

## 白光 LED 用铕掺杂硼铋钙玻璃的结构与光学性能

夏李斌<sup>1,2</sup> 肖青辉<sup>1</sup> 李子成<sup>1</sup> 吴敦财<sup>1</sup> 游维雄<sup>\*,1</sup>

(<sup>1</sup>江西理工大学材料科学与工程学院, 赣州 341000)

(<sup>2</sup>江西理工大学冶金与化学工程学院, 赣州 341000)

**摘要:** 采用熔融冷却法制备了铕掺杂的硼铋钙玻璃。研究了不同硼铋比( $n_B/n_{Bi}$ )和钙离子浓度条件下的密度、摩尔体积、折射率等物理性质,分析了玻璃的结构、光学性质和热稳定性。实验结果表明,  $Eu^{3+}$ 较好的熔融于玻璃中,形成发光中心,在 465 nm 蓝光激发下,613 nm 处有较为强烈的发射,光谱强度值随  $n_B/n_{Bi}$  变化不明显,但随 CaO 浓度升高而逐渐递减。玻璃结构总体呈现非晶态,对称性相对较低,结构致密程度和对称性均随  $n_B/n_{Bi}$  的降低而降低,随 CaO 浓度的升高而升高。玻璃结构主要组成为  $[BO_3]$ 三角体、 $[BiO_3]$ 三角体、 $[BO_4]$ 四面体和  $[BiO_6]$ 八面体,不存在  $[BO_3]$ 组成的硼六元环。研究结果表明,此系列硼铋钙玻璃能有效匹配蓝光芯片发射红光,且具有熔点低、热稳定较好、折射率相对适宜的特点。

**关键词:** 发光材料; 红光发射; 硼铋玻璃; 钙离子

中图分类号: TQ128\*.5; TQ135.3; O614.33\*8 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2017)05-0753-08

DOI: 10.11862/CJIC.2017.103

## Structure Analysis and Optical Properties of Europium Doped Calcium Bismuth Borate Glasses for WLED

XIA Li-Bin<sup>1,2</sup> XIAO Qing-Hui<sup>1</sup> LI Zi-Cheng<sup>1</sup> WU Dun-Cai<sup>1</sup> YOU Wei-Xiong<sup>\*,1</sup>

(<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi 341000, China)

(<sup>2</sup>School of Metallurgy and Chemistry Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi 341000, China)

**Abstract:** The  $Eu^{3+}$  doped calcium bismuth borate glasses were prepared by a rapid melt quenching technique. The general physical properties including density, molar volume, refractive index and so on were studied. Furthermore, the structure, optical properties and thermal stability of glasses with different  $n_B/n_{Bi}$  and CaO concentration were also investigated. The experimental results demonstrate that  $Eu^{3+}$  is melted homogeneously in glass samples and acts as a well activator. An intense emission peak at 613 nm appears in the emission spectra under 465 nm excitation. The excited and emitted spectra intensities have no obvious variation as  $n_B/n_{Bi}$  gradually decreasing, but that decrease with CaO concentration increasing. All glass samples present amorphous states and relative low symmetric structure. The tightness and symmetries of glass structure decrease totally as  $n_B/n_{Bi}$  decreasing and increase as CaO concentration increasing. The  $[BO_3]$ ,  $[BO_4]$ ,  $[BiO_3]$  and  $[BiO_6]$  units are identified in glass samples, however, six member rings consisting of  $[BO_3]$  are not observed. The glass samples possess red light under matching blue light chip, and exhibit many virtues such as well thermal stability, low melting temperature and appropriate refractive index.

**Keywords:** luminescence material; red emission; bismuth borate glass; calcium ion

收稿日期: 2016-12-22。收修改稿日期: 2017-03-17。

江西省基金项目(No.GJJ150636, 2014ZBAB206006)和江西理工大学优秀博士基金项目(No.YB2016008)资助。

\*通信联系人。E-mail: you\_wx@126.com

## 0 引言

白光LED因其具有长寿命、节能、环保等优点,近年来被广泛应用于通用照明、指示显示、背光源、汽车大灯等领域<sup>[1-2]</sup>。目前商用LED发出的白光,主要由InGaN半导体芯片发出的蓝光和在蓝光芯片激发下YAG荧光粉发出的黄光复合而成,这种装置虽然制备工艺成熟,但也存在明显缺点<sup>[3-5]</sup>。一方面由于YAG荧光粉是通过硅胶或环氧树脂等有机物粘合涂敷到芯片上,随着使用时间增加,这些有机物由于其热稳定性较差而容易老化或黄化,导致LED使用寿命缩短。另一方面,这种器件发出的白光由蓝光和黄光直接复合而成,缺少红光,使器件发出的白光显色指数低,色温高呈冷白色,照射物体时在一定程度上存在颜色失真。

玻璃作为一种常见的无机非晶材料,可以替代硅胶或环氧树脂封装解决热稳定性差、易老化等问题;在玻璃中掺杂适宜稀土离子又能解决红光缺少的缺陷(红光玻璃再通过微晶或内嵌YAG晶粒获得白光<sup>[6-10]</sup>),引起了国内外学者的广泛关注和研究。硼酸盐或硼铋酸盐中掺杂Pr<sup>3+</sup>、Sm<sup>3+</sup>等稀土离子,在紫外或蓝光激发以及合适的离子浓度下,在600 nm左右有较好的橙红光发射<sup>[11-13]</sup>。Eu<sup>3+</sup>因其独特的4f电子能级结构,相比于Pr<sup>3+</sup>、Sm<sup>3+</sup>离子更适宜作为红光激活剂,在613 nm左右发射强烈锐线谱红光。Eu<sup>3+</sup>掺杂的红光玻璃光谱性质和结构等研究较为深入,受不同基质玻璃配位场的影响,在磷酸盐、氟化物、硼酸盐等玻璃体系中能很好的适合近紫外或蓝光激发,值得注意的是在硼铋酸盐体系中,铕离子通常更为匹配蓝光激发<sup>[14-20]</sup>。在玻璃体系中添加氧化钙,通常能改变玻璃的化学稳定性,降低玻璃的折射率。在含钙的硼铋、硼硅、硼铝以及硼碲酸盐三元或多元体系玻璃中,Sm<sup>3+</sup>、Nd<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup>和Cr<sup>3+</sup>等激活剂的光学性质及其相关玻璃结构有一定的分析研究<sup>[21-25]</sup>,但对Eu<sup>3+</sup>掺杂的三元硼铋钙酸盐玻璃的光学性质以及相关结构等方面研究,尚鲜有报道。

