

Eu³⁺-Tb³⁺共掺杂 SiO₂-B₂O₃-Na₂O-Y₂O₃-P₂O₅ 玻璃陶瓷的制备与发光性能

赵梦洁 马超玉 韦钦磊 任国仲 贾文韬 苏春辉*
(长春师范大学物理学院, 长春 130032)

摘要: 采用高温熔融法制备 Eu³⁺-Tb³⁺共掺杂 SiO₂-B₂O₃-Na₂O-Y₂O₃-P₂O₅前驱体玻璃。对前驱体玻璃粉末进行差示扫描量热(DSC)分析,确定玻璃陶瓷样品的热处理温度。前驱体玻璃热处理后,采用X射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)分析可知前驱体玻璃中有 Na_{3.6}Y_{1.8}(PO₄)₃晶粒析出。利用荧光光谱对玻璃陶瓷样品的发光性能进行表征,同时分析了 Tb³⁺离子的荧光衰减曲线,确定 Eu³⁺、Tb³⁺离子的发光机理以及能量传递过程。通过对 Eu³⁺-Tb³⁺共掺杂玻璃陶瓷样品的发射光谱采集并用色坐标软件和色温计算程序,获得玻璃陶瓷样品的色坐标和相关色温。

关键词: 磷酸盐; 玻璃陶瓷; Eu³⁺-Tb³⁺共掺; 能量转移

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2021)04-0693-07

DOI: 10.11862/CJIC.2021.075

Preparation and Luminescence Properties of Eu³⁺-Tb³⁺ Co-doped SiO₂-B₂O₃-Na₂O-Y₂O₃-P₂O₅ Glass Ceramics

ZHAO Meng-Jie MA Chao-Yu WEI Qin-Lei REN Guo-Zhong JIA Wen-Tao SU Chun-Hui*
(School of Physics, Changchun Normal University, Changchun 130032, China)

Abstract: Eu³⁺-Tb³⁺ co-doped SiO₂-B₂O₃-Na₂O-Y₂O₃-P₂O₅ precursor glasses were prepared by high temperature melting method. Differential scanning calorimetry (DSC) analysis of precursor glasses powder was carried out to determine the heat treatment temperature of glass ceramic samples. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) results showed that Na_{3.6}Y_{1.8}(PO₄)₃ grains precipitated in the precursor glass after heat treatment. The luminescence properties of glass ceramics were characterized by fluorescence spectra. The fluorescence decay curves of Tb³⁺ ions were analyzed to determine the luminescence mechanism and energy transfer process of Eu³⁺ and Tb³⁺ ions. By collecting the emission spectra of Eu³⁺-Tb³⁺ co-doped glass ceramic samples, the chromatic coordinates and correlated color temperatures of glass ceramics samples were obtained by using color coordinate software and color temperature calculation program.

Keywords: phosphate; glass ceramics; Eu³⁺-Tb³⁺ co-doped; energy transfer

0 引言

近年来,白光发光二极管(W-LED)由于其高亮度、快速响应、寿命长、功率低、抗冲击等优点,已被

用作代替传统光源的新材料^[1-3]。目前,W-LED器件的制作方案主要有3种:三芯片复合构建W-LED发射;蓝光芯片激发黄光荧光粉或红、绿荧光粉复合W-LED;紫外和紫光芯片激发三基色荧光粉复合

收稿日期:2020-11-12。收修改稿日期:2020-12-26。

国家高技术研究发展中心(No.2011AA030204)、吉林省发改委(No.2019C028)、吉林省科技厅(No.20190302041GX, 20200301033RQ)和长春师范大学科研启动资金资助。

