低声子能量的 $\text{KMnF}_3$ 纳米晶,其无辐射弛豫速率将大幅降低<sup>[63]</sup>。得益于高亮度纯红光,对样品进行了发光量子效率测试,当激发光的功率密度为 $10 \text{ W}/\text{cm}^2$ 时,红光上转换量子效率为 $0.10\% \pm 0.02\%$ <sup>[63]</sup>。

2019年,Fang等在 $x\text{SiO}_2$ - $[(100-x)/2]\text{ZnF}_2$ - $[(100-x)/2]\text{KF}$  ( $x=50, 60, 70$ )组分中通过调控 $\text{SiO}_2$



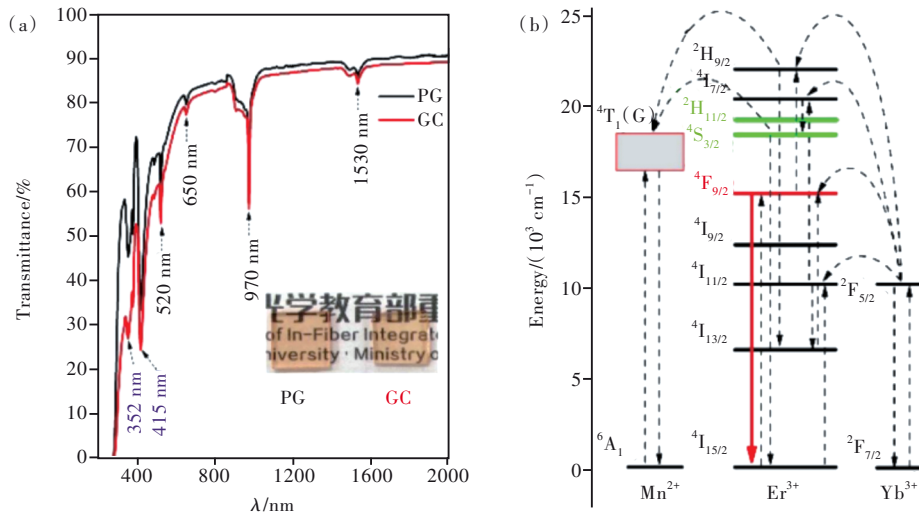


图 10 (a)70SiO<sub>2</sub>-15MnF<sub>2</sub>-15KF-1.0SnCl<sub>2</sub>-1.0YbF<sub>3</sub>-0.2ErF<sub>3</sub>前驱体玻璃(PG)和微晶玻璃(GC)的透过光谱;(b)Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>-Mn<sup>2+</sup> 单色红光调控能级图<sup>[63]</sup>。

Fig.10 (a)Transmission spectra of PG and GC samples. Inset: photographs of the samples. (b)Schematic energy-level diagram illustrating the ET processes between Mn<sup>2+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, and Er<sup>3+</sup><sup>[63]</sup>.

含量,改变了玻璃的微观分相<sup>[64]</sup>。当 SiO<sub>2</sub> 的含量为 50% 时,分子动力学模拟图显示玻璃分相的方式为互穿相分离;当 SiO<sub>2</sub> 的含量为 60% 时,开始出现液滴相分离区;当 SiO<sub>2</sub> 的含量为 70% 时,全部为液滴相分离区域。在该过程中,玻璃网络结构的致密度不断提高,玻璃中 Er<sup>3+</sup> 的红色和绿色上转换发光强度明显增大。如图 11(a) 所示,70SiO<sub>2</sub> 氟硅玻璃的上转换发光强度是其他组分玻璃的几百倍,是含 NaYF<sub>4</sub> 纳米晶氟硅微晶玻璃的 10 倍以上,其上转换发光量子效率为 1.12%,是 ZBLAN 氟化物玻璃的 7 倍。他们还研究了 Al<sup>3+</sup> 含

量对 Er<sup>3+</sup> 上转换发光的影响,作为网络中间体,Al<sup>3+</sup> 会抑制富氟相从 Si—O 基质分离。由于稀土趋向于在富氟区聚集,所以 Al<sup>3+</sup> 含量升高破坏了稀土在富氟区聚集,造成上转换发光强度下降,如图 11(b) 所示<sup>[64]</sup>。因此,高 SiO<sub>2</sub> 含量的氟硅玻璃有望成为一种耐高温、高湿、具有高上转换发光效率和高激光损伤阈值的微晶玻璃。

氟硅微晶玻璃是基于硅酸盐玻璃体系加入一定量的氟化物以析出氟化物纳米晶,因此,虽未有明确规定,其组分应以 SiO<sub>2</sub> 为主,氟化物的含量可相对较少。由表 1 和表 2 可以看出,高质量氟硅酸

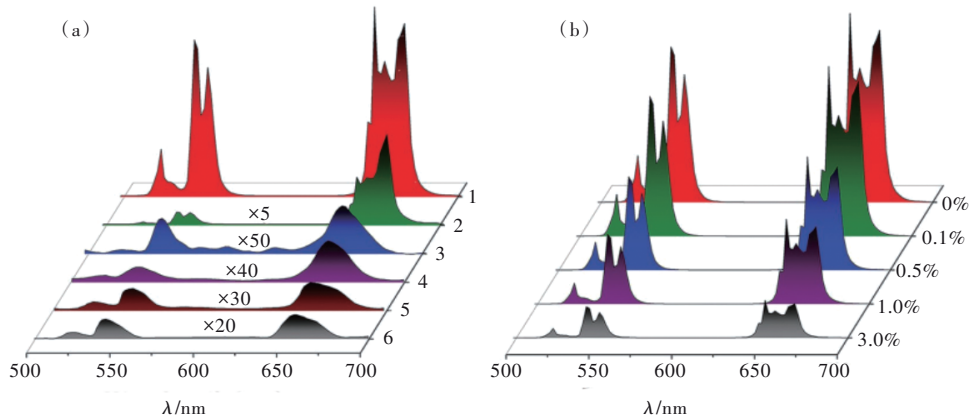


图 11 (a)1.5Yb<sup>3+</sup>/0.2Er<sup>3+</sup>共掺氟硅玻璃的上转换发光光谱;样品 1 是 70Si 含量氟硅玻璃,样品 2 是含 NaYF<sub>4</sub> 纳米晶的微晶玻璃,样品 3 是样品 2 的前驱体玻璃,样品 4、5、6 分别是含 CaF<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>、LaF<sub>3</sub> 组分的前驱体氟硅玻璃;(b)不同 AlF<sub>3</sub> 含量 1.5Yb<sup>3+</sup>/0.2Er<sup>3+</sup>共掺氟硅玻璃的上转换发光光谱<sup>[64]</sup>。

Fig.11 (a)UC emission spectra of 1.5Yb<sup>3+</sup>-0.2Er<sup>3+</sup>-codoped FS glasses. Sample 1 is 70Si-FS glass; 2, NaYF<sub>4</sub> glass ceramic; 3, NaYF<sub>4</sub> precursor glass; 4, CaF<sub>2</sub>-based FS glass; 5, BaF<sub>2</sub>-based FS glass; 6, LaF<sub>3</sub>-based FS glass. (b)UC emission spectra of 1.5Yb<sup>3+</sup>-0.2Er<sup>3+</sup>-codoped 70Si-FS glasses containing different concentrations of AlF<sub>3</sub><sup>[64]</sup>.



