

Al³⁺ /Eu²⁺ 共掺杂高硅氧玻璃的荧光特性

龚凡涵¹ 钱 奇¹ 杨中民¹ 张勤远¹ 刘艳春^{1,2} 张 琪¹ 侯来广² 宋武元^{1,3}

¹华南理工大学光通信材料研究所, 发光材料与器件国家重点实验室, 广东 广州 510640
²广州锐得森特种陶瓷科技有限公司, 广东 广州 510460
³广东出入境检验检疫局, 广东 广州 510623

摘要 由纳米多孔玻璃制备了 Al³⁺ /Eu²⁺ 共掺杂的高硅氧玻璃, 并研究了在纳米多孔玻璃基质中共掺杂 Al³⁺ 离子对 Eu²⁺ 离子 450 nm 处蓝色荧光强度和荧光峰位的影响。结果表明, 共掺杂 Al³⁺ 离子可分散多孔玻璃中丛聚的 Eu²⁺ 离子, 加之 Al₂O₃ 较低的声子能量, 使 Eu²⁺ 离子的蓝色荧光发射显著增强; 并且由于共掺杂的 Al³⁺ 降低了 Eu²⁺ 离子 5d 轨道劈裂幅度, 随着 Al³⁺ 离子含量的增加, Eu²⁺ 离子荧光峰蓝移。

关键词 材料; Eu²⁺ 离子; Al³⁺ 离子; 高硅氧玻璃; 荧光性质

中图分类号 TQ171.719 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201239.1106002

Fluorescence Properties of Al³⁺ /Eu²⁺ Co-Doped High Silica Glass

Gong Fanhan¹ Qian Qi¹ Yang Zhongmin¹ Zhang Qinyuan¹ Liu Yanchun^{1,2}
Zhang Qi¹ Hou Laiguang² Song Wuyuan^{1,3}

¹State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, Institute of Optical Communication Materials, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China
²Guangzhou REDSUN Special Ceramics Co., Ltd., Guangzhou, Guangdong 510460, China
³Guangdong Exit-Entry Inspection and Quarantine Bureau, Guangzhou, Guangdong 510623, China

Abstract Al³⁺ /Eu²⁺ co-doped high silica glass is obtained by sintering porous glass impregnated in Al³⁺ and Eu²⁺ ion-containing solutions. Effects of different Al³⁺ concentrations on the fluorescence intensity and the emission peak of Eu²⁺ ions in high silica glass under ultraviolet (UV) excitation are investigated. The results show that, with the properly increased concentrations of Al³⁺, a remarkable increase in the fluorescence intensity of Eu²⁺ ions centered at 450 nm under UV excitation can be observed because of both the action of Al³⁺ ions dispersing Eu²⁺ ions in the high silica glass matrix and the lower phonon energy of Al₂O₃. Meanwhile, since Al³⁺ codopant decreases the splitting extent of 5d energy band of Eu²⁺ ion in high silica glass, an obvious blue shift of the emission peak of Eu²⁺ ions can be observed with increasing Al³⁺ content.

Key words materials; Eu²⁺ ion; Al³⁺ ion; high silica glass; fluorescence property

OCIS codes 160.2540; 160.2750; 160.5690

1 引 言

在利用紫外或紫光激发三基色荧光粉获得白光 LED 的方法中^[1], Eu²⁺ 离子掺杂荧光粉是一种重要的蓝色荧光材料。用 Eu²⁺ 离子掺杂玻璃代替蓝色

荧光粉用于制作白光 LED 封装外壳, 既可以吸收对人体有害的紫外线, 避免紫外污染^[2], 又可以将紫外线转化成有用的可见光。并且, 由于玻璃的化学稳定性好, 用稀土掺杂发光玻璃代替荧光粉可大幅度

收稿日期: 2012-05-03; 收到修改稿日期: 2012-07-08

基金项目: 国家 863 计划(2011AA030203)、国家自然科学基金(U0934001)和广州市白云区科技项目(2009-sz-19)资助课题。

作者简介: 龚凡涵(1986—), 女, 硕士研究生, 主要从事稀土掺杂材料方面的研究。E-mail: gongfanhan@yahoo.com.cn

导师简介: 钱 奇(1967—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事玻璃材料和光纤等方面的研究。