*通信联系人。E-mail: sch@cust.edu.cn

W-LED^[4]。但是,三芯片复合构建W-LED器件中,芯片各自的光强与光效在随温度和时间变化时的衰减程度不一致,易造成光衰、发光颜色稳定性差、显色指数不稳定等缺点,因此市场中它不能占据主导地位^[5]。目前,商用W-LED器件使用InGaN蓝光芯片,激发黄光钇铝石榴石荧光粉(YAG:Ce³⁺)复合白光发光。相较于前面2种方法,由于紫外光和紫光不在可见光区范围内,人眼视觉对它们不敏感,制备的W-LED光色品质只受荧光粉影响,并且这一方法制备的W-LED更接近自然光,显色度也更好。另外,紫光或紫外光作为激发芯片,有更好的稳定性和光输出,理论上制备的W-LED出光强度更有优势^[6]。因此,基于紫光芯片激发三基色荧光粉(RGB荧光粉)的W-LED具有广阔的发展前景^[7-8]。目前,常用的RGB荧光粉分别是红粉Y₂O₃:Eu³⁺和CaS:Eu²⁺、绿粉Ba₂SiO₄:Eu²⁺、蓝粉BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺^[9-11]。在实际封装中采用不同基质的RGB荧光粉制备的W-LED存在颜色的重吸收问题。同时,由于不同基质的热稳定性不同,在长期点亮过程中会造成不同颜色荧光粉的光衰不同,导致光色失配,影响人眼的视觉效果。因此,单一基质的发光材料引起了广大研究人员的兴趣。稀土掺杂发光玻璃陶瓷材料是一种具有良好光学性能的发光材料,相比于已经广泛应用的荧光粉材料而言,发光玻璃及玻璃陶瓷材料有着一些荧光粉材料不可实现的优势,如透明性、均匀性(荧光粉涂覆的材料均匀性难以控制)、成本低廉和易加工等^[12-15]。因此,研究稀土掺杂透明玻璃陶瓷作为单一基质用于紫光激发W-LED具有重要意义。

SiO₂-B₂O₃-Na₂O-Y₂O₃-P₂O₅玻璃陶瓷的氧化物玻璃网络中均匀分布着磷酸盐晶体相,它不仅具有氧化物玻璃陶瓷高的化学稳定性和机械强度,同时磷酸盐晶体相可以为稀土离子发光提供更加合适的场环境。本文中研究了Eu³⁺-Tb³⁺共掺杂SiO₂-B₂O₃-Na₂O-Y₂O₃-P₂O₅玻璃陶瓷的发光性能、荧光寿命和能量传递过程。

1 实验部分

1.1 样品制备

采用传统高温熔融法制备前驱体玻璃样品,玻璃样品的原料以及稀土离子的掺杂配比列于表1,稀土离子以外掺的形式引入前驱体玻璃样品中。Tb₄O₇和Eu₂O₃纯度为99.99%,其余原料为分析纯。原料按一定的配比共称取20 g,充分研磨混匀后,转移至氧化铝坩埚中,将坩埚置于节能快速升温炉中进行高温熔制。首先,将升温炉升温至1 100 ℃,并保温1 h,升温速率为6 ℃·min⁻¹,原料在此过程中发生一系列物理和化学变化,形成透明玻璃液。接着将温度升高至1 350 ℃,升温速率为4 ℃·min⁻¹,随着温度的进一步提高,玻璃液粘度降低,碳酸盐高温分解产生的气泡慢慢逸出玻璃液进入炉气。玻璃液在1 350 ℃下保温1 h,长时间处于高温状态的玻璃液进行热运动和相互扩散逐渐均一化。最后将玻璃液倒入预热过的钢制模具中压片,将成型后的玻璃迅速转移至退火炉中消除内应力,退火温度为450 ℃,退火时间3 h。玻璃在退火炉中冷却至室温后,即获得透明前驱体玻璃样品。

表1 Eu³⁺和Tb³⁺掺杂SiO₂-B₂O₃-Na₂O-Y₂O₃-P₂O₅玻璃样品的原料配比

Table1 Raw material ratio of Eu³⁺ and Tb³⁺ co-doped SiO₂-B₂O₃-Na₂O-Y₂O₃-P₂O₅ precursor glasses

Sample	n/n / %						
	SiO ₂	H ₃ BO ₃	Na ₂ CO ₃	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Eu ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇
G1	35	41	20	2	2	0.5	—
G2	35	41	20	2	2	—	0.5
G3	35	41	20	2	2	0.1	0.5
G4	35	41	20	2	2	0.2	0.5
G5	35	41	20	2	2	0.3	0.5
G6	35	41	20	2	2	0.4	0.5

1.2 性能测试

玻璃样品的差示扫描量热(DSC)曲线采用美国TA公司生产的热分析仪(型号SDT-2960)进行测试,测试的前驱体玻璃样品需进行粉碎研磨处理,质量

约10 mg,选择空Al₂O₃坩埚作参比样,测温范围为100~1 100 ℃,升温速率为10 ℃·min⁻¹。使用日本Rigaku公司生产的D/max-2500型X射线衍射仪(XRD)对玻璃陶瓷样品进行物相分析,采用Cu Kα(λ