盐微晶玻璃中  $\text{SiO}_2$  的含量在 30%~70%、氟化物的含量在 8%~50% 为宜。氟硅微晶玻璃的创新之处在于可以调控稀土所处局域环境,通过析晶调控发光离子的分布。除了 TEM 中的能谱分析,还可以采用  $\text{Eu}^{3+}$  荧光探针判断稀土的微观分布—— $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  为磁偶极跃迁,发光峰位于 592 nm;  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  为电偶极跃迁,发光峰位于 613 nm; 前者对配位场环境的对称性不敏感,后者敏感,所以两发光峰的强度比变化可以反映激活离子所处

场环境对称性的改变。一般认为稀土倾向于进入氟化物纳米晶中<sup>[65]</sup>,纳米晶的低声子能量使稀土发光的无辐射弛豫速率大幅降低,使发光效率获得显著提升,如图 12 所示。但是在含  $\text{CaF}_2$  纳米晶的氟硅微晶玻璃中, Ren 等认为只有少部分稀土进入了纳米晶,大部分仍然留在玻璃基质中<sup>[28-29]</sup>。因此,氟硅微晶玻璃中稀土离子的微观分布和上转换发光增强机理仍存在一定争议,需要进行更深入系统的研究。

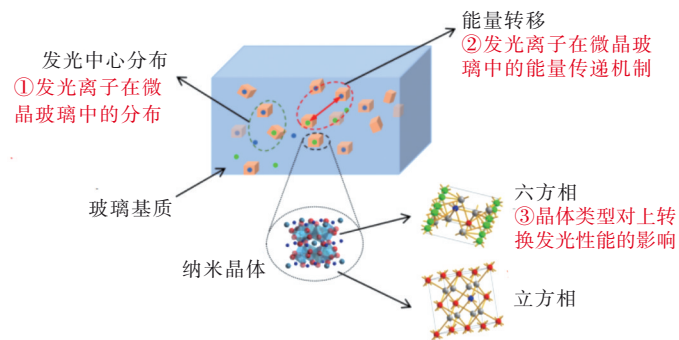


图 12 氟硅微晶玻璃上转换发光调控的三种途径

Fig.12 Three engineering strategies of upconversion intensity in fluosilicate glass ceramic

图 12 还展示了通过能量传递和改变掺杂基质实现对上转换发光调控的示意图。

能量传递的发光调控可分为:(1)共掺型:敏化-激活离子对一般为  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Ho}^{3+}$ ,通过  $\text{Yb}^{3+}$  高效吸收 980 nm 的泵浦光,将能量传递给激活离子  $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$ ,改变掺杂浓度或泵浦功率可改变红绿比,实现纯色光输出。除了  $\text{Yb}^{3+}$ ,也常采用过渡金属离子  $\text{Mn}^{2+}$  作为敏化离子<sup>[63]</sup>。(2)三掺型:一般采用  $\text{Yb}^{3+}$  吸收 980 nm 泵浦源,对  $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$  中的两个激活离子进行敏化,以此实现多色发光并进行白光调制;通过  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$  三掺还可以实现双模温度传感<sup>[66]</sup>。

改变掺杂基质可分为:(1)改变网络中间体或网络调整体,如碱金属离子、碱土金属离子或 Al 的含量,调整玻璃网络的致密度,进而改变晶化率和晶体尺寸;(2)加入过渡族金属(如  $\text{Fe}^{3+}$ <sup>[67]</sup>、 $\text{Kc}^{3+}$ <sup>[68]</sup>、 $\text{Y}^{3+}$ <sup>[46-52]</sup>)或稀土离子( $\text{La}^{3+}$ ~ $\text{Lu}^{3+}$ <sup>[55,69]</sup>),改变纳米晶的种类和晶体结构(立方晶系、六方晶系、单斜晶系等),甚至可以采用双相微晶玻璃隔绝掺杂离子间不利的能量传递,实现多模上转换发光<sup>[70]</sup>;(3)改变掺杂离子和掺杂浓度,实现上转换发光的稀土离子主要是  $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$ ,三者都可实现产生红绿蓝三种颜色的上转换发光,改变掺杂浓度会改变红绿比,影响色光输出。

### 3 上转换发光氟硅微晶玻璃的应用

#### 3.1 固体激光器

2001年, Samson 等制备了掺  $\text{Nd}^{3+}$  氟硅微晶玻璃光纤,实现了 1 055 nm 激光发射,斜效率为 28%<sup>[16]</sup>。2021年, Fang 等制备了上转换效率为 2.77% 的  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{KYbF}_3$  微晶玻璃微球,如图 13(a)~(c)所示,实现了回音壁模式激光输出,单模激光输出波段为 1 533 nm,激光阈值为 29.9 mW。相比玻璃微球,微晶玻璃微球的激光输出功率提高 28 倍,最大为 99 nW,光转换效率提高了 50.1 倍<sup>[71]</sup>,如图 13(d)所示。该研究并不是孤例,类似的微晶玻璃已经广泛应用于近红外高效微腔激光器<sup>[72-73]</sup>。

2018年, Li 等在 980 nm 纳秒脉冲激光泵浦下实现了含  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}:\beta\text{-NaYF}_4$  的微晶玻璃随机激光输出<sup>[72]</sup>。如图 14(a)所示,当泵浦功率增加,微晶玻璃的上转换发光逐渐增强,发光半峰宽由 12 nm 减小为 2.5 nm,说明产生了自发辐射放大,单模激光峰的线宽达到 0.3 nm。泵浦功率密度的阈值为  $50 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ ,如图 14(b)所示<sup>[74]</sup>。

#### 3.2 固态照明

上转换发光氟硅微晶玻璃具有良好的物理化学稳定性、高亮度和低制备成本等优点,有望应用

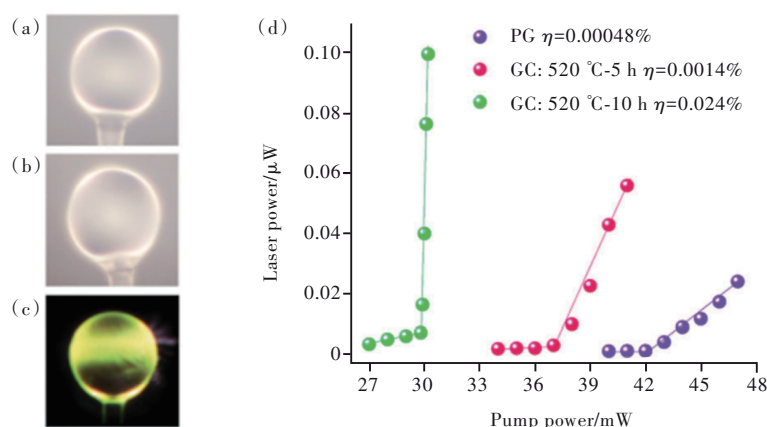


图 13 (a)0.5Er<sup>3+</sup>掺杂先驱体玻璃(PG)微球照片;(b)520 °C/10 h热处理后的微晶玻璃(GC)微球照片;(c)980 nm激光泵浦下的微晶玻璃微球照片;(d)PG和GC微球的泵浦功率和输出功率关系( $\eta$ 为光功率转换效率)<sup>[71]</sup>。

Fig.13 (a) Microphotograph of 0.5Er<sup>3+</sup> doped PG microsphere. (b) NGC microsphere heat-treated at 520 °C for 10 h. (c) NGC microsphere pumped by 980 nm laser. (d) Input-output power plots of the lasing emission of the PG and NGC microspheres<sup>[71]</sup>.

