

分相温度对 $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺高硅氧玻璃发光性质的影响

金 雷 雷小华* 杜晓晴 任林娇 陈伟民

(重庆大学光电工程学院光电技术与系统教育部重点实验室, 重庆 400044)

摘要 高硅氧发光玻璃是一种极具研究潜力的新型发光材料,制备过程中其分相温度是影响最终光致发光性质的重要因素。在不同分相温度下制备了多孔玻璃,并在相同吸附条件下制备了 $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺的高硅氧发光玻璃,测试了各多孔玻璃的比表面积参数和相应高硅氧发光玻璃的发射光谱。多孔玻璃比表面积参数测试结果表明,随着分相温度升高,多孔玻璃的比表面积先减小后增大。发射光谱测试结果表明,随着分相温度升高,烧结制备的高硅氧发光玻璃的发射特征峰峰值位置相同,发光强度先减小后增大。其中分相温度为 $620\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的多孔玻璃具有最大的比表面积,所制备的高硅氧发光玻璃具有最大的发光强度。

关键词 材料;高硅氧发光玻璃;多孔玻璃;发射光谱;比表面积

中图分类号 TQ171;O433 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201239.s206002

Effect of Phase Separation Temperature on Photoluminescence Properties of $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ Co-Doped High Silica Glasses

Jin Lei Lei Xiaohua Du Xiaoqing Ren Linjiao Chen Weimin

(Key Laboratory of Optoelectronic Technology and Systems, Ministry of Education, College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract High silica glass is a potential luminescence material in the future, whose photoluminescence properties are seriously influenced by phase separation temperature in the procedure. Porous glass with different phase separation temperatures and $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ co-doped high silica luminescence glass with the same adsorption conditions are prepared. The specific surface area parameters of porous glass and the emission spectra of corresponding high silica luminescence glass are measured. The specific surface area measurement results indicate that the specific surface area of porous glass decrease firstly and then increase when the phase separation temperature is rising. The emission spectra of high silica luminescence glass indicate that the positions of characteristic peaks of high silica luminescence glass remain unchanged, while the emission intensity decreases firstly and then increases when the phase separation temperature is rising. Porous glass with phase separation temperature $620\text{ }^{\circ}\text{C}$ has relative maximal specific surface area and corresponding high silica luminescence glass has the maximal emission intensity.

Key words materials; high silica glass; porous glass; emission spectrum; specific surface area

OCIS codes 160.2540; 160.2750; 300.2140; 300.6280

1 引言

高硅氧发光玻璃具有较好的力学特性、抗冲击能力和化学稳定性等优点,相较于高温熔融方法制

备的发光玻璃,具有发光强度高和量子效率高等优点,在功率型发光二极管(LED)^[1]、激光器件^[2]和光纤放大器^[3]等领域具有应用潜力。

收稿日期: 2012-05-25; 收到修改稿日期: 2012-07-07

基金项目: 国家自然科学基金(61007030)资助课题。

作者简介: 金 雷(1983—),男,博士研究生,主要从事发光材料方面的研究。E-mail: laying3@126.com

导师简介: 陈伟民(1955—),男,博士,教授,主要从事发光材料和 LED 灯具设计检测等方面的研究。

E-mail: wmchen0802@126.com

* 通信联系人。E-mail: xhlei@cqu.edu.cn

已经有许多关于稀土离子在高硅氧玻璃中的发光性质^[4~6]的研究。其中, Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 分别在蓝光、黄光波段有明显的发射峰, 将 Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 共同掺杂可以得到白光发射^[7]。结果表明, $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺高硅氧发光玻璃的发光强度还较弱, 这有可能是因为通过多孔玻璃表面吸附而使高硅氧发光玻璃中引入的稀土离子掺杂量较小。因此需要进一步研究以增大 $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺高硅氧玻璃中的掺杂量。通常, 多孔玻璃对发光离子的吸附量即高硅氧玻璃的掺杂量是通过吸附时发光离子溶液的浓度来控制的^[5]。然而, 在固液界面发生的吸附过程不仅与溶液有关, 而且与固体表面性质有关, 多孔玻璃表面性质也在一定程度上影响了高硅氧发光玻璃的光谱性质。基体玻璃热处理分相温度对多孔玻璃的表面性质参数有重要影响, 如对平均孔径、比表面积等^[8,9]。因此分相温度是影响高硅氧发光玻璃光谱性质的一个重要参数。

