

## 发光功能玻璃的制备与光谱学性能分析

### 一、实验目的

1. 了解玻璃和微晶玻璃的制备方法和后处理工艺，初步掌握玻璃材料的实验技术和研究分析方法。
2. 利用对玻璃和微晶玻璃差热分析、X 射线衍射分析，分析玻璃的析晶行为，制订获得微晶玻璃的处理工艺。
3. 对比分析玻璃和微晶玻璃在相结构和微结构上的差异，并据此对玻璃和微晶玻璃上转换发光的差异作出定性分析。

### 二、实验原理

#### 1. 稀土光谱理论基础

在元素周期表中，从原子序数为 57 的镧(La)至 71 的镱(Lu)等 15 个元素加上位于同一 IIIB 族的原子序数为 21 的钪(Sc)和 39 的钇(Y)共 17 个元素通称为稀土元素。由于镧至镱的十五个元素在化学性质、物理性质和地球化学性质上的相似性和连续性，人们将这十五个元素又通称为镧系元素(Lanthanide, 以下简称为 Ln)。对于三价镧系离子，除了镧和镱之外均为顺磁离子，在光辐射场的作用下可以被激活从而发生电子状态的改变，并有可能辐射出光子。

对于电荷为 $+ze$ 的原子核和  $n$  个电子(质量为  $m$ , 电荷为 $-e$ )组成的体系，在核静止的条件下，体系的 Schrodinger 方程式中的 Hamilton 算符的形式为：

$$H = \sum_{i=1}^n \frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{ze^2}{r_i} + \sum_{i>j=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^n \xi(r_i) s_i l_i \quad (1)$$

其中第 1 项求和为  $n$  个电子动能算符， $\nabla_i$  是作用于的在球坐标 $(r_i, \theta_i, \phi_i)$  处第  $i$  个电子的 Laplace 算符， $h$  为 Planck 常数；第 2 项求和为电子与电荷为  $z$  的核作用的势能算符；第 3 项求和为电子间相互作用能算符；第 4 项求和为电子自旋-轨道作用能算符， $\xi$  是自旋-轨道耦合常数。Hamilton 算符中第一、第二项对给定组态的原子和离子的各状态的能量作用都是相同的，但后二项将使简并的能级发生分裂。

在原子结构理论中，处理电子间相互作用和自旋-轨道相互作用对原子和离子体系的影响，对于下述二种极限情况采用的方案是：(1)当电子间相互作用能远大于自旋-轨道相互作用时，采用 Russell-Saunders 耦合方案。(2) 当自旋-轨道相互作用能远大于电子间相互作用能时，采用 j-j 耦合方案。

对于镧系离子来说，虽然电子间相互作用大于自旋-轨道相互作用，但由于自旋-轨道耦合系数较大，它们的自旋-轨道作用能与电子间的相互作用能，粗略地说是相同数量级的。它们的处理方案应采用居于上述两种方案间的中间方案，

但计算较为复杂。对于轻稀土离子来说，Russell-Saunders 耦合方案处理结果虽有一定误差，但还是适合的。长期以来，镧系离子仍采用 Russell-Saunders 耦合方案。

当以 Russell-Saunders 耦合方案微扰处理给定电子组态的体系时，在考虑电子之间的库仑斥力后，体系状态要发生变化，能量发生分裂：

$$E = E^0 + \Delta E_i^{(1)} \quad (2)$$

其中  $E^0$  是未微扰简并态的能量， $\Delta E_i^{(1)}$  是微扰后的能量修正值，它决定于该状态的总轨道角动量量子数  $L$  和电子总自旋角动量量子数  $S$ ，用光谱项  $^{2S+1}L$  来标记。 $L$  的数值用 S、P、.....大写字母表示，对应关系如表 1。

**Table 1 Relationship between the symbol and the value of orbital angular momentum.**

L	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Symbol	S	P	D	F	G	H	I	K	L

其中， $2S+1$  为谱项的多重性，它放在  $L$  的右上角，当  $L \geq S$  时，它表示一个光谱项包含的光谱支项的数目；当  $L < S$  时，一个光谱项则有  $2L+1$  个光谱支项，这时  $2S+1$  不代表光谱支项数，但习惯上仍把  $2S+1$  称为多重性。给定组态的情况，上述未微扰简并态的能量  $E^0$  是相同的，微扰以后  $\Delta E_i^{(1)}$  有不同值，即有不同的光谱项，同一谱项的状态仍保持简并。

当电子的自旋-轨道耦合作用对体系微扰时，以光谱项标志的能量进一步变化，每个简并态也进一步分裂为  $2S+1$  或  $2L+1$  个不同能级，体系的能量为：

$$E = E^0 + \Delta E_i^{(1)} + \Delta E_i^{(2)} \quad (3)$$

$\Delta E_i^{(2)}$  为电子的自旋-轨道耦合作用微扰后的能量修正值，它用光谱支项  $^{2S+1}L_J$  表示，右下角的  $J$  为总角动量量子数。此时，同一组态，同一谱项的各支谱项仍保持简并，能级的简并度与  $4f^n$  轨道中的电子数  $n$  的奇偶性有关。当  $n$  为偶数时(即  $J$  为正整数)，每个态是  $2J+1$  度简并，在晶场的作用下，取决于晶场的对称性，可劈裂为  $2J+1$  个能级，即所谓的 Stark 劈裂。当  $n$  为奇数时，每个态是  $(2J+1)/2$  度二重简并，在外磁场的作用下，可劈裂为  $(2J+1)/2$  个二重能级，称为 Kramers 劈裂。