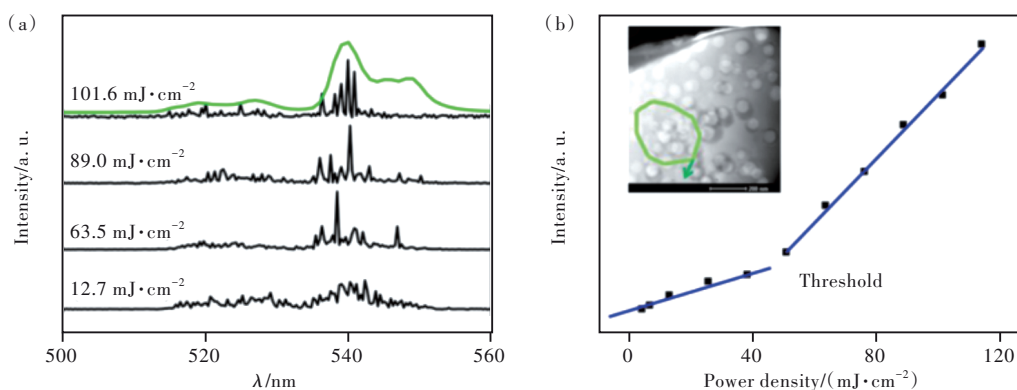


图 14 (a)980 nm纳秒脉冲激光泵浦下含Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>: $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>纳米晶微晶玻璃的随机激光光谱(绿色谱线为980 nm连续激光泵浦下样品的上转换发光光谱);(b)上转换发光光谱积分强度随泵浦功率密度的变化关系<sup>[74]</sup>。

Fig.14 UC random lasing emissions of Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>: $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> NCs embedded GC under 980 nm ns-pulsed laser excitation: lasing spectra(a) and spectrally integrated intensity(b) of UC emission from GC versus excitation power density<sup>[74]</sup>.

于固态照明领域,解决发光二极管(LED)因为功率和产热造成的光效下降、光色漂移、光色空间分布不均等问题。

2019年,Chen等在 $46\text{SiO}_2\text{-}6\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}9\text{K}_2\text{CO}_3\text{-}19\text{KF-}16\text{ScF}_3\text{-}12\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln}$ 为镧系元素)组分中析出 $\text{KSc}_2\text{F}_7$ 纳米晶,并将整个镧系元素分别加入上述组分中,发现小离子半径稀土元素(如Ho、Y、Er、Tm、Yb、Lu)能促进K/Sc/Ln/F区域从玻璃基质中分离,进一步促进 $\text{KSc}_2\text{F}_7$ 晶体析出<sup>[68]</sup>。调节组分中的Sc/Ln比,可实现 $\text{KSc}_2\text{F}_7$ 和 $\text{Ln}$ 基晶相(如 $\text{KLu}_2\text{F}_7$ 、 $\text{KYb}_2\text{F}_7$ 或 $\text{KYF}_4$ )竞争性成核生长,从而获得具有不同晶体的双相氟硅微晶玻璃。进一步通过多模调控,如调控两相比例、进行选择稀土发光中心分离和改变激发波长等,实现多色可调节高效上转换发光。当Yb/Er/Tm三者的量比为

8/0.2/0.1、Sc/Ln比为16:6时,可得到等强度的红绿蓝三色上转换光谱。这一双相氟硅微晶玻璃应用于上转换固态照明的最佳发光效率为0.5 lm/W,发光能效为0.9%<sup>[68]</sup>。

同年,他们在 $100\text{SiO}_2\text{-}6\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}9\text{K}_2\text{O-}19\text{KF-}16\text{LuF}_3\text{-}9\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}\sim\text{Lu}, \text{Sc}$ )组分中析出均匀分布的Lu-Ln ( $\text{Ln}=\text{La}\sim\text{Lu}, \text{Y}, \text{Sc}$ )固溶体。Lu-Yb体系中,析出的纳米晶为 $\text{K}(\text{Lu}/\text{Yb})_2\text{F}_7$ ,Lu与Yb两元素能发生完全取代,其中,含 $\text{Er}^{3+}:\text{K}(\text{Lu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5})_2\text{F}_7$ 的微晶玻璃的上转换量子效率最高,达到0.7%。选用 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}:\text{K}(\text{Lu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5})_2\text{F}_7$ 微晶玻璃构建了980 nm激光驱动上转换照明器件,可产生高亮度白光照,最佳发光效率为0.53 lm/W,能量效率为1.31%<sup>[69]</sup>。

### 3.3 光学防伪和编码

在信息大爆炸的当今社会,信息安全十分重要。目前,发光材料对不同光谱形状和强度的动态光色响应仍然不够灵敏有效。上转换发光氟硅微晶玻璃具有窄带多色发光、瞬时变化(响应)的特性,在光学防伪监测和编码领域具有良好的应用前景。

2019年,Chen等在氟硅微晶玻璃中利用原位析晶的方法接连析出 $\text{KYb}_2\text{F}_7$ <sup>[69]</sup>和 $\text{CsYb}_2\text{F}_7$ 纳米晶<sup>[62]</sup>。 $\text{Er}^{3+}$ 掺杂后光热效应显著,随着980 nm激光功率的变化能产生不同颜色的上转换发光,其多色上转换发光可应用于防伪检测。

2022年,基于全色发光的 $\text{CsPbX}_3$ 和镧系( $\text{Ln}$ )掺杂 $\text{CsYb}_2\text{F}_7$ 氟硅微晶玻璃中的多色上转换,他们展示了一系列光致变色防伪图案和多维光学编

码应用,如图15所示<sup>[75]</sup>。利用 $\text{Er}^{3+}:\text{CsYb}_2\text{F}_7$ 在微晶玻璃中的光热效应将近红外泵浦激光的能量转化为热能,其温度随着激光功率的增加而逐渐升高,在激光功率为1.0 W和2.2 W时,分别达到 $\sim 230\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $\sim 460\text{ }^\circ\text{C}$ ,以此为 $\text{CsPbX}_3$ 发光猝灭提供了局域温度场。实验结果表明,随着近红外激光功率的增加, $\text{CsPbX}_3$ 的光致发光强度逐渐减弱,激光功率为1.1 W时,发射完全猝灭。通过进一步掺杂大量低能态的 $\text{Ln}$ 离子( $\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}, \text{Sm}, \text{Dy}$ ), $\text{Er}^{3+}-\text{Ln}^{3+}$ 间的交叉弛豫使微晶玻璃红/绿比发生显著变化,可降低光热诱导 $\text{Er}^{3+}$ 颜色改变所需的激光功率,所以含 $\text{Er}^{3+}/\text{Ln}^{3+}:\text{CsYb}_2\text{F}_7$ 纳米晶的氟硅微晶玻璃能够在激光诱导下实现发光颜色的调控,例如 $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}:\text{CsYb}_2\text{F}_7$ 微晶玻璃可以在紫外光和近红外光双模激发下产生双色上转换发光。

