

激光与光电子学进展

NaY₂F₇:Eu³⁺/Eu²⁺透明微晶玻璃的结构和光谱性能研究

胡芳芳, 龚海林, 王杰, 魏荣妃, 郭海*

浙江师范大学物理系, 浙江 金华 321004

摘要 利用高温熔融法成功合成了NaY₂F₇:Eu透明微晶玻璃。X射线衍射、透射电子显微镜和选区电子衍射表明NaY₂F₇纳米晶成功形成并且均匀分散在玻璃基质中,其粒径大小在31~38 nm之间。在340 nm波长激发下,样品表现出Eu²⁺的蓝光宽带发射,峰值位于425 nm处,表明Eu³⁺在空气中成功地还原为Eu²⁺。在393 nm波长激发下,样品具有很强的红光发射,发射光谱中观察到Eu³⁺来自577、589、612、650、701 nm处的发射峰。通过改变激发波长(340~400 nm),NaY₂F₇:Eu透明微晶玻璃的发射光颜色可以从蓝光调节到红光区域。在380 nm激发下,GC660样品在413 K时的发射光积分强度是在313 K时的75.1%。研究结果表明,NaY₂F₇:Eu²⁺/Eu³⁺在植物照明领域具有潜在的应用。

关键词 材料; NaY₂F₇; 玻璃陶瓷; Eu³⁺/Eu²⁺; 植物照明

中图分类号 O482.31

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.1516020

Structure and Spectral Properties of NaY₂F₇:Eu³⁺/Eu²⁺ Transparent Glass-Ceramics

Hu Fangfang, Gong Hailin, Wang Jie, Wei Rongfei, Guo Hai*

Department of Physics, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, China

Abstract In this paper, NaY₂F₇:Eu transparent glass-ceramics were successfully synthesized through high temperature melting method. X-ray diffraction, transmission electron microscopy, and selected electron diffraction showed that the NaY₂F₇ nanocrystals were formed and uniformly dispersed in the glass matrix, with particle sizes ranging from 31 nm to 38 nm. Under the excitation of 340 nm, the blue band emission of Eu²⁺ was observed, and the peak value was 425 nm, indicating that Eu³⁺ was reduced to Eu²⁺ in the air atmosphere. Excited at 393 nm, the sample has a strong red emission, and Eu³⁺ emission peaks at 577, 589, 612, 650, and 701 nm were observed in the emission spectrum. By changing the excitation wavelength (340–400 nm), the emission color of NaY₂F₇:Eu transparent glass-ceramics can be adjusted from blue to red region. Under the excitation of 380 nm, the emission intensity of GC660 sample at 413 K is 75.1% of that at 313 K. The results indicate that NaY₂F₇:Eu²⁺/Eu³⁺ glass ceramics have great potential applications in plant lighting.

Key words materials; NaY₂F₇; glass ceramics; Eu³⁺/Eu²⁺; plant lighting

OCIS codes 160.4670; 160.4760; 160.5690; 260.3800

收稿日期: 2021-06-26; 修回日期: 2021-07-12; 录用日期: 2021-07-13

基金项目: 国家自然科学基金(11804303, 11974315, 51802285)、浙江省自然科学基金(LY21A040005)

通信作者: *ghh@zjnu.cn

1 引言

近年来,由于在植物照明材料方面的应用,近紫外芯片激发的蓝色和红色荧光粉吸引了大量科研工作者的关注和研究^[1-6]。人工照明是影响温室蔬菜种植成本和营养质量的重要因素,植物中用于光合作用的叶绿素主要吸收蓝光和红光。因此,可以利用蓝色和红色荧光粉照明提高植物的光合作用。传统的农业通过化学肥料增加产量,通过农药减少病虫害的危害,然而它们不仅会影响农作物的品质和安全,还会对环境造成污染。华南农业大学的雷炳富教授团队提出了光学农业的概念,光学农业领域希望利用材料的光转换特性增强植物光合作用,提高产量和品质,起到“光肥”的作用。因而,开发有效的蓝光和红光材料具有非常重要的意义^[7-8]。

三价稀土(Re^{3+})离子的发光是来自 4f 能级到 4f 能级的跃迁,由于外层 $5s^25p^6$ 电子对 4f 电子的屏蔽, Re^{3+} 离子在任何基质中的发光峰均为窄带发射且发光峰峰值位置不变^[9-10]。例如, Eu^{3+} 离子是一种重要的红色发光中心离子,其发射光来自 $^5\text{D}_0$ 能级到 $^7\text{F}_J$ ($J=0\sim 6$) 能级的跃迁^[11-14]。

Eu^{2+} 由于其发射带宽较宽,发光强度好,可以作为非常具有潜力的蓝色发光中心。 Eu^{3+} 还原为 Eu^{2+} 一般需要还原气氛,例如 H_2 或 CO 。然而,在具有低光学碱度的玻璃中 Eu^{3+} 可以在空气环境中形成 Eu^{2+} ,其使用更加安全且成本低廉,因而 Eu^{3+} 掺杂的低光学碱度的玻璃材料可形成 $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 共存的红、蓝发光材料^[15-16]。