综上所述， $Ln^{3+}$  的  $4f^n$  电子组态受各种微扰作用而引起的能级劈裂如图 1 所示。图 2 所示为  $Ln^{3+}$  的能级图<sup>1</sup>。

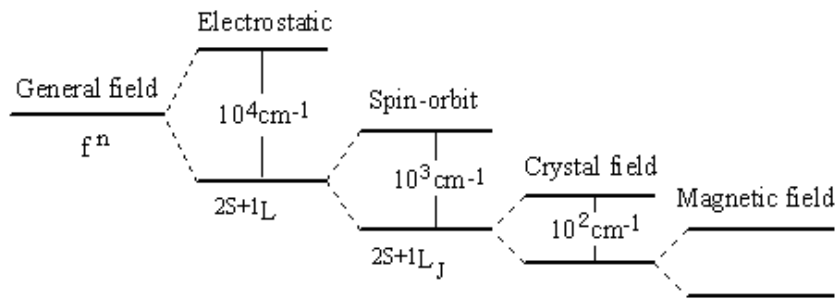


Fig. 1 Energy level splitting of  $4f^n$  electronic configuration.

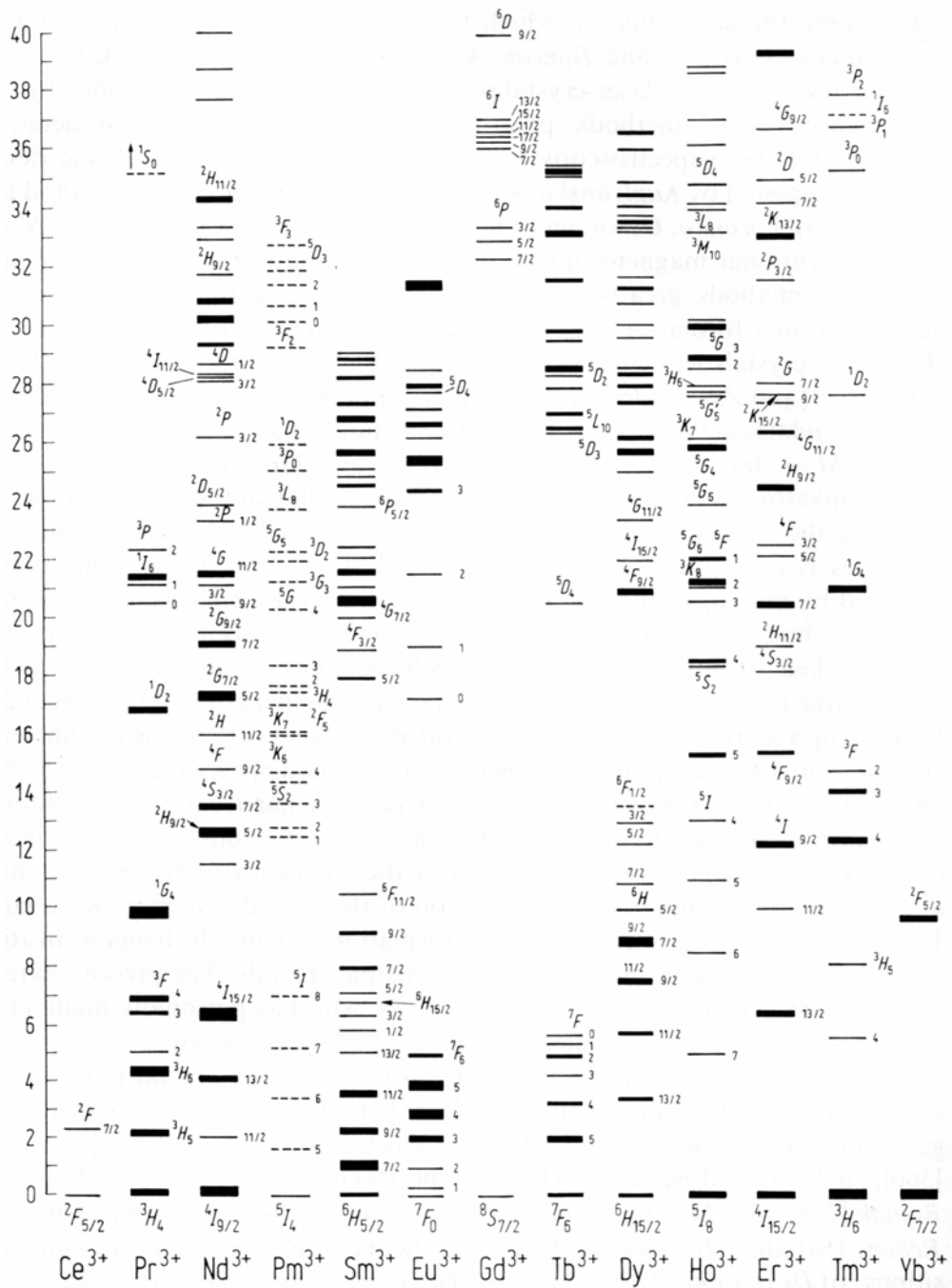


Fig. 2 Energy level diagram of the trily ionized lanthanide ion.

