

文章编号: 0253-2239(2010)04-1084-04

Eu²⁺/Eu³⁺ 掺杂的微晶玻璃发光特性研究

李晨霞^{1,2} 徐时清¹ 叶仁广¹ 赵士龙¹ 邓德刚¹ 庄松林²

(¹ 中国计量学院光学与电子科技学院, 浙江 杭州 310018; ² 上海理工大学光学与电子信息工程学院, 上海 200093)

摘要 通过高温熔融法和热处理成功制备了白光发光的 Eu²⁺/Eu³⁺ 掺杂 SiO₂-Al₂O₃-ZnO-K₂CO₃ 微晶玻璃。测试了微晶玻璃的 X 射线衍射谱(XRD)、激发光谱和荧光光谱。研究发现, X 射线衍射谱表明了玻璃基质中存在 β-Zn₂SiO₄ 纳米晶粒, 根据 XRD 结果和 Scherrer 公式计算得到 β-Zn₂SiO₄ 晶粒大小约为 35 nm。在紫外光激发下, 观察到强烈的宽带蓝光(400~460 nm)和红光(574, 587, 611, 650 和 700nm)发光, 分别对应 Eu²⁺ 的 4f⁶5d→4f⁷ 能级跃迁以及 Eu³⁺ 的 ⁵D₀→⁷F_J (J=0, 1, 2, 3, 4) 能级跃迁, 与未热处理玻璃样品相比较, 微晶玻璃的发光强度大大增强。研究表明, Eu²⁺/Eu³⁺ 掺杂的 SiO₂-Al₂O₃-ZnO-K₂CO₃ 微晶玻璃是一种白光 LED 潜在的基质材料。

关键词 材料; 微晶玻璃; 铕离子; X 射线衍射; 荧光材料

中图分类号 O482.31 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103004.1084

Optical Properties of Eu²⁺/Eu³⁺ Doped SiO₂-Al₂O₃-ZnO-K₂CO₃ Glass-Ceramic

Li Chenxia^{1,2} Xu Shiqing¹ Ye Renguang¹ Zhao Shilong¹ Deng Degang¹ Zhuang Songlin²

¹ College of Optical and Electronic Technology, China Jiliang University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China

² College of Optical and Electronic Information Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

Abstract A new white phosphorescent glass-ceramic Eu²⁺/Eu³⁺ doped SiO₂-Al₂O₃-ZnO-K₂CO₃ is prepared by the melt quenching method and subsequent heat treatment. It's X-ray diffraction (XRD) pattern, excitation spectrum and emission spectrum are measured and recorded at room temperature. By the X-ray diffraction diffraction (XRD) data, β-Zn₂SiO₄ is demonstrated to be the crystallites in the glass-ceramic. Based on the Scherrer equation, the average size about 35 nm of β-Zn₂SiO₄ nanocrystals is calculated. The intense blue emission band (400~460 nm) and red emissions (574, 587, 611, 650 and 700 nm) assigned to 4f⁶5d→4f⁷ transition of Eu²⁺ ion and ⁵D₀→⁷F_J (J=0, 1, 2, 3, 4) transitions of Eu³⁺ ion respectively. They are simultaneously observed at room temperature under 372 nm excitation in the glass ceramics and the emission luminescence intensity increased significantly compared with the as-made glass. The results indicate that Eu²⁺/Eu³⁺ doped SiO₂-Al₂O₃-ZnO-K₂CO₃ glass-ceramic can act as suitable materials for LED phosphors.

Key words materials; glass-ceramic; Eu ion; X-ray diffraction; phosphors

1 引言

铕是一种高效的荧光元素, 具有+3 和+2 两种价态。Eu³⁺ 离子激活的荧光体被广泛用作照明光源、阴极射线管(CRT)和迅速发展的等离子显示

器(PDP)及场致发射显示器(FED)平板显示器的红色材料。而 Eu²⁺ 是重要的低价态稀土离子, 具有 d→f 和 f→f 两种跃迁发射, 由于 Eu²⁺ 的电子跃迁特性, 使其成为荧光材料的优良激活离子。近年来采

收稿日期: 2009-08-04; 收到修改稿日期: 2009-09-20

基金项目: 国家自然科学基金(60508014、50772102)、教育部新世纪人才计划(NCET-07-0786)和浙江省自然科学基金(R406007)资助课题。

作者简介: 李晨霞(1978—), 女, 博士研究生, 讲师, 主要从事光学材料方面的研究。E-mail: lichexia@cjlu.edu.cn

导师简介: 徐时清(1975—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事稀土掺杂玻璃和光纤等方面的研究。

E-mail: sxucjlu@hotmail.com

用稀土掺杂玻璃作为发光二极管(LED)的基质材料越来越受到重视,高效铈离子在玻璃基质中的发光特性及相关材料的研究是很有意义的课题,这不仅可以解决涂覆荧光粉的环氧树脂老化问题,而且可以简化 LED 封装。