=0.154 06 nm)辐射,运行电压 40 kV,运行电流 30 mA,衍射角度 2θ 为 $10^\circ\sim 80^\circ$,扫描步长 0.02° 。使用日本电子株式会社生产的场发射台式扫描电镜(SEM,型号JSM-7610F)观察玻璃陶瓷样品的微观形貌和晶粒分布情况,工作电压为 10 kV。稀土掺杂玻璃陶瓷样品的激发光谱和发射光谱由日立公司生产的FL-7000型荧光光谱仪在室温下测试,激发源是可连续调节的 450 W 氙灯,测试步长 1 nm,发射光谱波长扫描范围为 400~700 nm,激发光谱波长扫描范围为 200~500 nm。

2 结果与讨论

2.1 DSC 分析

图1为前驱体玻璃样品G1~G6的DSC曲线。由图1可知,随着稀土离子掺杂浓度增加,前驱体玻璃放热峰向高温区移动。这可能是由于掺杂的稀土离子进入玻璃网络结构中,提高了网络连接程度,

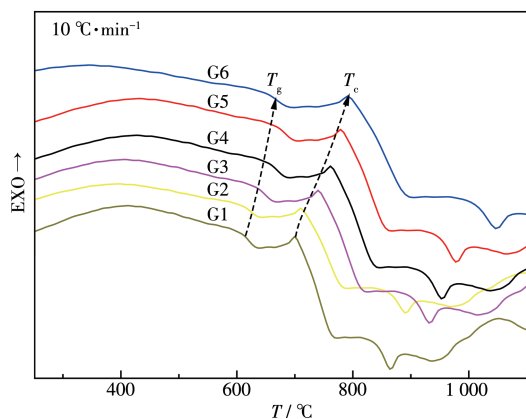
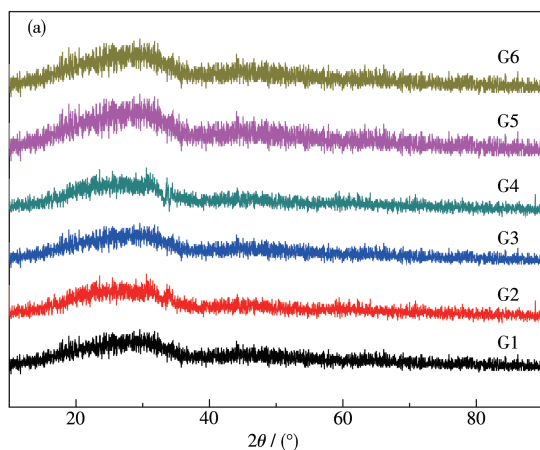


图1 前驱体玻璃样品G1~G6的DSC曲线

Fig.1 DSC curves of precursor glass G1~G6



使玻璃的结构更加致密,从而抑制了玻璃的析晶。前驱体玻璃样品G1~G6的DSC曲线特征峰温度列于表2,其中 T_g 为样品玻璃转化温度, T_c 为样品结晶峰值温度。根据前驱体玻璃样品的DSC曲线选取热处理温度分别为700、710、735、765、775和790 °C。前驱体玻璃样品G1~G6经热处理后制得的玻璃陶瓷样品标记为GC1~GC6。

表2 前驱体玻璃样品G1~G6的玻璃转变温度和结晶峰值温度

Table 2 Glass transition temperature and crystallization peak temperature of precursor glass G1~G6

Sample	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$
G1	615	700
G2	625	710
G3	640	735
G4	645	765
G5	655	775
G6	665	790

2.2 XRD 分析

图2a为前驱体玻璃G1~G6的XRD图。由图可知,所有玻璃样品都有一弥散的馒头峰,且没有明显的衍射峰,证明制备的所有样品均为典型的玻璃材料。玻璃样品G1~G6分别在700、710、735、765、775和790 °C热处理2 h制备的玻璃陶瓷样品GC1~GC6的XRD图如图2b所示。玻璃陶瓷样品的XRD图中均有明显的衍射峰,且衍射峰与标准卡片(PDF No.47-0972)完全匹配,这一结果表明前驱体玻璃基质中有 $\text{Na}_{3.6}\text{Y}_{1.8}(\text{PO}_4)_3$ 晶相析出。利用Scherrer公式估算玻璃陶瓷样品GC1~GC6的平均晶粒尺寸分别为95、85、92、103、105和98 nm。