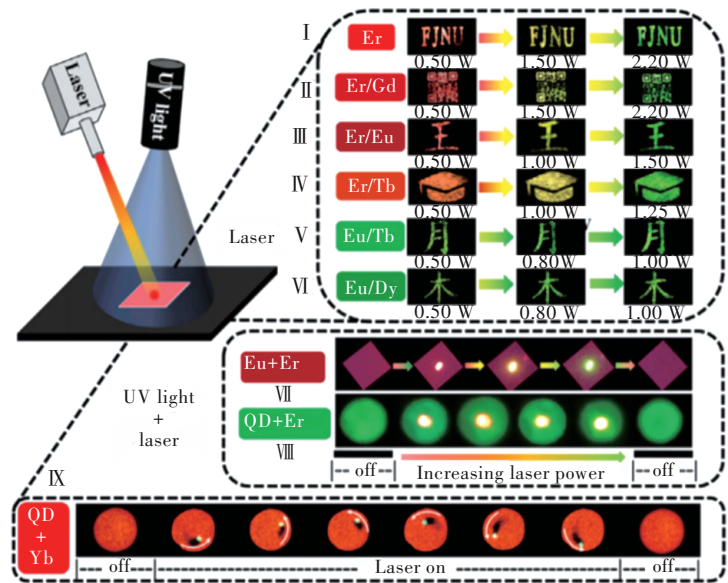


图15 多色防伪发光图案——近红外激光辐照下,(I) $\text{Er}^{3+}$ 掺杂和(II~VI) $\text{Er}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ 共掺 $\text{CsYb}_2\text{F}_7$ 微晶玻璃发光图案( $\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Sm}, \text{Dy}$ );近红外激光和紫外光共同辐照下,(VII) $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺 $\text{CsYb}_2\text{F}_7$ 微晶玻璃和(VIII) $\text{Er}^{3+}:\text{CsYb}_2\text{F}_7$ 、 $\text{CsPbBr}_3$ 双相微晶玻璃的发光图案;(IX)近红外激光和紫外光共同辐照下, $\text{CsYb}_2\text{F}_7$ 、 $\text{CsPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$ 双相微晶玻璃的发光图案(近红外激光逆时针方向自动旋转)<sup>[75]</sup>。

Fig.15 Demonstration of multi-color-emitting anti-counterfeiting patterns, using (I) $\text{Er}^{3+}$ -doped and (II~VI) $\text{Er}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ -doped  $\text{CsYb}_2\text{F}_7$ @glass ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Sm}, \text{Dy}$ ) inks upon a single NIR-laser irradiation, using (VII) $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}:\text{CsYb}_2\text{F}_7$ @glass inks and (VIII)the mixture inks of  $\text{Er}^{3+}:\text{CsYb}_2\text{F}_7$ @glass and  $\text{CsPbBr}_3$ @glass under simultaneous excitation of UV light and NIR laser, and using (IX)the mixture inks of  $\text{CsYb}_2\text{F}_7$ @glass and  $\text{CsPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$ @glass under simultaneous excitation of UV light and NIR laser (herein, the NIR laser is dynamically moving in a counterclockwise direction)<sup>[75]</sup>.

近红外激光诱导光热效应可实现 $\text{CsPbX}_3$ 微晶玻璃的可重写性,进一步实现信息的光学编码/解码,因此可将含 $\text{Er}^{3+}:\text{CsYb}_2\text{F}_7$ 纳米晶的微晶玻璃粉末和 $\text{CsPbX}_3$ 纳米晶的微晶玻璃粉末混合油墨用于光学编码图案的设计。 $\text{CsPbX}_3$ ( $\text{X}_3=\text{Cl}_2\text{Br},$

$\text{Cl}_{1.8}\text{Br}_{1.2}, \text{Br}_3, \text{Br}_{2.5}\text{I}_{0.5}, \text{Br}_{1.8}\text{I}_{1.2}, \text{Br}_{1.5}\text{I}_{1.5}$ )在紫外光激发下发射峰位各有不同,分别代表1,2,3,4,5,6。输入的近红外激光可以通过 $\text{Er}^{3+}:\text{CsYb}_2\text{F}_7$ 纳米晶的光热效应消除 $\text{CsPbX}_3$ 的色光发射,被表示为0<sup>[76]</sup>。因此,通过改变卤素元素和掺杂稀土离子可



进一步促进光学编码的复杂性, 实现多重高精度防伪编码。

### 3.4 光学测温

稳定状态下, 稀土离子各能级粒子的布居基本满足玻尔兹曼分布规律。由于荧光强度正比于粒子布居数, 故温度对稀土离子的无辐射弛豫速率影响很大, 可以根据其温度-发光强度依赖性进行光学测温。如将两个发光峰的强度比(FIR)随温度变化的依赖关系应用于精确光学测温。

2014 年, Jiang 等在  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  共掺  $45\text{SiO}_2-15\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{Na}_2\text{CO}_3-4\text{CaO}-18\text{NaF}-6.24\text{YF}_3$  组分中析出 25 nm 的立方相  $\text{NaYF}_4$  晶体, 利用  $\text{Er}^{3+}$  的 522 nm ( ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) 和 540 nm ( ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) 两个绿色发光峰的 FIR 进行了 298 ~ 693 K 的光学测温, 绝对灵敏度为  $1117.4/T^2 \text{ K}^{-1}$ , 300 K 时灵敏度为  $1.24\% \cdot \text{K}^{-1[76]}$ 。2016 年, Cao 在  $\text{Er}^{3+}$  掺杂  $55\text{SiO}_2-15\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{K}_2\text{CO}_3-18\text{KF}-3\text{YF}_3$  组分中析出  $\text{K}_3\text{YF}_6$  纳米晶, 尺寸为 25 nm。随着温度由 300 K 升高到 510 K, 525 nm ( ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) 和 545 nm ( ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) 的 FIR 逐渐增加, 且与温度有很强的依赖关系。结合玻尔兹曼公式计算得到  ${}^2\text{H}_{11/2}$  和  ${}^4\text{S}_{3/2}$  两热耦合能级的能量差为  $793 \text{ cm}^{-1}$ , 绝对灵敏度为  $1142/T^2 \text{ K}^{-1}$ , 300 K 时灵敏度为  $1.27\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。单次热循环过程 FIR 随温度的函数变化关系表明这一氟硅微晶玻璃良好的测温可重复性<sup>[77]</sup>。

