

激光与光电子学进展

掺杂双相纳米晶复合光子玻璃的研究进展

高志刚^{1,2}, 肖静^{1*}, 任晶^{2**}

¹泰山学院物理与电子工程学院, 山东 泰安 271000;

²哈尔滨工程大学物理与光电工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001

摘要 掺杂双相纳米晶复合玻璃是近十年发展起来的一种新型的面向前沿光子学应用的光学材料。这一类材料是通过热处理原位析晶或者外掺纳米晶的方式在玻璃中均匀地镶嵌两种不同种类的纳米晶体, 如氟化物(YF_3)、氧化物(Ga_2O_3)、钙钛矿(CsPbBr_3)以及贵金属(Au)纳米晶等, 其显著的特点是兼具两种纳米晶体各自的光学功能以及玻璃自身优良的物理、化学和机械加工特性, 因而有望在多个领域, 如照明、显示、激光、通信、光存储和传感等得到广泛的应用。本文全面回顾了稀土和过渡金属离子单掺或共掺模式下双相纳米晶复合光子玻璃的研究进展, 并从对发光性能调控的角度出发, 进行了三方面的总结, 即: 通过调控发光离子的间距影响能量传递机制; 通过构造多种晶体场环境拓展发光离子的发光带宽; 通过调控发光离子局域光子态密度增强其发光效率。同时, 对掺杂双相纳米晶复合玻璃的一个典型应用, 即利用多模式发光实现高精度光学测温进行了总结。最后, 分析了现阶段双相纳米晶复合玻璃研究中存在的一些问题, 并对其发展前景进行了展望。

关键词 材料; 纳米晶复合玻璃; 稀土离子; 过渡金属离子; 荧光调控; 光学测温

中图分类号 O436

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.1516016

Progress in Luminescent Ions-Doped Photonic Glasses Containing Dual-Phase Nanocrystals

Gao Zhigang^{1,2}, Xiao Jing^{1*}, Ren Jing^{2**}

¹College of Physics and Electronic Engineering, Taishan University, Taian, Shandong 271000, China;

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

Abstract Luminescent ions-doped dual-phase nanoglasses are a new kind of photonic materials for cutting-edge research developed in the past ten years. They are obtained via *in situ* crystallization or external nanocrystals (NCs) doping in glasses. The remarkable feature of such kinds of materials is that there are two different kinds of NCs in the glass matrix such as fluoride (YF_3), oxide (Ga_2O_3), perovskite (CsPbBr_3), or noble-metal NCs. They exhibit both advantages of glasses (inertness, robustness, and ease of manufacture) and crystals (optical functions). Thus, they have a wide range of applications in solid-state lighting, display, laser, communication, optical data storage, sensing, etc. In this study, we review the research progress of dual-phase nanoglasses according to their specific applications in photoluminescence (PL) regulation, which can be classified into three classes: 1) controlling energy-transfer processes by adjusting the spacing of luminescent ions; 2) providing multiple crystal-field environments to broaden PL emission band; and 3) modifying local electromagnetic field enhancement factors and density of optical states to enhance

收稿日期: 2020-11-13; 修回日期: 2020-12-09; 录用日期: 2020-12-14

基金项目: 国家自然科学基金(51872055, 61204051, 61574098)、山东省重点研发计划(2019GGX10106)、泰山学院 2021 引进人才科研经费(5013210111)

通信作者: *xiaojingzx@163.com; **ren.jing@hrbeu.edu.cn

PL emission intensity. However, a comprehensive review of the typical application of dual-phase nanoglasses is presented as a high-precision optical temperature measurement using multiple-mode PL emissions. Finally, we have suggested the problems or obstacles encountered in present-day research and future development directions.

Key words materials; nanoglasses; rare earth ions; transition metal ions; photoluminescence regulation; optical thermometry

OCIS codes 160.2540; 160.2290; 160.4670; 160.5690

1 引言

纳米晶复合光子玻璃,即通过原位析晶或外掺纳米晶的方式在玻璃内部均匀地引入纳米晶所形成的一类光学材料。由于掺杂的纳米晶尺寸较小,一般小于 30 nm,因此即使玻璃与纳米晶之间存在一定的折射率差,但这一类材料仍然保持了玻璃的优良光学透过性能。同时,它们还能够将玻璃自身优良的物理、化学以及机械加工特性与纳米晶独特的光电功能有机地结合起来,因而在光控智能玻璃^[1]、光纤通信^[2]、非线性光学、光存储、照明以及三维立体显示^[3-4]等方面有着良好的应用前景。2013年,美国加利福尼亚州劳伦斯伯克利国家实验室的 Llordés 等^[1]提出一种基于纳米晶复合玻璃的“智能窗”,将锡掺杂氧化铟(ITO)纳米晶特有的电致变色功能集成到玻璃中。这种复合材料实现了前所未有的光开关性能,通过施加 2.5 V 以内电压,能够动态控制复合玻璃的太阳光透过率,从而实现有选择性和独立地阻挡近红外和可见光的目的。早期报道的纳米晶复合光子玻璃内部仅含有一种纳米晶,即单相纳米晶复合的玻璃材料。纳米晶的种类主要包括氟化物、硫化物、氧化物、贵金属以及近期广受关注的铅卤钙钛矿等。1993年日本浦和市住田光学玻璃有限公司的 Wang 和日本东海市 NTT 光电实验室的 Ohwaki 通过热处理在 Yb³⁺、Er³⁺共掺的氟氧玻璃中析出 PbF₂ 纳米晶^[5],相比于初始玻璃(又称为前驱体玻璃),PbF₂ 纳米晶复合玻璃的上转化发光强度增加了近 100 倍;随后,1998 年美国康宁公司的 Dejneka 等^[6]报道了 Eu³⁺ 掺杂的包含 LaF₃ 纳米晶的氟氧化物玻璃,结果发现在 Eu³⁺ 掺杂的前驱体玻璃中仅能探测到微弱的红光,当热处理以后可以在纳米晶复合玻璃中同时探测到强烈的蓝光、绿光以及红光发射。随着研究的大量开展,镶嵌各种氟化物(如 PbF₂、CaF₂、LaF₃、YF₃、NaYF₄、KY₃F₁₀ 等)的单相纳米晶复合光子玻璃被相继报道。一般认为,掺杂稀土的离子价态和离子半径与析出的氟化物纳米晶中的阳离子(如 La³⁺、Y³⁺ 等)相匹配,因此稀土离子在成核和析晶过程会优先富集到氟化物晶体中。当稀土离子处于低声子能量的氟

化物纳米晶时,其发光强度显著增强,荧光寿命明显延长,发光性能甚至与氟化物玻璃相当^[7]。相比于氟化物玻璃需要气氛保护的制备工艺,氟氧玻璃在制备工艺方面具有很强的竞争力,近年来已逐渐向增益光纤、微球激光和随机激光等领域拓展^[8-9]。

另一类常见的发光离子是过渡金属离子(如 Mn²⁺、Cr³⁺、Ni²⁺ 等),但过渡金属离子掺杂的玻璃存在强的非辐射衰减主导的激发态弛豫过程,导致发光效率非常低,甚至在玻璃中探测不到任何发光。对此,一系列含有大禁带宽度的半导体纳米晶复合玻璃材料被相继开发。这一类纳米晶复合玻璃中主要包含尖晶石氧化物纳米晶(如 Ga₂O₃、LiGa₅O₈、ZnAl₂O₄、Mg₂SiO₄ 等)或氟化物晶体(如 ZnF₂、KZnF₃、KMgF₃ 等)。由于纳米晶中的阳离子格位能够被价态和离子半径匹配的过渡金属离子所取代,因此过渡金属离子会获得所需的晶体场环境,展现出其典型的荧光发射光谱^[10]。宁波大学的林常规和德国耶拿大学的 Russel 等^[11]发现,通过改变玻璃中析出的纳米晶种类,如 ZnF₂ 或 KZnF₃,可以将 Ni²⁺ 近红外宽带发光峰从 1500 nm 调制到 1700 nm 附近,调制幅度高达 200 nm。相比之下,在不同基质中稀土离子发光调制幅度仅为几纳米。因此,过渡金属离子掺杂的纳米晶复合光子玻璃在光谱调制领域具有显著的优势,是实现宽带光源的理想介质^[10]。

尽管单相纳米晶复合玻璃能够为一种或多种发光离子提供所需的晶体场环境,然而在构造具有多色、多模式及超宽带发光的玻璃材料时,如何有效地调控不同发光离子之间的能量传递过程是最大的挑战。针对这一问题,2010 年华南理工大学的周时凤、浙江大学的邱建荣及日本京都大学的 Miura 开展了开创性的工作^[12],他们设计了一种新型的氟氧玻璃体系,通过热处理在玻璃中有序地析出 LaF₃ 和 Ga₂O₃ 两种纳米晶体,即获得双相纳米晶复合玻璃。这一类复合玻璃材料的优势在于两种纳米晶体可以同时发挥各自的功能和用途,如 LaF₃ 纳米晶为稀土离子提供低声子能量环境,而 Ga₂O₃ 纳米晶可以为过渡金属离子提供所需的八面体晶体场。目前,在已报到的双相纳米晶复合玻璃中两种晶体的组合方式主要分为以下几种(表 1):

表 1 掺杂双相纳米复合光子玻璃综述
Table 1 List of luminescent ions doped nano-glasses embedded with dual-phase nanocrystals (NCs)

