

激光与光电子学进展

Er³⁺掺杂硫系玻璃的析晶行为及上转换发光研究

周港杰, 傅燕青, 康世亮, 林常规*

宁波大学高等技术研究院红外材料及器件实验室, 浙江 宁波 315211

摘要 稀土离子掺杂硫系玻璃陶瓷具有较低的声子能量,使得硫化物纳米晶在发光调控方面极具优势。本文制备了不同摩尔分数 Er³⁺ 掺杂的 80GeS₂·20Ga₂S₃ 硫系玻璃及玻璃陶瓷样品,采用先进的结构与性能表征手段,探讨了稀土离子掺杂摩尔分数以及析晶行为对 Er³⁺ 离子的上转换发光的影响。研究表明,Er³⁺ 的引入使得玻璃转变温度和初始析晶温度降低,有助于玻璃成核析晶。同时,Er³⁺ 离子摩尔分数高的样品在相同的析晶热处理制度下呈现更强的 Ga₂S₃ 析晶衍射峰,晶粒尺寸均小于 100 nm。Ga₂S₃ 纳米晶的析晶使得 Er³⁺ 离子的上转换发光增强近 5 倍,并且最佳发光掺杂摩尔分数从原来的 0.75% 增至 1%。

关键词 材料; 硫系玻璃; 铒离子; 上转换发光; 析晶; 玻璃陶瓷

中图分类号 O436

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.1516008

Crystallization Behavior and Up-Conversion Luminescence of Er³⁺-Doped Chalcogenide Glasses

Zhou Gangjie, Fu Yanqing, Kang Shiliang, Lin Changgui*

Laboratory of Infrared Materials and Devices, Research Institute of Advanced Technologies,
Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, China

Abstract Rare earth doped chalcogenide glass-ceramics possess advantages for luminescence regulation because of their low phonon energy and sulfide nanocrystals. Here, 80GeS₂·20Ga₂S₃ chalcogenide glasses and glass-ceramics doped with different mole fractions Er³⁺ ions were prepared and investigated via advanced structure and performance characterization. Effect of rare earth content and crystallization on the up-conversion luminescence of Er³⁺ ions was discussed accordingly. The results show that the introduction of Er causes the decreasing glass transition temperature and onset temperature of crystallization peak, leading to the presence of stronger diffraction peaks corresponding to Ga₂S₃ phase in the samples containing more Er³⁺ ions. The crystallization of Ga₂S₃ nanocrystals enhances the up-conversion by nearly 5 times, and the optimal luminescence doping mole fraction increases from 0.75% to 1%.

Key words materials; chalcogenide glass; Er³⁺ ion; up-conversion luminescence; crystallization; glass-ceramics

1 引言

硫系玻璃因其较宽的光学透过窗口(0.5~20 μm)、较低的最大声子能量(150~450 cm⁻¹)、较高的折射率(>2)以及优良的化学和热学稳定性等特性受到了广泛关注,在红外热成像仪、红外放大器、红外光源/激光等领域具有很好的应用价值或应用前景^[1-2]。特别是,硫系玻璃的低声子能量和高折射率使其在稀土离子掺杂发光研究方面极具优势,能够有效降低多声子弛豫率,提高稀土离子辐射跃迁速率,从而

提高发光效率。比如,硅酸盐玻璃拥有极佳的物化属性和极低的光学损耗,但因其具有较大的声子能量(1100 cm⁻¹),可实现的红外发射局限于1~2.2 μm波段,而拥有较低的声子能量(560 cm⁻¹)的稀土掺杂氟化物玻璃则可在2.3~3.5 μm范围获得较好的红外激光输出^[3-4]。但是,要实现更长波长(3.5 μm以上)的红外发光/激光输出,硫系玻璃是为数不多的可选基质材料之一。目前,在玻璃基质中观测到的绝大多数3.5 μm以上稀土离子红外荧光都发生于硫系玻璃。在硫系玻璃中Dy³⁺、Er³⁺、Pr³⁺、Tm³⁺、Tb³⁺和Ho³⁺等

收稿日期: 2022-05-24; 修回日期: 2022-06-27; 录用日期: 2022-06-28

基金项目: 宁波市自然科学基金(202003N4008)

