

文章编号: 1000-7032(2018)09-1239-07

Ce³⁺/Tb³⁺/Sm³⁺ 共掺 CaO-B₂O₃-SiO₂ 玻璃的光学性能调控

王官华, 佴程程, 张凯浩, 余丽萍*, 张吉林, 周文理, 廉世勋

(湖南师范大学 化学化工学院, 资源精细化与先进材料湖南省高校重点实验室, 湖南 长沙 410081)

摘要: 采用高温熔融法制备了 Ce³⁺/Tb³⁺/Sm³⁺ 掺杂的 CaO-B₂O₃-SiO₂ (CBS) 发光玻璃。通过傅利叶红外光谱仪、荧光光谱仪表征了该系列发光玻璃的微观结构和发光性质, 并对 Ce³⁺ 到 Tb³⁺、Ce³⁺ 到 Sm³⁺ 之间的能量传递机制进行了研究。结果表明, 在 339, 378, 407 nm 激发下, 单掺 Ce³⁺、Tb³⁺ 和 Sm³⁺ 的 CBS 玻璃分别发射紫蓝光、绿光和红光, 恰好符合混合合成白光的条件。Ce³⁺/Tb³⁺ 和 Ce³⁺/Sm³⁺ 双掺 CBS 玻璃的发射光谱以及 Ce³⁺ 衰减寿命的变化证实了 Ce³⁺ → Tb³⁺ 和 Ce³⁺ → Sm³⁺ 之间存在能量传递, 随 Tb³⁺ 和 Sm³⁺ 浓度增加, Ce³⁺ 的寿命减小, 且传递效率由 5.4% 和 5.7% 分别增加至 24.0% 和 27.1%。调节 3 种稀土离子的掺杂浓度并选择合适的激发波长, 实现了发光颜色可调, 并最终获得白光发射。

关键词: 发光玻璃; 高温熔融法; 能量传递; 发光调控

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20183909.1239

Tunable Luminescence Properties of Ce³⁺/Tb³⁺/Sm³⁺ co-doped CaO-B₂O₃-SiO₂ Glasses

WANG Guan-hua, NAI Cheng-cheng, ZHANG Kai-hao,

YU Li-ping*, ZHANG Ji-lin, ZHOU Wen-li, LIAN Shi-xun

(Key Laboratory of Sustainable Resources Processing and Advanced Materials of Hunan Province, College of Chemistry and
Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

* Corresponding Author, E-mail: lpyu@hunnun.edu.cn

Abstract: A series of Ce³⁺/Tb³⁺/Sm³⁺ doped CaO-B₂O₃-SiO₂ (CBS) luminescent glasses were prepared by melting method at high temperature. The microstructure and luminescence properties of CBS glasses were characterized with Fourier infrared spectrometer and photoluminescence spectrometer. Purplish blue, green, and red emission bands were observed in the emission spectra of Ce³⁺/Tb³⁺/Sm³⁺ single-doped CBS glasses excited by 339, 378, 407 nm, respectively. These emission bands just meet the requirements of hybrid synthetic white light. The emission spectra and decay curves of Ce³⁺/Tb³⁺ and Ce³⁺/Sm³⁺ co-doped CBS glasses have proved the existence of energy transfer. The average life time of Ce³⁺ decreases with the increasing Tb³⁺ or Sm³⁺ concentration. At the same time, the energy transfer efficiency increases from 5.4% and 5.7% to 24.0% and 27.1%, respectively. CIE color coordinates of Ce³⁺/Tb³⁺/Sm³⁺ co-doped CBS glasses shift from cyan to white with increased excitation wavelength. A complex white light emitting is obtained when Ce³⁺/Tb³⁺/Sm³⁺ concentration equals 0.375%/4%/1.5%, respectively.