本文选用一种高透明度、高热稳定性、低光学碱度的硅酸盐 NaY_2F_7 微晶玻璃来研究其光学性能,该玻璃基质的光学碱度低到足以将 Eu^{3+} 还原为 Eu^{2+} ,且在基质中同时存在 Eu^{3+} 。在不同波长光的激发下,实现了从蓝光到红光的可调发射。

2 实验和表征

采用高温熔融法制备了化学组分为 $50\text{SiO}_2-10\text{Na}_2\text{CO}_3-15\text{Al}_2\text{O}_3-3\text{CaCO}_3-15\text{NaF}-5.25\text{YF}_3-1.75\text{EuF}_3$ 的玻璃样品。和其他制备玻璃的实验方法相比,传统的熔融淬火法工艺简单,可以实现大批量快速生产大块玻璃样品。其合成步骤如下:

1) 按照化学计量比称量、研磨化学药品,倒入刚玉坩埚并放进高温升降炉中,在空气气氛下 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 熔融 1 h。

2) 将熔融后的样品倒在预热为 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 的铜板上,再用另一块铜板快速压在上方定型,得到块状透明玻璃样品。

3) 将透明玻璃样品在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 2 h,得到玻璃前驱(标记为 PG)。并将大块的 PG 样品切割成多块适用于光谱测量的大小。

4) 将 PG 样品在 $660\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 h,制成透明微晶玻璃(标记为 GC660)。并对所有样品进行抛光,得到厚度约 2 mm 的 PG 和 GC660 样品。

通过 X 射线衍射仪 (Rigaku MiniFlex/600, Rigaku, 日本东京),用 CuK_α 辐射 (0.154056 nm),在 $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ 范围内, 0.02° 步长下对 PG 和 GC660 样品进行了 X 射线衍射图谱分析。用紫外可见 (UV-Vis) 分光光度计 (日立 U-3900, 日立, 日本东京) 在 $200\sim 900\text{ nm}$ 范围内对 PG 和 GC660 样品测量透射光谱。在 200 kV 加速电压下,使用透射电子显微镜 (TEM, JEM-2010, JOEL, 日本东京) 分析了 GC660 样品的微观形貌和结构。在荧光光谱仪 (FLS920, 爱丁堡, 英国利文斯顿) 上,以纳秒闪光灯 (nF900) 为激发光源,测量不同样品 Eu^{2+} 的荧光寿命衰减曲线。采用连续光源氙灯 (150 W) 和微秒闪光灯 (μF900) 为激发光源的 FS-5 荧光光谱仪上测量所有样品 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 的下转换光谱和 Eu^{3+} 寿命衰减曲线。

3 结果和讨论

图 1(a) 为 PG 和 GC660 样品的 X 射线衍射谱,对照图谱为 NaYb_2F_7 标准卡片 (卡片号: 43-1126)。PG 的 X 射线衍射峰为玻璃衍射宽包上叠加了少量的纳米晶的衍射信号,表明在熔融压片过程中在玻璃基质中有纳米晶形成。PG 样品在 $660\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 2 h 后,观察到纳米晶的衍射峰显著增强,且与具有相同化学价态和相近离子半径阳离子 [$r(\text{Yb}^{3+})=85.8\text{ pm}$, $r(\text{Y}^{3+})=90\text{ pm}$] 的 NaYb_2F_7 标准卡片 (PDF. No. 43-1126) 匹配很好,表明成功形成了 NaY_2F_7 微晶玻璃。Eu 的掺杂对 NaY_2F_7 纳米晶的结构没有产生明显的影响,这是因为 Eu 的离子半径 [$R(\text{Eu}^{3+})=95\text{ pm}$, $R(\text{Eu}^{2+})=109\text{ pm}$] 与 Y 的离子半径 [$R(\text{Y}^{3+})=90\text{ pm}$] 相近。GC660 样品中 NaY_2F_7 纳米晶的平均粒子半径可以用 Scherrer 公式计算^[17-18]。

$$D = k\lambda / \beta \cos \theta, \quad (1)$$

式中: $k=0.89$; $\lambda=0.154056\text{ nm}$; β 为修正后的衍射峰的半峰全宽; θ 为布拉格衍射角。计算得到

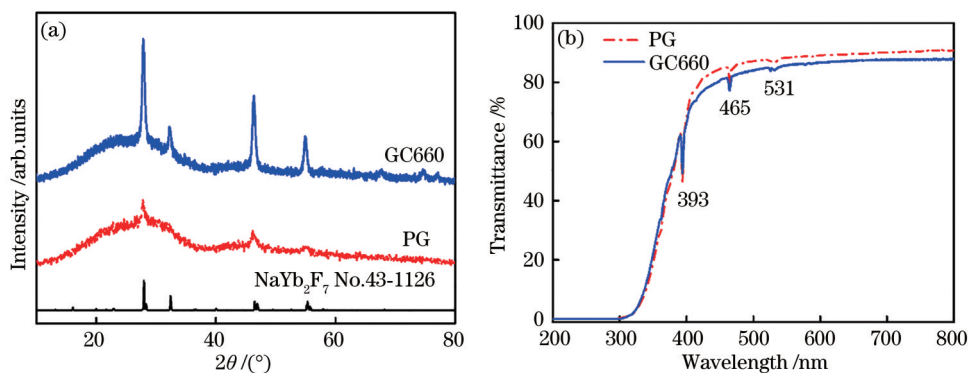


图 1 实验结果。(a)前驱玻璃PG和微晶玻璃GC660样品的X射线衍射谱以及NaYb₂F₇标准卡片(PDF No. :43-1126);
(b)前驱玻璃PG和微晶玻璃GC660样品的透射光谱