与玻璃基质相比,微晶玻璃是一种由基质玻璃严格控制晶化行为而制成的微晶体和玻璃相均匀分布的材料,通过组分设计和热处理条件控制可使掺杂的稀土离子在微晶玻璃制备过程中优先沉积于微晶中,提供了类似晶体的局域环境,降低稀土离子的能量无辐射弛豫几率,从而提高其量子效率和发光效率。微晶玻璃兼有玻璃材料优良的成纤性能和晶体材料优良的量子效率的优点,另外还具有机械强度高、热膨胀性可调、抗热震性好、耐化学腐蚀和热稳定性能好等优越的综合性能,通过控制析出晶相和尺寸可以使微晶玻璃仍保持高度透明,目前已成为稀土离子掺杂基质材料的研究热点^[1~6]。

目前,国内外研究者对 Eu^{3+} 离子 Eu^{2+} 离子掺杂的荧光粉材料做了广泛的研究^[7~10],并报道了优良的发光性能,但是对 Eu^{3+} 离子 Eu^{2+} 离子掺杂的微晶玻璃材料研究较少。本文制备了质量比为 $m(\text{SiO}_2):m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{ZnO}):m(\text{K}_2\text{O}_3):m(\text{Eu}_2\text{O}_3) = 30:20:30:19.4:0.6$ 的铝硅酸盐微晶玻璃,研究了 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 离子的发光特性并分析了发光机理。研究表明 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 离子掺杂的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-K}_2\text{CO}_3$ 微晶玻璃是一种良好的白光 LED 材料。

2 实 验

2.1 原始玻璃的制备

基质玻璃组成为质量比: $m(\text{SiO}_2):m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{ZnO}):m(\text{K}_2\text{O}_3):m(\text{Eu}_2\text{O}_3) = 30:20:30:19.4:0.6$,样品制备所需原料均为分析纯。称取混合料 30 g,充分混合,搅拌均匀,放入氧化铝坩埚中,在 1600 °C 的弱还原气氛中(5% H_2 和 95% N_2) 中加热 40 min,将熔融液倒入预热的铁模中,成型后移入马弗炉中退火,在 350 °C 保温 2 h,然后自然冷却至室温得到玻璃样品。将退火后的玻璃样品研磨、抛光,制成 15 mm×10 mm×2 mm 的样品。

2.2 玻璃的微晶化处理

玻璃的微晶化采用一步热处理法即基质玻璃的核化和晶化在同一温度下进行,主要分为以下两个阶段:热处理的第一阶段,把玻璃从室温加热到晶化温度。一般来说,此处所用的加热速度就晶化工艺来讲不是关键,主要的限制是要求玻璃样品中不要

由于所形成的温度梯度而产生太大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。采用加热速度为 2~5 °C/min。热处理的第二阶段,是将玻璃在晶化温度保持一定的时间,晶化温度通常取在材料析晶峰附近。之后,即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。

为了确定玻璃的微晶化处理方案,采用德国 Netzsch 公司的 DTA404PC 差热分析仪(温度范围为室温至 1000 °C,升温速度为 10 °C/min)对原始玻璃进行了差热分析如图 1 所示。从图上可以得到,玻璃转变温度为 $T_g = 475$ °C,析晶开始温度 $T_x = 720$ °C,析晶峰温度 $T_p = 744$ °C。为了制备透明铝硅酸盐微晶玻璃,将玻璃样品以 5 °C/min 的速度升温到 740 °C 后保温 2 h,然后自然冷却至室温得到微晶玻璃样品。

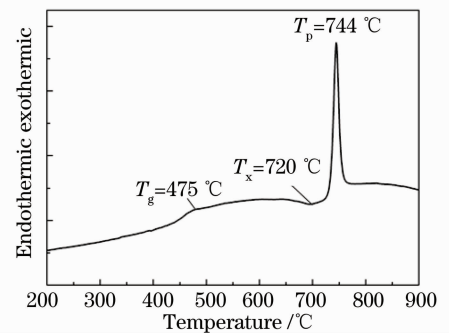


图 1 玻璃样品的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curve of glass sample

2.3 样品的测试

XRD 谱测试采用美国热电公司的 X' TR A 粉末衍射仪,主要参数为 $\text{Cu-K}\alpha$ 靶,测试角度 2θ 为 $10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$;荧光光谱和激发光谱采用法国 Jobin-Yvon Frolog-3 荧光光谱仪进行测试,采用氙灯作为激发光源,狭缝为 5 nm。所有测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 X 射线衍射