E-mail: qianqi@scut.edu.cn(通信联系人)

减低荧光粉的光衰现象^[3,4],并提高白光 LED 的光效和寿命。

石英玻璃稳定性好、热膨胀系数小、耐热冲击、光学损耗低和机械强度高,适合作为稀土掺杂发光玻璃的基质材料^[5~7]。然而石英玻璃中 Eu^{2+} 离子掺杂浓度不高,易自发团簇产生浓度猝灭,限制了稀土掺杂石英玻璃的应用^[8~10]。采用纳米微孔玻璃制备 Eu^{2+} 离子掺杂的高硅氧玻璃,可以利用纳米材料的高比表面效应改善 Eu^{2+} 离子在玻璃中的分布均匀性。并且,由多孔玻璃烧结成高硅氧玻璃是在较低温度下进行的, Eu^{2+} 离子迁移困难,能抑制 Eu^{2+} 离子的自发团簇和浓度猝灭,并提高 Eu^{2+} 离子的荧光强度^[11]。

在用 Eu^{2+} 离子掺杂高硅氧玻璃代替蓝色荧光粉产生白光 LED 的方案中,需要提高 Eu^{2+} 离子在高硅氧玻璃中的发光强度,以提高白光 LED 的光效;还需要调整玻璃中 Eu^{2+} 离子的色度坐标,以利于调控白光 LED 的色度、色温等参数。本文制备了 $\text{Eu}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 共掺杂的高硅氧玻璃,研究了纳米多孔玻璃的制备和高硅氧玻璃中 Al^{3+} 对 Eu^{2+} 离子蓝色荧光的影响,并分析、讨论了 Al^{3+} 增强 Eu^{2+} 离子蓝色荧光强度和影响荧光峰位的作用机制,为利用纳米多孔玻璃基质调控和优化 Eu^{2+} 离子蓝色荧光发射提供科学依据。

2 实 验

2.1 纳米多孔玻璃制备

实验制备的纳米多孔玻璃母体玻璃组成(质量分数)为: $63.5\text{SiO}_2-28\text{B}_2\text{O}_3-8.5\text{Na}_2\text{O}$ 。制备均质母体玻璃所用原料为分析纯的 SiO_2 、 H_3BO_3 和 Na_2CO_3 。按配方称取混合料,在陶瓷研钵中充分研磨混合后,放入铂坩埚并置于 $1550\text{ }^\circ\text{C}$ 硅钼棒电炉中熔化 1 h,将熔融均质玻璃液浇铸在钢模上成型,再移入退火炉中于 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 退火。成型后的玻璃经切割、研磨后,加工成所需尺寸的玻璃片。

将均质玻璃片在 $530\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 24 h 使玻璃发生分相,即富硅相和富硼相。分相后的玻璃放入 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 盐酸溶液(2 mol/L)与 NH_4Cl 溶液(饱和)的混合液中浸析 30 h,以滤除分相玻璃中的富硼相。而后玻璃基片放入 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 去离子水中,溶出多孔玻璃中残留的不稳定硅酸胶。再将玻璃片放入蒸馏水中用超声波清洗,以完全去除玻璃孔隙中残留的酸液和硅酸胶,干燥后获得清洁的纳米多孔玻璃。

2.2 $\text{Al}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 共掺杂高硅氧玻璃制备

利用上述方法制备纳米多孔玻璃后,进一步制备了钕和铝离子共掺杂的高硅氧玻璃。首先将分析纯 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解于蒸馏水中配制成 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 物质的量浓度为 0.05%, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 物质的量浓度为 0、0.2%、0.6% 和 1.0% 的离子溶液。再将多孔玻璃浸入到配制好的离子溶液中 12 h,取出后在室温下干燥;最后在高温炉中于 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 、CO 还原气氛中烧结 2 h,使多孔玻璃中 Eu^{3+} 还原为 Eu^{2+} 离子,获得 $\text{Al}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 共掺杂的透明、密实的高硅氧玻璃。作为对比,实验同时制备了无掺杂的高硅氧玻璃。

