

Ho³⁺-Yb³⁺掺杂磷酸盐玻璃陶瓷的制备与发光性能

赵梦洁¹ 邹翔宇¹ 夏宇行¹ 贾文韬¹ 张洪波^{*,1} 邵 晶¹ 苏春辉^{*,1,2}

(¹ 长春理工大学材料科学与工程学院, 长春 130022)

(² 长春师范大学, 长春 130032)

摘要: 采用传统熔融法制备了 Na₂O-Y₂O₃-P₂O₅-SiO₂ 前驱体玻璃, 并对前驱体玻璃样品进行热处理, 成功合成透明磷酸盐玻璃陶瓷。对玻璃陶瓷样品进行 XRD 分析确定玻璃基质中有 Na_{3.6}Y_{1.8}(PO₄)₃ 晶体析出。讨论了热处理时间对玻璃陶瓷结晶度和晶粒尺寸的影响, 确定热处理温度为 655 °C, 热处理时间为 2 h。比较 Ho³⁺单掺和 Ho³⁺-Yb³⁺共掺玻璃陶瓷上转换发光强度, 确定 Ho³⁺与 Yb³⁺的最佳掺杂物质的量之比为 1:2。同时讨论了 Ho³⁺-Yb³⁺之间的能量转移。使用积分球测得样品的上转换发光量子效率。

关键词: 玻璃陶瓷; 磷酸盐; Ho³⁺-Yb³⁺掺杂; 发光; 量子效率

中图分类号: TQ174 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)01-0095-06

DOI: 10.11862/CJIC.2019.007

Preparation and Luminescence Properties of Ho³⁺-Yb³⁺ Co-doped Phosphate Glass-Ceramics

ZHAO Meng-Jie¹ ZOU Xiang-Yu¹ XIA Yu-Hang¹

JIA Wen-Tao¹ ZHANG Hong-Bo^{*,1} SHAO Jing¹ SU Chun-Hui^{*,1,2}

(¹School of Material Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

(²Changchun Normal University, Changchun 130032, China)

Abstract: The Na₂O-Y₂O₃-P₂O₅-SiO₂ precursor glass was prepared by traditional melting method. The transparent phosphate glass-ceramic was successfully synthesized by heat treatment of the precursor glass sample. XRD patterns of glass-ceramics samples were carried out to determine the precipitation of Na_{3.6}Y_{1.8}(PO₄)₃ crystals in the glass matrix. The effect of heat treatment time on the crystallinity and grain size of glass ceramics were discussed. The heat treatment temperature was 655 °C and the heat treatment time was 2 h. By comparing the up-conversion luminescence intensity of Ho³⁺ doped glass-ceramics with that of Ho³⁺-Yb³⁺ co-doped glass-ceramics, the optimum doping molar ratio of Ho³⁺ to Yb³⁺ was determined to be 1:2. At the same time, the energy transfer between Ho³⁺-Yb³⁺ was discussed. The up-conversion luminescence quantum efficiency of the samples were measured by integrating sphere.

Keywords: glass-ceramics; phosphate; Ho³⁺-Yb³⁺ co-doped; luminescence; quantum efficiency

0 引 言

上转换发光即反斯托克斯发光,指基态电子连续吸收 2 个或多个光子跃迁至激发态,之后辐射跃

迁至基态或较低能级,同时发射能量较高的光子的过程。稀土离子掺杂上转换发光材料由于其在三维显色,白光 LED,固体激光器等方面的应用引起了广泛的关注^[1-3]。玻璃陶瓷材料的制备工艺简单,具

收稿日期:2018-09-22。收修改稿日期:2018-10-15。

国家“111”工程(No.D17017)和吉林省科技厅重点研究项目(No.20160204027GX)资助。

*通信联系人。E-mail: zhb5388460@126.com

有优良的热稳定性、化学稳定性和机械强度,并且允许稀土离子高浓度掺杂,使其成为优良的上转换发光基质材料^[4]。但是,玻璃陶瓷中的晶粒尺寸过大时会严重影响玻璃陶瓷的透过率,从而降低上转换发光强度。因此,控制热处理温度和时间保证玻璃陶瓷高透过率是影响上转换发光强度的关键因素。