图 2 给出了未处理玻璃样品和热处理后微晶玻璃样品的 XRD 曲线。可以看出,未处理的玻璃样品没有明显的衍射峰,为无定形态,而在 740 °C 温度下热处理 2 h 后,X 射线衍射图谱上发生变化,微晶玻璃中出现明显的衍射峰。对比 PDF (Powder diffraction file) 卡片,与 $\beta\text{-ZnSiO}_4$ 晶相(JCPDS

No. 140653)一致。表明玻璃样品经过热处理后,在玻璃体内已形成了 β -ZnSiO₄微晶。为了确定微晶玻璃中晶粒大小,根据谢乐公式计算出晶粒的平均尺寸:

$$D = K\lambda / (B \cos \theta), \quad (1)$$

式中 D 表示的是晶粒大小, K 为衍射峰形Scherrer常数,取为0.89, λ 是X射线的波长(铜靶, $\lambda = 0.154056$ nm), B 为衍射峰的半高全宽,单位为弧度, θ 为布拉格衍射角(对应衍射峰位置)。根据(1)式可以计算得到在微晶玻璃中 β -ZnSiO₄晶体的晶粒平均尺寸约为35 nm。由于析出 β -ZnSiO₄纳米晶粒的尺寸远小于可见光波长,因此微晶玻璃样品对于可见光具有很高的透光率。

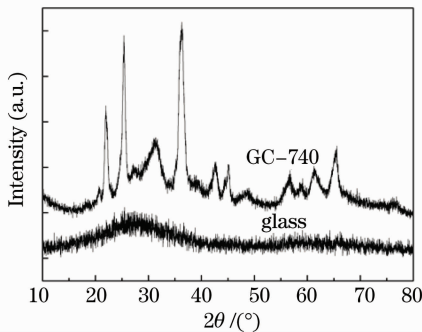


图2 Eu掺杂玻璃和微晶的XRD谱线

Fig. 2 XRD spectra of Eu doped as-made glass and glass-ceramic

3.2 激发光谱和荧光光谱

图3为Eu掺杂硅酸盐玻璃的激发光谱(监测波长为450 nm)。可观察到在372 nm处微晶玻璃有较宽的激发谱带,故取激发波长为372 nm。图4是Eu离子掺杂未处理硅酸盐玻璃和微晶玻璃在372 nm激发下材料的发射光谱。可观察到,通过372 nm紫外光激发,玻璃和微晶玻璃在室温下可同时观察到宽带蓝光(400~460 nm)和红光(574,

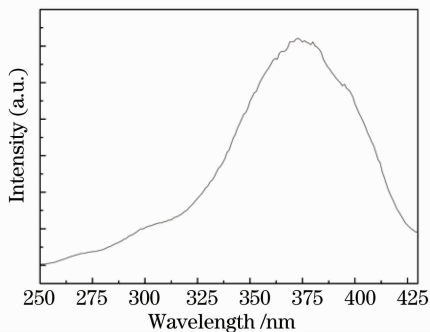


图3 Eu掺杂硅酸盐玻璃的激发光谱

Fig. 3 Excitation spectrum of Eu²⁺ / Eu³⁺ doped glass ceramics

587, 611, 650和700 nm),分别对应Eu²⁺的4f⁶5d→4f⁷能级跃迁以及Eu³⁺的⁵D₀→⁷F_J(J=0,1,2,3,4)能级跃迁,表明在还原气氛中制备材料时,有部分Eu³⁺离子被还原成了Eu²⁺离子。从图4中还可以观察到与玻璃样品相比较,微晶玻璃样品中的发光强度大大增强,其中Eu²⁺发射的蓝光强度增强尤其明显。原因可以解释为,微晶化处理后,微晶玻璃样品中出现了 β -ZnSiO₄纳米晶粒,Eu³⁺和Eu²⁺取代了Zn²⁺使Eu³⁺和Eu²⁺所处的局域环境发生了变化,导致了微晶玻璃中发光强度增加;又由于Eu²⁺离子作为激活剂时,它的发光对晶体场强度的变化极为敏感,这缘于Eu²⁺离子5d电子的外层呈裸露状态,导致了在微晶玻璃中蓝光发光强度增强尤其明显。

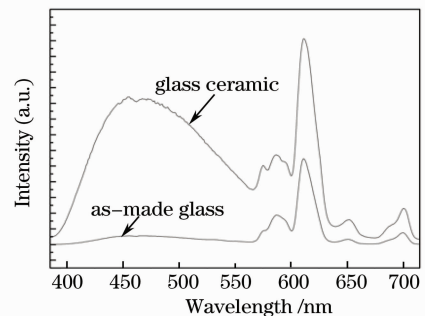


图4 Eu²⁺ / Eu³⁺掺杂玻璃与微晶玻璃的荧光光谱

Fig. 4 Emission spectra of Eu²⁺ / Eu³⁺ doped precursor glass and glass ceramics

将Eu²⁺ / Eu³⁺掺杂玻璃与微晶玻璃的荧光光谱经色坐标换算得到热处理前后Eu掺杂玻璃与微晶玻璃的色坐标分别为(0.49761, 0.32877)和(0.29845, 0.28612)(如图5所示)。可以观察到,在372 nm激发下,Eu²⁺ / Eu³⁺掺杂微晶玻璃发光在白光区域内。