2.3 玻璃性质测试

玻璃样品的形貌测试采用德国 LEO1530Vp 扫描电镜(SEM),分辨率为 1 nm;样品的 X 射线衍射(XRD)测试在 Philips Model PW 1830 型衍射仪上进行,采用 $\text{Cu}/\text{K } \alpha_1$ 辐射线($\lambda=0.154056\text{ nm}$)为辐射源;使用美国 Micromeritics 公司的 TristarII3020 型全自动比表面和孔径分布测定仪测量了多孔玻璃结构参数(氮吸附法);玻璃的吸收光谱在 Perkin-Elmer Lambda-900 UV/VIS/NIR 光谱仪上测定,测量范围为 $200\sim 3200\text{ nm}$ 。玻璃样品的紫外激发光谱和荧光谱采用 Edinburgh FLS920 型荧光光谱仪测量,用氙灯为抽运源,以 Hamamatsu 公司的 R928P 光电管探测荧光。所有测试均在室温下完成。

3 结果与讨论

图 1 所示为质量分数为 $63.5\text{SiO}_2-28\text{B}_2\text{O}_3-8.5\text{Na}_2\text{O}$ 的均质玻璃在 $530\text{ }^\circ\text{C}$ 下分相热处理后的 XRD 光谱。由图 1 可知,图中仅有非晶态弥散峰,表明透明的均质玻璃在在 $530\text{ }^\circ\text{C}$ 下分相热处理后,乳浊的

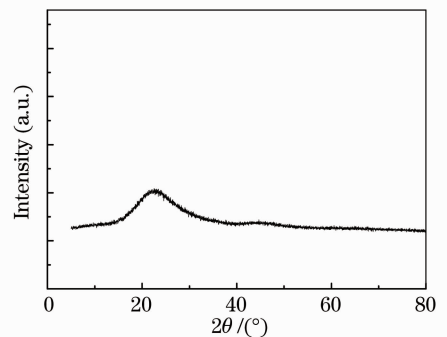


图 1 质量分数为 $63.5\text{SiO}_2-28\text{B}_2\text{O}_3-8.5\text{Na}_2\text{O}$ 的玻璃分相后的 XRD 图

Fig. 1 XRD diagram after the glass phase separation with of mass fraction the $63.5\text{SiO}_2-28\text{B}_2\text{O}_3-8.5\text{Na}_2\text{O}$

玻璃没有析出晶体相,而是在玻璃中形成相结构。

分相的玻璃在 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 、 2 mol/L 的盐酸溶液和饱和 NH_4Cl 溶液的混合液中浸析 30 h 后,分相玻璃中的富硼相被滤除,形成纳米多孔玻璃,其 SEM 放大形貌如图 2 所示。在图 2 中可观察到蠕虫状连通的微孔,可初步判定玻璃中微孔的尺寸在数十纳米范围。进一步由氮吸附法测量了多孔玻璃中孔的结构参数,图 3 所示为多孔玻璃氮等温吸附和脱附曲线与孔径分布曲线。根据图 3(a)液氮吸附等温线和 BET 多层吸附模型^[12] 获得了多孔玻璃的比表面积和孔容;采用 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)模型计算了多孔玻璃的孔径分布^[13]。一般而言,脱附