Sample composition	NC material			Dopant	F function	Ref.
	NC size /nm		Type 2			
	Type 1	Type 2				
51SiO ₂ -15Na ₂ O-20Ga ₂ O ₃ -14LaF ₃	LaF ₃	Ga ₂ O ₃	50	8	Er ³⁺ /Ni ²⁺	[12]
40SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -10Ga ₂ O ₃ -15YF ₃ -15LiF	β-YF ₃	γ-Ga ₂ O ₃	20-30	4-6	Er ³⁺ /Ni ²⁺	[13]
40SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -15LiF-15YF ₃ -10Ga ₂ O ₃	β-YF ₃	γ-Ga ₂ O ₃	25	5	Tm ³⁺ /Mn ²⁺	[14]
44SiO ₂ -18Al ₂ O ₃ -10NaF-7LiF-11Gd ₂ O ₃ -10Ga ₂ O ₃	GdF ₃	Ga ₂ O ₃	33-38	8-10	Er ³⁺ /Ni ²⁺	[15]
40SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -10Ga ₂ O ₃ -15LiF-15YF ₃	β-YF ₃	γ-Ga ₂ O ₃	22-26	12	Yb ³⁺ /Tm ³⁺ /Mn ²⁺	[16]
40SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -13.9YF ₃ -9.9Ga ₂ O ₃ -7NaF-8LiF	YF ₃	Ga ₂ O ₃	25-45	5-10	Yb ³⁺ /Er ³⁺ /Cr ³⁺	[17]
44SiO ₂ -18Al ₂ O ₃ -10Ga ₂ O ₃ -11GdF ₃ -7NaF-10LiF	GdF ₃	Ga ₂ O ₃	20-40	5-10	Ln ³⁺ /Cr ³⁺ (Ln=Eu ³⁺ , Tb ³⁺ , Dy ³⁺)	[18]
40SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -9YF ₃ -8Ga ₂ O ₃ -7NaF-6LiF-10ZnO	YF ₃	ZnAl ₂ O ₄	50-70	4-6	Yb ³⁺ /Er ³⁺ /Cr ³⁺	[19]
72SiO ₂ -7Al ₂ O ₃ -7LiF-7EuF ₃ -6.9Ga ₂ O ₃	EuF ₃	Ga ₂ O ₃	15-40	4-8	Eu ²⁺ /Cr ³⁺	[20]
45SiO ₂ -22Al ₂ O ₃ -16Na ₂ O-9NaF-8YF ₃	NaYF ₄	NaAlSi ₃ O ₈	25-45	20-50	RE ³⁺ /Cr ³⁺ (RE=Yb ³⁺ , Er ³⁺ , Nd ³⁺)	[21]
45SiO ₂ -18Al ₂ O ₃ -12LiF-13LaF ₃ -11Ga ₂ O ₃	LaF ₃	Ga ₂ O ₃	30-50	10-15	Yb ³⁺ /Er ³⁺ /Cr ³⁺	[22]
40SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -10Ga ₂ O ₃ -15YF ₃ -15LiF	β-YF ₃	γ-Ga ₂ O ₃	50	8	RE ³⁺ /TM ³⁺ (RE=Yb ³⁺ , Er ³⁺ ; TM=Ni ²⁺ , Cr ³⁺)	[23]
40SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -10Ga ₂ O ₃ -15YF ₃ -15LiF	β-YF ₃	γ-Ga ₂ O ₃	45	5	Yb ³⁺ /Er ³⁺ /Tm ³⁺ /Ni ²⁺	[24]
50SiO ₂ -15Ga ₂ O ₃ -5Li ₂ O-15ZnF ₂ -15KF	ZnF ₂	ZnGa ₂ O ₄	25-70	15	Ni ²⁺	[25]
25.53Li ₂ O-21.53Ta ₂ O ₅ -35.29SiO ₂ -17.65Al ₂ O ₃	LiTaO ₃	LiAlSi ₂ O ₆	5	5	Ni ²⁺	[2]
54SiO ₂ -20Ga ₂ O ₃ -20ZnO-6Na ₂ O	ZnGa ₂ O ₄	Zn ₂ SiO ₄	17-32	13-20	Mn ²⁺ /Cr ³⁺	[26]
50GeO ₂ -20B ₂ O ₃ -5ZnO-3CaO-6Na ₂ O- <i>x</i> PbO- <i>y</i> CsBr- <i>z</i> YbF ₃ (<i>x</i> =0-7, <i>y</i> =8-20, <i>z</i> =3-8)	NaYbF ₄	CsPbBr ₃	30-50	5-10	Tm ³⁺	[27]
64SiO ₂ -23Ga ₂ O ₃ -13LiO- <i>x</i> HAuCl ₄ ·3H ₂ O (<i>x</i> =0.3, 0.5, 0.7)	Au	γ-Ga ₂ O ₃	5	10	Ni ²⁺	[28]
41SiO ₂ -34B ₂ O ₃ -11ZnO-6CsCO ₃ -2PbO-6NaBr- <i>r</i> Ag ₂ O (<i>x</i> =0, 0.1, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5)	Ag	CsPbBr ₃	/	/	/	[29]
35B ₂ O ₃ -40SiO ₂ -10ZnO-6Cs ₂ CO ₃ -4PbBr ₂ -5NaBr- <i>r</i> Ag ₂ O (<i>x</i> =0, 0.1, 0.2, 0.4)	Ag	CsPbBr ₃	10	3-5	/	[30]

1) 氟化物与氧化物纳米晶体^[12-25]; 2) 氧化物与氧化物纳米晶体^[2, 26]; 3) 氟化物与钙钛矿纳米晶体^[27]; 4) 电介质与贵金属纳米晶体的组合^[28-30]。搭配不同的晶体组合方式和采用不同的发光离子掺杂模式(如掺杂一种或掺杂多种发光离子), 可以实现多种荧光功能, 其中一些功能是无法在单相纳米晶复合玻

璃中实现的, 包括(图 1): 1) 通过调控发光离子之间的物理间距影响能量传递机制; 2) 通过构造多种晶场环境拓展发光离子的发光带宽; 3) 通过引入多种发光模式, 可以实现大范围、高精度、自校准的光学测温; 4) 通过调控发光离子局域场光子态密度增强其发光效率。

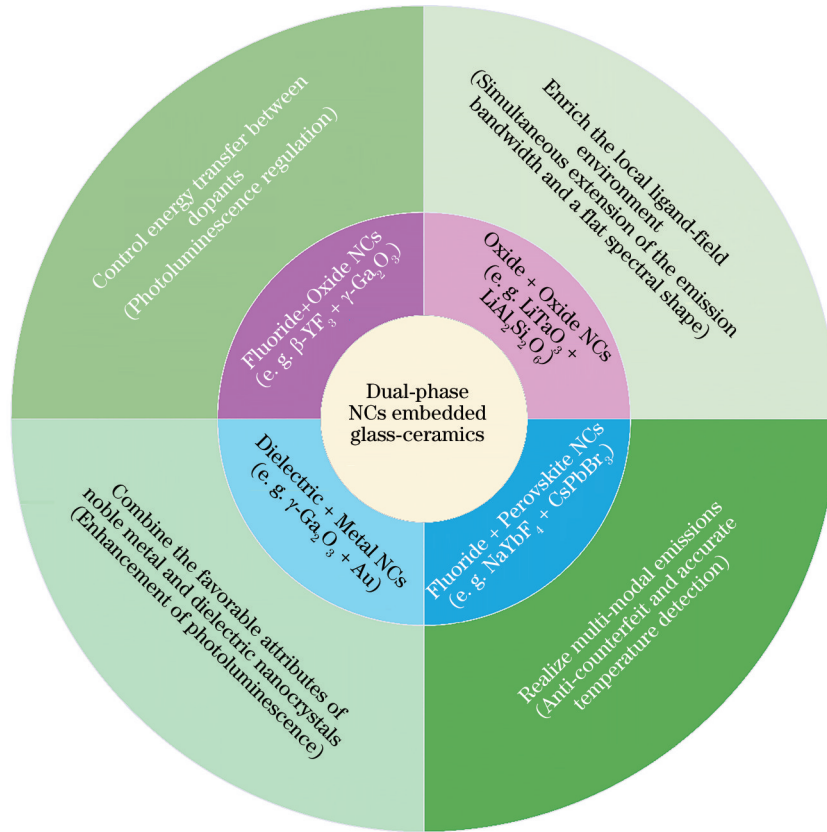


图 1 掺杂双相纳米晶复合光子玻璃的分类及潜在应用

Fig. 1 Classification of luminescent ions-doped dual-phase nano-glasses and their potential applications

本文首先介绍纳米晶复合玻璃的制备方法, 随后对双相纳米晶复合玻璃在上述 4 个方面表现出的显著特性及多模光学测温的典型应用研究进展分别进行介绍, 最后对这一类材料在现阶段研究中存在的一些问题和局限性进行总结, 并对其发展前景进行展望。

2 纳米晶复合玻璃的制备方法

纳米晶复合玻璃的制备方法通常可以分为两大类, 如图 2 所示, 即原位析晶和纳米晶外掺。原位析晶是通过多组分前驱体玻璃进行热处理在其体内形成目标纳米晶体。目前已报道的双相纳米晶复合光子玻璃大多是采用这种方法制备的。原位析晶方法的关键在于设计前驱体玻璃的组成及配比并合理选择热处理工艺。根据热力学原理, 只

要能够提供恰当的热驱动力, 构成前驱体玻璃中的原子或离子就会发生一系列的振动和碰撞, 形成晶核并连续生长最终析出目标纳米晶体。由于晶体成核和生长速率与热处理的温度和时间密切相关, 因此在高度透明纳米晶复合玻璃的制备中, 合理选择热处理温度和时间至关重要。一般而言, 玻璃化转变温度和液相线之间的温度(通常高于玻璃化转变温度 50~100 °C)是促进前驱体玻璃成核和晶体生长的最佳温度, 已有报道均选择此温度区间对前驱体玻璃进行热处理。

一般可以选择具有玻璃分相特性的前驱体玻璃, 利用分相提供的相界面可以降低析晶活化能, 从而促进玻璃析晶。如图 3 所示, 宁波大学的林常规课题组报道了具有典型分相特性的 SiO₂-ZnF₂-KF 三元氟硅玻璃体系^[31]。玻璃组成中 SiO₂ 含量不同,

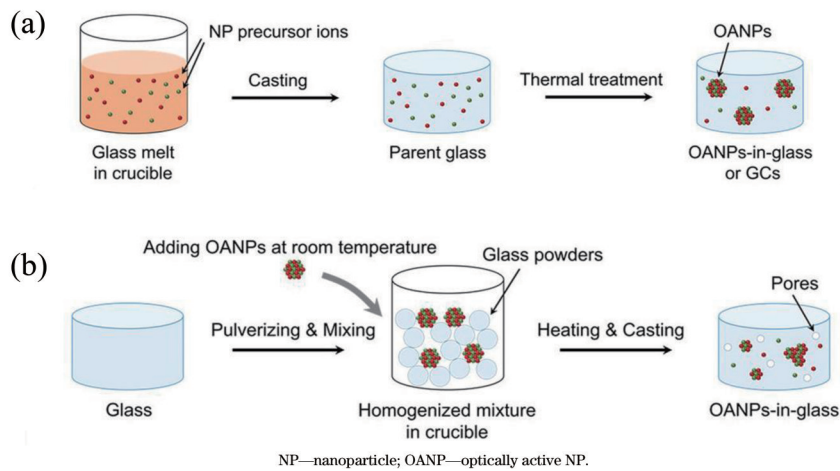


图 2 通过原位析晶或晶体外掺的方式制备活性离子掺杂纳米晶复合光子玻璃示意图^[32]。(a)原位析晶过程:首先采用高温熔融淬冷方法制备前驱体玻璃,随后选择在高于玻璃转变温度下对前驱体玻璃进行热处理,在玻璃内部析出目标纳米晶; (b)晶体外掺过程:首先将合成好的目标纳米晶与玻璃粉末混合,随后在高于玻璃融化温度且低于纳米晶分解温度下融制,最后冷却浇筑即获得纳米晶复合玻璃