Fig. 1 Experimental results. (a) X-ray diffraction spectra of precursor glass PG and glass ceramics GC660 samples and NaYb₂F₇ standard card (PDF No. : 43-1126); (b) transmittance spectra of precursor glass and glass ceramics GC660 samples

GC660中NaY₂F₇纳米晶的平均粒子半径为36 nm。

如图1(b)所示,PG样品经过热处理后仍然保持很高的透过性,GC660在550 nm处的透明度为85.8%,GC660样品高的透过率有助于其在光纤传感器、白光LED等领域的应用。吸收峰393、465、531 nm

分别对应于Eu³⁺从基态⁷F₀到⁵L₆、⁵D₂和⁵D₁的跃迁。

图2(a)绘制了GC660样品的TEM图,NaY₂F₇纳米晶体均匀地嵌在铝硅酸盐玻璃基质中,图2(a)中的插图为对应的尺寸分布图。从图2(a)可以看出,NaY₂F₇纳米晶均匀的分布在玻璃基质中,大小

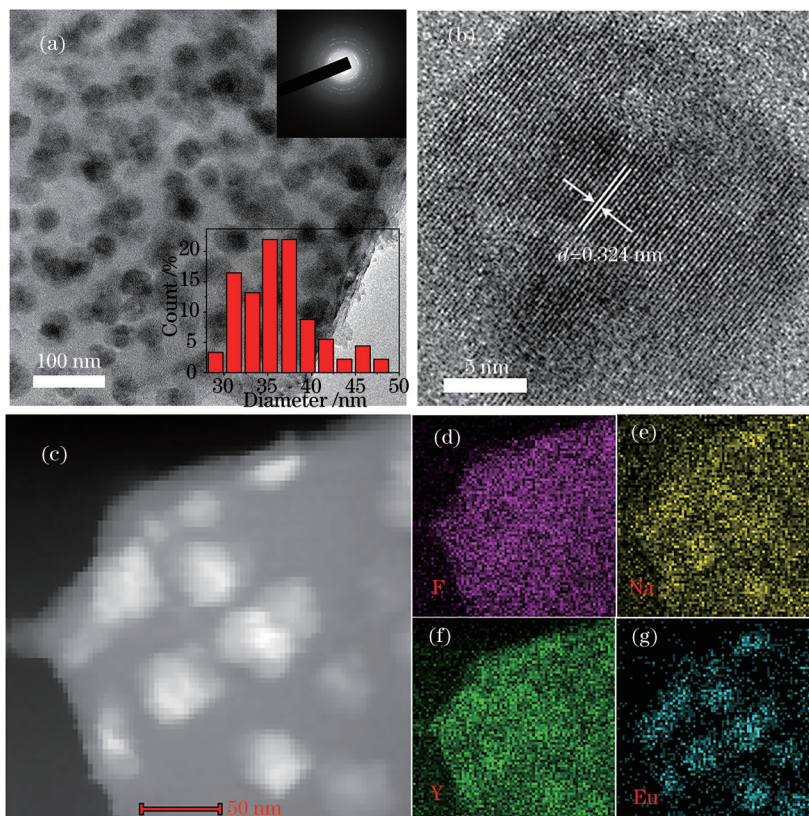


图 2 电子显微镜图。(a)GC660样品的透射电子显微镜图;(b) GC660样品的高倍透射电子显微镜图;(c) GC660样品的高角环形暗场像-扫描透射电子显微镜及(d) F、(e) Na、(f) Y、(g) Eu等元素分布图

Fig. 2 Electron microscopy. (a) Transmission electron microscopy of GC660 sample; (b) high resolution transmittance electron microscopy of GC660 sample; (c) high angle annular dark field-scanning transmission electron microscopy and (d) F, (e) Na, (f) Y, and (g) Eu elements distribution of GC660 samples

分布范围为 31~38 nm,该结果与 Scherrer 方程得到的数据一致。

从 GC660 样品的高倍透射电子显微镜图 (HRTEM)[图 2(b)]中可以看到清晰的晶格图像,说明 NaY₂F₇ 纳米晶的结晶度很好。从高角环形暗场像-扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)图像中得到该晶粒的晶面间距 $d=0.324$ nm,对应于 NaY₂F₇ 晶体的(111)晶面($d_{(111)}=0.324$ nm)。图 2(a)的选区域电子衍射(SAED)图表明 GC680 是含有纳米晶和非晶态玻璃的复合材料。此外,GC660 的元素分布图如图 2(c)~(g)所示,其中 F、Na、Y、Eu 元素在 NaY₂F₇ 纳米晶和玻璃基体中均有分布。然而,大部分 Eu 在 NaY₂F₇ 纳米晶中聚集,这证明了