本文针对Eu<sup>3+</sup>掺杂硼铋钙三元玻璃体系,较为系统的研究了不同硼铋比( $n_B/n_{Bi}$ )和不同钙离子浓度对玻璃结构和光学性质的影响。研究表明,该系列玻璃能有效匹配蓝光芯片发射红光,且具有熔点低、热稳定较好、折射率相对适宜的特点,这将为白光LED用红光基质玻璃的发展和应用提供参考和理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 铕掺杂硼铋钙玻璃体系样品制备

以分析纯H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO和Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为原料,将(1-x)B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:xBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(x=0.4,0.45,0.5,0.55,0.6)、CaO和Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>按物质的量之比为93:5:2进行配料,玻璃样品对应简写为BBCE1、BBCE2、BBCE3、BBCE4和BBCE5;另外将0.45B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.55Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO和Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>按物质的量之比为(98-x):x:2进行配料(x=0,5,7.5,10,12.5),玻璃样品对应简写为BBCE6、BBCE7、BBCE8、BBCE9和BBCE10。采用传统的高温熔融冷却法,按照配方物质的量之比准确称取原料(总重约20 g),充分研磨均匀装入刚玉坩埚,而后放入850℃的带有孔洞的井式炉中熔制60 min。出炉倒玻璃液之前,每个坩埚的玻璃液用氧化铝棒通过小孔充分搅拌,倒玻璃液时,留取一小部分进行水淬以便检测需要;其余部分倒入石墨模具,在395℃马弗炉中退火3 h以消除内部应力。最后经过打磨抛光制成直径15 mm、厚度1 mm的小圆片进行光谱和其他相关测试。

### 1.2 计算与表征

玻璃折射率用宝石数字折射仪测定,每个样品在3个不同点测量后取平均值。玻璃密度的测定根据阿基米德定律,用去离子水做标准液体,用自制的密度测试仪进行测定。摩尔体积根据密度值和体系平均摩尔质量进行计算<sup>[26-27]</sup>。玻璃非晶态结构用D8 Advance X射线粉末衍射仪(Bruker)测定,条件为Cu K $\alpha$ 辐射( $\lambda=0.154$  nm),管电压40 kV,管电流40 mA,2 $\theta$ 扫描范围10°~80°。玻璃结构的键振动信息,用Agilent-Cary-630 FT-IR光谱仪进行测定,扫描范围400~2 000 cm<sup>-1</sup>。玻璃转化点、析晶点温度等用EXSTAR6000差示扫描热分析仪测定,升温速率为10℃·min<sup>-1</sup>,温度测定范围250~610℃。激发、发射光谱用FIS980荧光光谱仪测定,激发光源为氙灯。除DSC时样品的温度变化外,以上所有数据测定均在室温下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 一般物理性质

玻璃密度性质虽然简单,但却是反映玻璃结构的一个重要参考信息。与密度相比,摩尔体积则是直接反映玻璃结构致密程度的参数,其值由实验测定的密度数据计算而来。折射率反映了对光的透过

与散射程度,是衡量玻璃透过率的重要指标。玻璃转化点温度( $T_g$ )为物质从固态向粘流态的转变温度,也反映了玻璃的结构致密程度,其与析晶温度( $T_c$ )之间的差值是玻璃热稳定性的重要依据。密度、摩尔体积等物理参数的计算公式分别如公式 1 和 2 所示,所有数据计算结果见表 1 和图 1。

$$\rho = \frac{W_a}{W_a - W_b} \rho_{\text{water}} \quad (1)$$

$$V_M = \sum x_i \frac{M_i}{\rho} \quad (2)$$

其中  $W_a, W_b$  分别是指玻璃在空气和水中的质量;  $x_i, M_i$  分别为玻璃组成各组分的物质的量分数和摩尔质量。

表 1 和图 1 中,玻璃的密度随  $n_B/n_{B_0}$  降低(6:4~4:6, BBCE1~BBCE5)而升高,但随 CaO 浓度的升高(0%~12.5%, BBCE6~BBCE10)而降低,这主要是由于平均摩尔质量从 BBCE1 到 BBCE5 的升高以及 BBCE6 至 BBCE10 的降低而导致。折射率和摩尔体积也出现同样的趋势,折射率的变化主要是由于  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的摩尔折射率远大于  $\text{B}_2\text{O}_3$  和 CaO,此外,体系折射率在 1.846~2.037 之间,与 YAG: $\text{Ce}^{3+}$ (简称 YAG)的折射率( $n=1.83$ )差值相对较小,有利于在该相关体系中嵌入该黄粉形成(荧光粉)玻璃陶瓷,后续工作中作者将继续寻找新的配方和组成,既降低折射率以提高光透性,又不引起 YAG 晶粒与玻璃体系成分发生侵蚀反应。摩尔体积的变化,则与图 1b 和 1d 中玻璃转化点温度从 BBCE1 至 BBCE5 降