在对  $\text{Ln}^{3+}$  光谱性质的研究中,通常根据去激发过程将这些跃迁分为辐射跃迁和无辐射跃迁。辐射跃迁通常是自发产生的,称为自发辐射跃迁,其辐射光是向四面八方传播的,且在频率、初相位和偏振方向上并不相同。辐射跃迁也可以在外来光的诱导下发生,称为受激辐射。受激辐射的特点是辐射光子与诱导光子在频率、偏振方向、相位及传播方向上均是相同的,这也是产生激光的物理基础。但是,受激辐射的诱导光也可能被基态离子所吸收,因此,为了获得光量子放大,首先要破坏粒子在能量状态上的正常分布,实现粒子数反转。镧系离子具有丰富的 4f 能级,可以很容易获得粒子数反转,因此被广泛用于激光材料中。<sup>2</sup>

镧系离子的无辐射跃迁可以由镧系离子间的相互作用所导致。这种无辐射跃迁被认为是由共振能量传递引起的,可以发生在同种镧系离子之间,也可以发生在不同种镧系离子之间。在相同发光离子间,随着离子浓度的增加而产生的能量传递,使一组能级间跃迁的发光猝灭而另一组能级间跃迁的发光增强,称为浓度猝灭。而不同离子间的共振能量传递,可以把敏化离子吸收的能量传递至发光离子,也可以把发光离子的能量传递至不发光离子,前者称为敏化发光,后者则称为杂质猝灭。

镧系离子的无辐射跃迁还可以由镧系离子与基质的相互作用所导致,这种无辐射跃迁被认为是一种多声子弛豫的过程,其无辐射跃迁的几率  $W_{\text{MP}}$  可以描述为<sup>3</sup>:

$$W_{\text{MP}} = C \cdot \exp(-\alpha\Delta E) \cdot [\bar{n}(T) + 1]^{h\omega/\Delta E} \quad (4)$$

其中,  $C$ 、 $\alpha$  为与基质有关的常数;  $\Delta E$  为最近邻能级间的能量间隔;  $h$  为 Plank 常数,  $h\omega$  为声子能量;  $\Delta E/h\omega$  通常被称为声子阶数;  $\bar{n}(T)$  为声子模的玻色色,其随温度的变化规律遵循 Bose-Einstein 分布规律: 即  $\bar{n}(T) = [\exp(h\omega/kT) - 1]^{-1}$ , 这里  $k$  为 Boltzmann 常数。所以,多声子无辐射跃迁几率首先决定于声子阶数,即能级间能量间隔和声子能量。对于镧系离子,前者决定于离子的能级结构,后者则决定于离子掺杂的基质结构。

由于辐射跃迁过程中总是伴随有无辐射跃迁的发生,为了获得更强的发射光强度,研究者的一个重要的任务就是尽量降低无辐射跃迁发生的几率。但是,在一些特殊情况下,例如对于  $\text{Ln}^{3+}$  的上转换发光,能量传递所引起的无辐射跃迁却是有利的因素。

## 2. 上转换发光

上转换发光是指发光离子通过多光子吸收机制把长波辐射转换成短波辐射的一类反 stokes 发光。早期对上转换现象的研究可见于 Biter<sup>4</sup>(1949 年)和

Kaster<sup>5</sup>(1954年)的报道。1959年, Bloembergen<sup>6</sup>提出可以利用固体中掺杂离子能级间的激发态吸收(ESA, Excited State Absorption)来设计红外光量子探测器(IRQC, Infrared Quantum Counter), 这可以作为对上转换器件研究的开端。1966年, Auzel 在研究钨酸镱钠玻璃时, 意外发现, 当基质材料中掺入 Yb<sup>3+</sup>离子时, Er<sup>3+</sup>、Ho<sup>3+</sup>和 Tm<sup>3+</sup>离子在红外光激发时, 可见发光几乎提高了两个数量级, 由此正式提出了能量传递上转换(APTE, 法文 Addition de Photon par Transferts d'Energie 的缩写)的概念<sup>7,8</sup>, 后来这个概念又被用英文定义为 ETU(Energy Transfer Upconversion)。在随后的几十年里, 特别是九十年代之后, 上转换发光材料得到了广泛的研究, 已经发展成为了一种把红外光转变为可见光的有效材料。