Eu 成功地融入 NaY₂F₇ 纳米晶中,还有少量的 Eu 存在于玻璃基质中。综上所述,HRTEM、TEM、SAED 和 HAADF-STEM 元素分布图像进一步证实了单斜晶 NaY₂F₇ 微晶玻璃的形成。

PG 和 GC660 样品的室温光致发光和激发光谱分别如图 3(a)和(b)所示。图 3(a)中,在 340 nm 的激发下,在 425 nm 处出现了蓝色的强发射带,推测其来源于 Eu²⁺ 的 5d→4f 跃迁。该结果表明,样品在熔融成型过程中有 Eu³⁺ 还原为 Eu²⁺。Eu³⁺ 还原为 Eu²⁺ 一般需要还原气氛,在空气气氛下制备 Eu²⁺ 掺杂的 PG 和 GC660 样品可能与玻璃基质光学碱度有关,光学碱度越低,越有利于形成低价态 Eu²⁺。根据 Duffy 的光学碱度公式^[19-20],

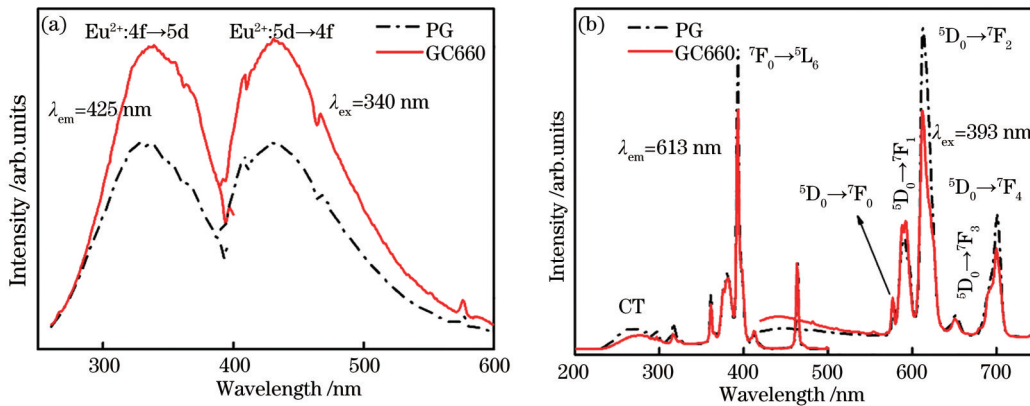


图 3 光谱图。(a) PG 和 GC660 样品中 Eu²⁺ 的激发和发射光谱($\lambda_{em}=425$ nm, $\lambda_{ex}=340$ nm);(b) PG 和 GC660 样品中 Eu³⁺ 的激发和发射光谱($\lambda_{em}=613$ nm, $\lambda_{ex}=393$ nm)

Fig. 3 Spectra. (a) Excitation and emission spectra of Eu²⁺ in PG and GC660 samples ($\lambda_{em}=425$ nm, $\lambda_{ex}=340$ nm); (b) excitation and emission spectra of Eu³⁺ in PG and GC660 samples ($\lambda_{em}=613$ nm, $\lambda_{ex}=393$ nm)

$$A = \frac{\sum_i x_i q_i \Delta_i}{\sum_i x_i q_i}, \quad (2)$$

式中: x_i 为玻璃组分的摩尔分数; Δ_i 为不同化学组分的光学碱度值。玻璃基质光学碱度计算是基于各组分的光学碱度,其光学碱度值分别为:SiO₂ (0.48), Al₂O₃ (0.60), Na₂CO₃ (1.15), CaCO₃ (1.00), NaF (0.50), YF₃ (0.45), 经过计算可得该基质的光学碱度为 0.574,该值低于已报道的临界值 0.585,有利于形成低价态的 Eu²⁺。图 3(b)显示了在 393 nm 激发下位于 577、589、612、650、701 nm 处的发射光谱,它们分别来自 Eu³⁺ 的 ⁵D₀→⁷F_J(J=0, 1, 2, 3, 4) 跃迁。此外,由图 3(a)可知,GC660 样品中 Eu²⁺ 的发光强度是 PG 样品的 1.7 倍。相反,图 3(b)中 Eu³⁺ 的发射光强度相对于 PG 中的明显下降。GC660 的 Eu³⁺ 发射强度降低的原因可能是热处理过程导致部分 Eu³⁺ 还原为 Eu²⁺,增强了 Eu²⁺ 的

发射。在 Eu²⁺ 的发射光谱中观察到位于 394、410、464 nm 处的 Eu³⁺ 的特征吸收峰,说明存在 Eu³⁺ 对 Eu²⁺ 发射峰的重吸收。此外,PG 相对于 GC660 的 $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ 跃迁发光强度从 2.9 迅速下降到 2.1。众所周知,电偶极跃迁 ⁵D₀→⁷F₂ 容易受到周围配位环境的影响,在中心对称的环境中被禁止。相比之下,⁵D₀→⁷F₁ 不容易受到配位环境的影响。发光强度比降低表明,相对于 PG,GC660 中 Eu³⁺ 离子中心对称性降低^[21]。Eu²⁺ 的激发/发射带的形状和位置与 PG 相似,表明 Eu²⁺ 在玻璃晶化后留在玻璃基体中,Eu³⁺ 进入了 NaY₂F₇ 颗粒中。