低, BBCE6 至 BBCE10 上升的变化趋势结合进行分析,反映了玻璃结构致密程度从 BBCE1 至 BBCE5 呈现下降,而 BBCE6 至 BBCE10 则为上升的趋势,这与玻璃结构中  $[\text{BO}_3], [\text{BO}_4], [\text{BiO}_3], [\text{BiO}_6]$  之间的相互转化以及对称性的改变等紧密有关(图 4 等结构分析中将详述)。图 1a 和 1b 中密度、摩尔体积、折射率均呈现非线性变化,在 BBCE1 至 BBCE5, 以及 BBCE6 至 BBCE10 中,在 BBCE3 和 BBCE7 处均出现了较为明显的拐点,这也是因上述结构变化而引起,在 BBCE1 至 BBCE5(BBCE6 至 BBCE10)中,一方面结构致密程度不断降低(升高)导致密度、折射率等降低(升高),另一方面平均摩尔质量以及体系平均摩尔折射率的升高(降低)又促使这些参数升高(降低),两者之间的综合最后出现了非线性变化,也出现了较为明显拐点现象。

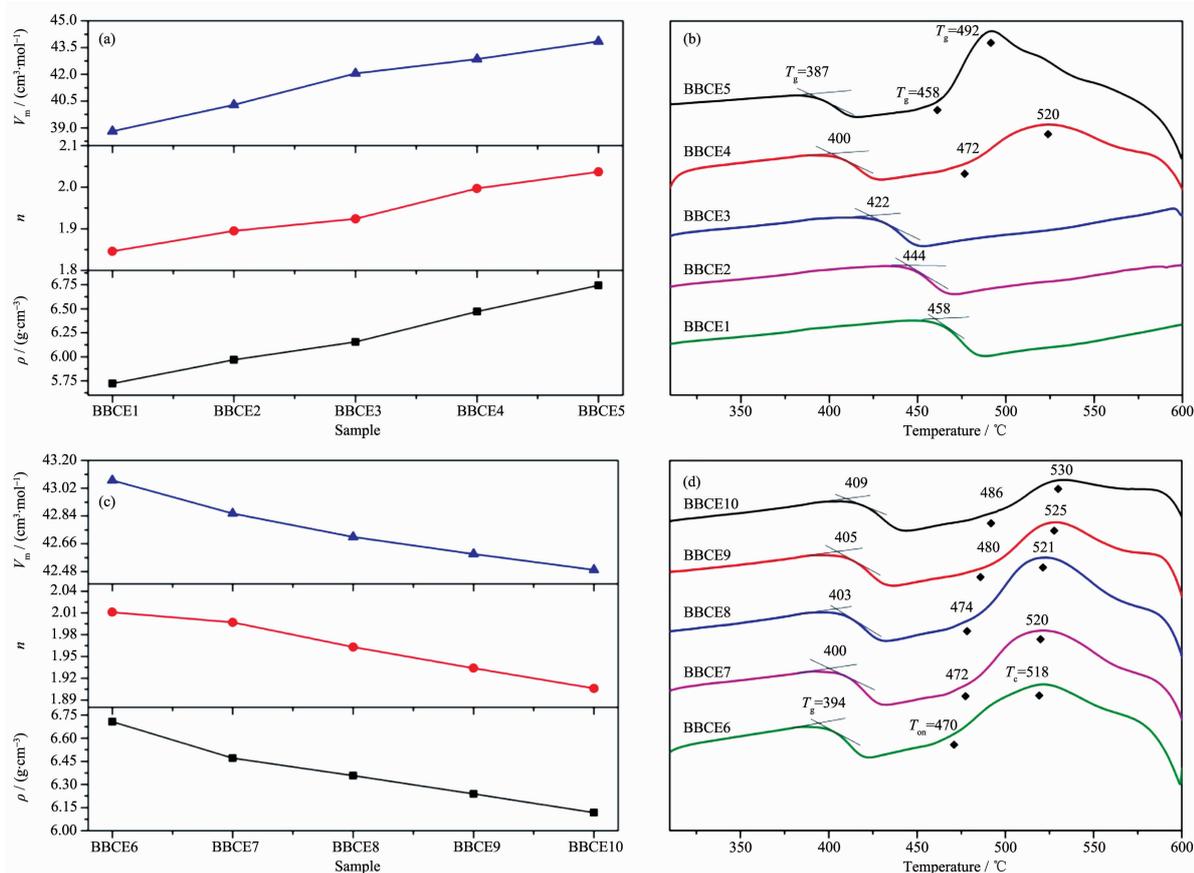
从图 1b 和 1d 中玻璃析晶温度与转化点温度差值  $\Delta T(\Delta T = T_c - T_g)$  来看,根据 Kesavulu 等观点<sup>[14]</sup>,一种玻璃当其  $\Delta T$  值大于 100 °C 时,认为其热稳定性相对较好,表 1 显示所有 10 个样品的  $\Delta T$  值均大于 100 °C,说明所有玻璃体系的热稳定性均较好。另外,图中还显示,开始析晶温度  $T_m$ 、析晶峰值温度  $T_c$  均呈现了较为规律性的变化(从 BBCE1 至 BBCE3, 玻璃的析晶趋势很小,可能与硼钡玻璃中  $\text{B}_2\text{O}_3$  对  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和 CaO 的熔融程度有关<sup>[21,23]</sup>),这也将成为玻璃结构致密程度规律变化的有力证据。体系所有玻璃,其  $T_g$  和  $T_c$  温度均较低,初次融化在 850 °C 时均得到了流动性好的透明玻璃,在后续掺入 YAG 黄

表 1 铈掺杂硼钡钙玻璃的一些常见物理参数

Table 1 Some physical parameters of  $\text{Eu}^{3+}$  doped calcium bismuth borate glasses