Fig. 2 Schematics of *in situ* and *ex situ* approaches of making optically active nanoparticles (OANPs) -in-glass hybrid materials^[32]. (a) The basic *in situ* method consists of preparing a precursor glass with appropriate compositions by melt-quenching methods (casting) followed by a controlled crystallization process via thermal treatment; (b) the basic *ex situ* method is executed as follows: the precursor glass is pulverized into fine glass powder, which is mixed and homogenized with pre-fabricated NCs; the mixture is heated at temperatures above the softening point of the glass matrix but below the decomposition temperature of the NCs; after a brief heating period, the molten (viscous) mixture is cast into a mold forming the GCs

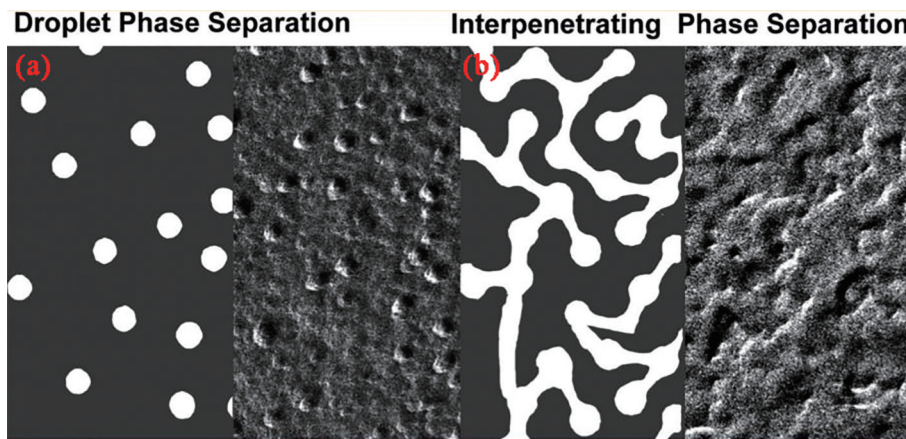


图 3 多组分氟硅玻璃($\text{SiO}_2\text{-ZnF}_2\text{-KF}$)典型的分相示意图^[31]。(a)水滴状分相;(b)贯穿状分相

Fig. 3 Schematic of typical phase separation of multi-component precursor fluorosilicate glass ($\text{SiO}_2\text{-ZnF}_2\text{-KF}$)^[31]. (a) Droplet phase separation; (b) interpenetrating phase separation

对应前驱体玻璃的分相特性也不同,如分相可以变成水滴状或者贯穿状的氟化物富集微观区域。分相的差异性直接导致析出纳米晶的类型发生显著变化,这些结果为前驱体玻璃设计提供了一定的实验参考。目前,已有一些半经验理论和相位图模型可用于预测、设计、控制及解释前驱体玻璃的析晶机理^[33]。此外,分子动力学(molecular dynamics

simulation)等模拟仿真方法也被广泛用来预测前驱体玻璃中可能存在的分相^[34-35]。尽管这些理论及仿真方法的发展及应用越来越多,但在利用热处理方法构造纳米晶复合玻璃时,尤其是包含双相纳米晶时更多地还是依赖于试错的方法,实验成功率较低。

相比之下,第二类方法,即纳米晶外掺的非原

位构造方法,是将已经合成好的纳米晶和玻璃粉混合后,在高于玻璃融化温度而低于纳米晶熔点下熔融,随后再冷却浇筑成型^[32],因此这类方法可以有效控制掺杂纳米晶的种类、浓度和结构(如实现核壳结构)。华南理工大学的董国平课题组在低熔点磷酸盐玻璃中同时引入 Eu^{3+} 和 Dy^{3+} 掺杂的氧化物纳米晶来实现多色发光^[36]。为避免纳米晶被高温玻璃液侵蚀,一般选择低熔点且高黏度的玻璃,如碲酸盐或磷酸盐玻璃作为掺杂纳米晶的玻璃基体。需要注意的是,无论使用哪类方法,都应该尽量保证纳米晶均匀分散在玻璃体内并控制好纳米晶的浓度、尺寸以及结构形状,这对于能否制出光学性能优异的光子玻璃至关重要。由于目前更多的研究主要是采用第一类方法即通过热处理原位析晶

的方式制备双相纳米晶复合玻璃,下面主要对采用这类方法制备的材料进行分类介绍。

3 掺杂双相纳米晶复合光子玻璃的典型特性和应用介绍

3.1 用于调控能量传递机制的双相纳米晶复合光子玻璃

有效控制稀土/过渡金属离子之间的能量传递过程,对于发光性能的调控起到至关重要的作用。如图 4 所示,影响能量传递效率的因素主要包括: 1) 供体和受体离子之间的离子间距 R 。通常两者之间的距离越小,其能量传递的效率越高;相反地,距离越大,则能量传递的效率越低,并存在一个临界距离 R_c ,当两者之间的距离大于 R_c 时,能量传递效

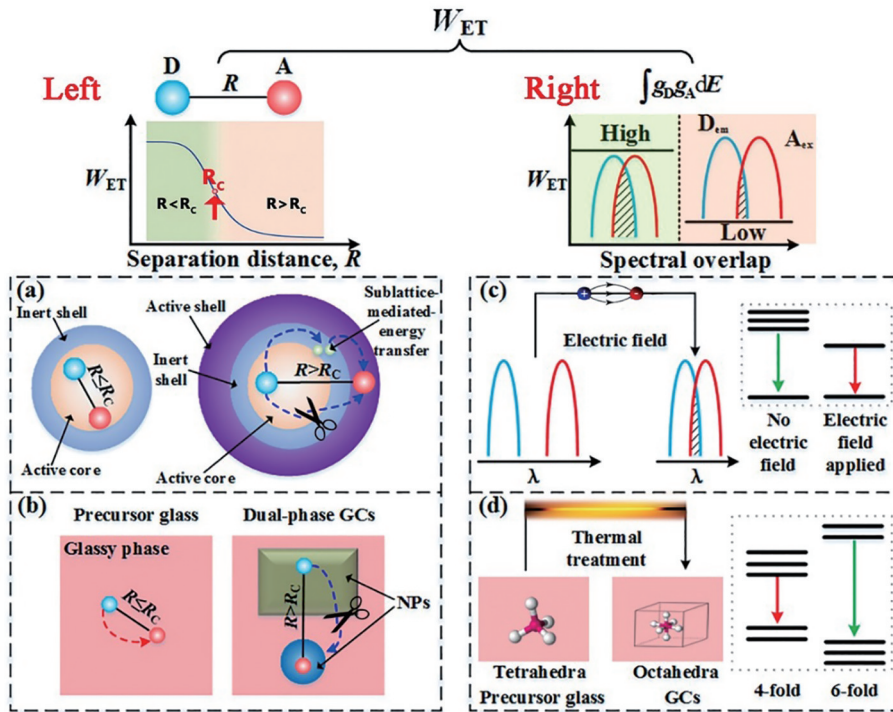


图 4 能量传递效率 (W_{ET}) 调控示意图^[23]。左侧:通过改变供体(D)和受体(A)离子的间距(R);右侧:通过改变供体离子发射光谱和受体离子激发光谱的重叠面积($\int g_D g_A dE$)。只有当离子间距 R 小于相互作用的临界距离 R_c 时才能高效地传递能量。通过(a)核壳结构的纳米晶体和(b)双相纳米晶复合玻璃调控离子间距 R ;通过(c)电场诱导的量子限制斯塔克效应和(d)配位场工程调控光谱的重叠面积

Fig. 4 Schematic showing the possibilities of tailoring the energy-transfer rate (W_{ET}) by either varying the inter-ionic distance (R) between a donor (D) and an acceptor (A) or by modifying spectral overlap $\int g_D g_A dE$ between the emission (D_{em}) and absorption (A_{ex}) spectra of the donor and the acceptor, respectively^[23]. Left column: efficient ET only occurs when R is smaller than a critical distance of interaction R_c . The variations in R are achieved by using (a) nanocrystals (NCs) with a core-shell structure and (b) by selectively doping into a dual-phase glass ceramic (GC) containing two different types of NCs. Right column: modifications of the spectral overlap by (c) the electric-field-induced quantum-confined Stark effect and (d) by ligand-field engineering

率急速下降,甚至可以完全切断能量传递的途径。调控供体和受体离子间距的方式包括构造核壳结构的纳米晶体,使供体和受体离子分别处于核和壳层中[图 4(a)];构造双相纳米晶复合玻璃,使供体和受体离子分别处于不同的纳米晶体中[图 4(b)]。2) 供体离子发光光谱和受体离子激发光谱的重叠面积。通常两者的重叠面积越大,能量传递效率越高。可以通过电场感应的量子限制斯塔克效应,使供体离子的发射或受体离子的吸收光谱发生偏移,增强或抑制光谱重叠[图 4(c)]。此外,还可以通过晶体场效应调控掺杂离子的电子跃迁能级位置,从而调控光谱重叠程度[图 4(d)]。一般在玻璃和单相纳米晶复合的玻璃中很难实现对稀土/过渡金属离子能量传递过程的调控,主要原因在于无法有效控制掺杂离子之间的距离。由于大离子半径的稀土离子更容易富集在含有高配位数 Ca^{2+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Gd^{3+} 等的纳米晶体中,而过渡金属离子则更倾向于富集在含有 Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Mg^{2+} 等的纳米晶体中。2010 年周时凤课题组设计了 SiO_2 、 Na_2O 、 Ga_2O_3 、 LaF_3 的物质的量分数分别为 51%、15%、20%、14% 的氟氧玻璃体系,通过热处理在玻璃中有序析出 LaF_3 和 Ga_2O_3 两种纳米晶体,促使 Er^{3+} 和 Ni^{2+} 分别进入到 LaF_3 和 Ga_2O_3 纳米晶体中^[12]。得益于掺杂离子在空间上的分隔, Er^{3+} 和 Ni^{2+} 之间的能量传递得到了有效抑制,从而实现了 $\text{Er}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 复合的超宽带近红外发光。2013 年,中科院福建物质结构研究所的王元生课题组相继报道了 $\text{Er}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 或 $\text{Tm}^{3+}/$

Mn^{2+} 共掺的包含有 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-YF}_3$ 双相纳米晶的复合玻璃^[13-15]。相比于 La^{3+} (离子半径为 0.132 nm), Y^{3+} (0.116 nm) 与 Er^{3+} (0.114 nm) 的离子半径更加接近,因而更有利于稀土离子富集在 $\beta\text{-YF}_3$ 纳米晶体中,也更有效地抑制了稀土和过渡金属离子之间的能量传递过程。