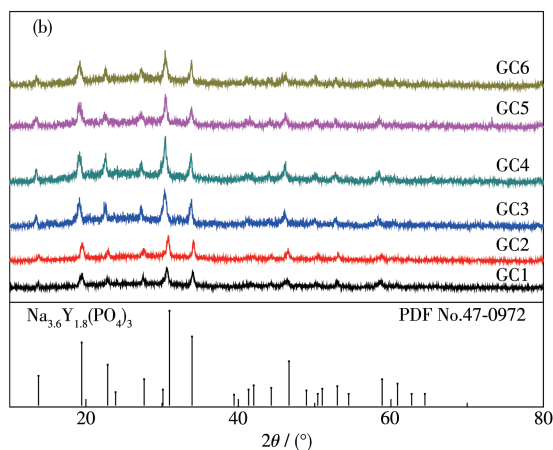


图2 (a) G1~G6和(b) GC1~GC6的XRD图

Fig.2 XRD patterns of (a) G1~G6 and (b) GC1~GC6

2.3 SEM表征

图3为玻璃陶瓷样品GC1~GC6的SEM照片。

由图可知,所有玻璃陶瓷样品中都有晶粒析出,晶粒均匀分布在玻璃基质中。

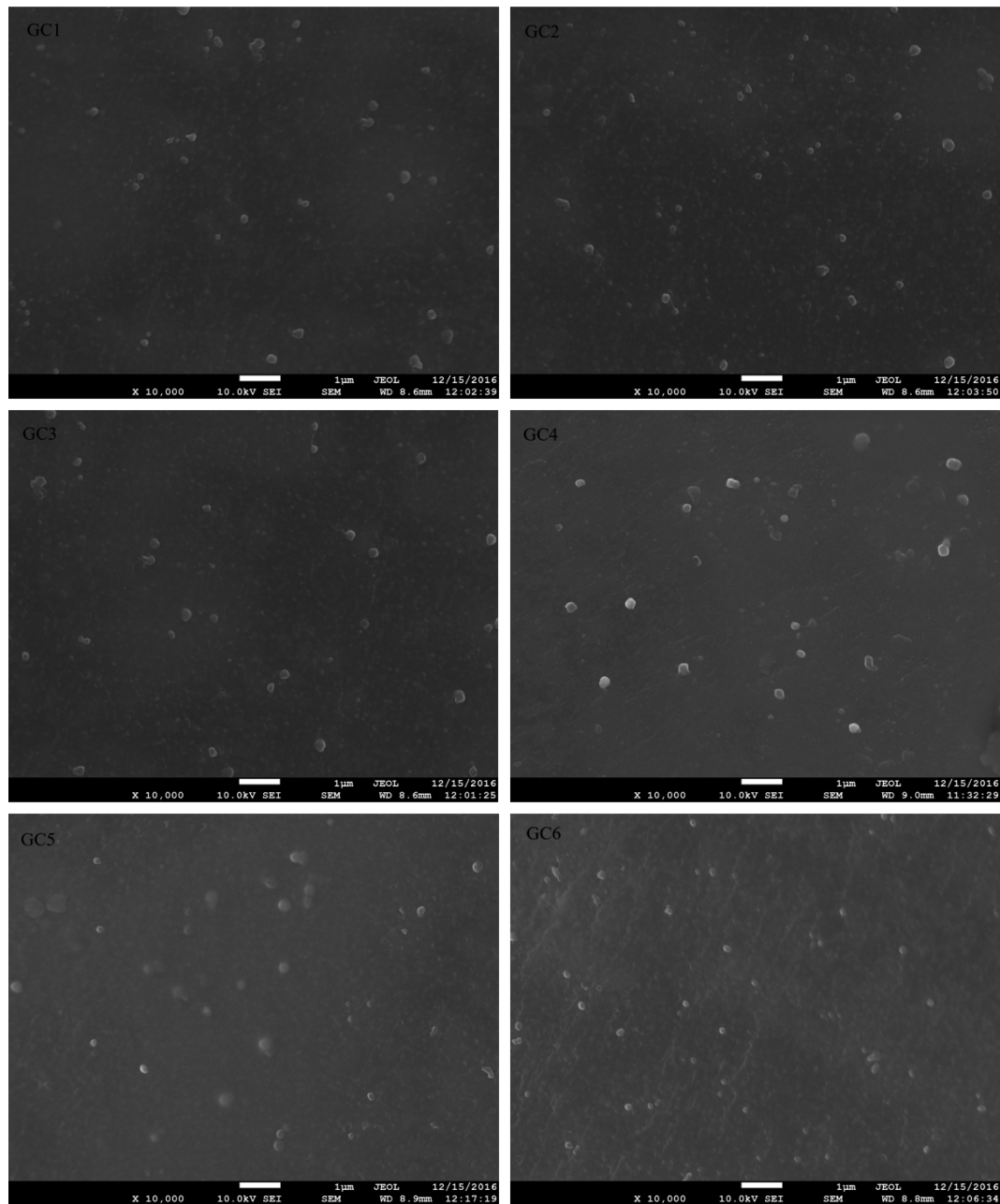


图3 玻璃陶瓷样品GC1~GC6的SEM照片

Fig.3 SEM images of glass ceramics GC1~GC6

2.4 发光性能

Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 单掺玻璃陶瓷样品GC1、GC2的激发和发射光谱分别如图4和图5所示。由图4可知,在615 nm监测下, Eu^{3+} 单掺 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Y}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 玻璃陶瓷样品主要在360、383、395、412和463 nm处有5个激发峰,分别对应于 Eu^{3+} 离子由基态 $^7\text{F}_0$ 受激发跃迁至激发态 $^5\text{D}_4$ 、 $^5\text{L}_7$ 、 $^5\text{L}_5$ 、 $^5\text{D}_3$ 和 $^5\text{D}_2$,其中,最强峰位于395 nm。使用395 nm近紫外光激发玻璃陶

瓷样品GC1的发射光谱在579、591和615 nm有3个发射峰,分别对应于 Eu^{3+} 离子 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 能级的电子辐射跃迁。