Sample	Density / ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Refractive index ( $n$ )	$M$ / ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$V_m$ / ( $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$T_g$ / °C	$T_m$ / °C	$T_c$ / °C	$\Delta T^*$ / °C
BBCE1	5.721	1.846	222.02	38.812	458	—	—	—
BBCE2	5.968	1.895	240.45	40.290	444	—	—	—
BBCE3	6.156	1.924	258.88	42.056	422	—	—	—
BBCE4	6.471	1.997	277.31	42.856	400	472	520	120
BBCE5	6.745	2.037	295.74	43.848	387	458	492	105
BBCE6	6.707	2.011	288.89	43.071	394	470	518	124
BBCE7	6.471	1.997	277.31	42.856	400	472	520	120
BBCE8	6.358	1.963	271.52	42.704	403	474	521	118
BBCE9	6.239	1.934	265.74	42.593	405	480	525	120
BBCE10	6.118	1.906	259.95	42.491	409	486	530	121

\* $\Delta T = T_c - T_g$



(a, c) Density, refractive index and molar volume of glasses; (b, d)  $T_g$  and  $T_c$  of glasses

图 1 铕掺杂硼铋钙玻璃的一些常见物理参数分析比较图

Fig.1 General physical properties of Eu<sup>3+</sup> doped calcium bismuth borate glasses

色荧光粉二次熔融形成玻璃陶瓷时,低温将有利于保证 YAG 不被破坏,形成发光性能良好的(荧光粉)玻璃陶瓷<sup>[9,28]</sup>。

## 2.2 光学性质

图 2 为铕掺杂硼铋钙玻璃形成荧光玻璃的激发和发射光谱图,分别在 613 和 465 nm 处检测,内插图为相关波长处的光谱放大图。制备的基质玻璃在自然光照射及 465 nm 蓝光激发下的实物如图 3 所示。激发光谱图 2a 和 2c 中,共有 7 个激发峰,分别位于 363、383、394、414、465、485 和 533 nm 处,对应激活剂 Eu<sup>3+</sup>从基态  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ 、 ${}^5L_7$ 、 ${}^5L_6$ 、 ${}^5D_3$ 、 ${}^5D_2$  和  ${}^5D_1$  以及  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$  的能级跃迁,其中  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  (465 nm) 跃迁相对于其他能级跃迁,强度最强,表明其能被当前商用蓝光 LED 芯片激发。发射光谱图 2b 和 2d 中,共有 5 个发射峰,分别位于 579、592、613、651 和 702 nm 处,对应 Eu<sup>3+</sup>激活剂从  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 、 ${}^7F_1$ 、 ${}^7F_2$ 、 ${}^7F_3$  和  ${}^7F_4$  的能级跃迁,相比于其他能级跃迁, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (613 nm) 处有较好的橙红光发射。

图 2a 和 2b 内插光谱图显示,465 nm 处的激发和 613 nm 处的发射光谱强度几乎重合,而 394 nm 处的激发强度呈现从 BBCE1 至 BBCE5 下降的趋势,说明  $n_B/n_{Bi}$  的改变对 465 nm 处的激发影响不大,而对 394 nm 处的影响强烈,这可能是由于玻璃结构的改变,使得 Eu<sup>3+</sup>的  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  能级跃迁概率减小,而  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  的概率基本维持不变。Pravinraj 等<sup>[29-30]</sup>同样在硼酸盐、磷酸盐等玻璃基质中,通过 J-O 理论计算以及荧光寿命分析等证明了随着重金属 PbO 含量增加, Eu<sup>3+</sup>在相关能级跃迁概率和激发、发射强度上出现了不同变化。图 2c 和 2d 内插光谱图显示,465 nm 处的激发和 613 nm 处的发射光谱强度,从 BBCE6 至 BBCE10 呈现下降趋势,表明 Ca<sup>2+</sup>浓度改变对 Eu<sup>3+</sup>的发光影响较大。

Eu<sup>3+</sup>因其具有特殊的 4f 电子层结构,当作为激活中心发射光时,其  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (613 nm) 跃迁属于电偶极跃迁,受配位场的影响较大,体系对称性越高,此处发射强度越弱;而  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (593 或 597 nm) 跃迁属