上述研究都是通过对前驱体玻璃与纳米晶复合玻璃荧光光谱的变化,间接分析了稀土与过渡金属离子的微观分布,并没有给出直观的实验证据。针对该问题,哈尔滨工程大学任晶课题组将采用离子减薄技术处理的纳米晶复合玻璃作为高分辨透射电镜(HR-TEM)测试的样品,对掺杂离子的微观分布进行了直观表征^[23]。从图 5 所示的透射电镜(TEM)测试结果可以看到,玻璃体内存在尺寸较大(~ 50 nm)的椭圆形 $\beta\text{-YF}_3$ 和尺寸较小(~ 8 nm)的立方相 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米晶体。通过元素分布二维扫描(mapping)可以证明 Er^{3+} 主要富集在 $\beta\text{-YF}_3$ 纳米晶体中,而 Ni^{2+} 则主要富集在 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米晶体中。基于上述结果,Gao 等^[24] 进一步制备了 0.15% $\text{Ni}^{2+}/1.0\%$ $\text{Yb}^{3+}/0.2\%$ $\text{Er}^{3+}/0.2\%$ Tm^{3+} (物质的量分数)共掺的包含 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{YF}_3$ 双相纳米晶体的复合玻璃。从图 6(a)所示的近红外荧光测试结果可以看到,在前驱体玻璃中仅能观测到非常弱的稀土离子发光,主要原因是 Ni^{2+} 和稀土离子同时存在于玻璃相中,在空间上没有分离,因而存在不利的能量传递,导致稀土离子发光严重猝灭。此外,由于缺少合适的晶体场,在玻璃中也探测不到任何

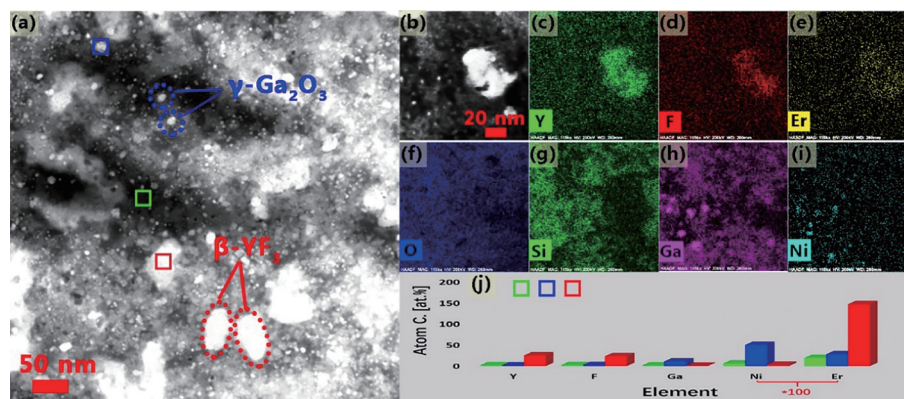


图 5 包含 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{YF}_3$ 双相纳米晶的复合玻璃透射电镜(TEM)测试结果^[23]。(a)暗场透射电镜和(b)高角度环形暗场-透射电镜(HAADF-STEM)图像;根据图 5(b)探测到的(c) Y、(d) F、(e) Er、(f) O、(g) Si、(h) Ga 和(i) Ni 元素的二维 X 射线能量色散光谱(STEM-EDS);(j)根据图 5(a)选择的 3 个区域的元素含量平均值测试结果

Fig. 5 Transmission electron microscopy (TEM) test of dual-phase $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{YF}_3$ NPs in a nanostructured-glass-ceramics^[23]. (a) Dark-field TEM and (b) HAADF-STEM images; STEM-EDS mapping of (c) Y^{3+} , (d) F^- , (e) Er^{3+} , (f) O^{2-} , (g) Si^{4+} , (h) Ga^{3+} , and (i) Ni^{2+} ions from the area shown in Fig. 5(b), and the doping concentrations (in mole fraction) of Ni^{2+} and Er^{3+} are 0.5% and 1.0%, respectively; (j) averaged STEM-EDS analysis taken from three different regions of Fig. 5(a)

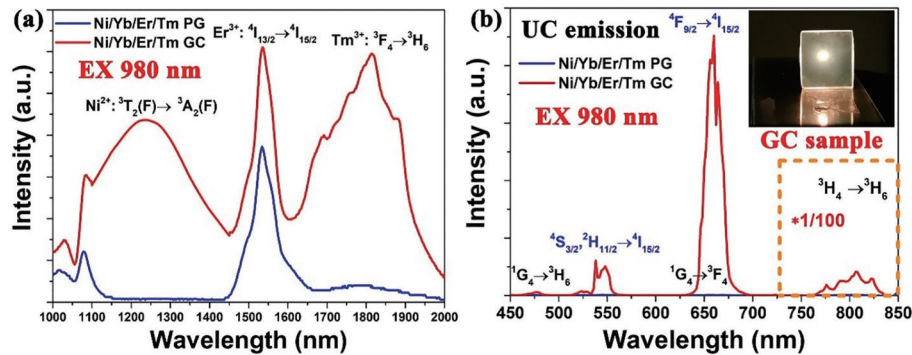


图6 980 nm 激光泵浦下 0.15%Ni²⁺/1.0%Yb³⁺/0.2%Er³⁺/0.2%Tm³⁺ (物质的量分数)共掺的玻璃(PG)及包含 Ga₂O₃/YF₃ 双相纳米晶复合的玻璃(GC)光谱^[24]。(a)近红外荧光光谱;(b)上转换荧光光谱

Fig. 6 The spectra of 0.15%Ni²⁺/1.0%Yb³⁺/0.2%Er³⁺/0.2%Tm³⁺ (in mole fraction) co-doped PG and GC samples excited by a 980 nm laser diode^[24]. (a) NIR emission spectra;(b) upconversion emission spectra

Ni²⁺ 近红外宽带发光。然而,在双相纳米晶复合玻璃中,可以同时观测到单一泵浦光源激发下 Ni²⁺ 与稀土离子集成的覆盖 1000~2000 nm 的超宽带近红外发光。光谱范围覆盖了整个光纤通信低损耗窗口。这种双相纳米晶复合玻璃还出现了多色上转换可见发光现象,如图 6(b)所示。同样,在前驱体玻璃中稀土与过渡金属离子之间不利的能量传递,造成稀土离子的上转换发光几乎完全猝灭。

在单相纳米晶复合玻璃中无法调控稀土/过渡金属离子间的能量传递,主要原因是稀土和过渡金属离子对纳米晶体的选择倾向性差别很大。目前已报道的包含氧化物和氟化物的双相纳米晶复合玻璃,可以很好地调控稀土和过渡金属离子间的能量传递。在泵浦光源激发下,在单一介质中即可获得复合多色发光及超宽带发光。但是目前主要还是通过经验和试错的方法来设计玻璃,实验成功率较低,析出晶体的种类也有限。同时,也很难同步控制双相纳米晶尺寸、浓度分布,往往是一种晶体已经过度析晶,而另一种晶体的含量还很低。因此,目前迫切需要更多的玻璃析晶理论和模拟方法来指导复合玻璃的设计。

3.2 用于拓展发光离子荧光带宽的双相纳米晶复合光子玻璃

过渡金属离子对所处的晶体场环境非常敏感,晶体场强的差异使得同一种过渡金属离子的荧光特性也不尽相同。以过渡金属 Ni²⁺ 为例,如图 7(a)所示, Ni²⁺ 在含有六配位八面体阳离子的尖晶石氧化物晶体(Ga₂O₃、ZnGa₂O₄等)中的近红外发光中心通常位于 1300 nm 附近^[37]。然而,在近几年报道的包含六配位阳离子的氟化物(ZnF₂、KZnF₃、K₂SiF₆、KMgF₃、

KCdF₃等)纳米晶复合玻璃中, Ni²⁺ 近红外发光中心波长位于 1700 nm 左右^[38-40]。基于上述特点,双相纳米晶复合玻璃为同一基质材料中单一泵浦光源激发下拓展发光离子的荧光带宽提供了一种思路。

2016年,周时凤课题组成功制备出过渡金属 Ni²⁺ 单掺的包含 LiTaO₃ 和 LiAlSi₂O₆ 双相纳米晶复合的玻璃及光纤^[2]。通过改变热处理时间,可以调控玻璃中两种纳米晶体含量的比例。由于 Ni²⁺ 可同时富集到两种纳米晶体中,因此借助晶体场环境的多样性,可以实现在单一泵浦光源激发下, Ni²⁺ 的半峰全宽高达 480 nm 的超宽带近红外发光。

Ni²⁺ 在氧化物和氟化物晶体中荧光发射峰位差异很大,这是因为氟化物晶体场强较弱,造成 Ni²⁺ 荧光发射峰出现大幅度红移。基于此现象,Zhang 等^[25] 制备了 Ni²⁺ 掺杂的包含 ZnGa₂O₄ 和 ZnF₂ 两种纳米晶体的复合玻璃,如图 7(b)所示。透射电镜的测试结果可以直接证明 Ni²⁺ 富集在两种纳米晶体中。在 808 nm 激光泵浦下,可以探测到 Ni²⁺ 超宽带近红外荧光发射,其光谱范围覆盖了 1100~2100 nm,半峰全宽超过 450 nm,荧光发射光谱可以很好地由 Ni²⁺ 掺杂 ZnGa₂O₄ 和 ZnF₂ 纳米晶体的复合光谱进行拟合[图 7(c)]。

目前,利用双相纳米晶拓展发光离子荧光带宽方面的研究主要围绕过渡金属离子 Ni²⁺。其他过渡金属离子,如 Cr³⁺、Cr⁴⁺、Mn²⁺、Mn⁴⁺、Co²⁺ 等也具有优异的荧光发射特性,但相关研究鲜见报道。可以想象,如果在玻璃中析出两种恰当的晶体,让不同价态的过渡金属离子选择性进入到不同晶体中,这对于实现超宽带复合发光,拓展材料的发光范围具有重要意义。最近,哈尔滨工程大学的 Li 等^[26] 报道了一种包含 ZnGa₂O₄ 和 Zn₂SiO₄ 双相纳米晶的复合