通信作者: linchanggui@nbu.edu.cn

稀土离子的红外辐射跃迁可以完全覆盖 3~5 μm 光谱范围^[5]。

然而,在稀土掺杂硫系玻璃中至今仅实现了近红外激光输出(Nd³⁺掺杂的 Ga-La-S 玻璃光纤中实现了 1.08 μm 激光输出^[6]),稀土掺杂硫系玻璃中实现红外激光输出报道较少。造成该现象的原因有很多,其中最为关键的是:As-S(Se)及 Ge-As-S(Se)等成玻成纤能力好的玻璃组成稀土溶解度较低,容易造成稀土离子团簇,发光效率低,而稀土溶解度较高的含 Ga、In 等元素的硫系玻璃易于成核、析晶,导致损耗较大。这也是稀土掺杂硫系玻璃材料可以在理论上数值模拟出各类红外激光或观测光纤红外发光^[7-9],而在实际操作中很难实现激光输出的主要原因。另外,硫系玻璃的弱成键本质使其物化性质及机械强度差、脆性大,这也一定程度上制约了硫系玻璃及玻璃光纤的发展。

将玻璃晶化制成透明玻璃陶瓷早已被证实能够有效提升非晶材料强度与发光特性^[10]。法国雷恩第一大学玻璃与陶瓷实验室率先报道了 Nd³⁺ 掺杂 70GeS₂·8Ga₂S₃·12Sb₂S₃·10CsCl 透明硫系玻璃陶瓷的发光增强特性^[11]。之后,在 Er³⁺ 离子掺杂 70GeS₂·20Ga₂S₃·10CsCl 玻璃中观测到随着 Ga₂S₃ 纳米晶析出,其发光性能增强了近 20 倍^[12]。2011 年宁波大学 Dai 等^[13]率先报道了 65GeS₂·25Ga₂S₃·10CsI 透明硫系玻璃陶瓷中 Tm³⁺ 离子的 3.8 μm 红外发光增强(约为 2 倍),Tm³⁺ 离子 ³H₅→³F₄ 跃迁的红外发光在 80GeS₂·20Ga₂S₃ 玻璃陶瓷中可增强 5 倍^[14],并且在 Ge_{28.125}Ga_{6.25}S_{62.625} 玻璃陶瓷中增强了近 12 倍^[15]。值得注意的是,稀土离子掺杂硫系玻璃陶瓷大多是基于含 Ga 玻璃体系。硫系玻璃中的 Ga 不仅可以提高稀土离子溶解度^[16],还是实现 Ga₂S₃ 可控纳米晶化的必要组分^[2]。然而,尽管近年来针对稀土掺杂硫系玻璃陶瓷研究越来越多,但是对其析晶行为以及发光增强机制仍不明确。本文制备了系列 Er³⁺ 掺杂 80GeS₂·20Ga₂S₃ 硫系玻璃及玻璃陶瓷,研究了不同摩尔分数 Er³⁺ 离子对玻璃析晶行为的影响,分析了其析晶机理以及 Ga₂S₃ 纳米晶析出对 Er³⁺ 离子发光的增强机制。

2 实验

2.1 样品制备

采用真空熔融-淬冷法制备了系列 80GeS₂·20Ga₂S₃+xEr(x=0,0.25,0.5,0.75,1,1.25) 硫系玻璃样品。这些样品在下文中分别以 GG-xEr 代称。按化学计量比称取 10 g 高纯 Ge、Ga、S 和 Er 等原料,加入直径 9 mm 的石英玻璃管中,抽真空至 10⁻³ Pa 后使用氧炔焰进行熔封。再将装有原料的石英玻璃管放置于摇摆炉中,缓慢升温至 950 $^{\circ}\text{C}$ 熔制 18 h,待原料反应和匀质化充分后,将玻璃管取出放入水中冷却并迅速转移至退火炉中退火。冷却至室温后,敲碎玻璃管取出硫系玻璃棒,切片并双面抛光为 $\Phi 9\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$ 的

样品,用于后续的实验处理和表征。采用马弗炉对 80GeS₂·20Ga₂S₃+xEr(x=0,0.25,0.5,0.75,1,1.25) 系列抛光加工后的样品进行不同温度以及时长的热处理。最终,在 450 $^{\circ}\text{C}$ 温度下热处理 5 h 得到了一系列较好的样品。