同年, Hu 等在  $50\text{SiO}_2-10\text{Na}_2\text{CO}_3-15\text{Al}_2\text{O}_3-3\text{CaCO}_3-15\text{NaF}-7\text{YbF}_3-0.2\text{ErF}_3$  组分中析出 25 nm 的单斜  $\text{NaYb}_2\text{F}_7$  晶体, 同样利用  $\text{Er}^{3+}$  两个绿色发光峰的 FIR 进行 300~773 K 的光学测温, 绝对灵敏度为  $1213.6/T^2 \text{ K}^{-1}$ , 300 K 时灵敏度为  $1.36\% \cdot \text{K}^{-1[78]}$ 。2017 年、2018 年和 2020 年, Guo 等分别在含  $\text{Sr}_2\text{YF}_7$ 、 $\text{Sr}_2\text{GdF}_7$  和  $\text{NaY}_2\text{F}_7$  纳米晶的氟硅微晶玻璃中利用  ${}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6$  和  ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  两红色上转换发光的 FIR 进行了光学测温, 最大相对灵敏度分别为  $1.16\% \cdot \text{K}^{-1}$ (428 K)、 $1.97\% \cdot \text{K}^{-1}$ (353 K) 和  $1.63\% \cdot \text{K}^{-1}$ (415 K)<sup>[79-81]</sup>。

2017 年, Chen 等在含  $\text{YF}_3$  纳米晶的氟硅微晶玻璃中掺入  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ , 并利用  $\text{Er}^{3+}$  两个绿光上转换发光峰、 $\text{Tm}^{3+}: {}^3\text{F}_{2/3} \rightarrow {}^3\text{H}_6$  和  $\text{Tm}^{3+}: {}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4/\text{Er}^{3+}: {}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  两上转换发光峰的 FIR 进行了 293~563 K 的双模光学测温。前者在 293 K 的相对灵敏度最大, 为  $1.01\% \cdot \text{K}^{-1}$ ; 后者在 393 K 的相对灵敏度最大, 为  $1.89\% \cdot \text{K}^{-1[82]}$ 。

除了在以上领域, 通过将 1 550 nm 的红外光转换成 1 000 nm 的近红外发光, 可提高太阳能电池的效率<sup>[83]</sup>。稀土上转换发光铬酸盐微晶玻璃在太阳能电池领域的实际应用使上转换发光显著增强, 光响应电流获得显著增加<sup>[84]</sup>, 故稀土上转换发光氟硅微晶玻璃在太阳能电池领域也具有潜在应用。

## 4 结论与展望

稀土上转换发光可实现从近红外波段到可见波段、紫外波段以及从可见波段到紫外波段的波长转换。其中近红外到紫外的斯托克斯位移较大, 能量损耗高; 但是选择蓝绿光等短波泵浦源, 缺少合适的敏化离子(稀土的 f-f 电子禁阻跃迁造成紫外波段的激发光吸收效率较低)。因此, 紫外上转换发光的效率还很低, 稀土上转换发光氟硅微晶玻璃的研究以实现从近红外波段到可见波段的波长转换为主。

综合以上稀土上转换发光氟硅微晶玻璃的研究, 总结如下: 纳米晶的形成一般经历以下过程: 玻璃分相(预成核), 稀土离子作为晶核剂可促进纳米晶的成核, 晶体的进一步生长受到高黏度 Si—O 壳层扩散屏障的抑制; 纳米晶粒的尺寸一般根据 XRD 晶体衍射峰采用 Scherrer 公式进行估算, 或根据 TEM 图进行判断, 稀土离子的微观分布和上转换发光增强机理仍存在一定争议, 需要进行更加深入系统的研究; 提高晶化率有利于提高掺杂量和发光强度, 为保证微晶玻璃的高透明度, 纳米晶以纯相立方相为佳, 以保持各向同性, 折射率应尽量与基质折射率匹配, 面向可见和紫外波段应用时, 纳米晶尺寸应在 30 nm 以下; 微晶玻璃的发光强度显著提升, 一般还会伴随吸收和发光峰的斯塔克劈裂。

当前, 氟硅微晶玻璃的上转换发光量子效率(<3%)仍然不够高, 制约了其进一步应用。多波长同时泵浦的协同上转换作用能增加激发态吸收截面; 贵金属颗粒的表面等离子体共振效应不但能增加局域电场强度, 还能提高敏化离子对激活离子的能量传递效率, 大幅增加稀土的上转换发光。因此, 采用多波长泵浦和添加贵金属粒子有望进一步提高氟硅微晶玻璃的上转换发光量子效率。此外, 光纤激光器运行稳定、光束质量优良, 水下通信探测迫切需要大功率的可见波段光纤激光器; 具有高发光量子效率的氟硅微晶玻璃已经应用



于 1.5  $\mu\text{m}$  微腔激光器。然而,当前鲜有关于氟硅微晶玻璃在可见光波段光纤激光器和微腔激光应用的报道。因此,探索稀土上转换发光氟硅微晶玻璃在高集成度小型激光器的应用尤为重要。

综上所述,稀土上转换氟硅微晶玻璃在固体激光器、固态照明、光学编码防伪、光学测温 and 太阳能电池等领域具有重要的应用前景。相信随着其进一步发展和应用,低成本、工艺简单、物理化

学性质稳定、上转换发光量子效率极高的氟硅微晶玻璃必能实现在以上各个领域的广泛应用。而实现上述目标,不仅需要科研工作者的努力,也需要各企业的共同推动。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:  
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220208>.

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] BLOEMBERGEN N. Solid state infrared quantum counters [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1959, 2(3): 84-85.
- [ 2 ] BROWN M R, SHAND W A. Infrared quantum counter action in Er-doped fluoride lattices [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1964, 12(13): 367-369.
- [ 3 ] AUZEL F. Compteur quantique par transfert d'énergie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte et dans un verre [J]. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1966, 262: 1016-1019.
- [ 4 ] AUZEL F E. Materials and devices using double-pumped-phosphors with energy transfer [J]. *Proc. IEEE*, 1973, 61(6): 758-786.
- [ 5 ] CHIVIAN J S, CASE W E, EDEN D D. The photon avalanche: A new phenomenon in  $\text{Pr}^{3+}$ -based infrared quantum counters [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1979, 35(2): 124-125.
- [ 6 ] AUZEL F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids [J]. *Chem. Rev.*, 2004, 104(1): 139-174.
- [ 7 ] 李梦莹, 郭英奎, 张宇. 稀土掺杂氟氧化物微晶玻璃的研究进展 [J]. *机械工程材料*, 2016, 40(8): 1-6.  
LI M X, GUO Y K, ZHANG Y. Research progress of rare earth doped oxy-fluoride glass ceramics [J]. *Mater. Mech. Eng.*, 2016, 40(8): 1-6. (in Chinese)
- [ 8 ] QIU J B, JIAO Q, ZHOU D C, *et al.* Recent progress on upconversion luminescence enhancement in rare-earth doped transparent glass-ceramics [J]. *J. Rare Earths*, 2016, 34(4): 341-367.
- [ 9 ] 张军杰, 段忠超, 何冬兵, 等. 频率上转换掺稀土氧氟纳米微晶玻璃的研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2005, 42(6): 2-7.  
ZHANG J J, DUAN Z C, HE D B, *et al.* Progress and study on rare earth ions doped oxyfluoride glass ceramics for upconversion luminescence [J]. *Laser Optoelectron. Prog.*, 2005, 42(6): 2-7. (in Chinese)
- [ 10 ] 朱立刚, 肖卓豪, 卢安贤. 上转换发光氧氟微晶玻璃的研究进展 [J]. *材料导报*, 2009, 23(5): 38-43.  
ZHU L G, XIAO Z H, LU A X. Progress in research on oxyfluoride glass ceramics for upconversion luminescence [J]. *Mater. Rev.*, 2009, 23(5): 38-43. (in Chinese)
- [ 11 ] 郑志祥, 王迎春, 郭勇刚, 等. 稀土掺杂上转换发光氟氧微晶玻璃研究进展 [J]. *中国陶瓷*, 2019, 55(10): 1-9.  
ZHENG Z X, WANG Y C, GUO Y G, *et al.* Research progress on rare earth doped upconversion luminescent oxyfluoride glass ceramics [J]. *China Ceram.*, 2019, 55(10): 1-9. (in Chinese)
- [ 12 ] AUZEL F, PECILE D, MORIN D. Rare earth doped vitroceraics: new, efficient, blue and green emitting materials for infrared up-conversion [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1975, 122(1): 101-107.
- [ 13 ] WANG Y H, OHWAKI J. New transparent vitroceraics codoped with  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  for efficient frequency upconversion [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 63(24): 3268-3270.
- [ 14 ] TICK P A, BORRELLI N F, CORNELIUS L K, *et al.* Transparent glass ceramics for 1 300 nm amplifier applications [J]. *J. Appl. Phys.*, 1995, 78(11): 6367-6374.
- [ 15 ] TICK P A. Are low-loss glass ceramic optical waveguides possible? [J]. *Opt. Lett.*, 1998, 23(24): 1904-1905.
- [ 16 ] SAMSON B N, TICK P A, BORRELLI N F. Efficient neodymium-doped glass-ceramic fiber laser and amplifier [J]. *Opt. Lett.*, 2001, 26(3): 145-147.
- [ 17 ] KAWAMOTO Y, KANNO R, QIU J. Upconversion luminescence of  $\text{Er}^{3+}$  in transparent  $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2\text{-ErF}_3$  glass ceramics