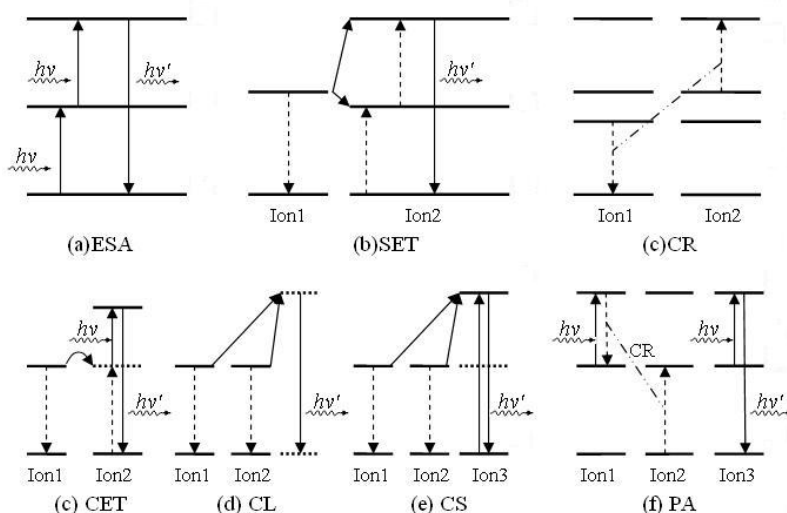


Fig. 3 Schematic representation of upconversion processes.

上转换发光的发射光强度  $I_{em}$  和激发光功率  $I_{ex}$  存在以下关系:

$$I_{em} \propto (I_{ex})^n, \quad (5)$$

其中,  $n$  是发射一个上转换光子所吸收的激发光光子的数目。测得发射光强度  $I_{em}$  和 LD 激发功率  $I_{ex}$  的关系曲线, 利用对  $\text{Log}_{10}(I_{em})$  和  $\text{Log}_{10}(I_{ex})$  的线性拟和即可得到  $n$  的值, 从而揭示相应上转换发光的机制。根据 Auzel 的观点, 上转换发光主要包括以下四种机制: 即激发态吸收(ESA)、能量传递上转换(APTE/ETU)、合作上转换(CU, Cooperative Upconversion)和光子雪崩(PA, Photon Avalanche), 如图 3 所示。

(1)ESA 机制: 其原理是同一个离子从基态能级通过连续的多光子吸收达到能量较高的激发态能级, 然后跃迁回基态产生上转换发光的过程, 这也是上转换发光的最基本过程。如果存在足够多的相邻的能级对的能量间隔可以满足能量匹配的要求, 还可以形成吸收光子数大于 2 的多光子吸收。需要注意的是, 为实现 ESA 过程, 必须采用能量与发生吸收跃迁能级对能量间隔相匹配的泵浦源。为

为了满足能量匹配的要求，对于稀土离子掺杂的晶体材料，需要采用双波长泵浦的方式，其中一个波长的光将处于基态的离子激发至第一中间亚稳态，第二个波长的光将该亚稳态上的离子激发至更高能级上，形成双光子吸收。而对于镧系离子掺杂的非晶态材料，由于稀土离子跃迁时存在非均匀加宽现象，可以采用单波长泵浦的方式，能级间的能量失配可以通过吸收或发射声子的形式进行补偿。<sup>9</sup>

(2) APTE/ETU 机制：该机制包括连续能量传递 (SET, Sequential Energy Transfer) 和交叉弛豫 (CR, Cross Relaxation)，这两种上转换过程都可以发生在相同或是不同的离子之间，但是 SET 通常还是发生在不同类型的离子之间。与 ESA 不同，无论是晶体还是非晶体材料，均可采用单波长泵浦方式。另外，稀土离子的掺杂浓度必须足够高才能保证能量转移的发生。对于 APTE/ETU 过程，当敏化离子和激活离子发生跃迁的能级对间的能量间隔匹配度较高时，能量以共振的形式直接地进行传递；而当敏化离子和激活离子发生跃迁的能级对间的能量间隔匹配度较低时，能量以声子辅助无辐射的形式进行传递。由于该过程允许声子的参与，所以与 ESA 不同，无论是晶体还是非晶体材料，均可采用单波长泵浦方式。另外，稀土离子的掺杂浓度必须足够高才能保证能量转移的发生。

(3) CU 过程：该机制主要是由一对具有相互作用的离子对之间的“合作对效应 (Cooperative pair effect)”引起的，包括发生在一对离子之间的合作能量传递 (Cooperative Energy Transfer with Simultaneous Photon Absorption)、合作发光 (Cooperative Luminescence) 和发生在一对同种离子与第三个离子之间的共同敏化 (Cooperative Sensitization)。由于 CU 过程涉及到了具有“合作对效应 (Cooperative pair effect)”的离子对，所以其发生的几率较其它三种上转换过程均要低很多。<sup>错误!</sup>

未定义书签。

(4) PA 机制<sup>9</sup>：“光子雪崩”是 ESA 和 ET 相结合的过程，其主要特征为：泵浦波长对应于离子的某一激发态能级与其上能级的能量差而不是基态能级与其激发态能级的能量差；其次，PA 引起的上转换发光对泵浦功率有明显的依赖性，低于泵浦功率阈值时，只存在很弱的上转换发光，而高于泵浦功率阈值时，上转换发光强度明显增加，泵浦光被强烈吸收。PA 过程取决于激发态上的粒子数积累，因此在稀土离子掺杂浓度足够高时，才会发生明显的 PA 过程，另外，PA 过程也只需要单波长泵浦的方式，需要满足的条件是泵浦光的能量与某一激发态与其向上能级的能量差匹配。