Key words: luminescent glass; high temperature melting method; energy transfer; luminescence modulation

收稿日期: 2017-12-10; 修订日期: 2018-01-26

基金项目: 国家自然科学基金(21471055); 湖南省自然科学基金(12JJ2029)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(21471055); Hunan Provincial National Natural Science Foundation(12JJ2029)

1 引 言

近年来,白光 LED 由于其长寿命、较好的热稳定性及绿色无污染引起了广泛的关注,有望取代传统白炽灯成为新兴的照明光源^[1-3]。目前,白色发光二极管(WLED)基本是由黄色荧光粉结合蓝光芯片或是红绿蓝荧光粉结合紫外芯片通过环氧树脂封装而成。但是环氧树脂高温下易氧化使得 LED 发光寿命减少并且颜色发生变化,同时荧光粉的机械性混入也可能出现混合不均匀而导致发光色度不均匀,由于缺少红光成分通常为冷白光^[4-5]。此外目前的大功率照明还存在大电流导致发热严重的问题,这都会直接减弱灯具的寿命并使其发光颜色产生变化^[2,6-8]。为解决这些问题,需要寻找合适的荧光粉替代品。由于发光玻璃和玻璃陶瓷具有良好的热稳定性、化学稳定性和易加工性,可以直接和紫外或蓝光芯片组装形成 WLED,有望取代树脂或环氧树脂封装荧光粉而应用在大功率 LED 照明上,因此近年来获得研究者的广泛关注^[9-10]。白光发光玻璃首先由 Zhang 等于 1991 年报道^[11],近几年成为研究热点。由于稀土离子在多组分玻璃基质中有较高的溶解度,近几年发光玻璃的研究方向主要集中在硅酸盐、磷酸盐等多组分玻璃基质上,且大多掺杂三价的稀土离子。朱超峰等^[12]报道了紫外光激发下的 Ce^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} 共掺的硅酸盐和磷酸盐玻璃获得了白光发射;张学杰等报道了 Ce^{3+} , Tb^{3+} , Mn^{2+} 掺杂锂锶硅酸盐玻璃在 250 ~ 380 nm 间有较强的宽带吸收,稀土离子发射蓝、绿、红光而复合成白光,与已经商用的荧光粉相比,其发光性能受温度影响较小。Alvarez-Ram 等^[13]在 Tb^{3+} 掺杂 TeO_2 - GeO_2 - ZnO 玻璃中通过改变 Sm^{3+} 浓度可以使发光从黄色变化到橘红色。

本文研究了 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Sm^{3+} 掺杂的 47CaO - $30\text{B}_2\text{O}_3$ - 23SiO_2 玻璃的发光性能及其稀土离子之间的能量传递机制,并通过调节掺杂离子浓度及激发波长获得白光发射。

2 实 验

通过高温熔融法制备了 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ 掺杂的 47CaO - $30\text{B}_2\text{O}_3$ - 23SiO_2 (简称为 CBS) 发光玻璃。按照设计配方称量分析纯的 CaCO_3 、 SiO_2 、

H_3BO_3 等原料于玛瑙研钵中,充分研磨使固体粉末混合均匀,将原料转入氧化铝坩埚中于炭粉形成的弱还原性气氛中 1 400 °C 熔融 2 h,将玻璃液倒入石墨模具中冷却成型后于 650 °C 退火 2 h 以消除残存应力。玻璃进行切割抛光成所需尺寸玻璃或研磨成粉进行后续测试。

用 NEXUS 傅利叶红外变换光谱仪测试玻璃结构(以 KBr 片消除背景干扰)。以日立 F-4500 荧光分光光度计测试样品的激发和发射光谱。用爱丁堡 FLS980 瞬态荧光光谱仪测试样品的寿命衰减。所有测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 玻璃结构

单掺 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ 及未掺杂 CBS 玻璃的红外光谱如图 1 所示。测试的 4 个样品均在 1 200 ~ 1 500 cm^{-1} 和 790 ~ 1 150 cm^{-1} 范围有强的宽带吸收,分别对应于 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 三角体 O—B—O 反对称伸缩振动、 $[\text{BO}_4]^{5-}$ 四面体中 B—O 和 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ Si—O—Si 的反对称伸缩振动^[14-16], 620 ~ 790 cm^{-1} 弱吸收带对应各种硼酸盐基团的弯曲振动^[17-18], < 500 cm^{-1} 为 O—Si—O 和 Si—O—Si 的弯曲振动^[16]。因此稀土离子掺杂 CBS 玻璃的结构主要由 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 、 $[\text{BO}_4]^{5-}$ 和 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 等结构单元构成,它们之间通过 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ - $[\text{BO}_4]^{5-}$ 、 $[\text{BO}_4]^{5-}$ - $[\text{BO}_3]^{3-}$ 和 $[\text{BO}_3]^{3-}$ - $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 等连接方式构成了玻璃网络结构^[17],形成了巨大的介稳体系,稀土离子则填充在网络空隙之中。