- [J]. *J. Mater. Sci.*, 1998, 33(1): 63-67.
- [ 18 ] KUKKONEN L L, REANEY I M, FURNISS D, *et al.* Nucleation and crystallisation of transparent, erbium III -doped, oxyfluoride glass-ceramics [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, 290(1): 25-31.
- [ 19 ] DEJNEKA M J. The luminescence and structure of novel transparent oxyfluoride glass-ceramics [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, 239(1-3): 149-155.
- [ 20 ] TANABE S, HAYASHI H, HANADA T, *et al.* Fluorescence properties of  $\text{Er}^{3+}$  ions in glass ceramics containing  $\text{LaF}_3$  nanocrystals [J]. *Opt. Mater.*, 2002, 19(3): 343-349.
- [ 21 ] WANG J, QIAO X S, FAN X P, *et al.* Up-conversion and near-infrared emission of  $\text{Er}^{3+}$  doped transparent glass ceramics containing  $\text{LaF}_3$  nanocrystals [J]. *Phys. B Condens. Matter*, 2004, 353(3-4): 242-247.
- [ 22 ] CHEN D Q, WANG Y S, YU Y L, *et al.* Intense ultraviolet upconversion luminescence from  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ :  $\beta\text{-YF}_3$  nanocrystals embedded glass ceramic [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91(5): 051920-1-3.
- [ 23 ] QIAO X S, FAN X P, WANG J, *et al.* Luminescence behavior of  $\text{Er}^{3+}$  ions in glass-ceramics containing  $\text{CaF}_2$  nanocrystals [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2005, 351(5): 357-363.
- [ 24 ] QIAO X S, FAN X P, WANG J, *et al.* Judd-Ofelt analysis and luminescence behavior of  $\text{Er}^{3+}$  ions in glass ceramics containing  $\text{SrF}_2$  nanocrystals [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, 99(7): 074302-1-8.
- [ 25 ] QIAO X S, FAN X P, WANG M Q. Luminescence behavior of  $\text{Er}^{3+}$  in glass ceramics containing  $\text{BaF}_2$  nanocrystals [J]. *Scripta Mater.*, 2006, 55(3): 211-214.
- [ 26 ] CHEN D Q, WANG Y S, YU Y L, *et al.* Influences of  $\text{Er}^{3+}$  content on structure and upconversion emission of oxyfluoride glass ceramics containing  $\text{CaF}_2$  nanocrystals [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2006, 95(2-3): 264-269.
- [ 27 ] HUANG L H, YAMASHITA T, JOSE R, *et al.* Intense ultraviolet emission from  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  codoped glass ceramic containing  $\text{CaF}_2$  nanocrystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(13): 131116-1-3.
- [ 28 ] ALI M A, REN J J, LIU X F, *et al.* Understanding enhanced upconversion luminescence in oxyfluoride glass-ceramics based on local structure characterizations and molecular dynamics simulations [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121(28): 15384-15391.
- [ 29 ] ZHANG X Y, HU L L, REN J J. Transparent aluminosilicate oxyfluoride glass ceramics containing upconversion luminescent  $\text{CaF}_2$  nanocrystals: glass-to-crystal structural evolution studied by the advanced solid-state NMR spectroscopy [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2020, 124(2): 1594-1608.
- [ 30 ] FAN X P, WANG J, QIAO X S, *et al.* Preparation process and upconversion luminescence of  $\text{Er}^{3+}$ -doped glass ceramics containing  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$  nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110(12): 5950-5954.
- [ 31 ] QIAO X S, FAN X P, WANG M Q. Spectroscopic properties of  $\text{Er}^{3+}$  doped glass ceramics containing  $\text{Sr}_2\text{GdF}_7$  nanocrystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(11): 111919.
- [ 32 ] DAN H K, ZHOU D C, WANG R F, *et al.* Up-conversion of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped transparent glass-ceramics containing  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$  nanocrystals [J]. *J. Rare Earths*, 2013, 31(9): 843-848.
- [ 33 ] IMANIEH M H, MARTÍN I R, NADARAJAH A, *et al.* Upconversion emission of a novel glass ceramic containing  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ : $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  nano-crystals [J]. *J. Lumin.*, 2016, 172: 201-207.
- [ 34 ] LI Z C, ZHOU D C, YANG Y, *et al.* Adjustable multicolor up-energy conversion in light-luminescence in  $\text{Tb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped oxyfluoride glass-ceramics containing  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$  nanocrystals [J]. *Sci. Rep.*, 2017, 7(1): 6518-1-11.
- [ 35 ] WANG W M, WEI X T, CHEN H M, *et al.* Tunable up-conversion in glass-ceramics containing  $\text{Ba}_2\text{YF}_7$ : $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  nanocrystals via  $\text{Ce}^{3+}$  doping [J]. *Appl. Phys. A*, 2022, 128(4): 304-1-7.
- [ 36 ] LIU F, WANG Y S, CHEN D Q, *et al.* Upconversion emission of a novel glass ceramic containing  $\text{Er}^{3+}$ : $\text{BaYF}_5$  nanocrystals [J]. *Mater. Lett.*, 2007, 61(28): 5022-5025.
- [ 37 ] SHAN Z F, CHEN D Q, YU Y L, *et al.* Upconversion luminescence of  $\text{Ho}^{3+}$  sensitized by  $\text{Yb}^{3+}$  in transparent glass ceramic embedding  $\text{BaYF}_5$  nanocrystals [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2010, 45(8): 1017-1020.
- [ 38 ] YANG J W, GUO H, LIU X Y, *et al.* Down-shift and up-conversion luminescence in  $\text{BaLuF}_5$ : $\text{Er}^{3+}$  glass-ceramics [J]. *J. Lumin.*, 2014, 151: 71-75.
- [ 39 ] JIANG S, GUO H, WEI X T, *et al.* Enhanced upconversion in  $\text{Ho}^{3+}$ -doped transparent glass ceramics containing  $\text{BaYbF}_5$  nanocrystals [J]. *J. Lumin.*, 2014, 152: 195-198.
- [ 40 ] BISWAS K, BALAJI S, GHOSH D, *et al.* Enhanced near-infrared to green upconversion from  $\text{Er}^{3+}$ -doped oxyfluoride