PG 和 GC660 在 425 nm 处 (Eu²⁺ 的 5d→4f 跃迁) 和 613 nm 处 (Eu³⁺ 的 ⁵D₀→⁷F₂ 跃迁) 的发光衰减曲线如图 4(a)和(b)所示。寿命的平均值可由下式计算^[22-23]。

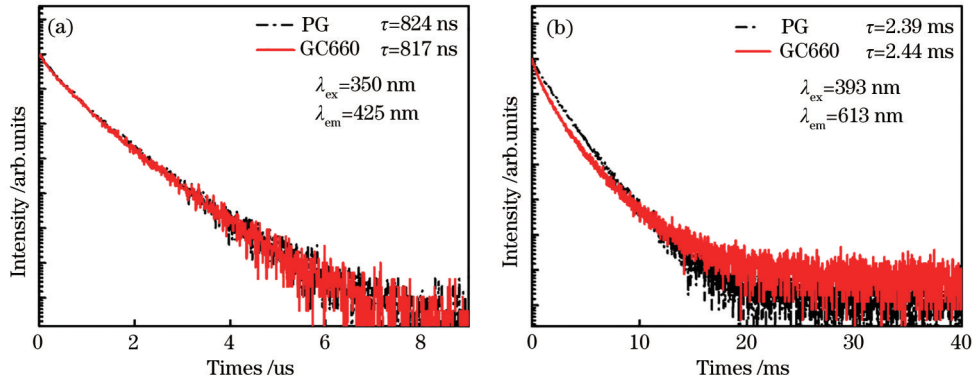


图4 PG和GC660样品中Eu²⁺和Eu³⁺的跃迁寿命衰减曲线。(a) Eu²⁺的5d→4f; (b) Eu³⁺的⁵D₀→⁷F₂

Fig. 4 Decay curves of Eu²⁺ and Eu³⁺ in PG and GC660 sample. (a) 5d→4f transition of Eu²⁺; (b) ⁵D₀→⁷F₂ transition of Eu³⁺

$$\bar{\tau} = \frac{\int tI(t) dt}{\int I(t) dt}, \quad (3)$$

式中： $I(t)$ 表示 t 时刻的发射强度。如图4(a)所示，PG和GC660中Eu²⁺的寿命分别为817 ns和824 ns，寿命的平均值几乎是不变的，这表明通过进一步的热处理，Eu²⁺所处的环境没有发生变化，所以Eu²⁺可能是处在玻璃基质中。如图4(b)所示，对于PG和GC660中Eu³⁺的⁵D₀的平均寿命分别约为2.39 ms和2.44 ms。与PG相比，GC660寿命更长，是因为Eu³⁺在具有低声子能的NaY₂F₇纳米晶中时非辐射弛豫率降低。结果表明，在空气气氛下制备的NaY₂F₇微晶玻璃，有利于Eu²⁺和Eu³⁺双发射中心的形成。

图5(a)是Eu³⁺的激发光谱($\lambda_{em}=613$ nm)和Eu²⁺的发射光谱($\lambda_{ex}=350$ nm)，从图中可知，Eu³⁺的激发光谱在250~550 nm区间具有光谱吸收带。同时，Eu²⁺的发射光谱在350~600 nm范围内具有较宽的发射带，这说明Eu²⁺的发射和Eu³⁺的激发有很强的交叠。如果处于相同的晶体场中，Eu²⁺到Eu³⁺距离足够近，就会出现Eu²⁺到Eu³⁺有效的能量传递。图5(b)分别为Eu²⁺和Eu³⁺的激发光谱，从光谱中可以看出，344 nm能有效激发Eu²⁺，而不能激发Eu³⁺。因此，如果在344 nm激发的发射光谱中同时观察到Eu²⁺和Eu³⁺的发射峰，便证明了Eu²⁺到Eu³⁺的能量传递，也进一步说明Eu²⁺和Eu³⁺的距离足够近，它们处在相同的晶体场环境中。

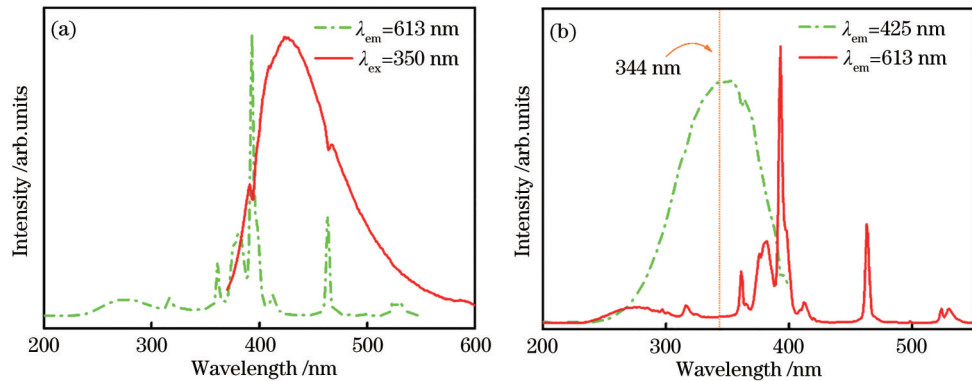


图5 光谱图。(a) Eu³⁺的激发光谱($\lambda_{em}=613$ nm)和Eu²⁺的发射光谱($\lambda_{ex}=350$ nm); (b) Eu³⁺($\lambda_{em}=613$ nm)和

