

文章编号: 0258-7025(2009)05-1184-06

# Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺的氧氟硅酸盐微晶玻璃上转换发光

李晨霞<sup>1,2</sup> 康 娟<sup>2</sup> 郑 飞<sup>2</sup> 邓德刚<sup>2</sup> 赵士龙<sup>2</sup> 徐时清<sup>2\*</sup>

(<sup>1</sup> 上海理工大学光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)  
(<sup>2</sup> 中国计量学院光学与电子科技学院, 浙江 杭州 310018)

**摘要** 制备了 Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺的氧氟硅酸盐玻璃, 根据玻璃样品的差热分析(DTA)进行微晶化处理, 测试了 Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺微晶玻璃的 X 射线衍射(XRD)图谱、透射电镜(TEM)谱、吸收光谱和上转换发光光谱。根据 Scherrer 公式计算了 CaF<sub>2</sub> 微晶的平均晶粒尺寸, 并与 TEM 谱进行比对; 利用晶体生长动力学理论研究了纳米 CaF<sub>2</sub> 晶粒的生长特性, 获得纳米 CaF<sub>2</sub> 晶体生长动力学方程; 研究了微晶玻璃中 Ho<sup>3+</sup> 离子的上转换发光特性; 分析了微晶玻璃上转换发光机制。研究结果表明氧氟硅酸盐微晶玻璃是一种良好的上转换基质材料。

**关键词** 材料; 氧氟硅酸盐微晶玻璃; 上转换发光; X 射线衍射; Ho<sup>3+</sup>

**中图分类号** O482.31      **文献标识码** A      **doi**: 10.3788/CJL20093605.1184

## Upconversion Luminescence of Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> Codoped Oxyfluoride Silicate Glass Ceramics

Li Chenxia<sup>1,2</sup> Kang Juan<sup>2</sup> Zheng Fei<sup>2</sup> Deng Degang<sup>2</sup> Zhao Shilong<sup>2</sup> Xu Shiqing<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> School of Optical-Electrical and Computer Engineer, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)  
(<sup>2</sup> College of Optical and Electronic Technology, China Jiliang University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

**Abstract** Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped oxyfluoride silicate glass has been prepared. According to differetial thermal analysis (DTA) studies, the as-made glass was crystallized. X-ray diffraction (XRD) spectrum, transmission electron microscope (TEM) spectrum, absorption spectrum and up-conversion luminescence of glass ceramics were measured. The average crystallite size of CaF<sub>2</sub> glass ceramics was calculated by Scherrer formula and compared with that of TEM. The crystal growth characteristics of nanometer CaF<sub>2</sub> as well as effects on the diameter of CaF<sub>2</sub> were studied by the kinetics theory of crystal growth. The dynamics equation of crystal growth of nanometer CaF<sub>2</sub> was obtained. The up-conversion fluorecence emission spectra of Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> in oxyfluoride silicate glass ceramics were investigated and the upconversion luminescence mechanism of oxyfluoride silicate glass ceramics was analyzed. The results indicate that the oxyfluoride silicate glass ceramics is a potential luminescence material for upconversion green lasers.

**Key words** materials; oxyfluoride glass silicate ceramics; upconversion luminescence; X-ray diffraction; Ho<sup>3+</sup>

## 1 引 言

稀土掺杂的氧化物微晶玻璃<sup>[1]</sup>在上转换激光器、固体激光器以及三维立体显示等方面有着极好的应用前景<sup>[2~10]</sup>。微晶玻璃是一种由基质玻璃严格控制晶化行为而制成的微晶体和玻璃相均匀分布

的材料,通过组分设计和热处理条件控制可使掺杂的过渡金属离子在微晶玻璃制备过程中优先沉积于微晶中,提供了类似晶体的局域环境,降低过渡金属离子的能量无辐射弛豫概率,提高其量子效率和发光效率。微晶玻璃兼有玻璃材料优良的成纤性能和

收稿日期:2008-05-26; 收到修改稿日期:2008-08-20

基金项目:国家自然科学基金(60508014,50772102)、浙江省分析测试科技计划(2007F70050)和教育部新世纪人才支持计划(NECT-07-0786)资助课题。

作者简介:李晨霞(1978—),女,博士研究生,主要从事光学材料研究。

导师简介:庄松林(1940—),男,中国工程院院士,主要从事应用光学、光学工程和光电子学的研究。

E-mail: slzhuangx@yahoo.com.cn

\* 通信联系人。E-mail: sxucjlu@hotmail.com

晶体材料优良的量子效率的优点,另外还具有机械强度高、热膨胀性可调、抗热震性好、耐化学腐蚀和热稳定性能好等优越的综合性能,通过控制析出晶相和尺寸可以使微晶玻璃仍保持高度透明,目前已成为稀土离子掺杂基质材料的研究热点。