- glass and glass ceramics containing BaGdF<sub>5</sub> nanocrystals [J]. *Int. J. Appl. Glass Sci.*, 2017, 8(2): 204-215.
- [ 41 ] KRIEKE G, SARA KOVSKIS A. Crystallization and upconversion luminescence of distorted fluorite nanocrystals in Ba<sup>2+</sup> containing oxyfluoride glass ceramics [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2016, 36(7): 1715-1722.
- [ 42 ] KRIEKE G, SARA KOVSKIS A, IGNATANS R, *et al.* Phase transitions and upconversion luminescence in oxyfluoride glass ceramics containing Ba<sub>4</sub>Gd<sub>3</sub>F<sub>17</sub> nanocrystals [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017, 37: 1713-1722.
- [ 43 ] KRIEKE G, SARA KOVSKIS A, SPRINGIS M. Ordering of fluorite-type phases in erbium-doped oxyfluoride glass ceramics [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, 38(1): 235-243.
- [ 44 ] KRIEKE G, SARA KOVSKIS A, SPRINGIS M. Cubic and rhombohedral Ba<sub>4</sub>Lu<sub>3</sub>F<sub>17</sub>:Er<sup>3+</sup> in transparent glass ceramics: crystallization and upconversion luminescence [J]. *J. Lumin.*, 2018, 200: 265-273.
- [ 45 ] LIU F, MA E, CHEN D Q, *et al.* Tunable red-green upconversion luminescence in novel transparent glass ceramics containing Er:NaYF<sub>4</sub> nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110(42): 20843-20846.
- [ 46 ] ZHAO S L, SUN X, WANG X L, *et al.* The influence of phase evolution on optical properties in rare earth doped glass ceramics containing NaYF<sub>4</sub> nanocrystals [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2015, 35(15): 4225-4231.
- [ 47 ] GUO Y Y, ZENG H D, YANG B, *et al.* Gd<sup>3+</sup> doping induced enhanced upconversion luminescence in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped transparent oxyfluoride glass ceramics containing NaYF<sub>4</sub> nanocrystals [J]. *Ceram. Int.*, 2018, 44(9): 10055-10060.
- [ 48 ] GAO Y, HU Y B, REN P, *et al.* Effect of glass network modifier R<sub>2</sub>O(R=Li, Na and K) on upconversion luminescence in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped NaYF<sub>4</sub> oxyfluoride glass-ceramics [J]. *J. Rare Earths*, 2015, 33(8): 830-836.
- [ 49 ] GAO Y, HU Y B, ZHOU D C, *et al.* Effect of crystalline fraction on upconversion luminescence in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped NaYF<sub>4</sub> oxyfluoride glass-ceramics [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017, 37(2): 763-770.
- [ 50 ] ZHAO S L, XU S Q, JIA G H, *et al.* Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped oxyfluoride borosilicate glass ceramic containing NaYF<sub>4</sub> nanocrystals for amorphous silicon solar cells [J]. *Mater. Lett.*, 2011, 65(15-16): 2407-2409.
- [ 51 ] DOMINI AK-DZIK G, LISIECKI R, RYBA-ROMANOWSKI W, *et al.* A study on microstructure and luminescent properties of oxyfluoride silicate glass-ceramics with (Ho<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>):NaYF<sub>4</sub> crystallites [J]. *J. Alloys Compd.*, 2012, 511(1): 189-194.
- [ 52 ] LIU Y, LIU X Y, WANG W C, *et al.* Effect of adjusting composition on the crystallization and luminescence properties in NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> embedded glass ceramics [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2017, 95: 235-242.
- [ 53 ] REN P, YANG Y, ZHOU D C, *et al.* Effect of lithium halide on glass network structure and upconversion luminescence in Er<sup>3+</sup> co-doped oxyfluoride glass ceramics containing NaGdF<sub>4</sub> nanocrystals [J]. *Opt. Mater.*, 2017, 72: 330-333.
- [ 54 ] KRIEKE G, SARA KOVSKIS A, SPRINGIS M. Upconversion luminescence of a transparent glass ceramics with hexagonal Na(Gd, Lu)F<sub>4</sub> nanocrystals [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 694: 952-958.
- [ 55 ] VELÁZQUEZ J J, BALDA R, FERNÁNDEZ J, *et al.* Transparent glass-ceramics of sodium lutetium fluoride co-doped with erbium and ytterbium [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2018, 501: 136-144.
- [ 56 ] CHEN D Q, PENG Y Z, LI X Y, *et al.* Competitive nanocrystallization of Na<sub>3</sub>ScF<sub>6</sub> and NaYbF<sub>4</sub> in aluminosilicate glass and optical spectroscopy of Ln<sup>3+</sup> dopants [J]. *Ceram. Int.*, 2018, 44(13): 15666-15673.
- [ 57 ] GAO Z G, LAI Z Q, LU K L, *et al.* Efficient green upconversion luminescence in highly crystallized ultratransparent nano-glass ceramics containing isotropic KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> nanocrystals [J]. *Opt. Lett.*, 2019, 44(19): 4674-4677.
- [ 58 ] PENG Y Z, ZHONG J S, LI X Y, *et al.* Controllable competitive Nanocrystallization of La<sup>3+</sup>-based fluorides in aluminosilicate glasses and optical spectroscopy [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2019, 39(4): 1420-1427.
- [ 59 ] FANG Z J, LI J F, LONG Y, *et al.* High-efficiency luminescence in optical glass *via* the controllable crystallization of KYb<sub>3</sub>F<sub>10</sub> nanocrystals depending on the dopants [J]. *Opt. Lett.*, 2020, 45(11): 3030-3033.
- [ 60 ] LI J F, LONG Y, ZHAO Q C, *et al.* Efficient white upconversion luminescence in Yb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> doubly-doped transparent glass ceramic [J]. *Opt. Express*, 2021, 29(14): 21763-21772.
- [ 61 ] LI J F, LONG Y, ZHAO Q C, *et al.* Nano-crystallization of In-fluoride crystals in glass-ceramics *via* inducing of Yb<sup>3+</sup> for efficient near-infrared upconversion luminescence of Tm<sup>3+</sup> [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(4): 1033-1-10.
- [ 62 ] CHEN J K, WANG S X, LIN J D, *et al.* CsRe<sub>2</sub>F<sub>7</sub>@glass nanocomposites with efficient up-/down-conversion luminescence: from *in situ* nanocrystallization synthesis to multi-functional applications [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(46): 22359-22368.
- [ 63 ] GAO Z G, LU K L, LU X S, *et al.* Ultrabright single-band red upconversion luminescence in highly transparent fluorosilicate glass ceramics containing KMnF<sub>3</sub> perovskite nanocrystals [J]. *Opt. Lett.*, 2019, 44(12): 2959-2961.