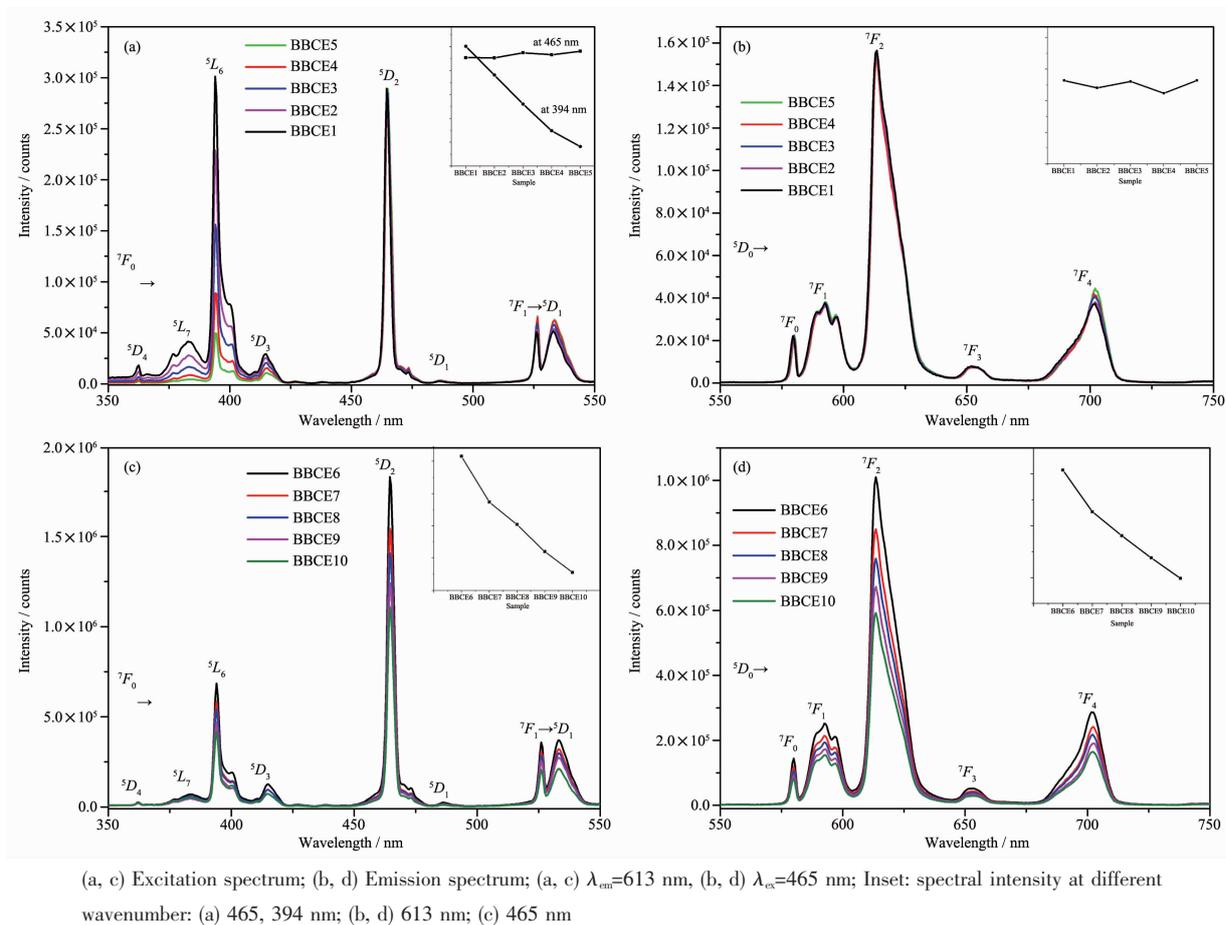
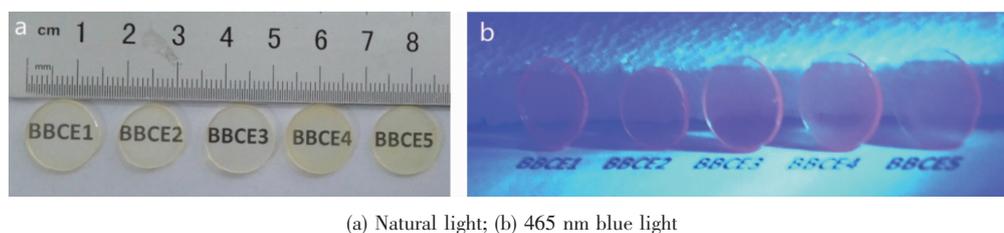


图 2 铈掺杂硼钡钙玻璃的光谱图

Fig.2 Different spectra of  $\text{Eu}^{3+}$  doped calcium bismuth borate glasses



(a) Natural light; (b) 465 nm blue light

图 3 不同光源照射/激发下铈掺杂硼钡钙玻璃的图片

Fig.3 Photographs of  $\text{Eu}^{3+}$  doped calcium bismuth borate glasses excited by different light sources

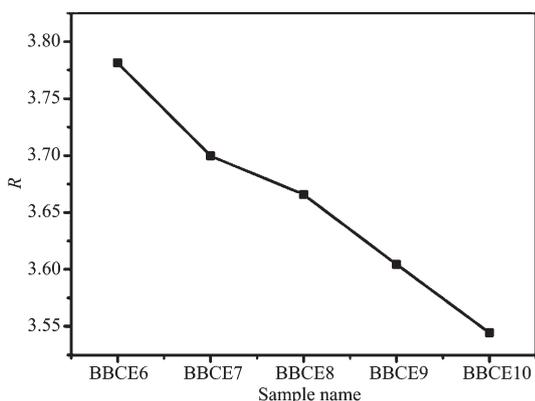
于磁偶极跃迁,受配位场的影响较小。通常而言,将  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  与  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  在发射光谱中的强度比值( $R$ )作为判断体系对称性的标准<sup>[14,16]</sup>。在 BBCE6 至 BBCE10 玻璃体系中,用发射光谱图 2d 中  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  与  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  的区域分别积分相比后,数据作图见图 4。由图可知, $R$  值从 BBCE6 到 BBCE10 不断降低,说明玻璃结构的对称性在不断升高,这与后文中红外光谱结构分析的结论吻合,同时也与 Kumar 等研究的  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-KF-MO-Al}_2\text{O}_3$  玻璃体系结论一致<sup>[31]</sup>。另外,图 2a 和 2c 中  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ (526,533 nm),以及图

2b 和 2d 中  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (589,592,597 nm)处出现了明显的能级劈裂,说明  $\text{Eu}^{3+}$  离子在该玻璃体系总体处于较低对称场中<sup>[29]</sup>。

### 2.3 结构分析

#### 2.3.1 红外光谱分析

图 5 所示为铈掺杂硼钡钙玻璃的红外光谱图。图 5a 和 5b 均可分为 2 个部分,以  $1500\text{ cm}^{-1}$  为分界线,左边(高波数)为第一部分,图 5a 中  $1528\sim 1566\text{ cm}^{-1}$ ,  $1635\sim 1646\text{ cm}^{-1}$  以及图 5b 中  $1620\sim 1636\text{ cm}^{-1}$  处 3 段谱峰处的振动属于水分子中 O-H

图 4 铕掺杂硼铋钙玻璃的  $R$  值变化图Fig.4 Variation of  $R$  parameter in  $\text{Eu}^{3+}$  doped calcium bismuth borate glasses