$\text{CaF}_2$  是一种非常重要的光功能晶体<sup>[11,12]</sup>,具有良好的光学性能、机械性能和化学稳定性,可以用作光学晶体、激光晶体和无机闪烁晶体。氟化钙透光范围宽(125~10000 nm),被广泛地用作光学基质材料。国内外研究者对  $\text{Er}^{3+}$  离子掺杂的含  $\text{CaF}_2$  纳米晶的氧氟硅酸盐微晶玻璃的上转换发光进行了研究,并报道了优良的上转换发光性能<sup>[13~16]</sup>。但是对  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂的含  $\text{CaF}_2$  纳米晶的氧氟硅酸盐微晶玻璃上转换发光研究报道较少。本文制备了一种  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺的含  $\text{CaF}_2$  纳米晶的氧氟硅酸盐微晶玻璃,研究了影响纳米  $\text{CaF}_2$  晶粒大小的因素和晶粒生长特性,利用晶体生长动力学理论得到纳米  $\text{CaF}_2$  晶体生长动力学方程,研究了含  $\text{CaF}_2$  纳米晶的氧氟硅酸盐微晶玻璃中  $\text{Ho}^{3+}$  离子的上转换发光特性,分析了上转换发光机制。

## 2 实验

基质玻璃组成为  $45\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{CaO}-25\text{CaF}_2-0.5\text{Ho}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3$  (摩尔分数)。样品制备所需原料均为分析纯。称取混合料 40 g,充分混合,搅拌均匀,放入氧化铝坩埚中,在  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  的高温电炉中加热 40 min,将熔融液倒入预热的铁模中,成型后移入马弗炉中退火,退火速度为  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。退火完成的玻璃根据差热分析(DTA)结果经特定的热处理制度制备成透明的微晶玻璃。将退火后的微晶玻璃研磨、抛光,制成  $15\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 2\text{ mm}$  的样品。

微晶玻璃的制备主要根据差热分析图谱的玻璃转变温度  $T_g$  和析晶开始温度  $T_x$  来确定。差热分析测试采用德国 Netzsch 公司的 DTA404PC 差热分析仪,温度范围为室温至  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ,升温速度为  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。X 射线衍射(XRD)谱测试采用美国热电公司的 X'TRA 粉末衍射仪,主要参数为:Cu 靶  $K\alpha$  线,扫描速率为  $4^\circ/\text{min}$ ;透射扫描电镜(TEM)谱测试采用日本日立公司的 H-7650 透射电子显微镜,放大倍率为 20 万倍;吸收光谱测试采用日本岛津(Shimadzu)UV-365 型紫外分光光度计;荧光光谱测试采用法国 J-Y 公司的 TIAX550 型荧光光谱仪,用  $980\text{ nm}$  LD 作为激发源,激发功率为  $300\text{ mW}$ 。所有测试均在室温下进行。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 差热分析

从图 1(Endo 箭头向下为吸热,Exo 箭头向上为放热)可知,玻璃转变温度  $T_g$  和析晶开始温度  $T_x$  分别为  $515\text{ }^\circ\text{C}$  和  $592\text{ }^\circ\text{C}$ ,第一析晶峰温度  $T_{m1}$  和第二析晶峰温度  $T_{m2}$  分别为  $680\text{ }^\circ\text{C}$  和  $860\text{ }^\circ\text{C}$ 。为了得到较为均匀透明且微晶颗粒细小的样品,即高发光效率的透明微晶玻璃,通常选择第一析晶峰  $T_{m1}$  温度  $680\text{ }^\circ\text{C}$  附近作为晶化处理温度<sup>[17]</sup>。为了研究微晶玻璃的晶体动力学方程,选择了不同热处理时间和不同热处理温度进行晶化处理:  $690\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $710\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $730\text{ }^\circ\text{C}$  分别热处理 2 h,  $650\text{ }^\circ\text{C}$  下分别热处理 1 h, 4 h, 8 h 和 12 h。