稀土离子的 $4f^N$ 组态能级数目多且独特,电子在这些能级之间发生辐射跃迁,就可以辐射各种波长的发射光^[5-7]。除此之外,稀土离子在玻璃陶瓷基质中一般呈现三价,它的 $4f^N$ 壳层收缩到 $5s^25p^6$ 壳层内,屏蔽了周围晶体场环境的影响,降低稀土离子的无辐射跃迁^[8-10]。其中, Tm^{3+} , Er^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} 等稀土离子作为激活中心, Yb^{3+} 离子作为敏化剂与激活中心同时掺入玻璃陶瓷基质中,增强激活中心的上转换发光强度^[11-14]。2016 年, Li 等^[15]研究了 Ho^{3+} - Yb^{3+} 掺杂含 Ba_2LaF_7 透明玻璃陶瓷样品的上转换发射。2018 年, Cao 等^[16]研究了 Er^{3+} - Yb^{3+} 掺杂含立方 $\text{Sr}_{0.84}\text{Lu}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ 纳米晶透明玻璃陶瓷的上转换发光性能。同年, Chen 等^[17]研究了 Tb^{3+} - Yb^{3+} 掺杂含 BaWO_4 晶相透明玻璃陶瓷的上转换发光性能。2017 年, Chen 等^[18]使用传统熔融法成功合成了 Tm^{3+} - Yb^{3+} 共掺杂含 Sr_2YF_7 纳米晶透明玻璃陶瓷,并对它的上转换发光性能进行研究。稀土离子掺杂玻璃陶瓷作为一种优良的上转换发光材料受到了广泛的关注。

本论文使用熔融-晶化法制备 Ho^{3+} 单掺和 Ho^{3+} - Yb^{3+} 共掺杂含 $\text{Na}_{3.6}\text{Y}_{1.8}(\text{PO}_4)_3$ 晶相 Na_2O - Y_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2 玻璃陶瓷。制备的玻璃陶瓷样品在可见光区透过率高,用 980 nm 激发光源激发时, Ho^{3+} 离子发生 $^5\text{S}_2/{}^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 跃迁在 540 nm 发射明亮的绿光。讨论了上转换发光的机理及 Ho^{3+} - Yb^{3+} 之间的能量转移,同时用积分球测得样品的上转换发光量子效率。

1 实验部分

1.1 样品制备

原料的组成为 $n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}:n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{H}_3\text{BO}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{Y}_2\text{O}_3}:n_{\text{Ho}_2\text{O}_3}:n_{\text{Yb}_2\text{O}_3}=20:35:(41-x-y):2:2:x:y$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, y=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2$)。原料中 Ho_2O_3 和 Yb_2O_3 纯度为 4N,其余为分析纯。按组成称取 20 g 原料在研钵中均匀混合后转移至刚玉坩埚中。将刚玉坩埚置于 K SX2 节能式快速升温电炉,在 1 100 °C 保温 1 h,消除原料高温融化生成的气泡,接着以 2 °C·min⁻¹ 的升温速率升温至 1 350 °C 保温 1 h。玻璃熔液倒入预热过的钢制模具中成型后,放

入 450 °C 退火炉中退火 1 h 消除内应力,在退火炉中自然降温至室温得到前驱体玻璃,标记为 PG。将前驱体玻璃热处理后得到玻璃陶瓷标记为 GC。将 $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, y=0$ 的前驱体玻璃和 $x=0.4, y=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2$ 的前驱体玻璃, 655 °C 热处理 2 h 制备得到玻璃陶瓷样品分别标记为 GC- x 和 GC- y 。样品切割抛光为 10 mm×10 mm×2 mm 块状以便后续表征。

1.2 性能测试

前驱体玻璃的差热曲线(DSC)使用差热分析仪(NETZSCH STA 449F3)获得,升温速率为 10 °C·min⁻¹, Al_2O_3 作为参照物。使用日本生产的 X 射线衍射仪(Rigaku2500PCX)对前驱体玻璃和玻璃陶瓷样品进行 X 射线衍射分析, $\text{Cu K}\alpha_1$ 靶辐射($\lambda=0.154$ nm),电压为 30 kV,电流为 20 mA,测试角度为 $2\theta=10^\circ\sim90^\circ$ 。样品的扫描电镜照片由扫描电子显微镜(JEOL, JSM-7610F)拍摄,工作电压为 10 kV。样品的透过率光谱使用日本岛津公司生产的紫外-可见分光光度计(UVmini-1240)测试。使用型号为 Hitachi F-4500 的光谱仪测定样品的上转换发光光谱。量子效率使用绝对量子产率系统测得(C9920-02G, Hamamatsu Photonics K.K., Japan)。