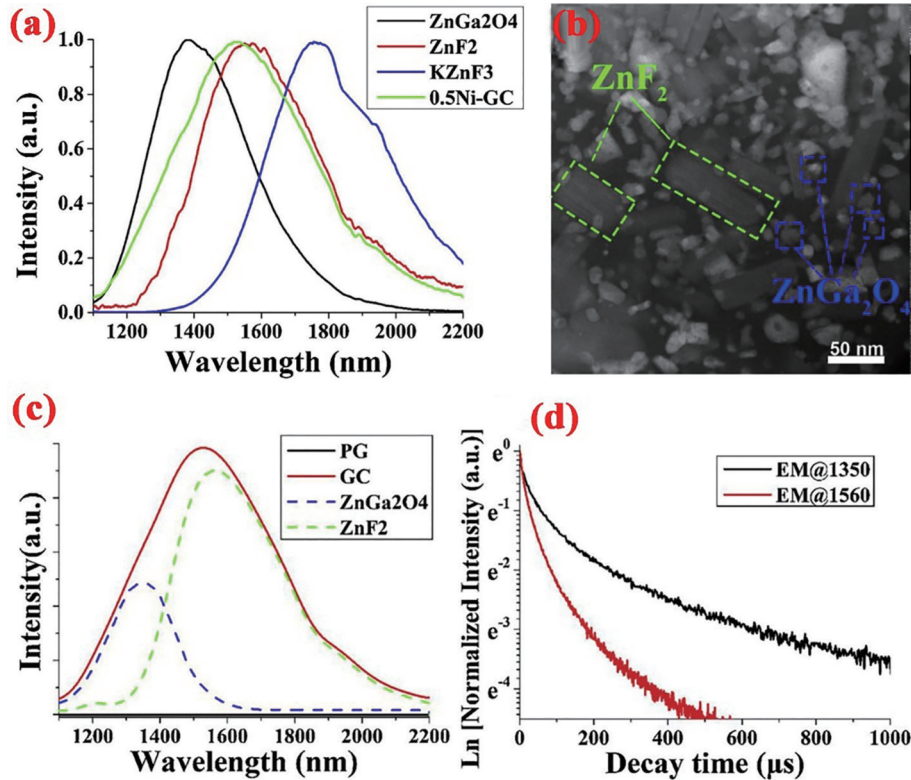


图7 包含 ZnGa_2O_4 和 ZnF_2 双相纳米晶的复合玻璃中拓宽 Ni^{2+} 荧光带宽^[25]。(a) Ni^{2+} 单掺的包含 ZnGa_2O_4 ^[37]、 ZnF_2 ^[38]、 KZnF_3 ^[38] 单相纳米晶复合玻璃及包含 ZnGa_2O_4 和 ZnF_2 双相纳米晶复合玻璃的归一化荧光光谱；(b) ZnGa_2O_4 和 ZnF_2 双相纳米晶复合玻璃的 HAADF-STEM 图；(c) 808 nm 激光泵浦下，物质的量分数为 0.5% 的 Ni^{2+} 单掺玻璃及 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4/\text{ZnF}_2$ 双相纳米晶复合玻璃 (GC) 的荧光光谱；(d) 808 nm 激光泵浦下物质的量分数为 0.5% 的 Ni^{2+} 单掺 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4/\text{ZnF}_2$ 双相纳米晶复合玻璃在 Ni^{2+} : 1350 nm/1560 nm 波长位置荧光寿命衰减曲线^[25]

Fig. 7 Broadening of Ni^{2+} fluorescence bandwidth in nanostructured-glass-ceramics containing dual-phase $\text{ZnGa}_2\text{O}_4/\text{ZnF}_2$ NPs^[25]. (a) Comparison of the normalized Ni^{2+} emission spectra of the ZnGa_2O_4 ^[37], ZnF_2 ^[38], and KZnF_3 ^[38] single-phase GCs with the newly developed dual-phase GC; (b) HAADF-STEM image of the GC sample; (c) PL emission spectra of the 0.5% Ni^{2+} -doped PG and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4/\text{ZnF}_2$ dual-phase GC sample excited by an 808 nm laser diode; (d) Ni^{2+} : 1350 nm/1560 nm decay spectra of 0.5% Ni^{2+} -doped $\text{ZnGa}_2\text{O}_4/\text{ZnF}_2$ dual-phase GC sample excited by an 808 nm laser diode^[25]

光子玻璃。由于 Mn^{2+} 和 Cr^{3+} 具有明显不同的四面体和六面体晶格择位能,故 Mn^{2+} 可以通过占据纳米晶中四配位 Zn^{3+} 格位同时富集在 ZnGa_2O_4 和 Zn_2SiO_4 晶体中,而 Cr^{3+} 通过占据纳米晶中六配位 Ga^{3+} 格位进入 ZnGa_2O_4 晶体中。在 310 nm 激光的激发下,可观测到覆盖 500~800 nm 的超宽带可见发光。

3.3 用于调控局域光子态密度的双相纳米晶复合光子玻璃

利用贵金属 (Au, Ag 等) 和电介质纳米晶体 (Ga_2O_3 , TiO_2 等) 在亚波长尺度上控制光与物质的相互作用,能够发现许多前所未有的光学现象,如将稀土离子上转换发光强度提高超过 3 个数量级^[41-42]。这种发光的增强,一方面源于发光离子和金属-电介质纳米晶体之间局部表面等离子体的共振耦合效应;另一方面,由于纳米晶体和周围介质

之间存在折射率差,近场散射效应使得发光离子周围泵浦光的局域光子态密度增大。尽管已有报道将贵金属纳米晶体引入到玻璃中实现多种光子学应用,例如产生随机激光、非线性光学效应和光存储等,然而,很少有研究涉及贵金属和电介质纳米晶体同时嵌入玻璃体对稀土或者过渡金属离子发光性能的影响。该研究的难点在于如何可控稳定地合成金属-电介质双相纳米晶复合光子玻璃。

2020 年, Gao 等^[28] 利用镓硅酸盐玻璃 (SiO_2 - Ga_2O_3 - Li_2O) 特有的分相和 Au^{3+} 在此类玻璃中的自发还原效应,通过热处理制备了包含 Au/γ - Ga_2O_3 双相纳米晶的复合晶玻璃。如图 8(a) 的透过光谱所示, Au 掺杂后的前驱体玻璃为类似于红宝石的颜色,在热处理以后由于 Au 纳米晶在 540 nm 处的表面等离子体吸收而略微变暗^[43]。图 8(b) 所示的荧

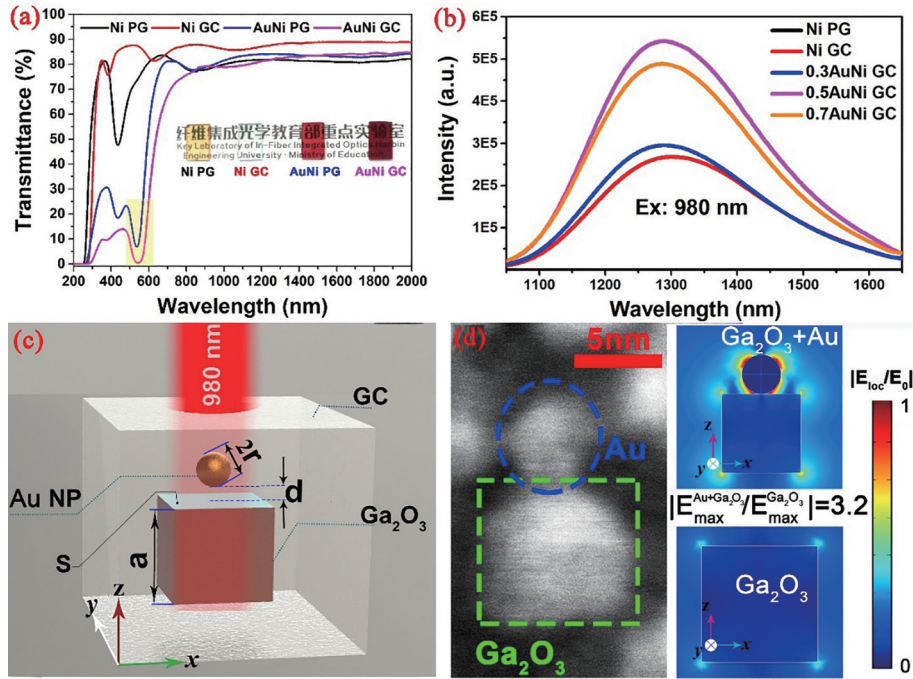


图 8 包含 Au 和 γ - Ga_2O_3 双相纳米晶的复合玻璃中调控 Ni^{2+} 局域光子态密度^[28]。(a) 0.15% Ni^{2+} 单掺和 0.15% Ni^{2+} /0.5% Au 共掺的玻璃及包含 Au/ γ - Ga_2O_3 双相纳米晶复合玻璃样品(厚度为 1.2 mm)的透射光谱,插图为玻璃样品实物照片; (b) 980 nm 激光泵浦下 Ni^{2+} 单掺、0.3% Au/ Ni^{2+} 、0.5% Au/ Ni^{2+} 、0.7% Au/ Ni^{2+} 共掺样品的荧光光谱;(c)参照 TEM 测试结果建立的仿真模型;(d)在单相 γ - Ga_2O_3 纳米晶复合玻璃(右侧底部)及 Au/ γ - Ga_2O_3 双相纳米晶复合玻璃(右侧上部)中 980 nm 泵浦光局部归一化电场强度 E_{loc} 分布的模拟结果

Fig. 8 Regulating Ni^{2+} local photon states density in nanostructured-glass-ceramics containing dual-phase Au/ γ - Ga_2O_3 NPs^[28]. (a) Transmission spectra of the 0.15% Ni^{2+} singly-doped and 0.15% Ni^{2+} /0.5% Au-codoped PG and GC samples (the thickness is 1.2 mm), the inset shows the digital photographs of the samples; (b) emission spectra of the samples doped with 0% Au (Ni GC), 0.3% Au (0.3AuNi GC), 0.5% Au (0.5AuNi GC), and 0.7% Au (0.7AuNi GC) excited at 980 nm laser diode; (c) simulation model as referred to the TEM image shown in Fig. 8(d); (d) normalized local electric field (E_{loc}) distribution with respect to the incident 980 nm pump light (E_0) in the single-phase Ga_2O_3 (lower right) and dual-phase Ga_2O_3 and Au GCs (upper right)

光谱测试结果表明,在 980 nm 激光泵浦下,相比于 Ni^{2+} 单掺的 Ga_2O_3 单相纳米晶复合玻璃,在 Au/ Ga_2O_3 双相纳米晶复合玻璃中 Ni^{2+} 超宽带近红外发光强度明显增强。根据实测的透射电镜中纳米晶体的尺寸和分布建立了仿真模型,如图 8(c) 所示,对纳米晶复合玻璃内泵浦光散射导致的局部光场变化进行了模拟仿真。如图 8(d) 所示:在 Ga_2O_3 单相纳米晶复合玻璃中,局部电场最大值分布在立方相 Ga_2O_3 纳米晶体的 4 个尖角位置;而在 Au/ Ga_2O_3 双相纳米晶复合玻璃中,Au 纳米晶体能够提供更多的散射中心,导致 Au 和 Ga_2O_3 纳米晶体之间具有最强的局部电场,尤其是当两者紧密接触时,局部电场的最大值约是单相 Ga_2O_3 玻璃中最大值的 3 倍。该实验还进一步验证了基于此类 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 共掺 Au/ γ - Ga_2O_3 双相纳米晶复合玻璃在光纤通信