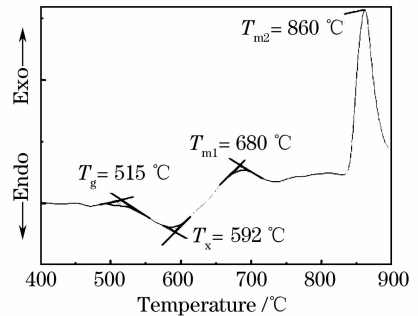


图 1  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺氧氟硅酸盐玻璃的差热分析图谱

Fig.1 DTA curves of  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped oxyfluoride silicate glass

### 3.2 XRD, TEM 测试和分析

图 2 为未热处理样品和  $650\text{ }^\circ\text{C}$  下热处理 1 h, 4 h, 8 h 和 12 h 样品的 XRD 谱。图 3 为未热处理样品和  $690\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $710\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $730\text{ }^\circ\text{C}$  下热处理 2 h 样品的 XRD 谱。图 2 和图 3 中可观察到 3 个 XRD 峰,它们依次与正方晶系  $\text{CaF}_2$  晶体(JCPDS No. 77-

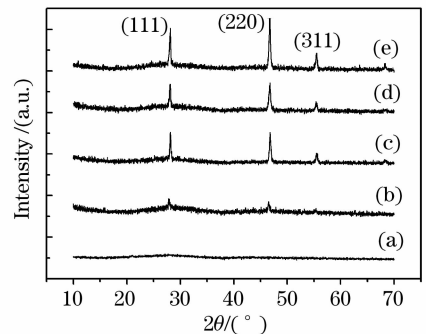


图 2 未热处理样品和  $650\text{ }^\circ\text{C}$  下不同热处理时间样品的 XRD 谱。(a) 未处理;(b) 1 h;(c) 4 h;(d) 8 h;(e) 12 h  
Fig.2 XRD patterns of  $\text{Ho}^{3+}$ -doped as-made glass and glass ceramics heat-treated for different time. (a) as-made glass; (b) 1 h; (c) 4 h; (d) 8 h; (e) 12 h

2245)的(111),(220)和(311)一致,表明氟氧化物玻璃经过热处理后,在玻璃体内已形成了  $\text{CaF}_2$  微晶。通过图谱比较发现,热处理温度小于  $730\text{ }^\circ\text{C}$  时,随着热处理时间的增加和热处理温度的升高,衍射峰的位置、数目没有变化,但衍射峰强度增加,表明没有新的晶相出现。为了确定微晶玻璃的晶体动力学方程,根据谢乐公式计算出晶粒的平均尺寸

$$D = K\lambda / (B\cos\theta), \quad (1)$$

式中  $D$  为晶粒大小,  $K$  为衍射峰形 Scherrer 常数, 取为 0.89,  $\lambda$  为 X 射线的波长(铜靶,  $\lambda = 0.154056\text{ nm}$ ),  $B$  为衍射峰的半峰全宽, 单位为 rad,  $\theta$  为布拉格衍射角(对应衍射峰位置的  $\theta$  角)。根据(1)式计算得到的  $\text{CaF}_2$  晶粒尺寸如表 1 所示。计算结果表明随着热处理时间的增加和热处理温度的升高,晶粒尺寸增大。

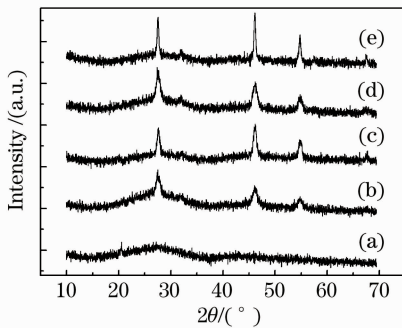


图 3 未热处理样品和不同温度下热处理 2 h 样品的 XRD 谱。(a) 未处理; (b)  $690\text{ }^\circ\text{C}$ ; (c)  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ; (d)  $710\text{ }^\circ\text{C}$ ; (e)  $730\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 3 XRD patterns of as-made glass and glass ceramics heat-treated at different temperatures. (a) as-made glass; (b)  $690\text{ }^\circ\text{C}$ ; (c)  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ; (d)  $710\text{ }^\circ\text{C}$ ; (e)  $730\text{ }^\circ\text{C}$

表 1 计算所得不同热处理条件下微晶玻璃的晶粒尺寸

Table 1 Crystallites size of glass ceramics heat-treated under different conditions

Heat treating temperature / $^\circ\text{C}$	Heat treating time / h	Crystallite size / nm
650	1	6.94
650	4	11.91
650	8	15.08
650	12	16.42
690	2	11.7
700	2	14.37
710	2	16.32
730	2	21.33