由于大部分上转换过程是分步进行的，这就要求上转换过程的中间态能级有足够长的寿命，以保证激发态离子有足够的时间来参与上转换的发光或是其它的光物理过程。除此之外，上转换发光还要求多声子无辐射跃迁几率处于较低的水平，因为低的多声子无辐射跃迁几率除了能够保证长的激发态寿命外，还可以保

证上转换过程中的辐射跃迁不被猝灭。所以，提高上转换发光效率也就是如何降低多声子无辐射跃迁几率的过程。根据式(4)可知，多声子无辐射跃迁几率主要是由发光离子的能级结构、基质组成和工作温度所决定的，所以这三个因素也是最终影响上转换发光的效率。

发光中心的较高能级与相邻下一能级能量差的大小，影响着较高能级电子的发射几率：能量差较大时，无辐射几率相对小，辐射几率大，上转换效率高；反之，上转换效率小。基质的声子能量也是影响上转换发光效率的重要因素：主要同稀土离子间的能量传递和多声子弛豫有关；而基质的晶格和晶格中阳离子的电荷和直径大小也在一定程度上影响着发光强度，表现在多声子弛豫上。环境温度的变化对上转换发光的影响主要有两方面：温度升高，发光能级向相邻下能级的多声子弛豫速率增加，发光效率降低；其次，温度升高，吸收声子的能量传递的几率增加，发射声子的能量传递几率降低，发光效率升高。

### 3. 微晶玻璃<sup>10</sup>

微晶玻璃是由玻璃的控制晶化制得的多晶固体。晶化就是通过仔细制定的热处理制度使玻璃中晶核生成及结晶相长大的过程。微晶玻璃的制备首先需要解决的问题是对晶化过程的控制，虽然早在 1739 年，Reaumur<sup>11</sup>就进行了制备微晶玻璃的尝试，但是，他在由碳酸钠-石灰-氧化钙玻璃制得多晶材料的过程中未能完成对晶化过程的控制，所以还没有得到真正意义上的微晶玻璃。实用的微晶玻璃首先由美国 Corning 公司的 S.D.Stookey<sup>11</sup>在 1959 年报道的，并由 Corning 公司申请获得最初的玻璃陶瓷专利<sup>12</sup>。此后的几十年里，无论是在材料研发方面还是在理论研究方面，微晶玻璃都获得了长足的进步。<sup>13,14,15,16</sup>

#### (1) 玻璃的制备

玻璃的制备是把经过混合的原料放在足够高的温度下加热，使原料互相反应，并使气泡自熔体中逸出，这后一过程称为玻璃的澄清。澄清过程完成之后，将熔体急冷即得到玻璃。

由于熔体冷却过程中其内部出现的温度梯度会造成内应力的产生，这些应力会造成玻璃的破碎，因此必须用退火把它清除。退火使把玻璃放在“退火范围”（其精度约  $10^{12} \sim 10^{14}$  泊）内某一均匀温度中进行处理。由于粘滞流动使应力消除并以足够慢的速度将玻璃冷却，以防止其中产生大的温度梯度，所能用的冷却速度取决于被退火的玻璃制品的厚度。

#### (2) 玻璃向微晶玻璃的转换

玻璃转变为具有优于其原始性能的微晶玻璃也需要相应的成核及晶化的热处理工艺。对于本工作主要是指使氟化物形成微晶相，且稀土离子进入微晶相，从而使形成的微晶玻璃既具有稀土离子掺杂的氟化物体系的优异发光性能，也具有了氧化物玻璃体系及微晶玻璃所决定的化学稳定性核高的机械强度。图 4 给出了可转变为微晶玻璃之典型母体玻璃的 DTA 曲线。其中， $T_g$  表示玻璃软化点温度或玻璃化温度， $T_x$  表示获得微晶玻璃需要进行热处理的核化温度， $T_c$  表示析晶峰的峰值温度。

热处理的第一阶段，把玻璃从室温加热到成核温度。一般来说，此处所用的加热速度就晶化工艺来讲不是关键的，主要的限制是要求玻璃制品中不要由于所形成的温度梯度而产生太高的应力而导致玻璃的破碎。玻璃的厚度主要决定能使用的升温速度，虽然玻璃的热膨胀系数也将起一定的作用。正常的加热速度是每分钟  $2^{\circ}\text{C} \sim 5^{\circ}\text{C}$ 。

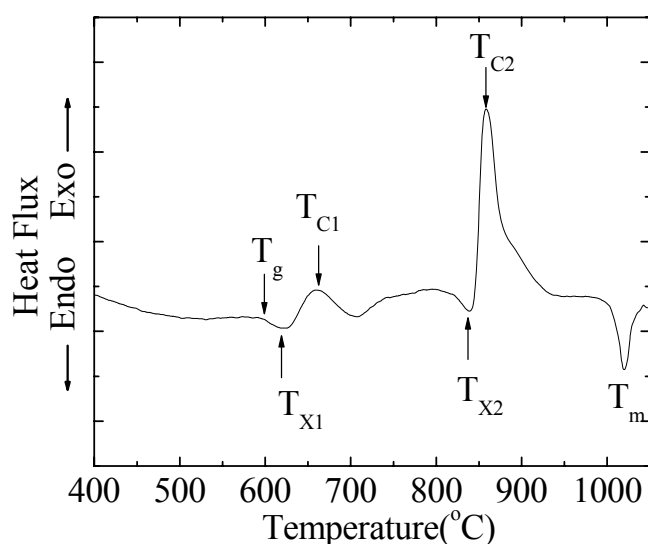


Fig. 4 DTA curve of glass with controllable crystallization abilities.