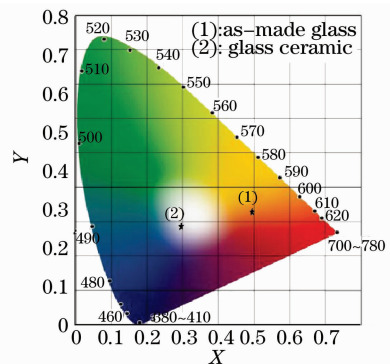


图5 Eu²⁺ / Eu³⁺掺杂玻璃与微晶玻璃的色坐标

Fig. 5 Chromaticity points of Eu²⁺ / Eu³⁺ doped precursor glass and glass ceramics

4 结 论

成功制备了含有 $\beta\text{-ZnSiO}_4$ 纳米晶粒的 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 掺杂透明铝硅酸盐微晶玻璃, 并对 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 离子在热处理前后的发光进行了研究。主要结论有: 晶化处理后玻璃基质中存在 $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ 纳米晶粒, 大小约为 35 nm; 与未处理的玻璃相比, 微晶玻璃的发光大大增强; 在 372 nm 激发下, $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 掺杂铝硅酸盐微晶玻璃出现了强烈的蓝光宽带发光和红光发光, 其色坐标在白光区域内。研究表明, $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 掺杂铝硅酸盐微晶玻璃可作为一种白光 LED 潜在的基质材料。

参 考 文 献

- 1 Y. Wang, J. Ohwaki. New transparent vitroceraamics codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} for efficient frequency upconversion [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(24): 3268~3280
- 2 D. Adachi, H. Haze, H. Shirahase *et al.*. Blue emitting thin-film electroluminescent devices utilizing Tm-doped ZnS nanocrystals [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, **352**(9~20): 1628~1631
- 3 Zhang Long, Zhang Junjie, Qi Changhong *et al.*. Energy transfer and upconversion in $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ co-doped AlF_3 -based fluoride Glass [J]. *Chinese J. Lasers*, 2000, **27**(5): 459~465
张 龙, 张军杰, 祁长鸿等. $\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 共掺的氟铝基玻璃的能量传递与上转换发光[J]. *中国激光*, 2000, **27**(5): 459~465
- 4 Li Chenxia, Kang Juan, Zheng Fei *et al.*. Upconversion luminescence of $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped oxyfluoride silicate glass ceramics [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(5): 1184~1189
李晨霞, 康 娟, 郑 飞等. $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的氧氟硅酸盐微晶玻璃上转换发光[J]. *中国激光*, 2009, **36**(5): 1184~1189
- 5 Zhang Qinhuai, Liu Bo, Xu Yuheng. Sensitization of Ce^{3+} ions co-doped in Zinc tungstate laser crystals doped with Nd^{3+} or Eu^{3+} ions [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(4): 605~609
张钦辉, 刘 波, 徐玉恒. 共掺 Ce^{3+} 对 $\text{Nd}, \text{Eu}:\text{ZnWO}_4$ 激光晶体的敏化作用[J]. *中国激光*, 2008, **35**(4): 605~609
- 6 Yang Zhiyong, Luo Lan, Chen Wei. Spectral analyses of rare-earth ions in solid luminescent materials [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(4): 598~602
杨志勇, 罗 澜, 陈 玮. 稀土掺杂固体发光材料的光谱分析[J]. *光学学报*, 2007, **27**(4): 598~602
- 7 Zhihong Lian, Jing Wang, Yuhua Lv *et al.*. The reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in air and luminescence properties of Eu^{2+} activated $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses [J]. *J. Alloy. Compd.*, 2007, **430**: 257~261
- 8 Sun Xiaoyuan, Zhang Jiahua, Zhang Xia *et al.*. A green-yellow emitting $\beta\text{-ZnSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for near ultraviolet chip white-light-emitting diode [J]. *J. Rare Earth.*, 2008, **26**(3): 421~424
- 9 Chengyu Li, Qiang Su. Anew blue phosphorescent glass-ceramic: Rare-earth-doped calcium aluminoborate [J]. *J. Alloy. Compd.*, 2006, **408~412**: 875~878
- 10 B. V. Padlyak, B. Kuklinski. Nature of intrinsic luminescence in the glasses of $\text{CaO-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ system [J]. *Radiat. Meas.*, 2004, **38**: 593~597