$700\text{ }^\circ\text{C}$  下热处理 2 h 样品经过超声分散后在 TEM 下观察,放大倍数为 20 万倍,微区形貌结果如

图 4 所示。从图 4 发现,  $\text{CaF}_2$  晶体粒子细小,呈规则形状,粒子间界面清晰,晶粒的平均粒径约为  $15\text{ nm}$ ,与 X 射线衍射谱图计算所得的结论基本一致。

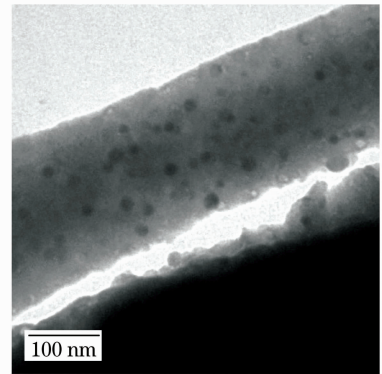


图 4  $700\text{ }^\circ\text{C}$  下热处理 2 h 样品的 TEM 照片  
Fig. 4 TEM image of glass ceramics heated at  $700\text{ }^\circ\text{C}$  for 2 h

### 3.3 晶体生长动力学研究

根据晶粒生长动力学理论<sup>[18,19]</sup>,晶化过程中  $\text{CaF}_2$  晶粒生长速率可以表示为

$$G^n - G_0^n = A \cdot t \cdot \exp(-E/RT), \quad (2)$$

式中  $G_0$  为起始时刻平均晶粒直径,  $G$  为  $t$  时刻平均晶粒直径(由 XRD 计算可得),  $A$  为常数,  $t$  为时间,  $E$  为激活能或活化能,  $R$  为普适气体常数,  $T$  为热力学温度,  $n$  为晶粒生长动力学指数。

热处理前没有  $\text{CaF}_2$  晶粒存在,即  $G_0 = 0$ ,可以忽略  $G_0$ , (2)式可以写成

$$G^n = A \cdot t \cdot \exp(-E/RT), \quad (3)$$

对(3)式分别作  $\ln(G) \sim \ln(t)$  和  $\ln(G/t) \sim (1/T)$  关系图,可以求出相关参数  $n, E, A$ 。具体结果参见最小二乘法拟合的直线,如图 5 和图 6 所示。图 5 为常压  $650\text{ }^\circ\text{C}$  下,  $\text{CaF}_2$  晶粒大小随热处理时间变化情况,即热处理时间长,晶粒长大。据此图计算可知晶体生长动力学指数  $n = 2.82$ 。图 6 为  $\text{CaF}_2$  晶粒大

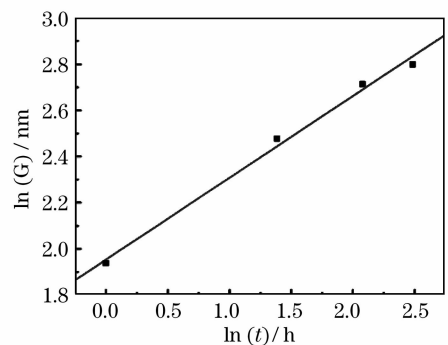


图 5  $650\text{ }^\circ\text{C}$  热处理情况下  $\ln(G)$  与  $\ln(t)$  关系  
Fig. 5  $\ln(G)$  versus  $\ln(t)$  heat-treated at  $650\text{ }^\circ\text{C}$

小随热处理温度(690~730 °C)变化情况,即热处理温度高,晶粒长大。根据图 6 得到晶粒生长的激活能,  $E=339.2 \text{ kJ/mol}$ ,  $A=1.177 \times 10^{21} \text{ nm}^{2.82} \cdot \text{h}^{-1}$ 。纳米  $\text{CaF}_2$  晶粒生长的动力学方程为  $G^{2.82}=1.177 \times 10^{21} t \cdot \exp(-339.2 \times 10^3/RT)$ , 利用此方程可以通过控制外部热处理条件得到所需的  $\text{CaF}_2$  微晶。