热处理的第二阶段，是将玻璃在成核温度下保持足够长的时间，因为微晶玻璃是一种含有微小晶体并紧密互联起来的玻璃，这就要求要产生大量的小晶体而不是少量粗大的晶体，从而需要在成核温度下保温足够长的时间使其有效的成核，最佳的成核温度一般位于  $T_g$  点和比它高  $50^{\circ}\text{C}$  的温度范围内，如  $T_x$ ，可由试验测定。

热处理的第三阶段，是已有控制的速度提高玻璃的温度，速度要十分缓慢一边与晶体的生长而不至于使玻璃制品变形。随着温度向一个向主晶相的液相线温度的接近，晶化进行的越来越快，但是为了防止玻璃相还居于支配地位的初期阶段发生变形，所用的加热速度一般不超过每分钟  $5^{\circ}\text{C}$ 。容许的加热速度也可由试验测出。微晶玻璃晶化上限的选择，在于到达最大的晶化而不至于导致材料的过



分变形，一般介于  $T_X$  和  $T_C$  之间。晶化温度的上限应低于主晶相在一个适当的时间内重熔的温度，各个晶相的液相线温度可由试验测得。

热处理的第四阶段，是在晶化上限温度保温至少一小时，但如果为了使微晶玻璃具有所需要的结晶程度，则需要保持更长的时间也是可以的。之后，可把玻璃冷却到室温。冷却可以很快地进行，因为微晶玻璃的高机械强度可使它经受相当大的温度梯度。

#### 4. 镧系掺杂透明氟氧化物微晶玻璃简介

镧系稀土离子由于具有丰富的f-f跃迁谱线，而在长距离光通信、激光雷达、信息处理、三维显示、数据存储以及生物药学等领域有着重大应用前景，并广受关注和竞相研究。镧系掺杂玻璃材料在基质组成、结构可设计性和制备工艺方面有着晶体材料无法比拟的优点。因此，继晶体材料之后，镧系掺杂的玻璃材料，特别是硫系、氟磷酸盐和氟化物等非氧化物玻璃，被认为是一类优异的发光基质候选材料，从而得到了迅速发展。

然而，玻璃的无序结构会导致镧系离子的发光谱线加宽，在给定泵浦功率下，这会造成增益下降。因此，实现重掺是提高发光效率(强度)的研究方向。重掺所导致的镧系离子发光浓度猝灭和玻璃失透是当前研究中的主要障碍，此外，在玻璃中整体重掺镧系离子还存在成本问题。例如，氟化物玻璃在具有较大的镧系离子溶解度、较低声子能和较高的透光率等优点的同时，却面临玻璃化能力低、化学稳定性差以及难于成型等本质困难。

微晶玻璃是由玻璃的控制晶化制得的多晶固体材料。基于微晶玻璃的特殊工艺，通过对F/O比例的设计，调整玻璃网络结构、玻璃化能力和玻璃稳定性，控制析出氟化物纳晶，并在晶体中实现镧系离子的重掺，就可以得到综合晶体与玻璃、氟化物与氧化物四者优点的氟氧化物微晶玻璃，达到同时解决高效、发光波段可调和透明度好等难题。

为了开发兼具氟化物和氧化物优点的离子掺杂上转换基质材料，Auzel<sup>17</sup>等人早在1975年就研究并报道了一种部分晶化的镧系离子掺杂上转换材料。这种材料是由玻璃经过热处理得到的，其玻璃基质由氟化物( $PbF_2$ )与一种或几种传统的玻璃形成氧化物( $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $TeO_2$ )混合熔制得到，热处理后其发光效率达到了与 $LaF_3: Yb^{3+}/Er^{3+}$ 和 $YF_3: Yb^{3+}/Er^{3+}$ 相当甚至更高的水平。但是，其析出晶相尺寸约为 $10\mu m$ ，是不透光的，还不能完全满足使用的要求。直到1993年，Wang和Ohwaki<sup>18</sup>报道了第一块氟硅酸盐微晶玻璃。他们制备了名义组分为 $30SiO_2 - 15AlO_{1.5} - 24PbF_2 - 20CdF_2 - 10YbF_2 - 1ErF_3$  (mol%)的玻璃，在 $470^\circ C$ 下热处理后，获得了含有粒度为 $20nm$ 大小的立方 $Pb_xCd_{1-x}F_2$ 微晶相的透明微晶玻璃。该微晶玻璃中 $Er^{3+}$ 分别在 $380nm$ 和 $520nm$  处的两个超灵敏跃迁吸收较晶化热处理