本文研究了分相温度对高硅氧发光玻璃光谱性质的影响。在多孔玻璃里通过固-液吸附引入了 $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$, 并在还原气氛下烧结, 得到了 $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺高硅氧发光玻璃, 测试了不同分相温度下制备的多孔玻璃比表面积等表面物理参数, 研究了相应高硅氧发光玻璃的光致发光性质, 为进一步研究高效率、高光强的高硅氧发光玻璃奠定了基础。

2 实 验

实验中采用的硼硅酸盐基体玻璃是由某特种玻璃厂的硼硅酸盐料球制成, 其标称成分如表 1 所示。将料球切割成平板玻璃片作为基体玻璃片。为研究分相温度对高硅氧发光玻璃光致发光性质的影响, 选择了 3 组基体玻璃片, 分别采用不同的分相温度进行分相。分相温度分别为 620 °C, 630 °C 和 640 °C, 相应的样品编号为 S620, S630 和 S640。为保证充足的分相时间, 实验中选择分相时间为 30 h^[10]。

表 1 硼硅酸盐基体玻璃成分(质量分数, %)

Table 1 Composition of raw glass (mass fraction, %)

SiO_2	B_2O_3	Na_2O	Al_2O_3
68.0	22.5	8.0	1.5

将分相后的玻璃样品浸没在 1 mol/L 的稀盐酸中, 放置在 95 °C 的烘箱中保持 4 d, 用蒸馏水反复冲洗即可得到多孔玻璃。将由不同分相温度制备的多孔玻璃浸没在稀土发光离子混合溶液中 2 d, 然后干燥。稀土离子混合溶液均为 0.2 mol/L 的 DyCl_3 和 0.1 mol/L 的 EuCl_3 。将吸附掺杂有稀土离子的 3

组多孔玻璃放在硅钼棒高温炉中, 在还原气氛下缓慢升温至 900 °C, 并保温 1 h 即可得到在不同分相温度下制备的 $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺高硅氧发光玻璃样品。

多孔玻璃比表面积数据测试仪器采用的是美国麦克仪器公司的 ASAP 2020 比表面积测试仪, 用氮吸附静态容积法(BET)测定玻璃样品的表面物理参数。高硅氧发光玻璃的发射光谱在室温下采用岛津 RF5301 荧光分光光度计进行测试。在进行光谱测试前, 每块玻璃样品打磨成 10 mm × 10 mm × 1.5 mm 的平板玻璃片, 并两面抛光。

3 结果与讨论

3.1 不同分相温度下多孔玻璃的平均孔径和比表面积

吸附掺杂和烧结中使用的多孔玻璃样品均为平板状, 因此取适当大小的块状多孔玻璃样品, 在比表面积测试仪中测试其表面物理参数。不同分相温度下制备的多孔玻璃的平均孔径、比表面积和孔容积如表 2 所示。可见随着分相温度的升高, 多孔玻璃的平均孔径先增大后减小, 比表面积先减小后增大。其中, S620 的平均孔径最小, 比表面积最大, 而 S630 的平均孔径最大, 比表面积最小。

表 2 不同分相温度制备的多孔玻璃的平均孔径、比表面积和孔容积

Table 2 Average pore sizes, specific surface areas and pore volumes of porous glasses with different phase separation temperatures

Sample number	Specific surface area / (m ² /g)	Pore size / nm	Pore volume / (cm ³ /g)
S620	124	5.0	0.155
S630	87	6.3	0.138
S640	101	5.6	0.142

3.2 不同分相温度下制备的 $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺高硅氧发光玻璃的发射光谱

将不同分相温度下制备的多孔玻璃样品吸附稀土离子后, 在还原气氛下烧结成致密的高硅氧发光玻璃。图 1 是不同分相温度下制备的高硅氧发光玻璃的发射光谱, 激发光波长均为 320 nm。3 个样品吸附条件、烧结工艺均保持一致, 因此发射光谱中各样品主要荧光发射峰的形状和位置均相同, 包括两个主要的荧光发射峰。特征峰的峰值中心波长分别位于 477 nm 和 572 nm 左右。477 nm 的发射峰是 Eu^{2+} 的 $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 电子跃迁引起的, 而 572 nm 的

发射峰是 Dy^{3+} 的 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 电子跃迁引起的^[11]。在 3 个样品的发射光谱中均未观察到通常位于 468 nm 附近的 Dy^{3+} 的 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 电子跃迁^[12] 引起的发射峰, 可能是因为 Eu^{2+} 蓝光发射峰较强将其掩盖造成的。