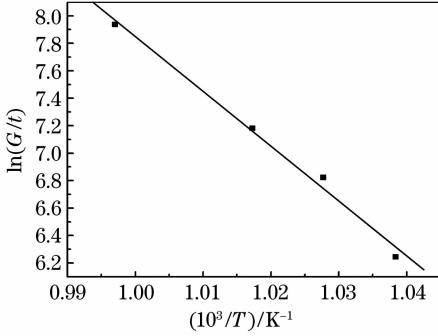


图 6 不同热处理温度下  $\ln(G/t)$  与  $10^3/T$  关系

Fig. 6  $\ln(G/t)$  versus  $10^3/T$  at different heating temperature

### 3.4 吸收光谱

图 7 为  $45\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{CaO}-25\text{CaF}_2-0.5\text{Ho}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3$  玻璃和微晶玻璃的吸收光谱,各吸收峰所对应的能级由图表出。由图可知,吸收峰位于 360 nm, 416 nm, 450 nm, 482 nm, 534 nm, 638 nm 和 1150 nm, 分别对应于  $\text{Ho}^{3+}$  从基态  $^5I_8$  到激发态  $^3H_6$ ,  $^5G_5$ ,  $^5F_1$ ,  $^5F_3$ ,  $^5F_4$ ,  $^5F_5$  和  $^5I_6$  跃迁。在 980 nm 处可观察到  $\text{Yb}^{3+}$  离子的显著吸收峰, 对应  $\text{Yb}^{3+}$  离子从基态  $^2F_{7/2}$  到激发态  $^2F_{5/2}$  能级跃迁, 该吸收峰与半导体激光器抽运源 980 nm 激发波长一致。由吸收谱可以看到  $\text{Yb}^{3+}$  的吸收截面较大, 有利于抽运能

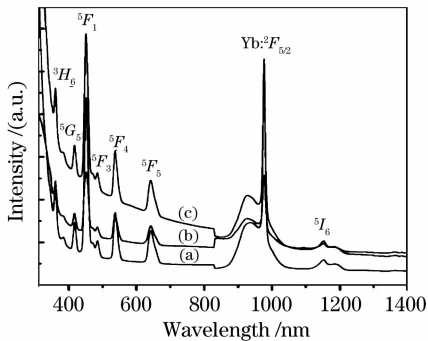


图 7 玻璃和微晶玻璃样品的吸收光谱。(a) 未处理的玻璃;(b) 690 °C 处理 2 h 微晶玻璃;(c) 710 °C 处理 2 h 微晶玻璃

Fig. 7 Absorption spectrum of glass and glass ceramics. (a) as-made glass; (b) glass ceramics heat-treated at 690 °C for 2 h; (c) glass ceramics heat-treated at 710 °C for 2 h

量的有效吸收以及对  $\text{Ho}^{3+}$  荧光发射的高效敏化。

### 3.5 上转换光谱及上转换机制

图 8 为在 650 °C 的热处理温度下,不同热处理时间制得  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺氟氧硅酸盐微晶玻璃和未热处理的原始玻璃的上转换发光光谱。图 9 为不同的热处理温度下  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺氟氧硅酸盐微晶玻璃和未热处理的原始玻璃的上转换发光光谱(730 °C 热处理 2 h 的样品开始不透明)。由图可知,通过 980 nm LD 激发,在室温下可同时观察到绿光(548 nm)和红光(658 nm, 750 nm),分别对应于  $\text{Ho}^{3+}$  离子的  $^5F_4/^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ ,  $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$  和  $^5F_4/^5S_2 \rightarrow ^5I_7$  跃迁。在微晶玻璃样品中,与绿光(548 nm)的发光强度相比,红光(658 nm, 750 nm)的激发强度比较微弱。随着处理时间和热处理温度的增长,上转换发光强度都得到一定程度的增强,与未热处理的玻璃样品相比,710 °C 热处理 2 h 的微晶玻璃样品的绿光(548 nm)的发光强度增强了约 300 倍,红光(658 nm)的发光强度增强了约 7 倍,红光(750 nm)的发光强度增强了约 7 倍。原因可以解释为,微晶化处理后,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  所处的局域环境发生了变

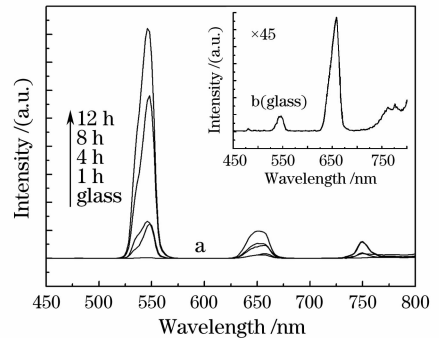


图 8 650 °C 下不同热处理时间样品的上转换光谱  
Fig. 8 Upconversion spectra of glass ceramics heat-treated for different time