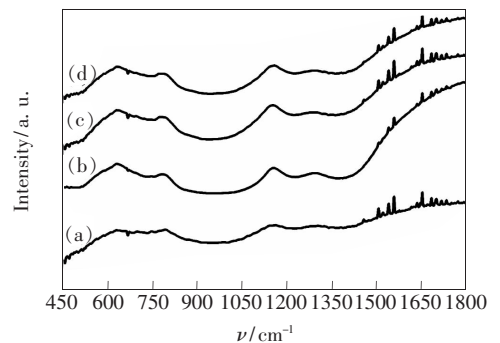


图 1 CBS (a)、CBS: 0.375% Ce^{3+} (b)、CBS: 4.0% Tb^{3+} (c) 和 CBS: 2.0% Sm^{3+} (d) 玻璃的红外光谱。

Fig. 1 Infrared spectra of CBS (a), CBS: 0.375% Ce^{3+} (b), CBS: 4.0% Tb^{3+} (c) and CBS: 2.0% Sm^{3+} (d) glasses.

3.2 能量传递

3.2.1 Ce³⁺、Tb³⁺双掺 CBS 玻璃的能量传递

图 2 为 0.375% Ce³⁺、4% Tb³⁺ 单掺及双掺 CBS 玻璃的激发和发射光谱。其中 Ce³⁺ 单掺 CBS 玻璃的激发光谱在 250 ~ 380 nm 是一个宽带, 这是由 Ce³⁺ 的基态到其晶体场分裂的 5d 跃迁造成的; 在 339 nm 激发下, 发射光谱峰位于 410 nm, 归属于 5d→²F_{7/2} 和 5d→²F_{5/2} 的跃迁^[18]。Tb³⁺ 单掺 CBS 玻璃的激发光谱在 240 nm 附近的宽带是由 4f⁸→4f⁷5d¹ 跃迁形成, 而 300 ~ 400 nm 之间的尖锐小峰是由内部的 4f 跃迁造成。在 378 nm 激发下, Tb³⁺ 单掺 CBS 玻璃的发射光谱在 414, 437, 488, 543, 583, 620 nm 处显示了 Tb³⁺ 的特征峰, 分别归属于 ⁵D₃→⁷F₆、⁵D₃→⁷F₅、⁵D₄→⁷F₆、⁵D₄→⁷F₅、⁵D₄→⁷F₄ 和 ⁵D₄→⁷F₃ 的跃迁^[13], 主发射峰位于 543 nm。

从图 2 中的红色矩形区域可以发现, Ce³⁺ 单掺 CBS 玻璃的发射光谱与 Tb³⁺ 单掺 CBS 的激发光谱有一定重叠, 说明 Ce³⁺、Tb³⁺ 共掺 CBS 玻璃中可能存在 Ce³⁺ 到 Tb³⁺ 的能量传递。同时蓝色矩形区域激发光谱的重叠暗示了两种稀土离子共掺杂的 CBS 玻璃中还存在共激发。由图 2(c) 激发光谱可以看到 Ce³⁺、Tb³⁺ 共掺 CBS 玻璃的激发光谱曲线中, 叠加了 Ce³⁺ 和 Tb³⁺ 单掺玻璃激发光谱的特征。同时, 在 Ce³⁺、Tb³⁺ 共掺 CBS 玻璃的发射光谱中, 也出现了 Ce³⁺ 和 Tb³⁺ 的特征发射。

为证实 Ce³⁺→Tb³⁺ 之间存在能量传递, 固定 Ce³⁺ 摩尔分数为 0.375%, 变化 Tb³⁺ 浓度, 制备了

一系列 Ce³⁺、Tb³⁺ 共掺的 CBS 玻璃。样品在 339 nm 激发下的发射光谱如图 3 所示, 随着 Tb³⁺ 浓度的增加, 410 nm 处 Ce³⁺ 的发射峰减弱, 而 Tb³⁺ 位于 488, 543, 583, 620 nm 的发射峰强度则增大。内插显示了 Tb³⁺ 浓度与 410 nm 和 543 nm 发射峰强度的关系, 当 Tb³⁺ 摩尔分数从 0 增至 12% 时, 410 nm 的发射强度降低了 50%, 证实了该基质中 Ce³⁺ 有效地敏化了 Tb³⁺。