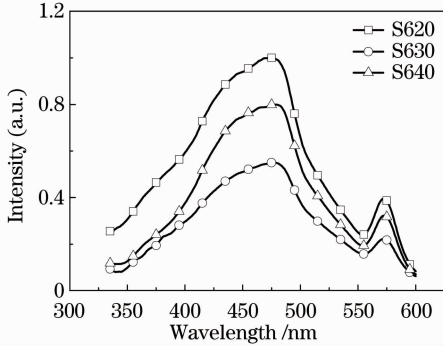


图 1 不同分相温度下制备的高硅氧发光玻璃的发射光谱

Fig. 1 Emission spectra of $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ co-doped high silica glasses with different phase separation temperatures

结合图 1 与表 2 可知, 随着分相温度的升高, 多孔玻璃的比表面积先增大后减小, 烧结制备的高硅氧发光玻璃中 Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 的发光强度也同时先增大后减少。其中, S620 的比表面积最大, 烧结制备的高硅氧发光玻璃中 Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 的发光强度也最大。

多孔玻璃比表面积与高硅氧发光玻璃发光强度的关系可以通过高硅氧发光玻璃制备原理得到定性的解释。在高硅氧发光玻璃的制备中, 稀土发光离子的掺杂是通过多孔玻璃的吸附引入的, 其可能的吸附机理如图 2 所示。多孔玻璃中均匀分布着许多微孔, 因此多孔玻璃具有极大的表面积。在微孔表面, 二氧化硅四面体的连续排列被破坏, 存在大量的表面羟基^①^[13,14], 而在水溶液中, 稀土离子^④常与

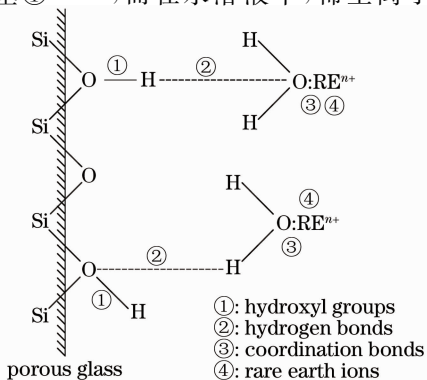


图 2 多孔玻璃表面吸附稀土离子机理示意图
Fig. 2 Adsorption mechanisms of rare earth ions onto porous glass surface

水分子通过配位键^③形成配合物。这样, 多孔玻璃表面的羟基^①可以与稀土离子外层水分子中的氧原子通过氢键^②结合^[15,16]。因此, 稀土离子与多孔玻璃表面微观结构形成键合作用, 被吸附在多孔玻璃微孔表面。通过溶液中稀土离子与多孔玻璃微孔表面的液相-固相吸附机理的分析, 可以确定稀土离子的吸附量与多孔玻璃的比表面积有关。多孔玻璃的比表面积越大, 单位质量的多孔玻璃表面的羟基的量越大, 可吸附的稀土离子越多, 高硅氧发光玻璃中稀土离子的掺杂量越大, 在未发生浓度淬灭时, 相应的发光强度也越大。

分相温度与发射光谱中稀土离子发光强度的关系如图 3 所示。由图 3 和表 2 可知, 随着分相温度的升高, 高硅氧发光玻璃的发光强度先增加后减小。其中 S620 制备的多孔玻璃的比表面积最大, 烧结得到的高硅氧发光玻璃发光强度也最大。

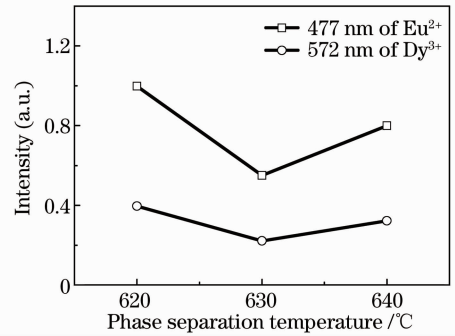


图 3 分相温度与 Eu^{2+} 在 477 nm 的发光强度和 Dy^{3+} 在 572 nm 的发光强度的关系

Fig. 3 Emission intensity of 477 nm of Eu^{2+} and 572 nm of Dy^{3+} versus phase separation temperature

4 结 论

不同分相温度制备的多孔玻璃表面物理参数不同。分相温度为 620 °C 的多孔玻璃比表面积最大, 平均孔径最小。不同分相温度制备的 $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 共掺高硅氧发光玻璃发射特征峰位置相同, 但发光强度不同。因为高硅氧发光玻璃的稀土离子掺杂是通过多孔玻璃表面羟基吸附稀土离子实现的, 因此多孔玻璃的比表面积越大, 高硅氧发光玻璃的发光强度越大。分相温度为 620 °C 的多孔玻璃比表面积最大, 烧结得到的高硅氧发光玻璃的发光强度也最大。随着分相温度的升高, 高硅氧发光玻璃的发光强度先增加后减小。分相温度为 620 °C 制备的多孔玻璃的比表面积最大, 烧结得到的高硅氧发光玻璃发光强度也最大。