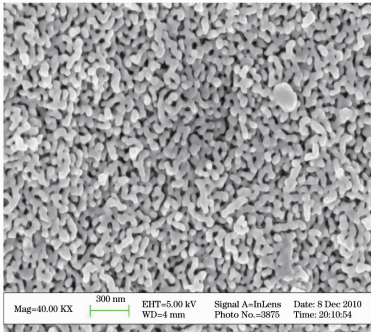


图 2 纳米多孔玻璃的扫描电镜断面形貌图
Fig. 2 SEM cross section morphology of nanoporous glass

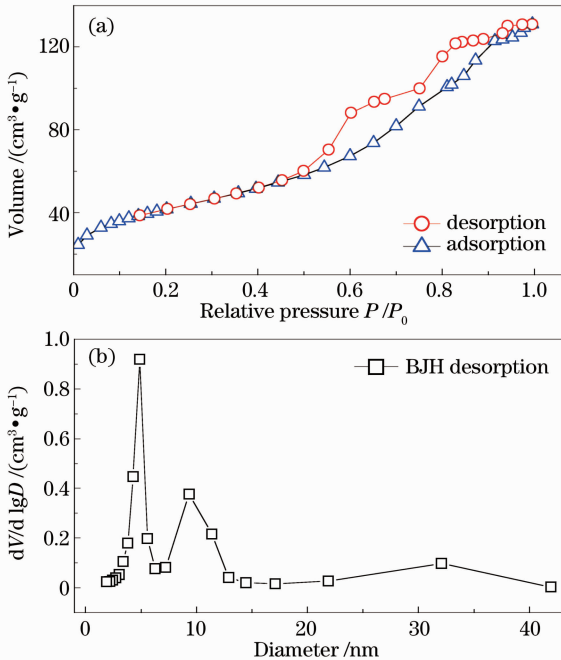


图 3 (a)多孔玻璃的氮等温吸附和脱附曲线;
(b)孔径分布曲线

Fig. 3 (a) Isothermal nitrogen adsorption and desorption curves; (b) aperture distribution of porous glass

等温线更接近于热力学稳定状态,故通常由脱附等温线计算孔径分布。假定孔为圆柱形,则根据开尔文方程^[14],开尔文半径(r_k)可表示为

$$r_k = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln(P/P_0)}, \quad (1)$$

式中 γ 为吸附质在沸点时的表面张力, V_m 为液氮的摩尔体积, P/P_0 为相对压力。玻璃孔隙中液氮脱附后,孔壁还残留有一层氮吸附层,根据 Boer 公式此吸附层厚度(t)为^[15]

$$t = \left[\frac{13.99}{\lg(P/P_0) + 0.034} \right]^{1/2}, \quad (2)$$

因此实际多孔玻璃孔半径为 $r_B = r_k + t$ 。依据(1)式和(2)式获得的多孔玻璃孔径分布如图 3(b)所示。表 1 给出了多孔玻璃的孔结构参数。由图 3(b)可知,多孔玻璃孔径主要分布在三个区间: $3\sim 6\text{ nm}$ 、 $7\sim 12\text{ nm}$ 和 $20\sim 30\text{ nm}$,但多数孔的孔径在 $7\sim 12\text{ nm}$,孔径在 $20\sim 30\text{ nm}$ 的孔较少,平均孔径为 5.73 nm 。大量的纳米孔使多孔玻璃比表面积高达 $143.90\text{ m}^2/\text{g}$,有利于掺杂离子在玻璃中均匀分布。

表 1 多孔玻璃孔结构参数

Table 1 Pores structural parameters of porous glass

Heat treatment process	Specific surface area / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume / $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore size / nm
$530\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h	143.90	19.19×10^{-2}	5.73

图 4 所示为 1.5 mm 厚分相玻璃、纳米多孔玻璃和 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结后的高硅氧玻璃透射光谱。图 4 显示烧结后的高硅氧玻璃在紫外至红外波段均有较高透射率,其紫外截止波长为 230 nm ,表明高硅氧玻璃掺杂稀土离子后作为有源光学材料可利用紫外光抽运。图 4 中纳米多孔玻璃(红线,彩图请见网络电子版)存在三个强的 OH^{-1} 基团吸收带: 1410 nm 、

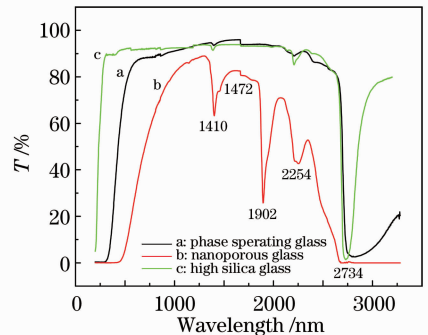


图 4 分相玻璃、纳米多孔玻璃和无掺杂高硅氧玻璃的透射光谱

Fig. 4 Transmission spectra of the phase separation glass, the nanoporous glass and the high silica glass

1902 nm 和 2254 nm, 分别归于 OH^- 、 H_2O 和 B-OH 振动引起的吸收带^[16,17]。而烧结后的多孔玻璃(绿线)的透射光谱曲线中上述三个吸收带已消失, 表明高温烧结可大幅度降低多孔玻璃中的羟基含量。