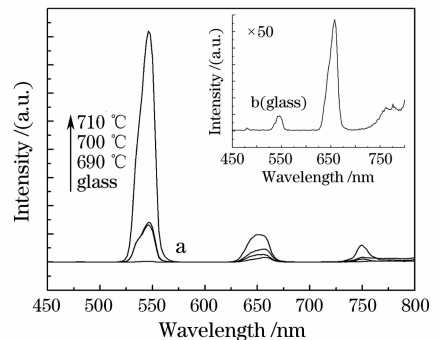


图 9 不同热处理温度下的上转换光谱  
Fig. 9 Upconversion spectra of glass ceramics heat-treated at different temperatures

化,  $\text{Ho}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  离子同时聚集到  $\text{CaF}_2$  微晶中, 使  $\text{Ho}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  离子间的交叉弛豫大大增强。同时  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  离子所处的基质声子能量降低, 从而减少了电子由高能级向低能级的弛豫概率, 使得高能级上的粒子布居数大幅度增加, 对应高能级向下跃迁的发光强度比低能级的发光强度增加很多。因此, 上述两种影响使微晶玻璃中  $\text{Ho}^{3+}$  离子的绿光上转换荧光强度较强, 而红光上转换荧光强度相对较弱<sup>[20]</sup>。

710 °C 情况下热处理 2 h 的  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺微晶玻璃的上转换发光强度与抽运功率的依赖关系如图 10 所示。在双对数坐标下, 对应的绿光 (548 nm) 和红光 (658 nm, 750 nm) 的斜率分别为 2.13, 2.15 和 2.09, 表明绿光 (548 nm) 和红光 (658 nm, 750 nm) 都是双光子吸收过程。

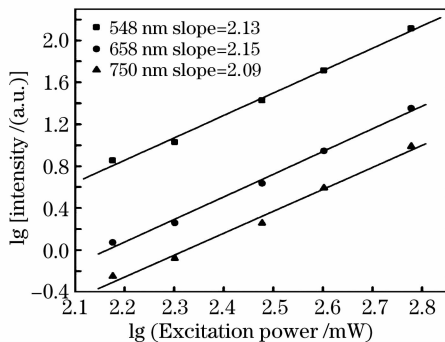


图 10  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺微晶玻璃的上转换发光强度与抽运功率的依赖关系

Fig. 10 Dependence of upconversion fluorescence intensity on excitation power for  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped glass ceramic

根据  $\text{Ho}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  离子的能级结构, 讨论  $\text{Ho}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  离子共掺氟氧硅酸盐微晶玻璃中的能量传递和上转换发光机制, 如图 11 所示。产生上转换绿光 (548 nm), 红光 (658 nm 和 750 nm) 的  ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8, {}^5\text{F}_4/{}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_7$  跃迁可解释如下: 在 980 nm LD 激发下, 第一步,  $\text{Yb}^{3+}$  离子吸收一个 980 nm 的光子, 产生  ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$  跃迁, 然后通过能量转移 (ET) 处于激发态上的  $\text{Yb}^{3+}$  将能量转移到处于基态能级  ${}^5\text{I}_8$  上的  $\text{Ho}^{3+}$ , 使基态上的  $\text{Ho}^{3+}$  跃迁到  ${}^5\text{I}_6$  能级。以上过程通过公式简单表示为:  ${}^5\text{I}_8(\text{Ho}^{3+}) + {}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + {}^5\text{I}_6(\text{Ho}^{3+})$ ; 第二步, 处于  ${}^5\text{I}_6$  激发态能级的  $\text{Ho}^{3+}$  通过吸收一个 980 nm 光子 (激发态吸收) 或通过  $\text{Yb}^{3+}$  到  $\text{Ho}^{3+}$  的 ET 跃迁到  ${}^5\text{F}_4/{}^5\text{S}_2$  能级。以上过程表示为: 1) 激发态吸收:  ${}^5\text{I}_6(\text{Ho}^{3+}) + \text{a photon} \rightarrow {}^5\text{F}_4/{}^5\text{S}_2(\text{Ho}^{3+})$ ; 2)  $\text{Yb}^{3+}$

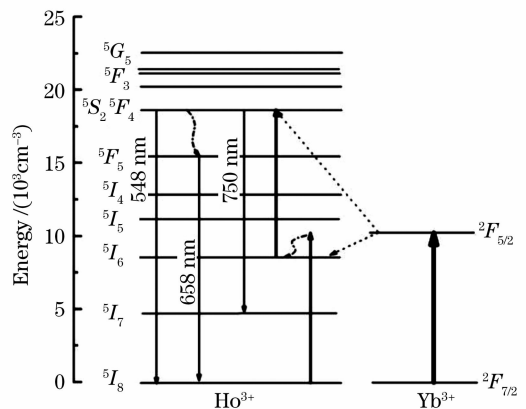


图 11  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Ho}^{3+}$  离子的能级结构及可能的上转换机制