前大大增强，并且，从972nm到546，660nm有效的上转换比未处理的玻璃强100倍，强度与BaY<sub>2</sub>F<sub>8</sub>: Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>单晶上转换材料相当，他们认为这是由于Er<sup>3+</sup>掺入了萤石结构的晶体中所造成的，Wang和Ohwaki的报道引起了各国研究者的极大兴趣，近十多年来，他们竟相对镧系离子掺杂的氟硅酸盐微晶玻璃展开研究，在研究范围和深度上都获得了重要进展。

### 三、表征手段

#### 1. 差热分析(DTA, Differential Thermal Analysis)

采用上海精密仪器仪表有限公司的CDR-1型差动热分析仪以10°C/min速率升温对玻璃样品进行差热分析，测定样品在升温过程中的热效应，从而得到样品的玻璃化温度、析晶峰温度和熔化温度，以研究考察样品的玻璃形成能力，析晶行为及其动力学。

#### 2. 物相分析(XRD, X-Ray Diffraction)

采用X-98型X射线衍射仪对样品进行物相分析。主要参数为：Cu靶K $\alpha$ 线，管压为40kV，管流为34mA，步进间距0.02°，扫描速率为2°/min。由衍射峰半高宽，根据Scherrer方程，

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (5)$$

可以估算出微晶玻璃样品中氟化物晶体的尺寸。这里， $D_{hkl}$ 表示结晶相在[hkl]晶向上的尺度， $K$ 为常数取0.90， $\lambda$ 为X射线的波长(这里为Cu的K $\alpha$ 线即1.5406 Å)， $\beta$ 为(hkl)晶面对应的衍射峰半高宽， $\theta$ 为Bragg衍射角。

#### 3. 上转换发光光谱(Photostimulated Luminescence)

采用日本Hitachi公司的F-4500荧光光谱仪。主要参数为：激发源为980nm功率可调半导体激光器，探测器为PMT，扫描速度为240nm/min。

### 四、实验步骤

氟硅酸盐透明发光微晶玻璃的制备流程如图5所示。本实验的玻璃基质名义组分为：50SiO<sub>2</sub>-20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-27CaF<sub>2</sub>-3ErF<sub>3</sub>(mol%)。将原料按配比称量30g，于玛瑙研钵中研磨混合约10min，然后移入密封干燥的塑料罐混合30min使之充分混合均匀，最后将其转移到加盖刚玉坩埚中置于已升至约1400°C的电炉中进行高温熔制。保温30min后，将坩埚取出，把熔体倾倒至已经准备好的铜板上，并迅速

用另一块铜板压制成型，即可得到透明的玻璃样品。为了防止急冷产生的应力使玻璃碎裂，可以在低于  $T_g$ (玻璃化温度)的温度对玻璃样品进行退火处理。

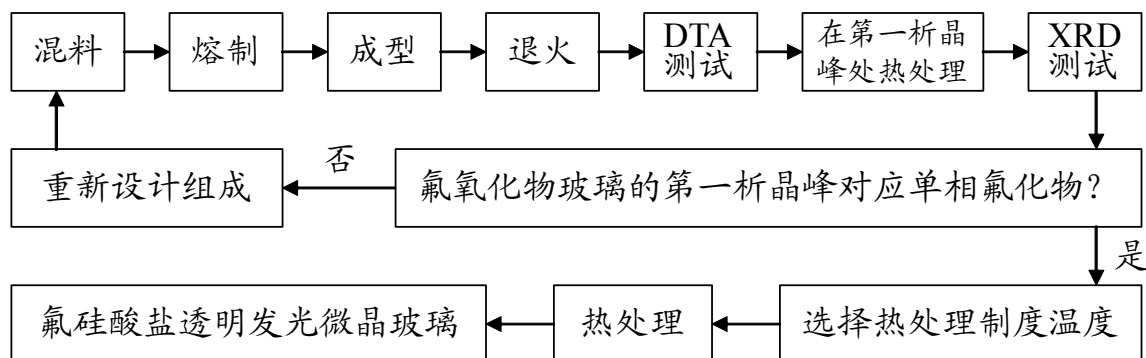


Fig.5 Preparation scheme of fluorosilicate transparent luminescence glass ceramics.

利用 DTA 测试得到样品的玻璃化温度  $T_g$  和第一析晶峰温度  $T_{C1}$  后，将玻璃样品在  $T_{C1}$  进行保温热处理，再对其进行 XRD 测试分析，就可以验证所制备的氟硅酸盐玻璃的  $T_{C1}$  是否对应氟化物单相的析出。如果玻璃样品在  $T_{C1}$  可以析出单相氟化物，则在  $T_g$  和  $T_{C1}$  之间的合适温度点对玻璃样品进行保温热处理，就可以实现玻璃基质中氟化物晶体的成核与长大，从而得到含有氟化物纳米晶体的透明氟硅酸盐微晶玻璃；否则，就需要重新设计组成。这里，在制定透明氟硅酸盐微晶玻璃热处理制度的过程中，需要将玻璃样品在选定的  $T_g$  和  $T_{C1}$  之间的不同温度点分别进行保温热处理，再对其进行粉末 XRD 测试，并考察样品的失透状况，以确定在哪个温度范围内保温进行保温热处理可以得到含有氟化物纳米晶体的透明氟硅酸盐微晶玻璃。最后，对玻璃和微晶玻璃样品进行上下表面的抛光后，样品即可进行后续的光谱测试。