2.2 样品表征

实验样品的热学属性通过美国 TA 公司的 Q2000 差示扫描量热仪(DSC)测量获得;使用德国 Bruker 公司的 D2 Phaser 型号 X 射线衍射仪(XRD)表征样品的非晶或析出的晶相信息;使用美国 Perkin-Elmer 公司的 Lambda 950 型号分光光度计测量样品析晶前后的透过光谱。通过美国 Nova 公司 NanoSEM 450 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)观测玻璃样品析晶前后的显微结构;并利用英国 Edinburgh 公司的 FLS980 荧光光谱仪测量样品的上转换发光光谱,激发波长为 1550 nm。

3 分析与讨论

图 1 为 80GeS₂·20Ga₂S₃+xEr(x=0,0.25,0.5,0.75,1,1.25) 硫系玻璃样品的 DSC 图谱。随着 Er 的引入,GG-xEr 样品的玻璃转变温度(T_g)从 446 $^{\circ}\text{C}$ 降至 428 $^{\circ}\text{C}$,且起始析晶温度也随之降低。玻璃转变温度主要取决于玻璃网络结构中化学键强度和网络结构的交联程度^[17]。Er 金属的引入使得 80GeS₂·20Ga₂S₃ 玻璃中金属键增多,降低了玻璃整体平均键强,从而导致 T_g 的下降。此外,金属键在玻璃结构中也起着成核剂的作用,从而促进玻璃成核析晶,导致玻璃起始析晶温度降低。

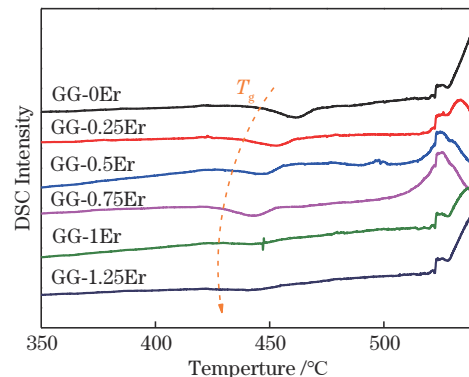


图 1 80GeS₂·20Ga₂S₃+xEr(GG-xEr,x=0,0.25,0.5,0.75,1,1.25) 硫系玻璃样品的 DSC 图谱

Fig. 1 DSC spectra of 80GeS₂·20Ga₂S₃+xEr(GG-xEr, x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25) chalcogenide glass samples

随着 Er 的引入,如图 2(a)所示,GG-xEr 系列玻璃的可见截止边将红移,反映在样品颜色从明黄色向棕黄色转变。这是因为玻璃中随着金属 Er 含量的增多,玻璃网络结构中金属键的含量增大,带隙变小,截止边发生红移。此外,可以明显观测到玻璃样品中的 Er³⁺ 离子吸收强度随着 Er 含量的增多而增大。每个吸收峰的归属均标注在图 2(a)中。图 2(b)是在 450 $^{\circ}\text{C}$ 析晶