- [ 64 ] FANG Z J, CHEN Z, PENG W C, *et al.* Phase-separation engineering of glass for drastic enhancement of upconversion luminescence [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(8): 1801572-1-8.
- [ 65 ] 李文豪, 谢玉清, 石海征, 等. 稀土离子在  $\text{KMnF}_3$  纳米晶复合玻璃中的微观分布机理 [J]. *物理学报*, 2022, 71(8): 084205-1-8.  
LI W H, XIE Y Q, SHI H Z, *et al.* Mechanisms of rare earth ion distribution in fluorosilicate glass containing  $\text{KMnF}_3$  nanocrystal [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2022, 71(8): 084205-1-8. (in Chinese)
- [ 66 ] CHEN D Q, WAN Z Y, ZHOU Y, *et al.* Dual-phase glass ceramic: structure, dual-modal luminescence, and temperature sensing behaviors [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(34): 19484-19493.
- [ 67 ] TANG J, DU P, LI W P, *et al.* Boosted thermometric performance in  $\text{NaGdF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  upconverting nanorods by  $\text{Fe}^{3+}$  ions doping for contactless nanothermometer based on thermally and non-thermally coupled levels [J]. *J. Lumin.*, 2020, 224: 117296.
- [ 68 ] CHEN D Q, PENG Y Z, LI X Y, *et al.* Simultaneous tailoring of dual-phase fluoride precipitation and dopant distribution in glass to control upconverting luminescence [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(33): 30053-30064.
- [ 69 ] WANG S X, CHEN J K, LIN J D, *et al.* Nanocrystallization of lanthanide-doped  $\text{KLu}_2\text{F}_7\text{-KYb}_2\text{F}_7$  solid-solutions in aluminosilicate glass for upconverted solid-state-lighting and photothermal anti-counterfeiting [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(46): 14571-14580.
- [ 70 ] 高志刚, 肖静, 任晶. 掺杂双相纳米晶复合光子玻璃的研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(15): 1516016-1-16.  
GAO Z G, XIAO J, REN J. Progress in luminescent ions-doped photonic glasses containing dual-phase nanocrystals [J]. *Laser Optoelectron. Prog.*, 2021, 58(15): 1516016-1-16. (in Chinese)
- [ 71 ] FANG Z J, LI J F, SUN L P, *et al.* *In situ* dopant-induced nano-crystallization of rare-earth-fluoride crystals in phase-separated networks for highly-efficient photoemission and photonic devices [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(28): 9001-9010.
- [ 72 ] OUYANG T C, KANG S L, ZHANG Z S, *et al.* Microlaser output from rare-earth ion-doped nanocrystal-in-glass microcavities [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(21): 1900197-1-7.
- [ 73 ] 欧阳天昶, 董国平, 邱建荣. 基于稀土离子掺杂氟氧化物微晶玻璃材料的固体激光器研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(7): 071608-1-9.  
OUYANG T C, DONG G P, QIU J R. Research progress in solid-state lasers based on rare earth ion-doped oxyfluoride glass ceramics [J]. *Laser Optoelectron. Prog.*, 2020, 57(7): 071608-1-9. (in Chinese)
- [ 74 ] LI X Y, CHEN D Q, HUANG F, *et al.* Phase-selective nanocrystallization of  $\text{NaLnF}_4$  in aluminosilicate glass for random laser and 940 nm LED-excitabile upconverted luminescence [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2018, 12(7): 1800030-1-8.
- [ 75 ] WANG S X, ZHU J W, HUANG H, *et al.* Erasable glass-stabilized perovskite quantum dots for NIR-laser-stimuli-responsive optical security [J]. *Cell Rep. Phys. Sci.*, 2022, 3(3): 100794-1-13.
- [ 76 ] JIANG S, ZENG P, LIAO L Q, *et al.* Optical thermometry based on upconverted luminescence in transparent glass ceramics containing  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  nanocrystals [J]. *J. Alloys Compd.*, 2014, 617: 538-541.
- [ 77 ] CAO J K, LI X M, WANG Z X, *et al.* Optical thermometry based on up-conversion luminescence behavior of self-crystallized  $\text{K}_3\text{YF}_6:\text{Er}^{3+}$  glass ceramics [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2016, 224: 507-513.
- [ 78 ] HU F F, CAO J K, WEI X T, *et al.* Luminescence properties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped transparent  $\text{NaYb}_2\text{F}_7$  glass-ceramics for optical thermometry and spectral conversion [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(42): 9976-9985.
- [ 79 ] CHEN W P, HU F F, WEI R F, *et al.* Optical thermometry based on up-conversion luminescence of  $\text{Tm}^{3+}$  doped transparent  $\text{Sr}_2\text{YF}_7$  glass ceramics [J]. *J. Lumin.*, 2017, 192: 303-309.
- [ 80 ] CHEN W P, CAO J K, HU F F, *et al.*  $\text{Sr}_2\text{GdF}_7:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  glass ceramic: a highly sensitive optical thermometer based on FIR technique [J]. *J. Alloys Compd.*, 2018, 735: 2544-2550.
- [ 81 ] CHEN S Y Z, SONG W H, CAO J K, *et al.* Highly sensitive optical thermometer based on FIR technique of transparent  $\text{NaY}_2\text{F}_7:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  glass ceramic [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 825: 154011-1-6.
- [ 82 ] CHEN D Q, LIU S, LI X Y, *et al.* Upconverting luminescence based dual-modal temperature sensing for  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}:\text{YF}_3$  nanocrystals embedded glass ceramic [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017, 37(15): 4939-4945.
- [ 83 ] XIN F X, ZHAO S L, HUANG L H, *et al.* Up-conversion luminescence of  $\text{Er}^{3+}$ -doped glass ceramics containing  $\beta$ -



NaGdF<sub>4</sub> nanocrystals for silicon solar cells [J]. *Mater. Lett.*, 2012, 78: 75-77.

- [ 84 ] CHEN Z, WU G B, JIA H, *et al.* Improved up-conversion luminescence from Er<sup>3+</sup>:LaF<sub>3</sub> nanocrystals embedded in oxyfluoride glass ceramics *via* simultaneous triwavelength excitation [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119(42): 24056-24061.



卢小送(1993-),男,江西上饶人,博士,讲师,2020年于哈尔滨工程大学获得博士学位,主要从事光功能玻璃及光纤器件的研究。

E-mail: xingwadyx@jsnu.edu.cn



任晶(1981-),男,新疆乌鲁木齐人,博士,教授,2009年于帕尔杜比采大学(University of Pardubice)获得博士学位,主要从事光功能玻璃和光纤设计及性能的研究。

E-mail: ren.jing@hrbeu.edu.cn



高志刚(1990-),男,山东泰安人,博士,副教授,2020年于哈尔滨工程大学获得博士学位,主要从事光功能玻璃和玻璃微腔设计及性能的研究。

E-mail: realgaozg@gmail.com