图 5 给出了 $\text{Al}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 共掺杂高硅氧玻璃与 Eu^{2+} 单掺杂高硅氧玻璃在 360 nm 光激发下的荧光光谱, 插图显示为掺杂高硅氧玻璃的激发光谱。由图 5 可知, 随着 Al^{3+} 离子含量的增加, 激发峰由 330 nm 迁移到 360 nm 处。图 5 中荧光谱在 400~570 nm 范围内展示了荧光发射带, 其发光峰值位于 450 nm 附近。玻璃中铕离子可以以 Eu^{2+} 或 Eu^{3+} 状态存在^[16]。 Eu^{2+} 离子光发射对应 $4f^6 5d \rightarrow 4F^7 ({}^8S_{7/2})$ 跃迁, 其 $f \sim d$ 光谱因 $5d$ 波函数在空间的伸展和晶格振动而呈现宽带发射光谱, 并随基质组成与结构的变化而变化。此跃迁属于宇称允许跃迁, 其发射要比 $4f$ 壳层内的受迫电偶极跃迁强许多, 这可保证对抽运光的有效吸收, 因而常为强的蓝光发射^[18]; 而 Eu^{3+} 离子发射红光, 对应 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ 跃迁, 因 $4f^n$ 价电子被 $5s^2 5p^6$ 电子层屏蔽, Eu^{3+} 的 $4f$ 能级间的电子跃迁受晶体场的影响小, 因而 Eu^{3+} 的特征激发与发射光谱均呈锐线^[19]。图 5 中荧光带在 450 nm 处的蓝色波段, 因此可判定荧光为 Eu^{2+} 离子的 $4f^6 5d \rightarrow 4F^7 ({}^8S_{7/2})$ 跃迁发射。

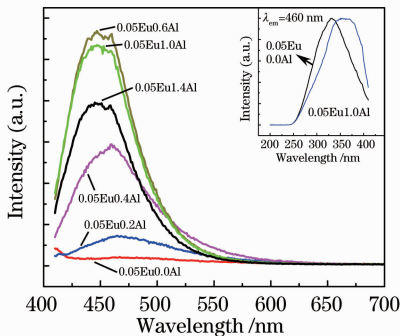


图 5 $\text{Eu}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 共掺杂高硅氧玻璃的荧光光谱。插图为 Eu^{2+} 单掺杂和 $\text{Eu}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 共掺杂高硅氧玻璃的激发光谱

Fig. 5 Fluorescent spectra of $\text{Eu}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ co-doped high silica glasses. The inset displays the excitation spectra ($\lambda_{em} = 460 \text{ nm}$) of Eu^{2+} doped and $\text{Eu}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ co-doped high silica glasses

已有的研究表明, 在空气中烧结合 Al^{3+} 的多孔玻璃可使玻璃中三价铕离子还原为二价铕离子。当铝离子掺入后在一定温度下会与多孔玻璃孔道表面的硅形成一些特殊的结构, 这些结构配合三价铕离子可以对水起到催化分解的作用^[20]。在烧结的过程中, 水分子转变为氢氧根和氢离子, 同时由于铕离

子的催化作用羟基转变为水分子和氧分子, 在此过程中产生的多余电子与三价铕离子结合将铕离子还原为二价^[17]。实验中将 $\text{Al}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺杂纳米多孔玻璃在 1100 °C 的 CO 气氛中烧结, 可使三价铕离子更充分地转变为二价铕离子。因此多孔玻璃在 360 nm 光激发下仅显示出二价铕离子的蓝色荧光, 如图 5 所示。

纳米多孔玻璃由于其特殊的多孔结构, 具有很大的比表面积。多孔玻璃经过热酸处理和过滤清洗, 在微孔表面留下大量的悬挂键缺陷, 这些悬挂键有硅氧四面体失去氧而产生的硅, 也有在分相玻璃中富硅相中溶解的少量硼, 表面高密度悬挂键的能量高、活性强, 具有强吸附能力。多孔玻璃浸入到铕离子溶液后, 铕离子易被吸附在孔的表面而降低表面活性, 从而起到对铕离子的分散作用。但是这种依靠多孔玻璃的大比表面积的分散作用仅是物理分散。铕离子具有较大的离子场强 $Z/r = 1.79$, 其中 Z 和 r 分别为 Eu^{2+} 离子电价和半径, 需要配位非桥氧以屏蔽阳离子场强。当 Eu^{2+} 离子进入 SiO_2 网络中时, SiO_2 玻璃不能提供充足的非桥氧, 从而使玻璃体系的热焓较高, 形成 Eu^{2+} 离子富积区以共用有限的非桥氧, 降低体系的热焓值, 最终在多孔玻璃中孔隙处形成部分团聚的 Eu^{2+} 离子^[21], 导致 Eu^{2+} 离子单掺杂的高硅氧玻璃中较弱的蓝色荧光, 如图 5 中红线所示。