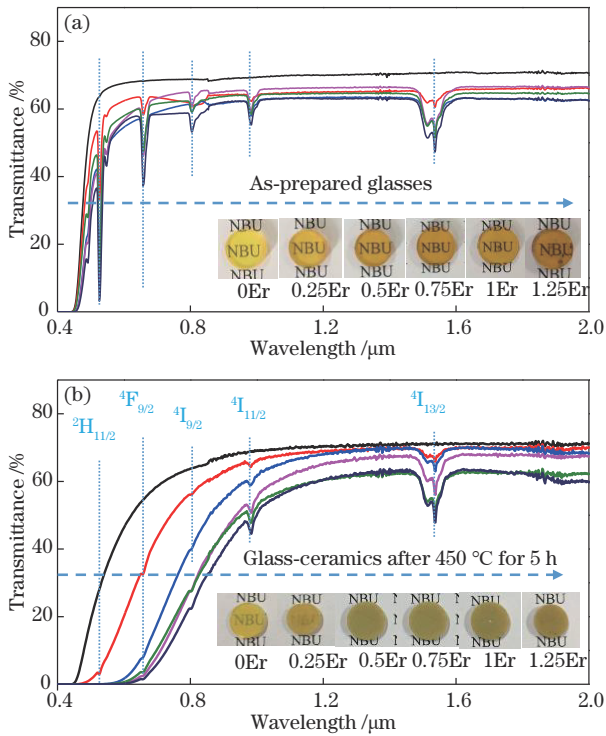


图 2 透射光谱。(a) $80\text{GeS}_2 \cdot 20\text{Ga}_2\text{S}_3 + x\text{Er}$ ($\text{GG}-x\text{Er}$, $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25$) 硫系玻璃; (b) 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 析晶处理 5 h 后玻璃陶瓷 (插图: 样品的照片)

Fig. 2 Transmission spectrum. (a) $80\text{GeS}_2 \cdot 20\text{Ga}_2\text{S}_3 + x\text{Er}$ ($\text{GG}-x\text{Er}$, $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25$) chalcogenide glass; (b) glass-ceramic after crystallization at $450\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 h (inset: sample photo)

处理 5 h 后 $\text{GG}-x\text{Er}$ 系列样品的透射光谱和样品照片。在析晶处理后, 样品可见截止边红移, 并且从照片可以看出, 样品逐渐变糊直至不透可见光。该现象归因于在析晶热处理后 $\text{GG}-x\text{Er}$ 玻璃会产生大量晶粒, 这些晶粒造成短波长光的米氏散射损耗, 使截止边红移。另外, 由于 Er 含量的增多, 玻璃析晶初始温度降低, 因此在相同的热处理条件下, Er 含量高的样品中会产生更多更大的晶粒, 使得全部可见光被散射掉, 样品不透。

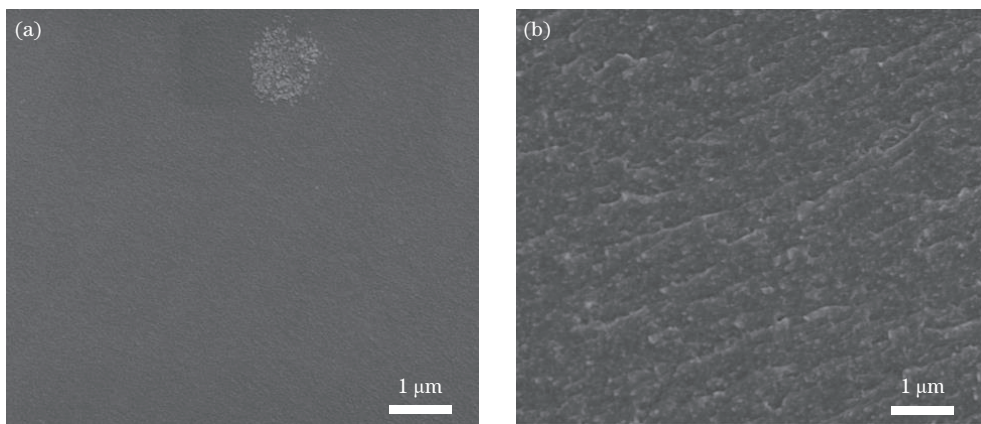


图 4 FESEM 照片。(a) $\text{GG}-0\text{Er}$ 硫系玻璃; (b) 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 析晶处理 5 h 后玻璃陶瓷样品

Fig. 4 FESEM images. (a) $\text{GG}-0\text{Er}$ chalcogenide glass; (b) glass-ceramic samples after crystallization treatment at $450\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 h

图 3 为 $\text{GG}-x\text{Er}$ 硫系玻璃和在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 析晶处理 5 h 后玻璃陶瓷样品的 XRD 图谱。未经析晶热处理的样品呈现出来的是宽化的非晶包, 经过热处理后分别在 $29.8^\circ, 49.7^\circ$ 和 59.1° 突出相应的析晶峰。通过对比 Ga_2S_3 晶体的标准 PDF 卡片 No. 89-7200 可以看出, 该系列样品中析出的晶相均为 Ga_2S_3 。而且, 这些析晶峰较大的半峰全宽也反映出样品中析出的晶粒尺寸较小。通过 FESEM 技术观测样品新鲜剥开的表面, 如图 4 所示, 未经热处理的 $\text{GG}-0\text{Er}$ 玻璃样品表面光滑, 无明显结晶现象, 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 析晶处理 5 h 后的样品中可以观察到明显的晶粒。由此可见, 热处理后 $\text{GG}-0\text{Er}$ 玻璃中析出了大量尺寸小于 100 nm 的 Ga_2S_3 纳米晶, 镶嵌在玻璃基质中。该 $\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 体系玻璃的析晶机理与 $\text{GeS}_2-\text{In}_2\text{S}_3$ 类似^[18], 作为玻璃网络形成体的 $[\text{GaS}_4]$ 结构单元参与玻璃的成核与晶体生长过程, 由于无法在玻璃网络结构中自由迁移, 最终形成了多晶复合的显微结构。