2 结果与讨论

2.1 热处理条件的确定

图 1 为 $x=0, y=0$ 前驱体玻璃 PG 样品 DSC 曲线。由曲线可知,玻璃转化温度(T_g)为 540 °C,在 665 °C 有一结晶峰(T_c),结晶起始温度(T_x)为 645 °C。此样品在 645、655、665 和 675 °C 分别保温 1 h 得到玻璃陶瓷样品。对玻璃陶瓷样品进行 XRD 分析,如图 2

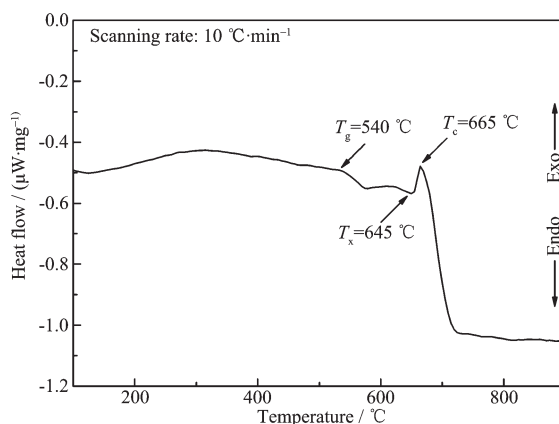


图 1 前驱体玻璃的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curve of precursor glass

所示。645 °C热处理 1 h 制得的玻璃陶瓷样品有不明显的衍射峰,说明玻璃基质中开始有晶相形成。655、665 和 675 °C热处理 1 h 的玻璃陶瓷样品有明显的衍射峰,与标准卡片比对,确定只有 Na_{3.6}Y_{1.8}(PO₄)₃(PDF No.47-0972)晶体析出。随着热处理温度的增加衍射峰位置不发生变化,没有第二种晶相形成的迹象,说明 DSC 曲线中 665 °C 的放热峰由于 Na_{3.6}Y_{1.8}(PO₄)₃ 晶体析出。

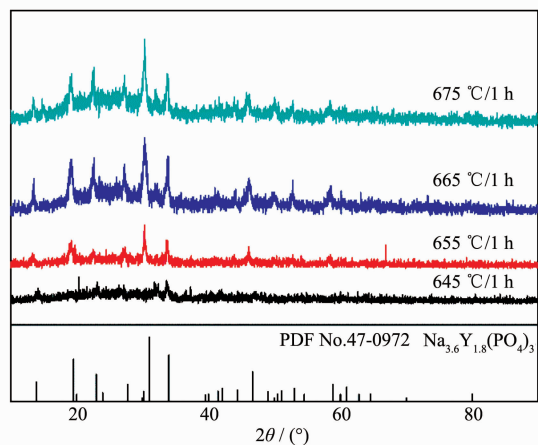


图 2 不同温度热处理 1 h 玻璃陶瓷样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of glass-ceramics heat treated at different temperatures for 1 h

考虑到节约能源的问题,选择 655 °C 为热处理温度。PG 样品在 655 °C 保温 1.5、2、2.5 和 3 h,得到晶粒尺寸与结晶度不同的玻璃陶瓷样品。玻璃陶瓷样品的 XRD 图如图 3 所示。由图 3 可知,随着保温时间的增加,衍射峰变尖,说明玻璃陶瓷中的晶粒在逐渐长大。使用 Jade 5.0 计算不同保温时间制得