实验进度安排如下：第一次实验，玻璃的制备与热处理，准备 DTA 样品和 XRD 样品；第二次实验，DTA 分析、XRD 分析、上转换发光性能测试与分析。

## 五、实验结果处理

对测试结果进行处理，可以得到：

1. 玻璃样品的 DTA 曲线，并分析玻璃样品的特征峰温度，如  $T_g$ 、 $T_C$  等；
2. 玻璃和微晶玻璃样品的 XRD 图谱，并鉴定各自的物相；
3. 980nm 半导体激光激发下，玻璃和微晶玻璃样品的上转换发光光谱图，并从微观结构的角度分析造成二者差异的原因；
4. 双对数坐标下，微晶玻璃样品的各上转换发光峰强度随激发光功率的变化规律，根据对(5)式的拟合，可得到  $n$  值，并推测其上转换发光机制。
5. 写出实验报告，内容包括“引言”、“实验过程”、“结果与讨论”、“结论”五个部分，按照科技论文的写法对整个实验进行叙述和数据分析，最后对整个

实验进行总结。其中，引言部分要求简要概述实验目的及所涉及的基础理论和研究背景(800字以内)。

## 六、实验注意事项

仔细阅读实验指导书的内容，在指导老师的监督下严格按照要求进行实验。

### 思考题：

- 1、什么是微晶玻璃，其热处理工艺应该如何制订？
- 2、影响稀土离子上转换发光的因素主要有哪些？
- 3、您对本实验的授课方式和实验内容有何建议？

---

### 参考文献：

- <sup>1</sup> Alexander A. Kaminskii, *Laser Crystals: Their Physics and Properties*, Translation edited by H.F. Ivey, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, (1981), pp.10.
- <sup>2</sup> 王锋, *镧系离子掺杂氟化物发光生物标记纳米材料的制备与性能研究*, 浙江大学博士学位论文, (2006), pp.14.
- <sup>3</sup> T. Miyakawa, D.L. Dexter, *Phys. Rev. B*, (1970), 1, 2961-2969.
- <sup>4</sup> F. Bitter, *The Optical Detection of Radiofrequency Resonance*, *Phys. Rev.* (1949), 76, 833-835.
- <sup>5</sup> A Kastler, *Les Méthodes Optiques d'Orientation Atomique et leurs Applications*, *Proceedings of the physical society*, (1954), A 67(10), 853-863.
- <sup>6</sup> N. Bloembergen, *Solid State Infrared Quantum Counters*, *Phys. Rev. Lett.* (1959), 2, 84 - 85
- <sup>7</sup> F. Auzel, *Compteur quantique par transfert d'énergie entre deux ions de terres rares dans un verre*, *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, (1966), 2623, 1016-1019.
- <sup>8</sup> F. Auzel, *Compteur quantique par transfert d'énergie entre de  $\text{Yb}^{3+}$  a  $\text{Tm}^{3+}$  dans un tungstate mixte et dans verre germanate*, *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)*, (1966), 263, 819-821.
- <sup>9</sup> 杨建虎, 戴世勋, 姜中宏, *稀土离子的上转换发光及研究进展*, *物理学进展*, (2003), 23(3), 284-298.
- <sup>10</sup> P.W. McMillian, *Glass Ceramics*, 2<sup>nd</sup> edn., Academic Press, London, New York, (1979).
- <sup>11</sup> S.D. Stookey, *Catalyzed crystallization of glass in theory and Practice*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1959, 51(1), 805-808.
- <sup>12</sup> S.D. Stookey, *Photosensitively opacifiable glass*, US Patent No.: 2 684 911, 1954-09-18.
- <sup>13</sup> G. H. Beall, D. A. Duke, *Glass-ceramic technology*, in *Glass science and technology* (D. R. Uhlmann & N. J. Kreidl ed.), Orlando, Academic Press, vol. 1, pp. 404-445.
- <sup>14</sup> G. H. Beall, *Design and properties of glass-ceramics*, *A. Rev. Mater. Sci.*, (1992), 22, 91-119.
- <sup>15</sup> G. H. Beall, *Glass-ceramics: recent development and application*, in *Nucleation and crystallization in glasses and liquids* (M. C. Weinberg ed.), *Transactions Series*, Westerville, Ohio, The American Ceramic Society, (1993), vol. 30, pp. 241-266.
- <sup>16</sup> Wolfram Holand, Volker Rheinberger and Marcel Schweiger, *Control of nucleation in glass ceramics*, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, (2003), 361, 575-589.
- <sup>17</sup> F. Auzel, D. Pecile, and D. Morin, *Rare earth doped vitroceraamics: new, efficient, blue and green emitting materials for infrared up-conversion*, *J. Electrochem. Soc.*, (1975), 122, 101-107.
- <sup>18</sup> Y. Wang, J. Ohwaki., *New transparent vitro ceramics codoped with  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  for efficient frequency upconversion*, *Appl. Phys. Lett.*, (1993), 63(24), 3268-3270.