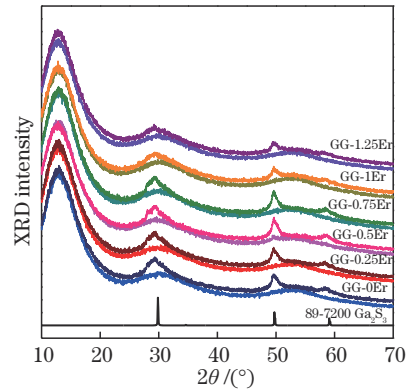


图 3 XRD 图谱。(a) $80\text{GeS}_2 \cdot 20\text{Ga}_2\text{S}_3 + x\text{Er}$ ($\text{GG}-x\text{Er}$, $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25$) 硫系玻璃; (b) 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 析晶处理 5 h 后玻璃陶瓷样品

Fig. 3 XRD pattern. (a) $80\text{GeS}_2 \cdot 20\text{Ga}_2\text{S}_3 + x\text{Er}$ ($\text{GG}-x\text{Er}$, $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25$) chalcogenide glass; (b) glass-ceramic sample after crystallization treatment at $450\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 h

在 1550 nm 激发下观察 GG-xEr 硫系玻璃 [图 5(a)] 和在 450 °C 析晶处理 5 h 后玻璃陶瓷样品 [图 5(b)] 的上转换光谱, 可以明显观测到在 960~1020 nm 的上转换发光峰。在 1550 nm 激发下, Er³⁺ 离子中发生 ⁴I_{15/2} → ⁴I_{13/2} 和 ⁴I_{13/2} → ⁴I_{9/2} 的双光子上转换吸收, 并无辐射跃迁至 ⁴I_{9/2} → ⁴I_{11/2}, 最后发生 ⁴I_{11/2} → ⁴I_{15/2} 的辐射跃迁, 从而可以观测中心波长位于 980 nm 附近的上转换发光。如图 5(a) 和 (b) 所示, 随着 Er³⁺ 离子含量的增加, 上转换发光峰强度均发生先增后减, 但其现象略有不同。需要说明的是, 图 5(a) 和 (b) 是按照 GG-0.75Er 样品最大发光峰强进行归一化的。对于玻璃样品,

Er³⁺ 离子的最大掺杂摩尔分数可大于 1.25%, 然而其最优的掺杂摩尔分数为 0.75%, 这与之前研究结果相当^[1,14]。对于玻璃陶瓷样品, 其最佳掺杂摩尔分数增大至 1%, 并且值得注意的是, 发光强度增强了近 5 倍。GG-xEr 系列玻璃在析晶热处理后产生大量的 Ga₂S₃ 纳米晶 [图 4(b)], 由于稀土离子未进入纳米晶内部^[15,19], Er³⁺ 离子在纳米晶周围和玻璃基质集聚, 降低了离子间距。纳米晶颗粒的产生使得光的多重散射增强, 增强了光与物质的相互作用, 从而提高了样品上转换发光率 (近 5 倍), 并且由于发光增强机理的变化, 样品的最佳发光掺杂摩尔分数也发生了变化。