1310 nm 波段实现光放大的可行性。

浙江大学的邱建荣教授课题组和昆明理工大学的邱建备教授课题组分别于 2019 年与 2020 年相继报道了包含 Ag 纳米晶和 CsPbBr_3 钙钛矿量子点双相纳米晶复合硼硅酸盐玻璃^[29-30],在玻璃基质惰性气氛的保护下有效避免了钙钛矿纳米晶受外部因素(如氧气、湿度等)侵蚀而造成的降解。研究结果均表明,当玻璃体内生成适量的 Ag 纳米晶后, CsPbBr_3 钙钛矿量子点的荧光发射强度显著提高,如图 9 所示。荧光的增强源于 Ag 纳米晶和 CsPbBr_3 量子点之间的局部表面等离子体共振耦合效应增强了局域光子态密度。但是,当 Ag_2O 含量继续提高时,由于 Ag 纳米晶表面等离子体共振光谱自吸收效应增强, CsPbBr_3 量子点的发光强度减弱。上述研究为钙钛矿量子点光电器件的发展提供了新的思路。

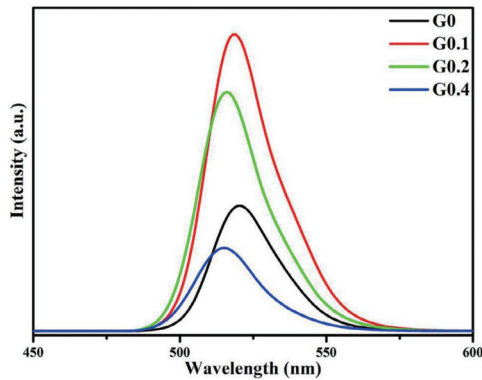


图9 400 nm泵浦光激发下制备的不同 Ag_2O 浓度 CsPbBr_3 量子点玻璃样品的荧光发射光谱^[30]

Fig. 9 Emission spectra of CsPbBr_3 QD glass with different Ag_2O concentration excited by a 400 nm light source^[30]

利用贵金属和电介质纳米晶体在亚波长尺度上调控光与物质的相互作用,可以显著改变发光离子的荧光特性(包括荧光寿命和强度)。在上述研究中已经发现,在包含 Ga_2O_3 及 CsPbBr_3 纳米晶体的玻璃中,通过引入贵金属Au和Ag,可以显著提高过渡金属 Ni^{2+} 和钙钛矿量子点的荧光发射强度,但荧光强度增强的机理还存在一定的争议。如中科院大连化学物理研究所的Ding等^[44]认为,在包含金属Au和电介质 Ga_2O_3 的双相纳米晶复合玻璃中,Au带间热电子注入到 Ni^{2+} 对应的能级,使得Au带间态寿命延长,而这种热电子注入诱导的能量收集效应可以增强 Ni^{2+} 的荧光强度。利用瞬态吸收光谱实验研究结合光学模拟仿真,有助于深入理解贵金属纳米晶对发光离子荧光性能调控的物理机制。

3.4 典型应用——利用多模式发光实现高精度光学测温

光学测温是指在特定温度范围内测量与温度相关的光学参数来测量温度,这种非接触式温度测量可以应用在更多极端条件下。目前,将稀土和过渡金属离子共掺的双相纳米晶复合玻璃应用于光学测温受到了广泛的关注,其技术核心正是利用掺杂离子在双相纳米晶复合玻璃中选择性富集的特点。通过掺杂离子的空间分离,有效切断了两之间不利的能量传递途径,从而实现多模式发光。过渡金属 Cr^{3+} 作为一种常见的用于光学测温的发光离子,其优势源于 $\text{Cr}^{3+}:^2\text{E} \rightarrow ^4\text{T}_2$ 电子跃迁(中心波长位于720 nm)荧光强度及寿命对温度非常敏感。因此,可以利用荧光强度比或荧光寿命随温度的变化进行温度传感^[17-22]。目前已报道的可用于光学测温的稀土离子包括 Er^{3+} 、 Eu^{2+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Tm^{3+}

等。稀土离子光学测温的原理之一是通过监测稀土离子的热耦合能级之间的荧光强度比来获得温度信息^[17-22,27]。由于在双相纳米晶复合玻璃中稀土和过渡金属离子分别处于不同的纳米晶体中,能够保留各自的发光特点,因此可以利用多种发光模式同时获得若干温度信息,还可以进行相互校准,从而选择出具有最高灵敏度的方式来实现温度测量。

2015年,Chen等^[17]首次报道了基于 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 共掺的包含 Ga_2O_3 和 YF_3 双相纳米晶复合玻璃的光学测温实验。随着热处理析晶过程的进行, Cr^{3+} 进入到 Ga_2O_3 纳米晶体中,而稀土离子 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 进入到 YF_3 纳米晶体中,如图10(a)所示,从而实现了稀土和过渡金属离子空间上的分离。利用 Cr^{3+} 离子 ^2E 和 $^4\text{T}_2$ 热耦合激发态能级的荧光强度比(FIR)或荧光寿命进行温度测试,结果如图10(c)、(d)所示,可以看到, Cr^{3+} 荧光强度和寿命都表现出明显的温度效应。此外,还可以利用 Er^{3+} 离子 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 热耦合激发态能级的上转换发光强度比实现温度测量[图10(b)]。结果发现, Er^{3+} 在514 K时最大温度灵敏度为 0.0025 K^{-1} , Cr^{3+} 在386 K时最大温度灵敏度为 0.0059 K^{-1} 。随后,Chen等^[18-20]又相继报道了将 Cr^{3+} 与不同稀土离子(Eu^{2+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 等)掺杂的双相纳米晶复合玻璃用于温度测量的研究成果。2018年,Cai等^[21]制备了包含 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{RE}^{3+}$ (RE^{3+} 为 Er^{3+} 、 Nd^{3+})和 $\text{NaAlSiO}_4:\text{Cr}^{3+}$ 双相纳米晶的复合玻璃,研究了材料的多模态光学测温特性。如在 $\text{Nd}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 共掺的样品中,可以实现集三种模态于一体的光学测温,即利用 Nd^{3+} 的 $^4\text{F}_{7/2}/^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^4\text{F}_{3/2}$ 热耦合能级的荧光强度比(测温范围为400~573 K)、 $\text{Cr}^{3+}-\text{Nd}^{3+}$ 非热耦合能级的荧光强度比(测温范围为室温至400 K)以及 Cr^{3+} 荧光寿命(测温范围为室温至400 K)进行光学测温。与单模态温度传感相比,基于掺杂双相纳米晶复合玻璃的测温系统可以实现更宽的温度范围、更高的精度和更优的温度自标定功能。

2020年,Li等^[27]制备了 Tm^{3+} 掺杂的包含 NaYbF_4 和 CsPbBr_3 双相纳米晶的复合玻璃。如图11(a)、(b)所示,温度升高引起的非辐射弛豫导致 CsPbBr_3 激子发光强度明显衰减,而 $\text{Tm}^{3+}:^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 在477 nm处的发光强度几乎没有变化。随着温度升高, $\text{Tm}^{3+}:^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$ 和 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 发光表现出相反的变化趋势,前者逐渐增强而后者逐渐减弱。因此,可以利用钙钛矿激子发光和 Tm^{3+} 上转换发光荧光强度

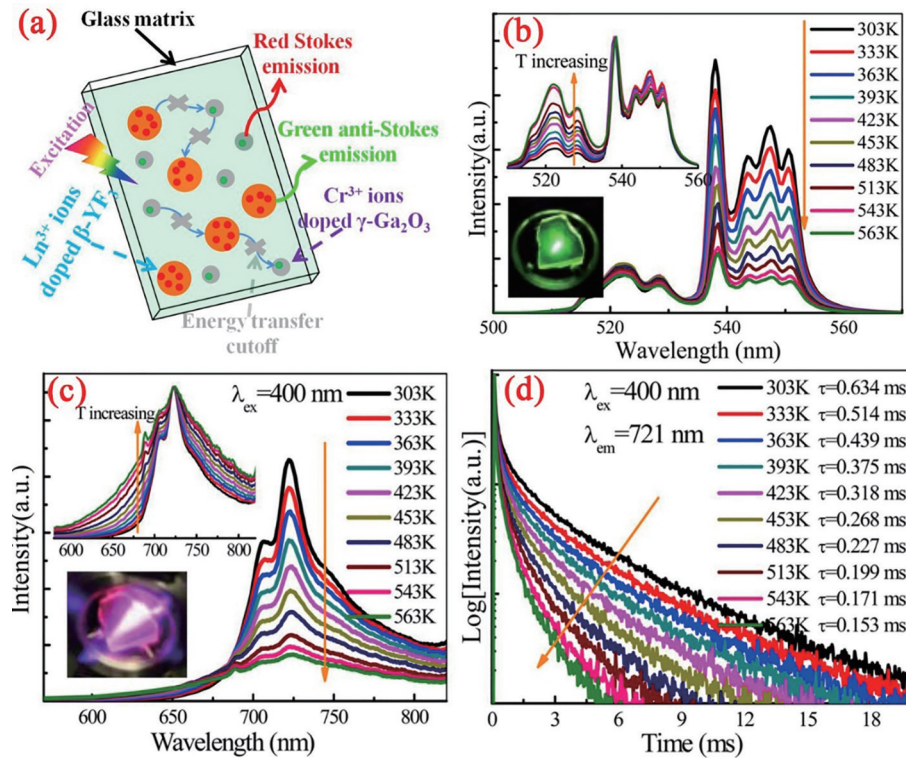


图 10 Yb³⁺/Er³⁺/Cr³⁺共掺的包含 Ga₂O₃和 YF₃双相纳米晶复合玻璃的光学测温实验^[17]。(a) Yb³⁺/Er³⁺/Cr³⁺共掺的包含 Ga₂O₃和 YF₃双相纳米晶的复合玻璃中离子的分布及双模式发光行为示意图;在不同温度范围内(303~563 K) (b) Er³⁺上转换发光和(c) Cr³⁺荧光光谱变化,上插图分别为归一化荧光光谱,下插图分别为样品的发光照片;(d) Cr³⁺荧光寿命随温度的变化

Fig. 10 Optical temperature measurement experiment of Yb³⁺/Er³⁺/Cr³⁺ co-doped nanostructured-glass-ceramics containing dual-phase Ga₂O₃/YF₃ NPs^[17]. (a) Sketch showing the distribution and dual-modal luminescent behaviors of Yb³⁺/Er³⁺ and Cr³⁺ ions in the dual-phase GC; (b) UC emission spectra of the Yb³⁺/Er³⁺/Cr³⁺ triply doped GC—a sample in the wavelength range 500–570 nm at different temperatures (303–563 K), the insets show normalized spectra (top) and UC luminescent photograph (bottom); (c) impact of temperature (303–563 K) on Cr³⁺ PL spectra in the Yb³⁺/Er³⁺/Cr³⁺ triply doped GC, the insets are normalized emission spectra (top) and luminescent photograph (bottom); (d) Cr³⁺ decay curves versus temperature