由图5可知,在544 nm监测下, Tb^{3+} 单掺 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Y}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 玻璃陶瓷样品主要在317、340、350和374 nm处有4个激发峰,分别对应于 Tb^{3+} 离子由基态 $^7\text{F}_6$ 受激发跃迁至激发态 $^5\text{D}_1$ 、 $^5\text{L}_8$ 、 $^5\text{D}_2$ 和 $^5\text{D}_3$,其中,最强峰位于374 nm。使用374 nm近紫外光激发玻璃陶瓷样品GC2的

射光谱在490、546、585和623 nm有4个发射峰,分别对应于Tb³⁺离子⁵D₄→⁷F₆、⁵D₄→⁷F₅、⁵D₄→⁷F₄和⁵D₄→⁷F₃能级的电子辐射跃迁。

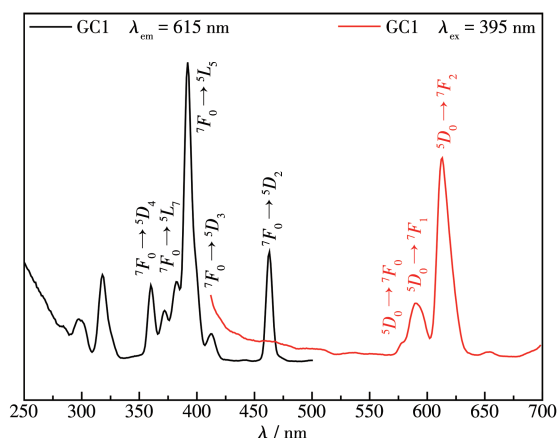


图4 Eu³⁺掺杂玻璃陶瓷GC1的激发和发射光谱

Fig.4 Excitation and emission spectra of Eu³⁺ doped glass ceramic GC1

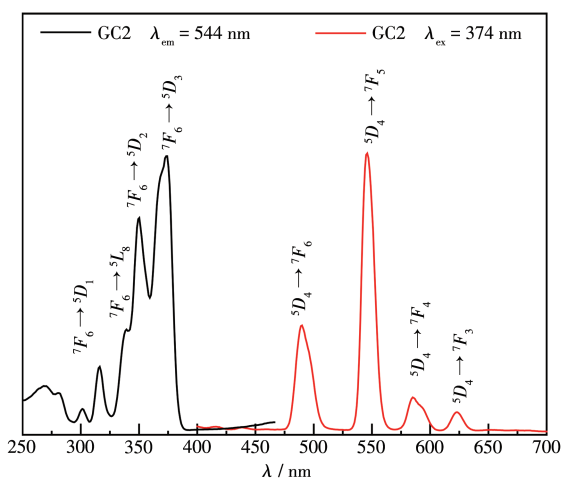


图5 Tb³⁺掺杂玻璃陶瓷GC2的激发和发射光谱

Fig.5 Excitation and emission spectra of Tb³⁺ doped glass ceramics GC2

图6为玻璃陶瓷GC3样品以374和395 nm作激发光源的发射光谱。由图可知,当激发光源为395 nm时,发射光谱只有Eu³⁺离子的⁵D₀→⁷F₀、⁵D₀→⁷F₁、⁵D₀→⁷F₂能级的电子辐射跃迁;当激发光源为374 nm时,发射光谱中同时存在Tb³⁺离子⁵D₄→⁷F₆、⁵D₄→⁷F₅和Eu³⁺离子的特征峰。结合Eu³⁺、Tb³⁺单掺杂玻璃陶瓷样品GC1、GC2的激发光谱(图7),选取374 nm近紫外光作为Eu³⁺-Tb³⁺共掺杂玻璃陶瓷样品GC3~GC6的激发光源。