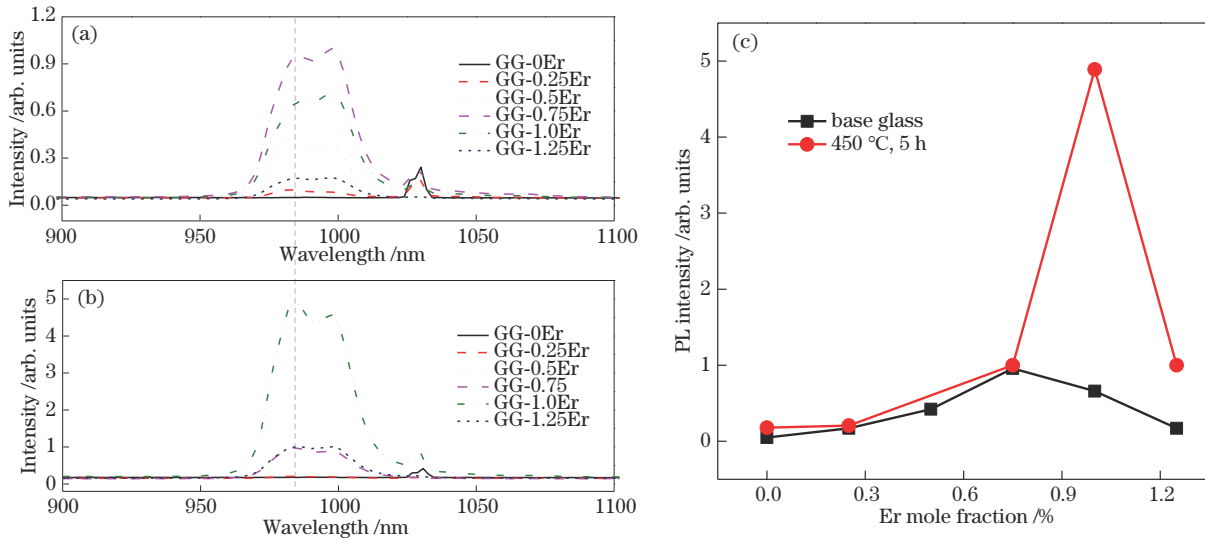


图 5 在 1550 nm 激发下的上转换光谱。(a) GG-xEr 硫系玻璃; (b) 在 450 °C 析晶处理 5 h 后玻璃陶瓷样品; (c) 在 980 nm 处发光强度随 Er 离子掺杂摩尔分数的变化

Fig. 5 Up-conversion spectra under excitation at 1550 nm. (a) GG-xEr chalcogenide glass; (b) glass-ceramic sample after crystallization treatment at 450 °C for 5 h; (c) luminescence intensity at 980 nm as a function of Er ion doping mole fraction

4 结 论

本文制备了系列 Er³⁺ 掺杂 80GeS₂·20Ga₂S₃ 硫系玻璃及玻璃陶瓷样品, 研究了稀土离子掺杂摩尔分数以及析晶行为对 Er³⁺ 离子的上转换发光的影响。研究发现, Er 离子的引入使得 80GeS₂·20Ga₂S₃ 玻璃 T_g 和起始析晶温度降低, 促进了玻璃成核析晶。因此, 在相同的析晶热处理制度 (450 °C 处理 5 h) 下, Er 含量高的样品可见截止边更往红外移, 与之相对应的是更强的 Ga₂S₃ 析晶衍射峰。利用 FESEM 技术, 可以观察到析晶后样品在玻璃基质中产生了大量尺寸小于 100 nm 的 Ga₂S₃ 纳米多晶。这些纳米晶的存在使得稀土离子在纳米晶周围和玻璃基质集聚, 减小了离子间距, 并且光的多重散射增强了光与物质的相互作用, 提高了样品上转换发光率 (近 5 倍)。此外, 由于发光增强机理的变化, 样品的最佳发光掺杂摩尔分数从原来的 0.75% 增至 1%。

参 考 文 献

[1] 黄正裕, 戴世勋, 林常规, 等. Er³⁺/Tm³⁺ 共掺杂

Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅ 玻璃的发光特性及能量传递[J]. 发光学报, 2011, 32(6): 565-570.

Huang Z Y, Dai S X, Lin C G, et al. Luminescence and mechanism of energy transfer of Er³⁺/Tm³⁺-codoped Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅ glass[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2011, 32(6): 565-570.

[2] Lin C G, Rüssel C, Dai S X. Chalcogenide glass-ceramics: functional design and crystallization mechanism [J]. Progress in Materials Science, 2018, 93: 1-44.