比来实现高灵敏度的温度测量,如利用钙钛矿(523 nm)和 Tm³⁺:¹G₄→³H₆(477 nm)的荧光强度比(记为 FIR1)以及 Tm³⁺:³F_{2,3}→³H₆(707 nm)和 Tm³⁺:¹G₄→³F₄(650 nm)的荧光强度比(记为 FIR2)进行多模式温度传感,具体的实验测试装置如图 11(c)所示。

当前,大多数光学测温都是基于单一模式,其最大的缺点就是在测温范围内灵敏度差别较大。相较于单模式光学测温,多模式测量不但可以工作在更宽的温度范围,还可以进行相互校准,提高温度测量准确度。如在采用包含 Tm:NaYbF₄和 CsPbBr₃的双相纳米晶复合玻璃进行光学测温传感的实验中,可以同时实现利用 CsPbBr₃量子点激子发光和 Tm³⁺:¹G₄→³H₆荧光强度比与 Tm³⁺:³F_{2,3}→³H₆和 Tm³⁺:¹G₄→³F₄荧光强度比进行光学测温,获得最大

灵敏度的温度分别是 256 K(0.0098 K⁻¹)和 437 K(0.0135 K⁻¹),测温范围和灵敏度超过了很多基于单相纳米晶复合玻璃的单模式光学测温,详细对比如表 2 所示^[27]。同时,由于可以在同一温度下同时获得两个测温值,因此还可以进行相互校准。

通过多模式光学测温,如利用荧光强度比和荧光衰减寿命等光学参数变化来检测温度,通常不受泵浦功率和样品大小波动的影响,测温范围大,灵敏度高,响应快。然而多组分的双相纳米晶复合玻璃重复制备非常困难,制备的同一组分的两块双相纳米晶玻璃中,纳米晶的尺寸、分布及含量难以保持完全一致,很有可能导致每块玻璃对于温度的敏感性不一致,因此双相纳米晶复合玻璃在温度传感方面并没有得到广泛应用,如何解决上述问题仍然值得深入研究。

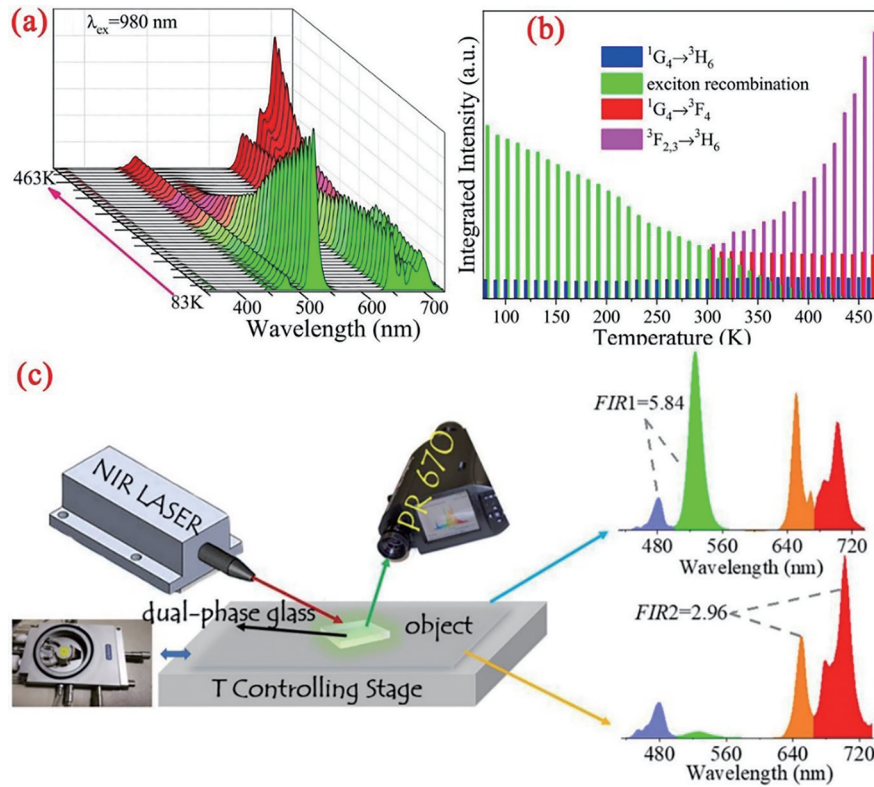


图 11 包含 Tm:NaYbF₄和 CsPbBr₃双相纳米晶复合玻璃的光学测温实验^[27]。(a) 980 nm 激光泵浦下 Tm:NaYbF₄和 CsPbBr₃双相纳米晶复合玻璃的上转换发光随温度变化情况;(b) 钙钛矿量子复合发光和 Tm³⁺位于 477 nm (¹G₄→³H₆)、650 nm (¹G₄→³F₄) 及 707 nm (³F_{2,3}→³H₆) 上转换发光积分强度随温度变化情况;(c) 基于双相纳米晶复合玻璃的实时温度测量系统,通过分光辐射计直接从发光区域读出上转换发射光谱以获得 FIR 值,通过控温台精确控制温度,泵浦光源为商用 980 nm 近红外激光器

Fig. 11 Optical temperature measurement experiment in nanostructured-glass-ceramics containing dual-phase Tm: NaYbF₄ and CsPbBr₃ NPs^[27]. (a) Temperature-sensitive UC emission spectra for the dual-phase glass under 980 nm laser excitation; (b) temperature-dependent integrated UC intensity of exciton recombination and Tm³⁺ UC emissions at 477 nm (¹G₄→³H₆), 650 nm (¹G₄→³F₄), and 707 nm (³F_{2,3}→³H₆); (c) real-time temperature-measuring system to determine the actual temperature of an object coated with the dual-phase glass. UC emission spectra are directly read out from the emitting region via a spectroradiometer to obtain FIR values. The temperature is precisely controlled through temperature-controlling stage, and the pumping source is a common 980 nm NIR laser

表 2 几种典型发光材料的光学测温的绝对/相对灵敏度和温度范围参数对比^[27]

Table 2 Comparison of absolute/relative sensitivities and temperature range of optical temperature sensors based on several typical luminescent materials^[27]

Sensing materials	FIR	Temperature range /K	Maximal S _s /K ⁻¹	Maximal S _r /K ⁻¹	Ref.
Tm ³⁺ :YF ₃ GC	$I(\text{Tm}^{3+}:^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6) / I(\text{Tm}^{3+}:^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4)$	293–563	0.0184	—	[45]
Tm ³⁺ /Yb ³⁺ :Y ₂ Ti ₂ O ₇ phosphor	$I(\text{Tm}^{3+}:^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6) / I(\text{Tm}^{3+}:^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6)$	293–398	—	0.81	[46]
Tm ³⁺ /Yb ³⁺ :SrWO ₄	$I(\text{Tm}^{3+}:^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_6) / I(\text{Tm}^{3+}:^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6)$	308–573	0.0062	—	[47]
Ho ³⁺ /Tm ³⁺ /Yb ³⁺ :Ba ₃ Y ₄ O ₉	$I(\text{Tm}^{3+}:^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6) / I(\text{Tm}^{3+}:^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6)$	293–473	0.0552	0.34	[48]
Pr ³⁺ :LaMg _{0.402} Nb _{0.598} O ₃	$I(\text{Pr}^{3+}:^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4) / I(\text{Pr}^{3+}:^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2)$	298–523	0.0597	0.73	[49]
CD/RhB	$I_{\text{CD}} / I_{\text{RhB}}$	283–373	0.0201	1.39	[50]
Tm ³⁺ :NaYbF ₄ /CsPbBr ₃ Dual-GC	IPQDs em/ $I(\text{Tm}^{3+}:^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6)$	77–350	0.0474	0.98	[27]
Tm ³⁺ :NaYbF ₄ /CsPbBr ₃ dual-GC	$I(\text{Tm}^{3+}:^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6) / I(\text{Tm}^{3+}:^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4)$	300–700	0.04381	1.35	[27]

4 结束语

迄今,研究人员已相继开发出多种双相纳米晶复合的光子玻璃,并从对发光性能调控的角度出发,展示了三方面的特性:1)利用稀土与过渡金属离子对不同纳米晶选择性富集的差异性,实现掺杂离子在物理空间上的分离,调控了发光离子之间的能量传递过程,获得了单一波长激光泵浦下、多模式上转换发光和超宽带近红外发光光谱;2)利用过渡金属离子可同时富集在具有不同晶体场的纳米晶体中,实现在单一波长激光泵浦下、过渡金属离子荧光光谱的拓宽和复合;3)利用贵金属纳米晶近场散射效应增加了发光离子周围的局域光子态密度,显著提高了发光离子的荧光强度。同时,本文针对双相纳米晶复合光子玻璃特有的多模式发光,对其在光学测温方面的典型应用进行了回顾,即可以通过荧光强度比、荧光寿命和钙钛矿激子发光等,实现高灵敏度的温度测量和自校准功能。

虽然双相纳米晶复合玻璃的研究受到了越来越多的关注,但仍存在一些问题亟待解决,如:1)目前主要还是通过经验和试错的方法来设计玻璃,缺少理论指导,实验成功率较低;2)现有技术很难同步控制双相纳米晶尺寸、浓度分布,往往是一种晶体已经过度析晶,而另一种晶体的含量还很低,由于无法控制双相纳米晶的微观分布以及贵金属与其他纳米晶之间的距离,对高效利用金属-电介质纳米晶之间的局部表面等离子体共振耦合效应提出了挑战;3)尽管双相纳米晶隔绝了掺杂离子间不利的能量传递,但多种发光离子的量子效率不一致导致的宽带发光强度不均匀问题还有待进一步解决;4)多组分玻璃制备重复性差,有可能导致每块玻璃对于温度的敏感性不一致,因此双相纳米晶复合玻璃在温度传感方面并没有得到广泛应用,如何解决上述问题仍然值得深入研究。

目前,双相纳米晶复合玻璃的研究主要还是集中在块体玻璃,未来可进一步研发双相纳米晶复合玻璃光纤和微球器件。由于控制双相纳米晶析出难度较大,因此制备低损耗双相纳米晶复合玻璃光纤具有很大的技术挑战性。但玻璃体内包含两种纳米晶体,更容易在玻璃内部形成光学反馈,产生随机激光,因此可以利用双相纳米晶复合玻璃作为随机激光器的增益介质。目前关于双相纳米晶复合玻璃的应用研究还处于起步阶段,仅在实验室里

展示了其在光学测温方面的应用,未来如何进一步拓展这一类光学材料的应用领域也是值得深入挖掘的研究课题。相信随着理论和实验研究的进一步推进,双相纳米晶复合玻璃势必产生“1+1 远大于 2”的效果,让我们拭目以待!