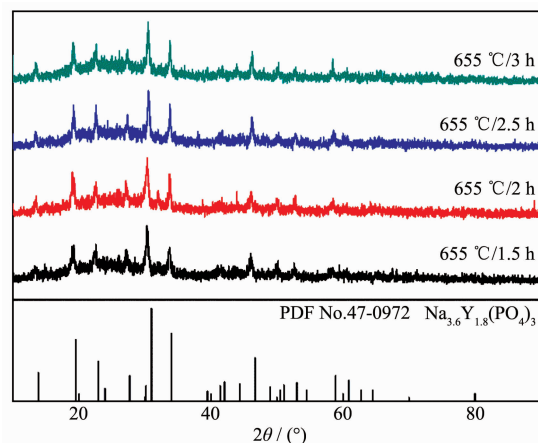


图 3 655 °C 保温不同时间玻璃陶瓷样品的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of glass-ceramics heat treated at 655 °C for different times

玻璃陶瓷中平均晶粒尺寸和结晶度。玻璃陶瓷中晶粒尺寸(D)使用 Scherrer 公式计算。

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

式中 k 为 Scherrer 常数,为 0.89, $\lambda=0.154$ nm(X 射线波长), β 是衍射峰的半峰宽, θ 代表衍射角。计算得到保温 1.5、2、2.5 和 3 h 的玻璃陶瓷样品平均晶粒尺寸分别为:69、97、153 和 225 nm。使用 Jade 软件分析玻璃陶瓷样品的 XRD 图获得结晶度。保温 1.5、2、2.5 和 3 h 的玻璃陶瓷样品结晶度分别为:15.4%、19.3%、24.1%和 30.5%。图 4 为不同保温时间制得玻璃陶瓷样品的平均晶粒尺寸和结晶度。

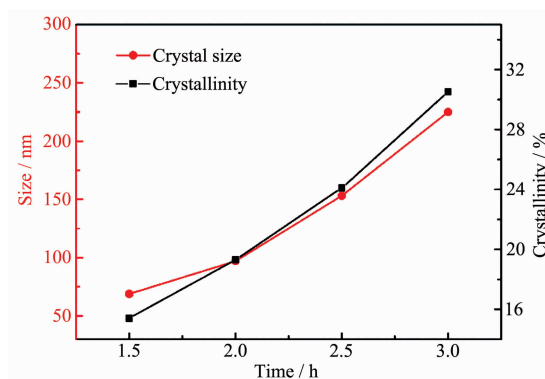


图 4 结晶度和晶粒尺寸随保温时间变化曲线

Fig.4 Curves of crystallinity and grain size with holding time

样品的扫描电镜照片如图 5 所示。655 °C/1.5 h 与 655 °C/2 h 玻璃陶瓷中晶粒均匀分散在玻璃基质中,且晶粒尺寸较小。而 655 °C/2.5 h 玻璃陶瓷中晶粒明显长大,655 °C/3 h 玻璃陶瓷中晶粒持续生长与相邻晶粒的边缘接触,出现团聚现象。结合图 4 玻璃陶瓷样品的结晶度和平均晶粒尺寸,选择 2 h 作为热处理时间。因为 655 °C/2 h 的玻璃陶瓷样品晶粒平均晶粒尺寸小,还有较高的结晶度,保证制备的玻璃陶瓷样品在可见光区有较高的透过率。655 °C/2 h 玻璃陶瓷与前驱体玻璃的透过率光谱如图 6 所示。由图 6 可知,玻璃陶瓷的透过率较前驱体玻璃降低,这是由于玻璃陶瓷中有晶粒析出,当入射光通过玻璃陶瓷时,在玻璃陶瓷中晶粒的表面发生反射、折射现象,除此之外还会在晶粒内部经过多次散射、吸收造成光损失。但是,玻璃陶瓷样品的透过率仍然很高,这是由于玻璃陶瓷中晶粒的平均尺寸比入射光波长小,光透过样品时损失较小。