Eu²⁺($\lambda_{em}=425$ nm)的激发光谱

Fig. 5 Spectra. (a) Excitation spectra of Eu³⁺ ($\lambda_{em}=613$ nm) and emission spectra of Eu²⁺ ($\lambda_{ex}=350$ nm);

(b) excitation spectra of Eu³⁺ ($\lambda_{em}=613$ nm) and Eu²⁺ ($\lambda_{em}=425$ nm)

为进一步探究在PG和GC660样品中是否存在Eu²⁺到Eu³⁺的能量传递，监测了344 nm激发下PG和GC660样品的发射光谱，如图6所示。在图6中出现Eu²⁺位于425 nm处的宽带发射。此外，在582、610、638、656、671 nm处出现较弱的峰，这些位

置的峰值和图3(b)中Eu³⁺位于577、589、612、650、701 nm处的特征发射峰未能一一对应起来，同时这些信号在PG和GC660样品中的强度基本保持不变，因而图6中这些较弱的峰并不是Eu³⁺的发射峰，而是仪器带来的噪声信号。该结果表明，Eu²⁺到

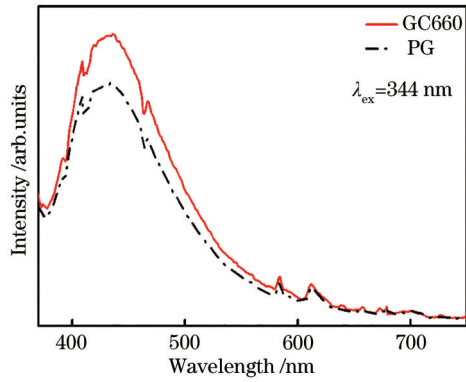


图 6 PG 和 GC660 在 344 nm 激发下的发射光谱
Fig. 6 Emission spectra of PG and GC660 under excitation of 344 nm

Eu^{3+} 没有能量传递。 Eu^{3+} 和 Y^{3+} 的价态相同, 离子半径相接近 [$r(\text{Eu}^{3+})=95 \text{ pm}$, $r(\text{Y}^{3+})=90 \text{ pm}$], 更容易取代 Y^{3+} , 进入到 NaY_2F_7 纳米晶中。 Eu^{2+} 和 Y^{3+} 离子价态不同, 且离子半径相差较大 [$r(\text{Eu}^{2+})=109 \text{ pm}$, $r(\text{Y}^{3+})=90 \text{ pm}$], 因为较难取代 Y^{3+} 而存在于玻璃基质中。综上可知, 玻璃结晶后, Eu^{3+} 进入到 NaY_2F_7 纳米晶中, Eu^{2+} 仍然留在玻璃基质中。

因为较难取代 Y^{3+} 而存在于玻璃基质中。综上可知, 玻璃结晶后, Eu^{3+} 进入到 NaY_2F_7 纳米晶中, Eu^{2+} 仍然留在玻璃基质中。

图 7(a) 和 (b) 分别表示 GC660 样品在不同波长 (340~400 nm) 激发下的发射光谱和国际照明委员会 (CIE) 坐标图。从图 7(a) 可以看出, 随着激发光波长的增加, 来自 Eu^{2+} 位于 425 nm 处的宽带发射光强度减小, 然而 Eu^{3+} 在 550~750 nm 范围内的窄带发射光强度增加。随着激发波长的改变, GC660 样品的发射光颜色从蓝光到红光, 如图 7(b) 所示。这表明 GC660 样品可以将近紫外转换为蓝光和红光成分, 从而促进植物的光合作用。

热稳定性是 LED 荧光材料面临的重大挑战之一, 图 8(a) 给出了 313~413 K 温度范围内 GC660 样品温度依赖光谱, 从图中可以看出, Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 的发射光强度随着温度升高而降低。从图 8(b) 可以