Fig. 11 Energy level diagram of  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  and possible upconversion mechanisms

到  $\text{Ho}^{3+}$  的 ET:  ${}^5\text{I}_6(\text{Ho}^{3+}) + {}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + {}^5\text{F}_4/{}^5\text{S}_2(\text{Ho}^{3+})$ 。  ${}^5\text{F}_4/{}^5\text{S}_2$  能级的  $\text{Ho}^{3+}$  辐射跃迁到基态  ${}^5\text{I}_8$  能级产生强烈的 (548 nm) 上转换绿光, 其中部分  ${}^5\text{F}_4/{}^5\text{S}_2$  能级上的  $\text{Ho}^{3+}$  辐射跃迁到  ${}^5\text{I}_7$  能级产生 (750 nm) 上转换红光, 部分  ${}^5\text{F}_4/{}^5\text{S}_2$  能级上的  $\text{Ho}^{3+}$  无辐射弛豫到亚稳态  ${}^5\text{F}_5$ , 并由亚稳态  ${}^5\text{F}_5$  辐射跃迁到基态  ${}^5\text{I}_8$  能级产生 (658 nm) 上转换红光。

## 4 结 论

晶化热处理后得到了  $\text{CaF}_2$  相氟氧化物微晶玻璃, 利用 XRD 谱计算得到  $\text{CaF}_2$  微晶晶粒尺寸大约为 10~20 nm, 与 TEM 透射扫描电镜谱测得结果基本一致。

利用晶体动力学理论, 借助方程  $G^n = A \cdot t \cdot \exp(-E/RT)$  确定了  $\text{CaF}_2$  晶粒生长动力学指数和激活能。常压、不同温度下 (600~800 °C) 纳米氧化钙晶粒生长动力学指数约为 2.82, 激活能  $E = 339.2 \text{ kJ/mol}$ ,  $A = 1.177 \times 10^{21} \text{ nm}^{2.82} \cdot \text{h}^{-1}$ , 计算所得的纳米  $\text{CaF}_2$  晶粒生长的动力学方程为:  $G^{2.82} = 1.177 \times 10^{21} t \cdot \exp(-339.2 \times 10^3/RT)$ 。

与未热处理的玻璃样品相比, 微晶玻璃中  $\text{Ho}^{3+}$  离子上转换发光强度显著增强。其中绿光的上转换发光强度提高了约 300 倍。上转换发光机制分析表明,  $\text{Ho}^{3+}$  离子上转换绿光和红光都是由双光子吸收过程而产生的。研究表明, 含  $\text{CaF}_2$  纳米晶的氧氟硅酸盐微晶玻璃是一种良好的上转换基质材料。