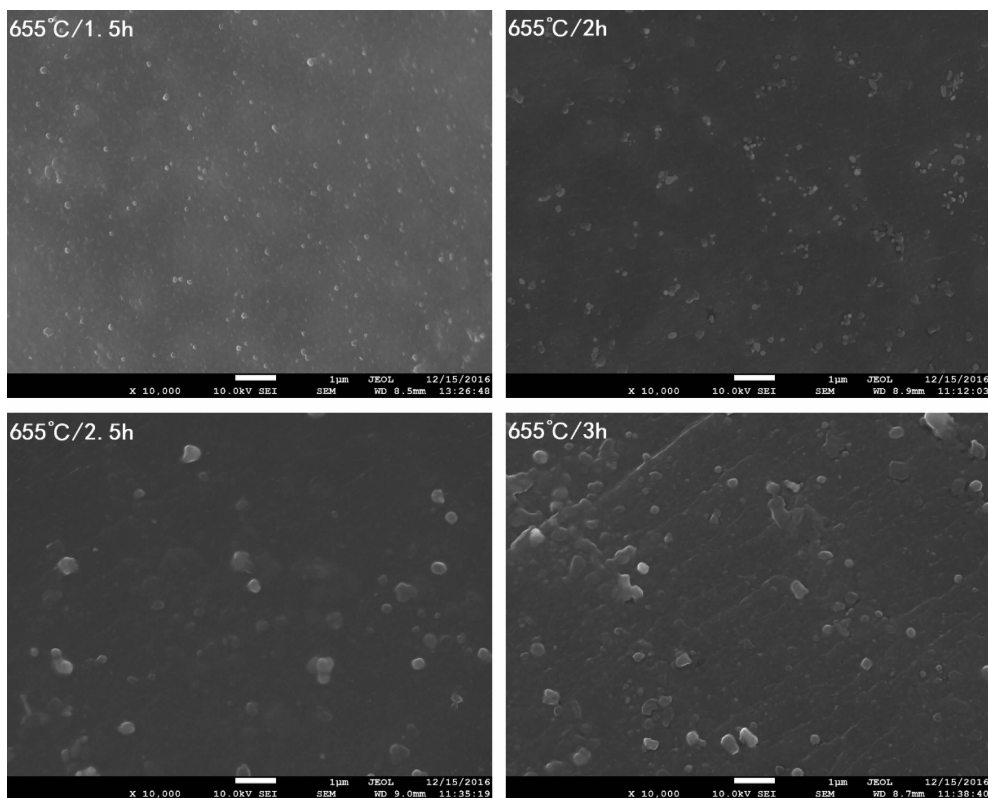


图 5 655 °C保温不同时间玻璃陶瓷样品的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of glass-ceramics heat treated at 655 °C for different times

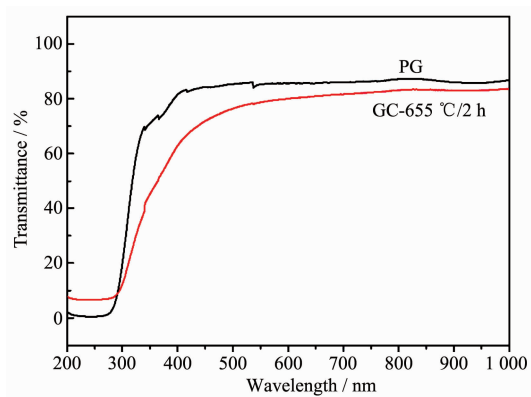


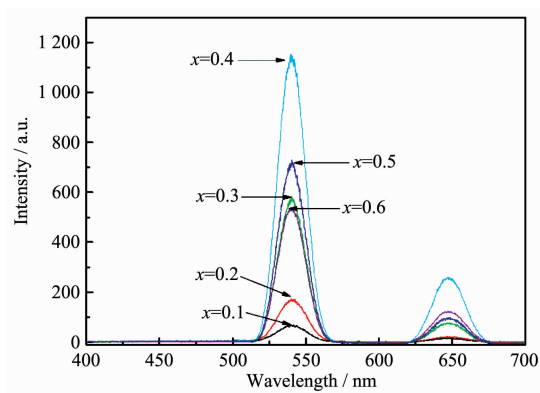
图 6 先驱体玻璃和玻璃陶瓷的透过率曲线

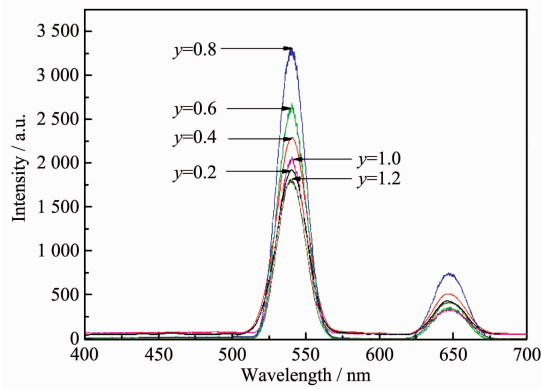
Fig.6 Transmittance curves of precursor glass and glass-ceramic