Eu³⁺-Tb³⁺共掺杂SiO₂-B₂O₃-Na₂O-Y₂O₃-P₂O₅系玻璃陶瓷样品GC3~GC6的发射光谱如图8所示,激发

波长为374 nm。由图可知,Tb³⁺离子发射峰逐渐变弱,Eu³⁺离子发射峰逐渐增强。这一现象表明Eu³⁺-

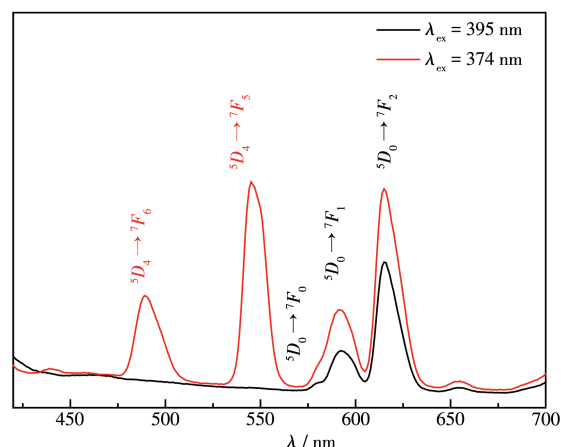


图6 玻璃陶瓷样品GC3的发射光谱

Fig.6 Emission spectra of glass ceramics GC3

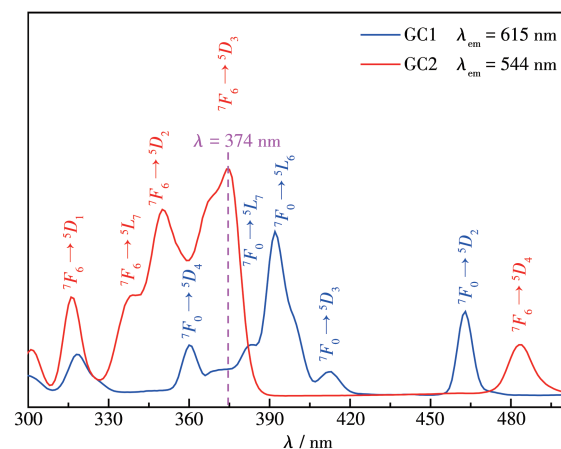


图7 玻璃陶瓷样品GC1和GC2的激发光谱

Fig.7 Excitation spectra of glass ceramics GC1 and GC2

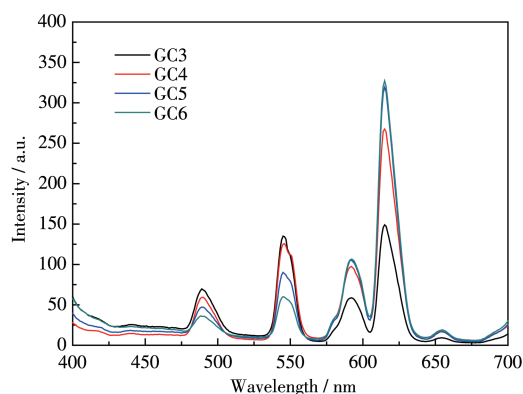


图8 Eu³⁺-Tb³⁺共掺杂玻璃陶瓷样品GC3~GC6的发射光谱

Fig.8 Emission spectra of Eu³⁺-Tb³⁺ Co-doped glass ceramics GC3~GC6

Tb³⁺共掺杂玻璃陶瓷样品使用374 nm近紫外光激发时,可能存在Tb³⁺→Eu³⁺能量传递过程。

为了进一步证明玻璃陶瓷中Tb³⁺→Eu³⁺能量传递,对Eu³⁺-Tb³⁺共掺杂SiO₂-B₂O₃-Na₂O-Y₂O₃-P₂O₅系玻璃陶瓷样品GC3~GC6的荧光衰减进行分析。Tb³⁺离子在374 nm激发,检测波长为544 nm的荧光衰减曲线如图9所示。由图可知,玻璃陶瓷样品GC3~GC6的荧光衰减趋势加快,这一结果佐证了玻璃陶瓷样品中存在Tb³⁺→Eu³⁺能量传递过程。