或者水分子之间 H-H 键振动<sup>[32]</sup>, 此三处振动位置和强度在不同样品各有不同, 主要是由于测定时辅助试剂 KBr 含水量的干燥程度不同, 或者样品本身含水量不同而引起<sup>[33]</sup>。右边(低波数)是第二部分, 反映了玻璃组分中相关化学键的振动信息。图 5a 中  $1\,273\sim 1\,382\text{ cm}^{-1}$  及图 5b 中  $1\,295\sim 1\,305\text{ cm}^{-1}$  处的振动信息, 属于硼酸盐玻璃体系内五硼环、焦硼环和正硼环所含  $[\text{BO}_3]$  三角体中 B-O 键的振动<sup>[12-13,32,34]</sup>。 $1\,192, 1\,195\text{ cm}^{-1}$  处出现的弱振动峰, 为  $[\text{BO}_3]$  三角体中 B-O 键的非对称收缩特征振动峰<sup>[32,35-36]</sup>。 $1\,036\sim 1\,104, 1\,016\text{ cm}^{-1}$  处的振动信息反映了三硼环、四硼环和五硼环中  $[\text{BO}_4]$  四面体内 B-O 键的振动<sup>[34-35,37-38]</sup>。 $880, 891\sim 875\text{ cm}^{-1}$  处主要是  $[\text{BiO}_3]$  三角体中 Bi-O 键的振动<sup>[39-41]</sup>。 $691\sim 705, 698\sim 708\text{ cm}^{-1}$  处的振动属于  $[\text{BO}_3]$  三角体中 B-O-B 连接键的振动。 $498\sim 512, 510\sim 517\text{ cm}^{-1}$  处属于  $[\text{BiO}_6]$  八面体中 Bi-O 或

Bi-O-Bi 键的振动<sup>[33,41]</sup>, 玻璃体系所有键振动频率信息如表 2 所示。

在硼酸盐玻璃体系中, 一般  $\text{B}^{3+}$  和  $\text{O}^{2-}$  形成三配位三角体  $[\text{BO}_3]$  作为玻璃形成体,  $[\text{BO}_3]$  三角体相互之间顶角相连, 形成硼环。通常而言硼六元环 (6 个  $[\text{BO}_3]$  形成的环) 在  $808\text{ cm}^{-1}$  左右<sup>[27]</sup> 具有特征振动频率, 在图 5 的 a、b 两图中, 均没有发现此特征振动峰, 说明该玻璃体系中不存在硼六元环。图 5a 中, 从 BBCE1 至 BBCE5,  $[\text{BO}_3]$  三角体中 B-O 键振动从  $1\,382\text{ cm}^{-1}$  移至  $1\,273\text{ cm}^{-1}$ , B-O 键断裂程度增大,  $[\text{BO}_3]$  单元减少, 非对称性增强 ( $1\,192\text{ cm}^{-1}$  处为 B-O 键的非对称收缩);  $[\text{BO}_4]$  四面体内 B-O 键振动从  $1\,036\text{ cm}^{-1}$  移至  $1\,004\text{ cm}^{-1}$ , 四面体内 B-O 键断裂程度增大,  $[\text{BO}_4]$  单元减少;  $[\text{BiO}_6]$  八面体中 Bi-O 键的振动从  $498\text{ cm}^{-1}$  移至  $512\text{ cm}^{-1}$ ,  $[\text{BiO}_6]$  单元增加;  $[\text{BO}_3]$  三角体中 B-O-B 连接键的振动从  $691\text{ cm}^{-1}$  移至  $705\text{ cm}^{-1}$ , 主要是由于部分 B-O-B 键被 B-O-Bi 键取代, 而  $\text{Bi}^{3+}$  的强烈极化导致高波移动, 图 5b 中 B-O-B 连接键的振动从  $698$  至  $708\text{ cm}^{-1}$  的高波移动也同理<sup>[26,42]</sup>, 以上信息均说明随  $n_{\text{B}}/n_{\text{Bi}}$  的降低, 从 BBCE1 至 BBCE5, 玻璃结构致密程度和对称性均降低。同理, 在图 5b 中, 从 BBCE6 至 BBCE10,  $[\text{BO}_3]$  三角体中 B-O 键振动从  $1\,295$  到  $1\,305\text{ cm}^{-1}$  的高波移动, 说明 B-O 键紧密程度增大, 对称性增强, 结构更紧密, 这可能是随着  $\text{Ca}^{2+}$  浓度增大出现的硼反常现象所致<sup>[16,27]</sup>;  $[\text{BiO}_3]$  三角体中 Bi-O 键振动从  $891$  到  $875\text{ cm}^{-1}$  的低波移动, 以及属于  $[\text{BiO}_6]$  八面体中 Bi-O 键振动从  $510$  到  $517\text{ cm}^{-1}$  的高波移动, 说明  $[\text{BiO}_3]$  三角体的减少,  $[\text{BiO}_6]$  八面体的增多, 从这方面来看,  $\text{Ca}^{2+}$

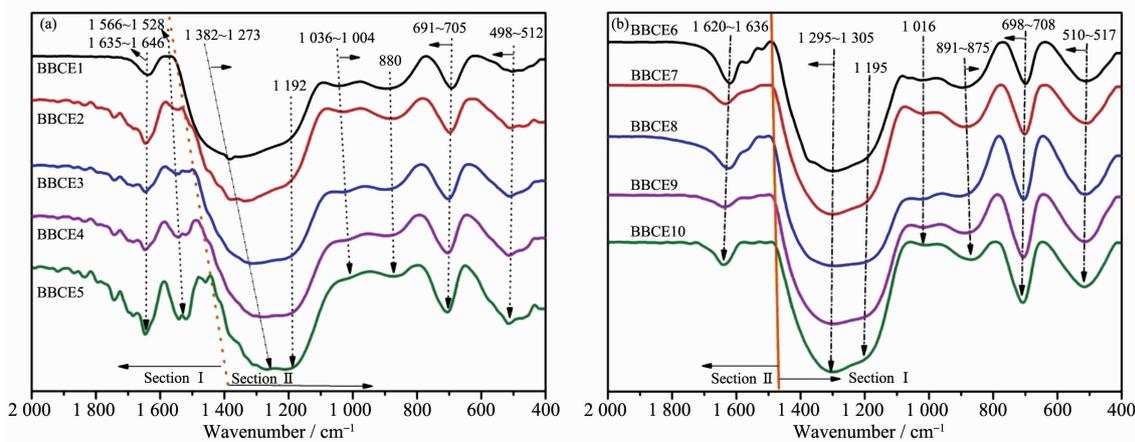


图 5 铕掺杂硼铋钙玻璃的红外光谱图

Fig.5 IR spectra of  $\text{Eu}^{3+}$  doped calcium bismuth borate glasses

表2 铈掺杂硼铋钙玻璃的红外光谱分析

Table 2 IR spectra analysis of  $\text{Eu}^{3+}$  doped calcium bismuth borate glasses