由图 5 可知, 玻璃中共掺杂 Al^{3+} 离子对 Eu^{2+} 发光的影响是十分显著的, 主要表现在荧光强度和荧光峰位。在玻璃中共掺杂铝离子显著增强了 Eu^{2+} 发光强度, 并且在一定范围内随着 Al^{3+} 浓度的增加荧光强度逐渐增大, 最大可增强荧光强度约 10 倍(对比 Eu^{2+} 单掺杂高硅氧玻璃)。 Al^{3+} 离子掺入进入多孔玻璃中后形成两种构型: 作为玻璃网络形成体的四面体构型 $[\text{AlO}_4]$ 和作为玻璃网络中间体的八面体构型 $[\text{AlO}_6]$ 。当 Al^{3+} 离子进入玻璃时, Al^{3+} 能较好地溶入 SiO_2 网络中。并且 Al^{3+} 与稀土离子具有较好的亲和性, 使 Eu^{2+} 离子易于与 Al_2O_3 配位^[22]。 Eu^{2+} 离子与网络形成体 $[\text{AlO}_4]$ 、 $[\text{SiO}_4]$ 和网络中间体 $[\text{AlO}_6]$ 配位, 降低了过剩的热焓, 因此多孔玻璃中 Al^{3+} 分散了丛聚的 Eu^{2+} 离子导致蓝色荧光增强; 另外, Al_2O_3 的声子能量为 720 cm^{-1} ^[23], 远低于 SiO_2 玻璃 1100 cm^{-1} 的声子能量。因此, 将 Al^{3+} 离子引入多孔玻璃中降低 Eu^{2+} 离子的无辐射弛豫, 是增强 Eu^{2+} 离子蓝色荧光强度的另一个因素。

图 5 中 Eu^{2+} 离子荧光强度随浸泡多孔玻璃的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液浓度的增加而增强。当 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 物质的量浓度为 0.6% 时 Eu^{2+} 离子荧光强度最大, 浓度进一步增大, 则 Eu^{2+} 离子荧光强度降低, 此现象联系到 Eu^{2+} 离子配位情况的变化。高硅氧玻璃的烧结温度只有 1100 °C, 低于石英玻璃的熔融温度。因此, 高硅氧玻璃的烧结过程近于固相烧结, 没有玻璃的充分流动过程, 很大程度上抑制了 Al^{3+} 离子与 SiO_2 的充分熔合, 因此, 在高硅氧玻璃烧结前原有孔隙位置处形成富铝区域。当铝离子含量过多时, 配位氧离子不足, 网络中间体 $[\text{AlO}_6]$ 转变为四面体 $[\text{AlO}_4]$, 减少了非桥氧。如前所述, 降低的非桥氧数量使 Eu^{2+} 离子又产生一定程度的团聚。因此, 多孔玻璃中引入过多的 Al^{3+} 离子反而会降低 Eu^{2+} 离子的荧光强度。

共掺杂 Al^{3+} 离子对高硅氧玻璃荧光的另一种效应对荧光峰位的影响, 如图 5 所示。随着 Al^{3+} 浓度的增加, Eu^{2+} 离子荧光峰值不断蓝移, 最多可蓝移 30 nm。 Eu^{2+} 的宽带发光属于 f-d 跃迁, Eu^{2+} 的 5d 能级在晶场中劈裂为 t_{2g} 和 e_g 两组简并态。两组简并态之间的能级差强烈受 Eu^{2+} 周围配位场的影响, 5d 电子所受晶场的势能函数可表示为^[24]

$$V(\mathbf{r}) = \frac{-12\sqrt{\pi}qY_{0,0}}{R} - \frac{7\sqrt{\pi}q}{3} \cdot \frac{1}{R^5} \left[Y_{4,0} + \sqrt{\frac{5}{14}}(Y_{4,4} + Y_{4,-4}) \right], \quad (3)$$