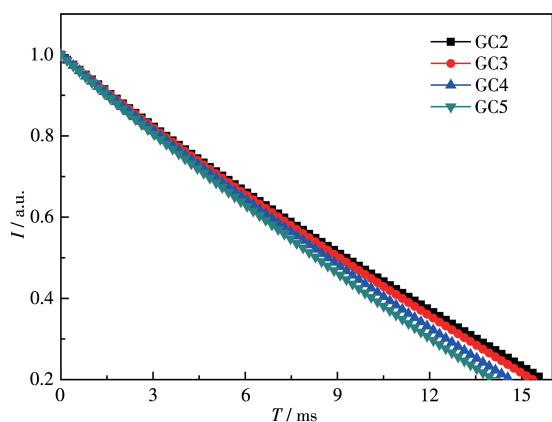


图9 玻璃陶瓷样品GC3~GC6的荧光衰减曲线
Fig.9 Fluorescence decay curves of glass ceramics GC3~GC6

Eu³⁺、Tb³⁺离子的能级图及发光机理如图10所示。在374 nm激发下,Tb³⁺被激发到⁵D₃能级,由于玻璃基质中Na_{3.6}Y_{1.8}(PO₄)₃晶体相析出,为Tb³⁺离子提供了合适的晶体场环境,Na_{3.6}Y_{1.8}(PO₄)₃晶体的声子能量较大,位于⁵D₃能级的离子更容易无辐射弛豫至较低激发态⁵D₄能级,跃迁至⁵D₄能级后通过辐射跃迁至基态⁷F_J(J=3、4、5、6)能级,发射不同波长的可见光。

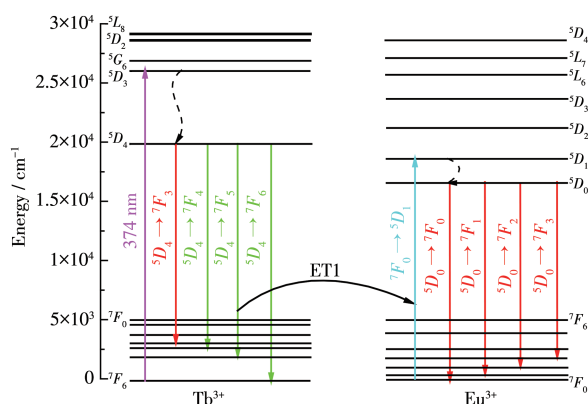


图10 Eu³⁺、Tb³⁺离子的能级图及发光机理
Fig.10 Energy level diagram and luminescence mechanism of Eu³⁺ and Tb³⁺ ions

光。Tb³⁺离子向Eu³⁺离子传递能量的通道如图10中ET1所示,ET1表示Tb³⁺离子的⁵D₄→⁷F₅能级跃迁向Eu³⁺离子的⁷F₀→⁵D₁能级跃迁的能量传递通道。Eu³⁺离子由⁵D₁能级无辐射弛豫至⁵D₀能级,之后由⁵D₀能级辐射至⁷F_J(J=0、1、2、3)能级,发射不同波长的可见光。

图11为374 nm激发下玻璃陶瓷样品GC1~GC6的色度坐标(CIE)图,玻璃陶瓷样品GC1~GC6的色坐标及相应的色温值均列于图11的插表中。比较玻璃陶瓷样品GC1~GC6的色坐标和相关色温,发现样品GC3的色坐标为(0.420 8,0.401 8),相关色温为3 216 K,与暖白光非常接近。这一结果表明,当Eu₂O₃、Tb₄O₇掺杂量(物质的量分数)分别为0.1%和0.5%时,SiO₂-B₂O₃-Na₂O-Y₂O₃-P₂O₅系玻璃陶瓷作为单一基质用紫光激发可发射暖白光。