Wavenumber / $\text{cm}^{-1}$	Assignment
498~512, 510~517	Vibrations of Bi-O or Bi-O-Bi bond in $[\text{BiO}_6]$ octahedral units
691~705, 698~708	Bending vibrations of B-O-B linkages in $[\text{BO}_3]$ units
880, 891~875	Symmetrical stretching vibrations of Bi-O bonds of $[\text{BiO}_3]$ units
1 036~1 004, 1 016	B-O stretching vibrations in $[\text{BO}_4]$ units from tri-, tetra-, and penta-borate groups
1 192, 1 195	Asymmetrical stretching vibrations of the B-O bonds in the trigonal $[\text{BO}_3]$ units
1 382~1 273, 1 295~1 305	B-O stretching vibrations of $[\text{BO}_3]$ units in penta-borate, pyro-borate and ortho-borate groups
>1 528	Stretching vibrations of [OH] group or hydrogen bonds in [OH] group
808 (non existence)	Characteristic frequency of boroxal ring (consist of six member $[\text{BO}_3]$ )

浓度的升高又导致结构致密程度下降,但结合图 1c 和 1d 中摩尔体积减小、玻璃转化点温度升高等变化趋势,总体表现为从 BBCE6 至 BBCE10,结构致密程度增强,对称性上升。

### 2.3.2 X 射线衍射分析

铈掺杂硼铋钙玻璃的 X 射线衍射图如图 6 所

示。图中凸起的驼峰是非晶态玻璃的特征峰,可以看出,无论是从 BBCE1 到 BBCE5,还是从 BBCE6 到 BBCE10,玻璃体系整体均呈现非晶体状态。在  $30^\circ$  左右出现了一些小尖峰,这是形成的少量硼铋酸盐晶体物质,但这些小的晶体物质对玻璃整体的透过性和光学性质影响不大,可以忽略不计。

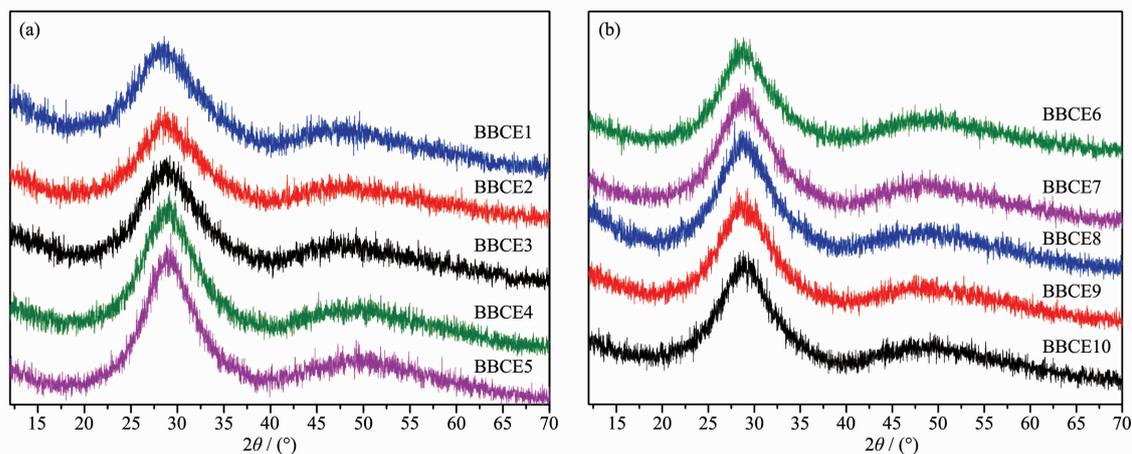


图6 铈掺杂硼铋钙玻璃的 XRD 图

Fig.6 X-ray diffraction patterns of  $\text{Eu}^{3+}$  doped calcium bismuth borate glasses

## 3 结 论

针对铈掺杂硼铋钙玻璃,通过相关检测,分析了密度、折射率、摩尔体积等相关物理性质,并研究了玻璃的结构和光学性质,得出以下结论:

(1)  $\text{Eu}^{3+}$  作为发光中心能较好的熔融到硼铋钙氧化物中形成均一玻璃,在 465 和 613 nm 处分别有强烈的蓝光激发和橙红光发射,激发和发射强度随  $n_{\text{B}}/n_{\text{Bi}}$  降低改变影响不大,但随  $\text{Ca}^{2+}$  浓度升高而降低。394 nm 的激发强度随  $n_{\text{B}}/n_{\text{Bi}}$  降低而降低。

(2) 铈掺杂硼铋钙玻璃总体呈现非晶态,对称

性较低。结构致密程度和对称性均随  $n_{\text{B}}/n_{\text{Bi}}$  的降低而降低,随  $\text{Ca}^{2+}$  的升高而升高。

(3) 铈掺杂硼铋钙玻璃的结构主要组成为:  $[\text{BO}_3]$  三角体组成的五硼环、焦硼环和正硼环,含  $[\text{BO}_4]$  四面体的三硼环、四硼环和五硼环,  $[\text{BiO}_3]$  三角体,  $[\text{BiO}_6]$  八面体,以及少量非对称的  $[\text{BO}_3]$  三角体;结构中均不存在硼六元环。