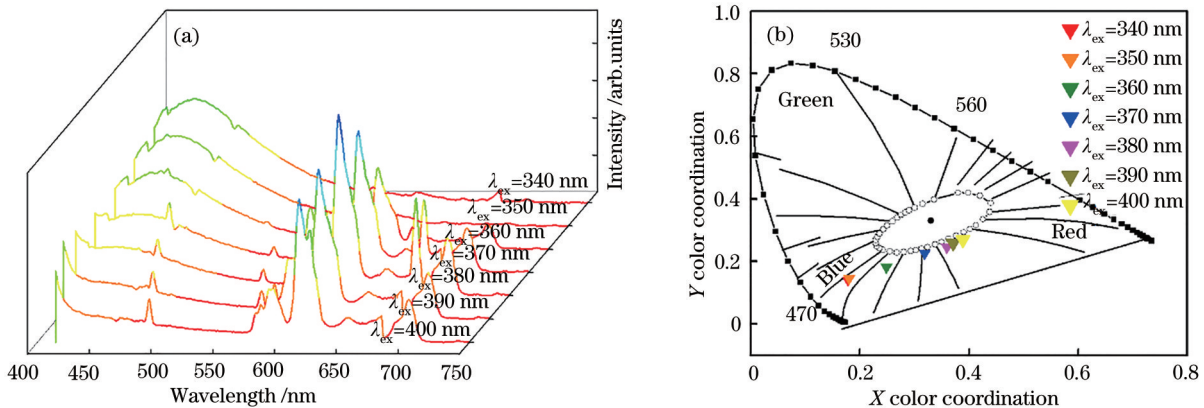


图 7 不同激发波长 (340~400 nm) 激发下 GC660 样品的结果。(a) 发射光谱; (b) CIE 色坐标图
Fig. 7 Results of GC660 samples excited by different excitation wavelengths (340-400 nm). (a) Emission spectra; (b) CIE coordinate plots

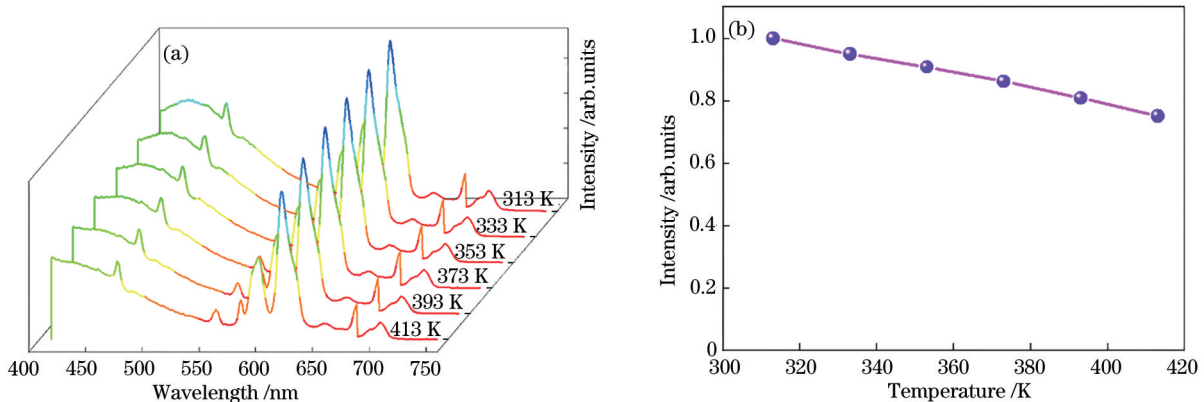


图 8 实验结果。(a) GC660 样品的温度依赖光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=380 \text{ nm}$); (b) Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 的相对积分发射强度和温度的关系
Fig. 8 Experimental results. (a) Temperature-dependent spectra of GC660 samples ($\lambda_{\text{ex}}=380 \text{ nm}$); (b) relationship between relative integrated emission intensities of Eu^{2+} and Eu^{3+} and temperature

清楚地看到, Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 在 413 K 时的发射光积分强度是在 313 K 时的 75.1%。因此, $\text{NaY}_2\text{F}_7:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 微晶玻璃样品具有优异的热稳定性, 在 LED 植物照明领域中有很好的应用前景。