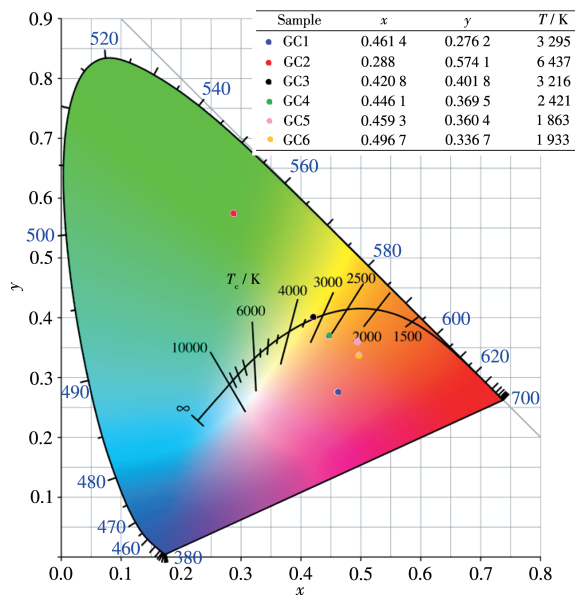


图11 玻璃陶瓷样品GC1~GC6的CIE图
Fig.11 CIE chart of glass ceramics GC1~GC6

3 结 论

采用熔融-晶化法成功合成Eu³⁺、Tb³⁺单掺杂和Eu³⁺-Tb³⁺共掺杂玻璃陶瓷样品。由前驱体玻璃样品的DSC曲线确定玻璃陶瓷样品GC0~GC6的热处理温度分别为700、710、735、765、775和790 ℃。玻璃陶瓷样品GC0~GC6的XRD图和SEM照片表明,热处理后前驱体玻璃基质中有Na_{3.6}Y_{1.8}(PO₄)₃晶相析出。在374 nm激发下,Eu³⁺-Tb³⁺共掺杂玻璃陶瓷样品的发射光谱由Eu³⁺和Tb³⁺离子的特征发射峰组成,随着Eu³⁺离子浓度的增加,Eu³⁺离子发射峰强度

增加,而Tb³⁺离子的发射强度降低,且Tb³⁺离子在374 nm激发,检测波长为544 nm的荧光衰减曲线逐渐减弱,说明Tb³⁺离子转移能量至Eu³⁺离子。改变Eu³⁺、Tb³⁺离子的掺杂浓度,计算玻璃陶瓷样品的色坐标和色温,样品GC3的色坐标为(0.420 8, 0.401 8),相关色温为3 216 K,这与暖白光非常接近。这一结果表明,Eu₂O₃、Tb₄O₇掺杂量(物质的量分数)分别为0.1%和0.5%时,Eu³⁺-Tb³⁺共掺杂SiO₂-B₂O₃-Na₂O-Y₂O₃-P₂O₅系玻璃陶瓷作为单一基质用于紫光激发W-LED具有重要意义。

参考文献:

- [1] Geng X, Xie Y, Ma Y Y, Liu Y Y, Luo J M, Wang J X, Yu R J, Deng B, Zhou W M. *J. Alloys Compd.*, **2020**,**847**:156249
- [2] Xia M F, Ju Z H, Yang H, Wang Z B, Gao X P, Pan F X, Liu W S. *J. Alloys Compd.*, **2018**,**739**:439-446
- [3] Zhao D, Tang Y R, Yi X Z, Tian Y N, Chen J, Lin H, Zhou S M. *Opt. Mater.*, **2020**,**108**:110448
- [4] Zhong H J, Chen G H, Cui S C, Chen J S, Yang Y, Zhou C R, Yuan C L. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **2015**,**26**(10):8130-8135
- [5] 陈晓波, 张光寅, 李先美. 光谱学与光谱分析, **1998**,**18**:257-260
CHEN X B, ZHANG G Y, LI X M. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **1998**,**18**:257-260
- [6] Wang Q, Xie M L, Xin M, Huang Z H, Liu Y G, Wu X W, Fang M H. *Chem. Phys. Lett.*, **2019**,**727**:72-77
- [7] Zhao C, Wu Y H, Wang D H, Cao S X, Chen S Y, Peng L L, Zhu D C. *J. Lumin.*, **2019**,**207**:241-245
- [8] Farooq U, Sun X Y, Zhao Z, Janjua R A, Gao C, Dai R C, Wang Z P, Zhang Z M. *J. Alloys Compd.*, **2020**,**821**:153513
- [9] Deng S Q, Xue Z P, Yang Y H, Yang Q, Liu Y L. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2012**,**28**(7):666-672
- [10] Sun J, Lin H, Zhang D W, Hong R J, Tao C X, Han Z X. *Ceram. Int.*, **2019**,**45**(17):23643-23650
- [11] Wang X F, He J L, Qiu Z X, Mi Q H, Xu J, Ai S Y, Zhou W L, Liu Y F, Lian S X. *Ceram. Int.*, **2020**,**46**(7):9734-9740
- [12] Zhao M J, Zhang H B, Zou X Y, Wei Q L, Meng S, Su C H. *J. Alloys Compd.*, **2017**,**728**:357-362
- [13] Loos S, Steudel F, Ahrens B, Schweizer S. *J. Lumin.*, **2017**,**181**:31-35
- [14] Chen D Q, Xiang W D, Liang X J, Zhong J S, Yu H, Ding M Y, Lu H W, Ji Z G. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2015**,**35**(3):859-869
- [15] Zhong H J, Chen G H, Yao L Q, Wang J X, Yang Y, Zhang R. *J. Non-Cryst. Solids*, **2015**,**427**:10-15