总之,此系列低温铈掺杂硼铋钙玻璃热稳定性好、折射率相对适宜,一定程度上解决了现有白光 LED 的红光不足和有机封装材料老化问题,有望成为未来白光 LED(荧光粉)玻璃陶瓷的良好基质。

## 参考文献:

- [1] Chong M, Pita K, Kam C. *J. Phys. Chem. Solids*, **2005**,**66**(1): 213-217
- [2] Yang H, Shi J, Gong M. *J. Solid State Chem.*, **2005**,**178**(3): 917-920
- [3] Da Silva C, Bueno L, Gouveia A. *J. Non-Cryst. Solids*, **2015**, **410**:151-154
- [4] Ren L, Lei X, Du X, et al. *J. Lumin.*, **2013**,**142**:150-154
- [5] Karimi H, Gu L, Wang Q, et al. *J. Mater. Sci. Eng.*, **2014**,**32**(6):821-844
- [6] ZHANG Zhi-Min(张志敏), XIANG Wei-Dong(向卫东), ZHONG Jia-Song(钟家松), et al. *Mater. Rev. A(材料导报 A)*, **2013**,**27**(9):26-32.
- [7] HUANG Hai-Yu(黄海宇), XIANG Wei-Dong(向卫东), ZHANG Zhi-Min(张志敏), et al. *J. Chin. Rare Earth Soc.(中国稀土学报)*, **2012**,**30**(6):726-731
- [8] He G, Li Y, Bu C, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2015**,**66**:45-50
- [9] Zhou Y, Chen D, Tian W, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2015**, **98**(8):2445-2450
- [10] JIN Huai-Dong(金怀东), XIANG Wei-Dong(向卫东), HUANG Hai-Yu(黄海宇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2011**,**21**(7):1285-1290
- [11] Pal I, Agarwal A, Sanghi S, et al. *J. Alloys Compd.*, **2011**, **509**(28):7625-7631
- [12] Ramteke D, Swart H, Gedam R. *Physica B*, **2016**,**480**:111-115
- [13] Swapna K, Mahamuda S, Srinivasa Rao A, et al. *Spectrochim. Acta Part A*, **2014**,**125**:53-60
- [14] Kesavulu C, Kumar K, Vijaya N, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2013**,**141**(2/3):903-911
- [15] Anjaiah J, Laxmikanth C, Veeraiah N. *Physica B*, **2014**,**454**: 148-156
- [16] Kaewkhao J, Boonin K, Yasaka P, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2015**,**71**:37-41
- [17] Swapna K, Mahamuda S, Rao A, et al. *J. Lumin.*, **2014**,**156**: 80-86
- [18] Naidu M, Rajesh D, Balakrishna A, et al. *J. Rare Earths*, **2014**,**32**(12):1140-1147
- [19] Yao L, Chen G, Cui S, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2016**,**444**: 38-42
- [20] Balaji S, Abdul P, Reddy R. *Physica B*, **2007**,**394**(1):62-68
- [21] Suresh S, Narendrudu T, Yusub S, et al. *Spectrochim. Acta Part A*, **2016**,**153**:281-288
- [22] Ravi O, Reddy C, Reddy B S, et al. *Opt. Commun.*, **2014**,**312**: 263-268
- [23] Ali A. *J. Lumin.*, **2009**,**129**(11):1314-1319
- [24] Kesavulu C, Kim H, Lee S, et al. *J. Alloys Compd.*, **2017**,**695**: 590-598
- [25] Dias J, Melo G, Lodi T, et al. *J. Rare Earths*, **2016**,**34**(5): 521-528
- [26] Elbasha Y, Ali M, Elshaikh H, et al. *Optik*, **2016**,**127**(18): 7041-7053
- [27] Wagh A, Raviprakash Y, Upadhyaya V, et al. *Spectrochim. Acta Part A*, **2015**,**151**:696-706
- [28] Chen D, Chen Y. *Ceram. Int.*, **2014**,**40**(9):15325-15329
- [29] Pravinraj S, Vijayakumar M, Marimuthu K. *Physica B*, **2017**, **509**:84-93
- [30] Sotys M, Janek J, ur L, et al. *Opt. Mater.*, **2015**,**40**:91-96
- [31] Egorysheva A, Volodin V, Chistyakov A, et al. *Inorg. Mater.*, **2010**,**46**(12):1384-1390
- [32] Rahimnejad A, Towler M. *Mater. Des.*, **2016**,**92**:1018-1027
- [33] LIU Pan(刘盼), YIN Hai-Rong(殷海荣), GUO Hong-Wei(郭宏伟), et al. *Chin. J. Lumin.(发光学报)*, **2014**,**35**(4):413-418
- [34] Anand M, Upender G, Narasimha K, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2016**,**433**:60-67
- [35] Yao Z, Möncke D, Kamitsos E, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2016**,**435**:55-68
- [36] Tarafder A, Molla A, Karmakar B. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2010**, **93**(10):3244-3251
- [37] ZHANG Ming-Xi(张明熹), LI Feng-Feng(李锋锋), ZHANG Lin(张林), et al. *Bull. Chin. Ceram. Soc.(硅酸盐通报)*, **2009**,**28**(5):1050-1053
- [38] Cetinkaya S, Akyuz I, Atay F. *J. Non-Cryst. Solids*, **2016**, **432**:406-412
- [39] Mohsen M, Gomaa E, Al-Kotb M, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2016**,**436**:1-8
- [40] Saddeek Y, Mohamed G, Shokry H, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2015**,**419**:110-117
- [41] Boda R, Shareefuddin M, Chary M, et al. *Mater. Today: Proc.*, **2016**,**3**:1914-1922
- [42] Jiang C, Huang Y, Cho E, et al. *J. Korean Phys. Soc.*, **2008**, **53**(4):2105-2110