参 考 文 献

- 1 D. Chen, H. Miyoshi, T. Akai *et al.*. Colorless transparent fluorescence material; sintered porous glass containing rare-earth and transition-metal ions[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(23): 2319081
- 2 Qiao Yanbo, Da Ning, Chen Danping *et al.*. Spectroscopic properties of Nd-doped and Nd-Al-codoped high silica glasses[J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, **56**(12): 7023~7028
乔延波, 达宁, 陈丹平等. 钕离子掺杂和钕铝共掺高硅氧玻璃的光谱性质研究[J]. *物理学报*, 2007, **56**(12): 7023~7028
- 3 Da Ning, Yang Lüyun, Peng Mingying *et al.*. Spectroscopic properties of Er³⁺ doped high silica glasses[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
- 4 Qiang Zhang, Yanbo Qiao, Bin Qian *et al.*. Luminescence properties of the Eu-doped porous glass and spontaneous reduction of Eu³⁺ to Eu²⁺[J]. *Journal of Luminescence*, 2009, **129**(11): 1393~1397
- 5 L. Yang, M. Yamashita, T. Akai. Green and red high-silica luminous glass suitable for near-ultraviolet excitation[J]. *Opt. Express*, 2009, **17**(8): 6688~6695
- 6 W. Liu, D. Chen, H. Miyoshi *et al.*. Tb³⁺-impregnated, non-porous silica glass possessing intense green luminescence under UV and VUV excitation[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, **352**(28): 2969~2976
- 7 L. Jin, W. Chen, X. Lei *et al.*. Luminescence properties of Eu²⁺/Dy³⁺ co-doped high silica glass for white LED[C]. *SPIE*, 2011, **8202**: 820204
- 8 Chen Danping. Preparation and fluorescence properties of high silica luminescent glasses[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2007, **35**(S1): 74~81
陈丹平. 高硅氧发光玻璃的制备及其荧光性能[J]. *硅酸盐学报*, 2007, **35**(S1): 74~81
- 9 Harrison Porter Hood, Martin Emery Nordberg. Treated Borosilicate Glass[P]. US Patent 2,106,744, 1938
- 10 Xie Kang, Zhao Xiujian, Zhou Yongheng *et al.*. Study of preparation and spectral properties of the Co/Ce co-doped high silica glasses[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2001, **29**(5): 496~499
谢康, 赵修建, 周永恒等. Co/Ce共掺杂高硅氧玻璃的制备和光谱性能[J]. *硅酸盐学报*, 2001, **29**(5): 496~499
- 11 Lian Zhihong, Li Chengyu, Wu Hao *et al.*. Luminescence properties of Dy³⁺ in ZnO-B₂O₃-P₂O₅ glasses[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2008, **26**(5): 542~546
廉志红, 李成宇, 吴昊等. Dy³⁺离子在硼磷酸锌玻璃中的发光性质[J]. *中国稀土学报*, 2008, **26**(5): 542~546
- 12 T. Yu, J. Sun, R. Hua *et al.*. Luminescence of complex ion WO₁₂¹⁸⁻ in Dy³⁺ doped nanocrystal Gd₆WO₁₂ phosphor [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, **509**(2): 391~395
- 13 M. F. Hazenkamp, G. Blasse. Rare-earth ions adsorbed onto porous glass-luminescence as a characterizing tool[J]. *Chemistry of Materials*, 1990, **2**(2): 105~110
- 14 Sheng Guodong, Yang Shitong, Zhao Donglin *et al.*. Adsorption of Eu(III) on titanate nanotubes studied by a combination of batch and EXAFS technique[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2012, **42**(1): 60~73
盛国栋, 杨世通, 赵东林等. 静态法和EXAFS技术研究Eu(III)在钛酸纳米管上的吸附行为和微观机制[J]. *中国科学: 化学*, 2012, **42**(1): 60~73
- 15 M. Takeuchi, G. Martra, S. Coluccia *et al.*. Investigations of the structure of H₂O clusters adsorbed on TiO₂ surfaces by near-infrared absorption spectroscopy[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**(15): 7387~7391
- 16 Zhao Zhenguo. Application and Mechanism of Adsorption[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005
赵振国. 吸附作用应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005

栏目编辑: 马 沂