2.2 上转换发光性能研究

图 7 为 GC- x 样品的上转换发光光谱, 激发波长为 980 nm。由图 7 可知, 随 x 值的增加样品的发光强度逐渐增强, $x=0.4$ 时样品的发光强度达到最强。当 x 值进一步增加, 发光强度降低, 这是由于 Ho^{3+} 掺杂浓度过大导致荧光淬灭。540 nm 的绿光发射 ($^5F_4/^5S_2 \rightarrow ^5I_8$) 明显强于 647 nm 的红光发射 ($^5F_5 \rightarrow ^5I_8$)。

图 8 为 GC- y 样品的上转换发光光谱, 激发波长为 980 nm。与图 7 中样品的光谱比较可知, Yb^{3+} 离子的掺入不影响发射峰位置, 但强度明显增强。这是由于 Yb^{3+} 将能量转移给 Ho^{3+} 离子。 Yb^{3+} 作为施主离子, 被 980 nm 光激发至 $^5F_{5/2}$ 激发态, 它与 Ho^{3+} 离子 $^5I_6, ^5F_4/^5S_2$ 能级能量匹配。激发态的 Yb^{3+} 离子将能量转移给受主 Ho^{3+} 离子, 使受主离子跃迁至激发态 $^5I_6, ^5F_4/^5S_2$ 能级, 而 Yb^{3+} 离子无辐射弛豫返回基

图 7 Ho^{3+} 掺杂玻璃陶瓷 GC- x 上转换发光光谱Fig.7 Up-conversion luminescence spectra of Ho^{3+} doped glass-ceramics GC- x

图 8 Ho³⁺-Yb³⁺共掺杂玻璃陶瓷 GC-y 上转换发光光谱Fig.8 Up-conversion luminescence spectra of Ho³⁺-Yb³⁺ co-doped glass-ceramics GC-y

态。由于这一过程有更多的 Ho³⁺离子迅速布居于⁵I₆,⁵F_{4/5}S₂能级,辐射跃迁至基态时,上转换发光强度明显增强。当y=0.8时,上转换发光最强,确定Ho³⁺与Yb³⁺最佳掺杂物质的量之比为1:2。当y值大于0.8时,样品的上转换发光强度反而降低,这是由于稀土离子掺杂浓度过高发生浓度猝灭。这一结果与玻璃陶瓷样品的上转换发光量子效率结果吻合。玻璃陶瓷的上转换发光量子效率列于表1。

表 1 Ho³⁺-Yb³⁺共掺杂玻璃陶瓷的发光量子效率Table 1 Luminescence quantum efficiency of Ho³⁺-Yb³⁺ co-doped glass-ceramics

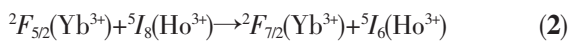
GC-y	Excitation wavelength / nm	Quantum efficiency / %
GC-0.2	980	21.4
GC-0.4	980	26.8
GC-0.6	980	31.5
GC-0.8	980	37.2
GC-1.0	980	19.1
GC-1.2	980	17.6

Ho³⁺-Yb³⁺共掺杂玻璃陶瓷上转换发光机理如图9所示。540 nm 的绿光发光机制可以表述为:

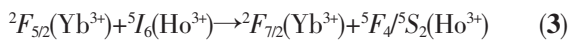
基态吸收:



交叉弛豫:



交叉弛豫:



辐射跃迁:

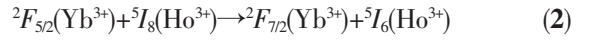


647 nm 的红光发射机制可以表述为:

基态吸收:



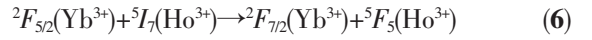
交叉弛豫:



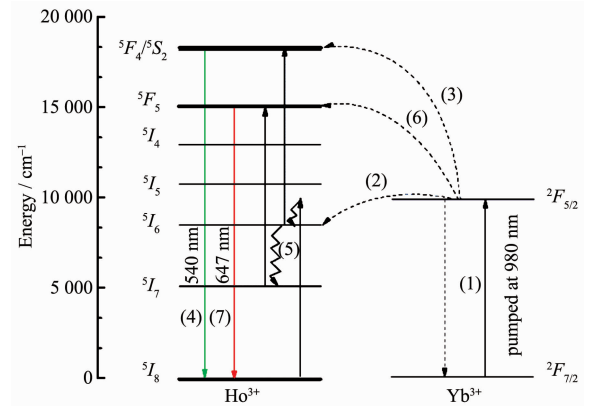
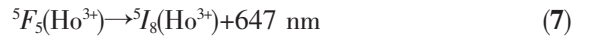
无辐射弛豫:



交叉弛豫:



辐射跃迁:

图 9 Ho³⁺-Yb³⁺上转换发光机理图Fig.9 Ho³⁺-Yb³⁺ up-conversion luminescence mechanism diagram

3 结 论

本文使用熔融-晶化法制备了 Ho³⁺掺杂和 Ho³⁺-Yb³⁺共掺杂磷酸盐玻璃陶瓷。XRD 图表明有 Na_{3.6}Y_{1.8}(PO₄)₃ 晶粒析出。讨论了热处理温度对平均晶粒尺寸和结晶度的影响,确定热处理温度为 655 ℃,热处理时间为 2 h。研究了 Ho³⁺掺杂和 Ho³⁺-Yb³⁺共掺杂玻璃陶瓷样品的上转换发光光谱,确定最佳掺杂物质的量之比为 1:2。研究了玻璃陶瓷中 Yb³⁺-Ho³⁺的能量转移过程及上转换发光机理。Ho³⁺与 Yb³⁺掺杂物质的量之比为 1:2 的玻璃陶瓷样品有高的上转换发光量子效率,在绿色发光二极管有潜在应用。

参考文献:

- [1] Tavares M C P, Costa E B D, Bueno L A, et al. *Opt. Mater.*, **2018**,**75**:733-738
- [2] Guna K, Anatolijs S. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2016**,**36**(7):1715-1722
- [3] Zhao M J, Zhang H B, Zou X Y, et al. *J. Alloys Compd.*, **2017**,**728**:357-362

- [4] LI Ming-Yue(李明月), ZOU Xiang-Yu(邹翔宇), ZHANG Hong-Bo(张洪波), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**34**(1):105-111
- [5] Anatolijs S, Guna K. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2015**,**35**:3665-3671
- [6] Jin H, Mo Z J, Zhang X S, et al. *J. Lumin.*, **2016**,**175**:187-192
- [7] Zhao Z Y, Liu C, Xia M L, et al. *Opt. Mater.*, **2016**,**54**:89-93
- [8] MENG Shuo(孟硕), ZHAO Meng-Jie(赵梦洁), WEI Qin-LEI(韦钦磊), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(9):1505-1509
- [9] Secu M, Secu C E. *J. Non-Cryst Solids*, **2015**,**426**:78-82
- [10] Georgescu S, Voiculescu A M, Matei C, et al. *J. Lumin.*, **2013**,**143**:150-156
- [11] Ren P, Gao Y, Hu Y B, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2017**,**85**: 47-51
- [12] Hu F F, Wei X T, Qin Y G, et al. *J. Alloys Compd.*, **2016**, **674**:162-167
- [13] Hou Z X, Li H X, Xue Z L, et al. *J. Alloys Compd.*, **2015**, **640**:311-316
- [14] Castillo J, Yaned A C. *Opt. Mater.*, **2018**,**84**:1-7
- [15] Li Z C, Zhou D C, Yang Y, et al. *Opt. Mater.*, **2016**,**60**:277-282
- [16] Cao J K, Xu D K, Hu F F, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2018**, **38**(7):2753-2758
- [17] Chen C, Zhao M J, Zhang H B, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2018**,**104**:72-76
- [18] Chen W P, Hua F F, Wei R F, et al. *J. Lumin.*, **2017**,**192**: 303-309