[3] Ren J, Lu X S, Lin C G, et al. Luminescent ion-doped transparent glass ceramics for mid-infrared light sources [invited][J]. Optics Express, 2020, 28(15): 21522-21548.

[4] 傅燕青, 康世亮, 关尚升, 等. Tm³⁺/Ho³⁺ 共掺杂 BaF₂ 纳米晶氟硅酸盐玻璃陶瓷 2 μm 发光性能[J]. 发光学报, 2021, 42(1): 37-43.

Fu Y Q, Kang S L, Guan S S, et al. Luminescence properties of Tm³⁺/Ho³⁺ doped BaF₂ nanocrystalline fluorosilicate glass ceramics at 2.0 μm[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2021, 42(1): 37-43.

[5] Seddon A B, Tang Z Q, Furniss D, et al. Progress in rare-earth-doped mid-infrared fiber lasers[J]. Optics Express, 2010, 18(25): 26704-26719.

- [6] Schweizer T, Hewak D W, Payne D N, et al. Rare-earth doped chalcogenide glass laser[J]. Electronics Letters, 1996, 32(7): 666-667.
- [7] Falconi M C, Palma G, Starecki F, et al. Design of an efficient pumping scheme for mid-IR $\text{Dy}^{3+}:\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ PCF fiber laser[J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2016, 28(18): 1984-1987.
- [8] Sojka L, Tang Z, Furniss D, et al. Mid-infrared emission in Tb^{3+} -doped selenide glass fiber[J]. Journal of the Optical Society of America B, 2017, 34(3): A70-A79.
- [9] Crane R W, Sójka Ł, Furniss D, et al. Experimental photoluminescence and lifetimes at wavelengths including beyond 7 microns in Sm^{3+} -doped selenide-chalcogenide glass fibers[J]. Optics Express, 2020, 28(8): 12373-12384.
- [10] 王飞, 彭跃峰, 唐定远, 等. 基于透明陶瓷材料的激光研究进展[J]. 光学学报, 2021, 41(1): 0116001.
Wang F, Peng Y F, Tang D Y, et al. Research progress on lasers based on transparent ceramic materials[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(1): 0116001.
- [11] Seznec V, Ma H L, Zhang X H, et al. Preparation and luminescence of new Nd^{3+} doped chloro-sulphide glass-ceramics[J]. Optical Materials, 2006, 29(4): 371-376.
- [12] Balda R, García-Revilla S, Fernández J, et al. Upconversion luminescence of transparent Er^{3+} -doped chalcogenide glass-ceramics[J]. Optical Materials, 2009, 31(5): 760-764.
- [13] Dai S X, Lin C G, Chen F F, et al. Enhanced mid-IR luminescence of Tm^{3+} ions in Ga_2S_3 nanocrystals embedded chalcogenide glass ceramics[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2011, 357(11/12/13): 2302-2305.
- [14] Lin C G, Dai S X, Liu C, et al. Mechanism of the enhancement of mid-infrared emission from $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ chalcogenide glass-ceramics doped with Tm^{3+} [J]. Applied Physics Letters, 2012, 100(23): 231910.
- [15] Wang R P, Yan K L, Zhang M J, et al. Chemical environment of rare earth ions in $\text{Ge}_{28.125}\text{Ga}_{6.25}\text{S}_{65.625}$ glass-ceramics doped with Dy^{3+} [J]. Applied Physics Letters, 2015, 107(16): 161901.
- [16] Heo J, Yoon J M, Ryou S Y. Raman spectroscopic analysis on the solubility mechanism of La^{3+} in $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 238(1/2): 115-123.
- [17] Boolchand P, Chen P, Vempati U. Intermediate Phases, structural variance and network demixing in chalcogenides: the unusual case of group V sulfides[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2009, 355(37/38/39/40/41/42): 1773-1785.
- [18] Ye Q L, Weng K B, Guan S S, et al. Unveiling crystallization mechanism for controlling nanocrystalline structure in glasses[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(5): 2173-2178.
- [19] Lu X S, Lai Z Q, Ren J, et al. Distribution of Tm^{3+} and Ni^{2+} in chalcogenide glass ceramics containing Ga_2S_3 nanocrystals: influence on photoluminescence properties [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(7): 2580-2584.