参 考 文 献

- [1] Llordés A, Garcia G, Gazquez J, et al. Tunable near-infrared and visible-light transmittance in nanocrystal-in-glass composites [J]. *Nature*, 2013, 500(7462): 323-326.
- [2] Yu Y Z, Fang Z J, Ma C S, et al. Mesoscale engineering of photonic glass for tunable luminescence [J]. *NPG Asia Materials*, 2016, 8(10): e318.
- [3] Downing E, Hesselink L, Ralston J, et al. A three-color, solid-state, three-dimensional display [J]. *Science*, 1996, 273(5279): 1185-1189.
- [4] Zhu B, Qian B, Liu Y, et al. A volumetric full-color display realized by frequency upconversion of a transparent composite incorporating dispersed nonlinear optical crystals [J]. *NPG Asia Materials*, 2017, 9(6): e394.
- [5] Wang Y H, Ohwaki J. New transparent vitroceraamics codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} for efficient frequency upconversion [J]. *Applied Physics Letters*, 1993, 63(24): 3268-3270.
- [6] Dejneka M J. The luminescence and structure of novel transparent oxyfluoride glass-ceramics [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 239(1/2/3): 149-155.
- [7] Fedorov P P, Luginina A A, Popov A I. Transparent oxyfluoride glass ceramics [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2015, 172: 22-50.
- [8] Fang Z J, Zheng S P, Guan B O, et al. Research progress in glass ceramic fibers [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(17): 170609. 方再金, 郑书培, 关柏鸥, 等. 微晶玻璃光纤的研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(17): 170609.
- [9] Ouyang T C, Dong G P, Qiu J R, et al. Research progress in solid-state lasers based on rare earth ion-doped oxyfluoride glass ceramics [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(7): 071608. 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.
- [10] Cormier L, Zhou S. Transition metals as optically

- active dopants in glass-ceramics[J]. *Applied Physics Letters*, 2020, 116(26): 260503.
- [11] Lin C G, Liu C, Zhao Z Y, et al. Broadband near-IR emission from cubic perovskite KZnF_3 : Ni^{2+} nanocrystals embedded glass-ceramics [J]. *Optics Letters*, 2015, 44 (22): 5263-5266.
- [12] Zhou S F, Jiang N, Miura K, et al. Simultaneous tailoring of phase evolution and dopant distribution in the glassy phase for controllable luminescence[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(50): 17945-17952.
- [13] Zhang R, Lin H, Chen D Q, et al. Integrated broadband near-infrared luminescence in transparent glass ceramics containing $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$: Ni^{2+} and $\beta\text{-YF}_3$: Er^{3+} nanocrystals[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 552: 398-404.
- [14] Lin H, Zhang R, Chen D Q, et al. Tuning of multicolor emissions in glass ceramics containing $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and $\beta\text{-YF}_3$ nanocrystals[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(9): 1804-1811.
- [15] Yu Y L, Wang Y S. Controllable synthesis and selective doping of hexagonal GdF_3 and spinel-like Ga_2O_3 nano-crystals in silicate glass [J]. *Ceramics International*, 2015, 41(10): 14197-14203.
- [16] Cheng C M, Zeng N, Jiao Q, et al. Tunable upconversion white photoemission in $\text{Yb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Tm}^{3+}$ tri-doped transparent glass ceramics [J]. *Optical Materials*, 2020, 100: 109718.
- [17] Chen D Q, Wan Z Y, Zhou Y, et al. Dual-phase glass ceramic: structure, dual-modal luminescence, and temperature sensing behaviors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(34): 19484-19493.
- [18] Chen D Q, Wan Z Y, Liu S. Highly sensitive dual-phase nanoglass-ceramics self-calibrated optical thermometer [J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88 (7): 4099-4106.
- [19] Chen D Q, Wan Z Y, Zhou Y. Dual-phase nanoglass-ceramics for optical thermometry[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 226: 14-23.
- [20] Chen D Q, Liu S, Wan Z Y, et al. $\text{EuF}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ dual-phase nanostructural glass ceramics with $\text{Eu}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ dual-activator luminescence for self-calibrated optical thermometry [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(38): 21858-21865.
- [21] Cai Z L, Kang S L, Huang X J, et al. A novel wide temperature range and multi-mode optical thermometer based on bi-functional nanocrystal-doped glass ceramics [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6 (37): 9932-9940.
- [22] Fang Z H, Zhao L, Yang Q H, et al. Optical thermometry properties of silicate glass ceramics with dual-phase for spatial isolation of Er^{3+} and Cr^{3+} [J]. *Journal of Luminescence*, 2020, 219: 116861.
- [23] Gao Z G, Guo S, Lu X S, et al. Controlling selective doping and energy transfer between transition metal and rare earth ions in nanostructured glassy solids[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(13): 1701407.
- [24] Gao Z G, Lu X S, Zhang Y D, et al. Transmission electron microscopic and optical spectroscopic studies of $\text{Ni}^{2+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ doped dual-phase glass-ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 101(7): 2868-2876.
- [25] Zhang Y D, Sun B C, Yang L, et al. Multi-phase induced ultra-broad 1100-2100 nm emission of Ni^{2+} in nano-glass composites containing hybrid ZnGa_2O_4 and ZnF_2 nanocrystals [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(5): 2229-2233.
- [26] Li X B, Fan C L, Li J H, et al. Highly crystallized transparent luminescent glass ceramics containing dual-phase ZnGa_2O_4 spinel and $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ willemite nanocrystals [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(2): 1550-1556.
- [27] Li X Y, Yang C B, Yu Y L, et al. Dual-modal photon upconverting and downshifting emissions from ultra-stable CsPbBr_3 perovskite nanocrystals triggered by Co-growth of $\text{Tm}:\text{NaYbF}_4$ nanocrystals in glass [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(16): 18705-18714.
- [28] Gao Z G, Zhu H B, Sun B C, et al. Photonic engineering of superbroadband near-infrared emission in nanoglass composites containing hybrid metal and dielectric nanocrystals [J]. *Photonics Research*, 2020, 8(5): 698-706.
- [29] Xu Z S, Liu X F, Qiu J R, et al. Enhanced luminescence of CsPbBr_3 perovskite quantum-dot-doped borosilicate glasses with Ag nanoparticles[J]. *Optics Letters*, 2019, 44(22): 5626-5629.
- [30] Zhang K, Zhou D C, Qiu J B, et al. Silver nanoparticles enhanced luminescence and stability of CsPbBr_3 perovskite quantum dots in borosilicate glass[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 103(4): 2463-2470.
- [31] Lin C G, Bocker C, Rüssel C. Nanocrystallization in oxyfluoride glasses controlled by amorphous phase separation[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(10): 6764-6769.

- [32] Wei Y L, Ebendorff-Heidepriem H, Zhao J B. Recent advances in hybrid optical materials: integrating nanoparticles within a glass matrix [J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(21): 1900702.
- [33] Liu X F, Zhou J J, Zhou S F, et al. Transparent glass-ceramics functionalized by dispersed crystals [J]. *Progress in Materials Science*, 2018, 97: 38-96.
- [34] Zhao J J, Ma R H, Chen X K, et al. From phase separation to nanocrystallization in fluorosilicate glasses: Structural design of highly luminescent glass-ceramics [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(31): 17726-17732.
- [35] Fang Z J, Chen Z, Peng W C, et al. Phase-separation engineering of glass for drastic enhancement of upconversion luminescence [J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(8): 1801572.
- [36] Pan Q W, Ouyang T C, Wu X T, et al. Emission color manipulation in transparent nanocrystals-in-glass composites fabricated by solution-combustion process [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(6): 1901696.
- [37] Gao Z G, Liu Y Y, Ren J, et al. Selective doping of Ni^{2+} in highly transparent glass-ceramics containing nano-spinels ZnGa_2O_4 and $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-2x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ for broadband near-infrared fiber amplifiers [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 1783.
- [38] Lin C G, Li L G, Dai S X, et al. Oxyfluoride glass-ceramics for transition metal ion based photonics: Broadband near-IR luminescence of nickel ion dopant and nanocrystallization mechanism [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(8): 4556-4563.
- [39] Mao Q N, Lan B J, Zhou S F. Crystallization control in Ni^{2+} -doped glass-ceramics for broadband near-infrared luminescence [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 103(4): 2569-2574.
- [40] Cao J K, Guo H, Hu F F, et al. Instant precipitation of $\text{KMgF}_3:\text{Ni}^{2+}$ nanocrystals with broad emission (1.3-2.2 μm) for potential combustion gas sensors [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 101(9): 3890-3899.
- [41] Busson M P, Rolly B, Stout B, et al. Photonic engineering of hybrid metal-organic chromophores [J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2012, 51(44): 11083-11087.
- [42] Zhan Q Q, Zhang X, Zhao Y X, et al. Tens of thousands-fold upconversion luminescence enhancement induced by a single gold nanorod [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2015, 9(5): 479-487.
- [43] Eichelbaum M, Rademann K, Müller R, et al. On the chemistry of gold in silicate glasses: Studies on a nonthermally activated growth of gold nanoparticles [J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2005, 44(48): 7905-7909.
- [44] Ding D S, Wang J H, Ren J, et al. Enhanced luminescence by SPR-induced hot electron injection in hybrid Au and $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Ni}$ nanoglass ceramics [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(42): 23394-23399.
- [45] Chen D Q, Liu S, Wan Z Y, et al. A highly sensitive upconverting nano-glass-ceramic-based optical thermometer [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 672: 380-385.
- [46] Tu X B, Xu J S, Li M C, et al. Color-tunable upconversion luminescence and temperature sensing behavior of $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ phosphors [J]. *Materials Research Bulletin*, 2019, 112: 77-83.
- [47] Song H L, Wang C, Han Q, et al. Highly sensitive $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped SrWO_4 for optical thermometry [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2018, 271: 278-282.
- [48] Liu S F, Cui J, Jia J J, et al. High sensitive $\text{Ln}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) tri-doped $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ upconverting optical thermometric materials based on diverse thermal response from non-thermally coupled energy levels [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(1): 1-10.
- [49] Zhang H, Gao Z Y, Li G G, et al. A ratiometric optical thermometer with multi-color emission and high sensitivity based on double perovskite $\text{LaMg}_{0.402}\text{Nb}_{0.598}\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ thermochromic phosphors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122491.
- [50] Zhu Z P, Sun Z S, Guo Z Y, et al. A high-sensitive ratiometric luminescent thermometer based on dual-emission of carbon dots/Rhodamine B nanocomposite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 552: 572-582.