4 结 论

本文利用高温熔融法合成了 $\text{NaY}_2\text{F}_7:\text{Eu}$ 透明微晶玻璃。X 射线衍射、透射电子显微镜和选区电子衍射表明在玻璃基质中 NaY_2F_7 纳米晶成功形成并且均匀地分散在玻璃基质中, 其粒径大小在 31~38 nm 之间。元素分布图表明在 GC660 样品中, 大部分 Eu 成功进入到 NaY_2F_7 纳米晶中, 少部分 Eu 留在玻璃基质中。在 393 nm 激发下, 样品具有很强的红光发射。在 340 nm 激发下, 样品在 425 nm 出现 Eu^{2+} 的宽带发射, 表明 Eu^{3+} 成功地还原为 Eu^{2+} 。660 °C 热处理后, Eu^{2+} 发光增强, Eu^{3+} 发光减弱, 表明有更多的 Eu^{3+} 被还原为 Eu^{2+} 。此外, 在 344 nm 激发下, 只观察到 Eu^{2+} 的发射光谱, 并未观察到 Eu^{3+} 的发光, 证明了 Eu^{2+} 与 Eu^{3+} 之间不存在能量传递。同时, 通过寿命曲线发现, Eu^{2+} 在热处理前后寿命几乎没有变化, 而 Eu^{3+} 寿命变长。因而 Eu^{2+} 仍处于玻璃基质中, 大部分 Eu^{3+} 进入到具有更低声子能量的 NaY_2F_7 纳米晶中。改变激发波长 (340~400 nm), $\text{NaY}_2\text{F}_7:\text{Eu}$ 透明微晶玻璃的发射光颜色可以从蓝光调到红光区域。以上研究结果表明, 该材料在植物照明领域具有广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Chen J Y, Zhang N M, Guo C F, et al. Site-dependent luminescence and thermal stability of Eu^{2+} doped fluorophosphate toward white LEDs for plant growth[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(32): 20856-20864.
- [2] Deng J K, Zhang H R, Zhang X J, et al. Ultrastable red-emitting phosphor-in-glass for superior high-power artificial plant growth LEDs[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(7): 1738-1745.
- [3] Huang X Y, Liang J, Li B, et al. High-efficiency and thermally stable far-red-emitting $\text{NaLaMgWO}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphors for indoor plant growth light-emitting diodes[J]. Optics Letters, 2018, 43(14): 3305-3308.
- [4] Lazzarin M, Meisenburg M, Meijer D, et al. LEDs make it resilient: effects on plant growth and defense [J]. Trends in Plant Science, 2021, 26(5): 496-508.
- [5] Yang H Y, Liu Y L, Guo Z Y, et al. Hydrophobic carbon dots with blue dispersed emission and red aggregation-induced emission[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 1789.
- [6] Li X, Wang X D, Ma H, et al. Research progress on adjusting and controlling luminescence performance of $\text{Ga}:\text{Eu}^{3+}$ materials[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(21): 210004.
李祥, 王晓丹, 马海, 等. $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$ 材料发光特性的调控研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(21): 210004.
- [7] Li M C, Zhang X J, Zhang H R, et al. Highly efficient and dual broad emitting light convertor: an option for next-generation plant growth LEDs[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(12): 3617-3622.
- [8] Yang X, Zhang Y, Zhang X J, et al. Facile synthesis of the desired red phosphor $\text{Li}_2\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{N}_6:\text{Eu}^{2+}$ for high CRI white LEDs and plant growth LED device [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(3): 1773-1781.
- [9] Ouyang T C, Dong G P, Qiu J R. 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] Li H, Cui Z Z, Chen W Q, et al. Research progress on rare earth doped fluoride multiband upconversion laser[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(7): 071601.
黎浩, 崔珍珍, 陈卫清, 等. 稀土掺杂氟化物多波段上转换激光研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(7): 071601.
- [11] Wang W, Zhu P F. Red photoluminescent Eu^{3+} -doped Y_2O_3 nanospheres for LED-phosphor applications: synthesis and characterization[J]. Optics Express, 2018, 26(26): 34820-34829.
- [12] Wang H, Chen X Y, Teng L M, et al. Adjustable emission and energy transfer process in $\text{BaGd}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ phosphors[J]. Journal of Luminescence, 2019, 206: 185-191.
- [13] Li K, Chen T T, Mao H B, et al. Preparation and photoluminescence investigation of the $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ inverse opal structure[J]. Optics Letters, 2020, 45(10): 2752-2755.
- [14] Jing X L, Zhou D L, Sun R, et al. Enhanced photoluminescence and photoresponsiveness of Eu^{3+} ions-doped CsPbCl_3 perovskite quantum dots under

- high pressure[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 2100930.
- [15] Guo H, Teng L M, Wei R F. Tunable white light and energy transfer of Eu^{2+} - Tb^{3+} - Eu^{3+} tri-activated glasses synthesized in air[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(11): 6777-6786.
- [16] Ma Y D, Peng X S, Fei M Z, et al. Adjustable white luminescence and high thermal stability in $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Al}$ co-doped aluminosilicate oxyfluoride glass [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 846: 156435.
- [17] Hu F F, Cao J K, Wei X T, et al. Luminescence properties of Er^{3+} -doped transparent NaYb_2F_7 glass-ceramics for optical thermometry and spectral conversion[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(42): 9976-9985.
- [18] Hu F F, Jiang Y C, Chen Y H, et al. Optical thermometry based on the thermal coupling of low-lying levels of Sm^{3+} in highly stable NaGdF_4 glass ceramics[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 867: 159160.
- [19] Chen D Q, Xu M, Liu S, et al. $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ dual-emitting glass ceramic for self-calibrated optical thermometry[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 246: 756-760.
- [20] Hasnat M, Lahti V, Byron H, et al. Micro-luminescence measurement to evidence decomposition of persistent luminescent particles during the preparation of novel persistent luminescent tellurite glasses[J]. *Scripta Materialia*, 2021, 199: 113864.
- [21] Hu F F, Wei X T, Jiang S, et al. Fabrication and luminescence properties of transparent glass-ceramics containing Eu^{3+} -doped TbPO_4 nanocrystals[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98(2): 464-468.
- [22] Teng L M, Jiang Y C, Zhang W N, et al. Highly transparent cerium doped glasses with full-band UV-shielding capacity[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 103(5): 3249-3256.
- [23] Zheng Z G, Tong Y, Wei R F, et al. Tb^{3+} -doped transparent BaGdF_5 glass-ceramics scintillator for X-ray detector[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 103(4): 2548-2554.