式中 q 为配体所带电荷, R 为 Eu^{2+} 离子与配体氧离子间的距离, $Y_{\lambda,\sigma}$ 为球谐函数。(3) 式中第一项是球形对称场, 它对 Eu^{2+} 离子 d 轨道能级劈裂无贡献; 第二项决定 5d 轨道在晶场中的劈裂幅度。由此可见, 对于氧化物基质来说配体场强度只与 R 值有关, 5d 轨道劈裂幅度与 R^5 成反比。高硅氧玻璃中, $\text{Si}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 和 $\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 键的键长分别为 $R_{\text{Si-O}} = 0.162 \text{ nm}$, $R_{\text{Al-O}} = 0.172 \text{ nm}$ 。假定在玻璃网络中, Eu^{2+} 离子占据了阳离子的格位, 则铕氧键的键长变化可近似与铕离子所占据格位的阴阳离子键长成比例^[24]。因此, 铝离子共掺杂含量的增加使 Eu^{2+} 离子 5d 轨道劈裂幅度减小, 导致 Eu^{2+} 离子荧光发射峰值波长蓝移。

4 结 论

利用 63.5 SiO_2 -28 B_2O_3 -8.5 Na_2O 玻璃分相后酸溶的方法制备了平均孔径为 5.7 nm 的多孔玻璃。纳米多孔玻璃浸入 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶

液, 经 1100 °C 烧结后获得 $\text{Al}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 共掺杂的高硅氧玻璃。共掺杂的 Al^{3+} 离子显著影响了高硅氧玻璃中 Eu^{2+} 离子的蓝色荧光发射强度: 随着玻璃中 Al^{3+} 浓度的增加, 由于 Al^{3+} 离子分散了丛聚的 Eu^{2+} 离子以及 Al_2O_3 低的声子能量, 使 Eu^{2+} 离子荧光增强。但是多孔玻璃中引入过多的 Al^{3+} 则使 Eu^{2+} 离子重新团聚, 导致 Eu^{2+} 离子荧光强度降低; 同时, 共掺杂的 Al^{3+} 降低了 Eu^{2+} 离子 5d 轨道的劈裂幅度, 使 Eu^{2+} 离子的荧光发射峰蓝移。

参 考 文 献

- 1 C. H. Kuo, J. K. Sheu, S. J. Chang *et al.*. n-UV + blue/green/red white light emitting diode lamps[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, **42**(4B): 2284~2287
- 2 Xu Guofang, Rao Haibo, Yu Xinmei *et al.*. The realization of white LEDs and the selection of phosphor materials [J]. *Advanced Display*, 2007, **18**(8): 59~63
徐国芳, 饶海波, 余心梅等. 白光 LED 的实现及荧光粉材料的选取[J]. *现代显示*, 2007, **18**(8): 59~63
- 3 N. Narendran, Y. Gu, J. P. Freyssonier *et al.*. Solid-state lighting: failure analysis of white LEDs[J]. *J. Cryst. Growth*, 2004, **268**(3-4): 449~456
- 4 Y. L. Khait, J. Salzman, R. Beserman. Kinetic model for gradual degradation in semiconductor lasers and light-emitting diodes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **53**(22): 2135~2137
- 5 B. S. Balzhinimaev, E. A. Paukshtis, S. V. Vanag *et al.*. Glass-fiber catalysts: novel oxidation catalysts, catalytic technologies for environmental protection[J]. *Catalysis Today*, 2010, **151**(1-2): 195~199
- 6 R. C. Kurkjian, J. T. Krause, M. J. Matthewson. Strength and fatigue of silica optical fibers[J]. *J. Lightwave Technol.*, 1989, **7**(9): 1360~1370
- 7 Li Zhongya, Cheng Lei, Li Chengfu. Study of laser damage of fused silica and sapphire crystal[J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **29**(10): 920~924
李仲伢, 程雷, 李成富. 熔石英玻璃和白宝石晶体激光损伤的研究[J]. *中国激光*, 2002, **29**(10): 920~924
- 8 J. Y. Hu, H. W. Yang, Y. J. Chen *et al.*. Properties and structure of Yb^{3+} doped zinc aluminum silicate phosphate glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2011, **357**(11-13): 2246~2250
- 9 Jiang Dong, Hu Xiaoyun, Miao Zhonghai *et al.*. Luminescent properties of Eu^{3+} in nano-matrix SiO_2 [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(2): 449~452
江东, 胡晓云, 苗仲海等. 纳米 SiO_2 基质中 Eu^{3+} 的发光特性[J]. *中国激光*, 2009, **36**(2): 449~452
- 10 Xia Haiping, Song Hongwei, Zhang Jianli *et al.*. Preparation of $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ glass containing Eu^{3+} ions and its temperature dependence of fluorescence spectra and structure[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(12): 1488~1491
夏海平, 宋宏伟, 章践立等. 含 Eu^{3+} 离子的 $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系统玻璃的制备及其变温发射光谱与结构特性[J]. *光学学报*, 2002, **22**(12): 1488~1491
- 11 Da Ning, Yang Lüyun, Peng Mingying *et al.*. Spectral properties of Er^{3+} doped high silica glass[J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(6): 2771~2776
达宁, 杨旅云, 彭明营等. 掺铒高硅氧玻璃光谱性质的研究[J]. *物理学报*, 2006, **55**(6): 2771~2776
- 12 K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul. Reporting physisorption data for gas/solid systems[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1982, **54**(11): 2201~2218