## 参 考 文 献

- 1 Y. Wang, J. Ohwaki. New transparent vitrocera- mics codoped with  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  for efficient frequency upconversion [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**:3268~3280
- 2 D. Adachi, H. Haze, H. Shirahase *et al.*. Blue emitting thin-film electroluminescent devices utilizing Tm-doped ZnS nanocrystals [J]. *Journal of Non-Crystalline Solid*, 2006, **352**: 1628~1631
- 3 Zhang Long, Zhang Junjie, Qi Changhong *et al.*. Energy transfer and upconversion in  $\text{Tm}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{AlF}_3$ -based fluoride Glass [J]. *Chinese J. Lasers*, 2000, **A27**(5):459~465  
张 龙,张军杰,祁长鸿等.  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  共掺的氟铝基玻璃的能量传递与上转换发光[J]. *中国激光*, 2000, **A27**(5):459~465
- 4 Zhang Xianghua, Liu Zhengwei, Xiao Siguo *et al.*. Direct sensitization up conversion mechanism from  $\text{Yb}^{3+}$  to  $\text{Ho}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$  in fluoride [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, **25**(5):600~664  
张向华,刘政威,肖思国等. 氟化物中  $\text{Yb}^{3+}$  对  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  的直接敏化上转换作用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, **25**(5):600~664
- 5 Mao Lulu, Lin Hai, Zhang Ying *et al.*. Blue up-conversion in  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$  codoped  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$  [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(5):711~714  
毛露路,林海,张莹等.  $\text{Tm}:\text{Yb}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$  晶体蓝光上转换[J]. *中国激光*, 2007, **34**(5):711~714
- 6 Lu Longjun, Nie Qiuhua, Xu Tiefeng *et al.*. Upconversion emission of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  glasses [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(8):1117~1121  
陆龙君,聂秋华,徐铁峰等.  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  玻璃的上转换发光[J]. *中国激光*, 2006, **33**(8):1117~1121
- 7 Zhang Qinhui, Liu Bo, Xu Yuheng. Sensitization of  $\text{Ce}^{3+}$  ions co-doped in zinc tungstate laser crystals doped with  $\text{Nd}^{3+}$  or  $\text{Eu}^{3+}$  ions [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(4):605~609  
张钦辉,刘波,徐玉恒. 共掺 Ce 对 Nd, Eu: $\text{ZnWO}_4$  激光晶体的敏化作用[J]. *中国激光*, 2008, **35**(4):605~609
- 8 Yang Zhiyong, Luo Lan, Chen Wei. Spectral analyses of rare-worth ions in solid luminescent materials [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(4):598~602  
杨志勇,罗澜,陈玮. 稀土掺杂固体发光材料的光谱分析[J]. *光学学报*, 2007, **27**(4):598~602
- 9 Lin Qiongfei, Xia Haiping, Wang Jinhao *et al.*. Spectral properties of  $\text{Tm}^{3+}$ -doped  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2\text{-AlF}_3$  glasses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(2):305~310  
林琼斐,夏海平,王金浩等.  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2\text{-AlF}_3$  玻璃的光谱特性[J]. *光学学报*, 2008, **28**(2):305~310
- 10 A. S. Gouveia Neto, L. A. Bueno, A. C. M. Afonso *et al.*. Upconversion luminescence in  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -co-doped fluorogermanate glass and glass ceramic [J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 2008, **354**:509~514
- 11 Duan Anfeng, Fan Yi, Liu Jinghe *et al.*. Studies on  $\text{CaF}_2$  crystals and its processing technique [J]. *Journal of Changchun University of Science and Technology*, 2007, **30**(2):97~99  
段安锋,范翊,刘景和等.  $\text{CaF}_2$  晶体及加工技术研究[J]. *长春理工大学学报*, 2007, **30**(2):97~99
- 12 Cao Chunyan, Qin Weiping, Zhang Jisen. Up-conversion white light of  $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  tri-doped  $\text{CaF}_2$  phosphors [J]. *Opt. Commun.*, 2008, **281**(6):1716~1719
- 13 E. Radzhabov, A. Nepomnyashchikh. Charge-transfer bands in alkaline-earth fluoride crystals doped by  $\text{Eu}^{3+}$  or  $\text{Yb}^{3+}$  ions [J]. *Solid State Communications*, 2008, **146**:376~379
- 14 M. Kusatsugu, M. Kanno, T. Honma *et al.*. Spatially selected synthesis of  $\text{LaF}_3$  and  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{CaF}_2$  crystals in oxyfluoride glasses by laser-induced crystallization [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, **181**(5):1176~1183
- 15 G. Murali Krishna, Y. Gandhi, N. Veeraiah. Luminescence spectroscopy of Ti ions in  $\text{Li}_2\text{O-CaF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  glass ceramics [J]. *J. Luminescence*, 2008, **128**(4):631~634
- 16 Chen Daqin, Wang Yuansheng, Yu Yunlong *et al.*. Influences of  $\text{Er}^{3+}$  content on structure and upconversion emission of oxyfluoride glass ceramics containing  $\text{CaF}_2$  nanocrystals [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, **95**:264~269
- 17 Cheng Jinshu, Li Hong, Tang Liying *et al.*. Glass Ceramic [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006. 50~55  
程金树,李宏,汤李缨等. 微晶玻璃[M]. 北京:化学工业出版社, 2006. 50~55
- 18 Wang Jiuliang. The macro kinetics research of nanometer zinc oxide crystal growth [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2007, **26**(2):268~272  
王久亮. 纳米氧化锌晶体生长宏观动力学研究[J]. *硅酸盐通报*, 2007, **26**(2):268~272
- 19 V. Gunay, O. Gelecek Sulan, O. T. Ozkan. Microstructure and crystal structure of grain growth kinetics in  $x\text{CoO}_2$  6wt.-%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (94-x)  $\text{ZnO}$  (x=0,2,4) ceramic system [J]. *Ceramics International*, 2004, **30**(1):105~110
- 20 Luo Xixian, Cao Wanghe. Upconversion luminescence of holmium and ytterbium co-doped yttrium oxysulfide phosphor [J]. *Materials Lett.*, 2007, **61**:3696~3700