- 13 E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**(1): 373~380
- 14 L. D. Gelb, K. E. Gubbins. Pore size distributions in porous glasses: a computer simulation study [J]. *Langmuir*, 1999, **15**(2): 305~308
- 15 T. Miyata, A. Endo, T. Ohmori *et al.*. Evaluation of pore size distribution in boundary region of micropore and mesopore using gas adsorption method [J]. *J. Colloid and Interface Science*, 2003, **262**(1): 116~125
- 16 Z. W. Pei, Q. H. Zeng, Q. Su. The application and a substitution defect model for $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ reduction in non-reducing atmospheres in borates containing BO_4 anion groups [J]. *J. Physics and Chemistry of Solids*, 2000, **61**(1): 9~12
- 17 Q. Zhang, Y. B. Qiao, B. Qian. Luminescence properties of the Eu-doped porous glass and spontaneous reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} [J]. *J. Lumin.*, 2009, **129**(11): 1393~1397
- 18 C. F. Zhu, Y. X. Yang, X. L. Liang *et al.*. Composition induced reducing effects on Eu ions in borophosphate glasses [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(9): 2984~2986
- 19 M. Nogami, T. Kawaguchi, A. Yasumori. Spectral hole burning of Eu^{3+} -doped Al_2O_3 - SiO_2 glass prepared by melt quenching [J]. *Opt. Commun.*, 2001, **193**(1-6): 237~244
- 20 Zhang Qiang, Qiao Yanbo, Qian Bin *et al.*. Optical property of Eu-doped and Eu/Al-codoped high silica glass [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(21): 139~141
张 强, 乔延波, 钱 滨 等. 铕离子掺杂和铕铝共掺高硅玻璃的光谱性能 [J]. *光子学报*, 2008, **37**(21): 139~141
- 21 B. E. Warren, A. G. Pincus. Atomic consideration of immiscibility in glass systems [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1940, **23**(10): 301~304
- 22 A. Kazuo, N. Hiroshi, K. Ken *et al.*. Aluminum or phosphorus co-doping effects on the fluorescence and structural properties of neodymium-doped silica glass [J]. *J. Appl. Phys.*, 1986, **59**(10): 3430~3436
- 23 C. Wang, M. Y. Peng, N. Jiang *et al.*. Tuning the Eu luminescence in glass materials synthesized in air by adjusting glass compositions [J]. *Mater. Lett.*, 2007, **61**(17): 3608~3611
- 24 Sun Jiayao, Shi Chunshan, Li Youmo. Spectral characteristic and its regularity of low valency rare earth ions in complex oxides. III. The influence of the crystal environment and chemical factors on luminescence property of Eu^{2+} [J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 1989, **7**(2): 41~46
孙家跃, 石春山, 李有漠. 低价稀土离子在含氧化合物中的光谱特性及其变化规律 [J]. *中国稀土学报*, 1989, **7**(2): 41~46

栏目编辑: 韩 峰