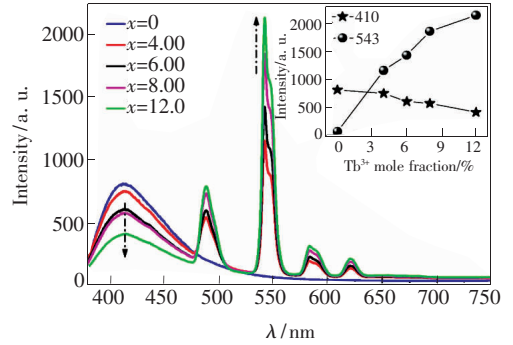


图 3 0.375% Ce³⁺、x% Tb³⁺ (x = 0, 4, 6, 8, 12) 共掺 CBS 玻璃在 339 nm 激发下的发射光谱, 内插图是 Tb³⁺ 摩尔分数与 410 和 543 nm 发射峰强度的关系图。

Fig. 3 Emission spectra of the CBS: 0.375% Ce³⁺, x% Tb³⁺ (x = 0, 4, 6, 8, 12) excited at 339 nm. The inset shows the relationship between Tb³⁺ mole fraction and the emission intensity of 410 and 543 nm, respectively.

为进一步证实 Ce³⁺ 和 Tb³⁺ 之间存在能量传递, 测试了 Ce³⁺、Tb³⁺ 共掺的样品在 339 nm 激发下 410 nm 发射的衰减寿命曲线, 如图 4 所示。玻璃样品的衰减曲线符合双指数衰减公式^[19]:

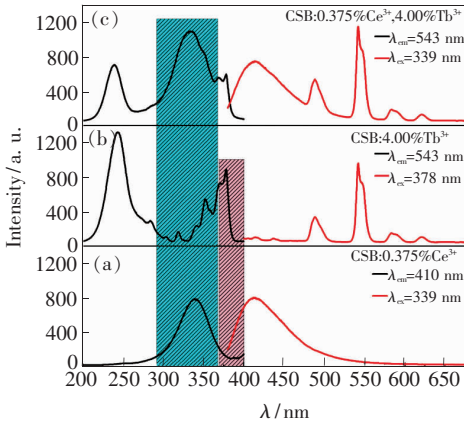


图 2 0.375% Ce³⁺ (a), 4% Tb³⁺ (b) 单掺和 Ce³⁺、Tb³⁺ 共掺 CBS 玻璃 (c) 的激发和发射光谱。

Fig. 2 Excitation and emission spectra of CBS: 0.375% Ce³⁺ (a), CBS: 4% Tb³⁺ (b) and CBS: 0.375% Ce³⁺, 4% Tb³⁺ (c) glasses.

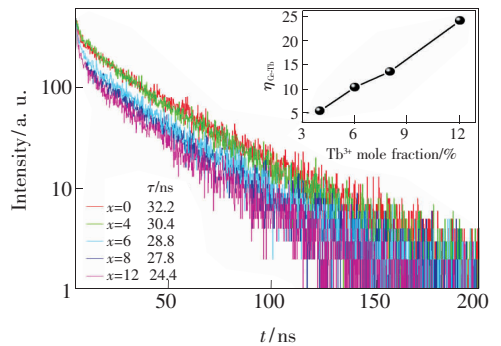


图 4 0.375% Ce³⁺、x% (x = 0, 4, 6, 8, 12) Tb³⁺ 共掺 CBS 玻璃在 339 nm 激发下 410 nm 发射的衰减寿命曲线。内插图是 Tb³⁺ 摩尔分数与能量传递效率的关系图。

Fig. 4 Decay curves ($\lambda_{ex} = 339 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 410 \text{ nm}$) of CBS: 0.375% Ce³⁺, x% (x = 0, 4, 6, 8, 12) Tb³⁺ glasses. The inset shows the relationship between Tb³⁺ mole fraction and energy transfer efficiency.

$I = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$, (1)
 其中 I 表示玻璃基质的荧光强度, A_1, A_2 是常数, t 表示时间, τ_1, τ_2 分别表示寿命的快慢。样品的平均寿命 τ 根据公式(2)计算, 计算出的平均寿命列在图 4 中。

$\tau = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)$, (2)
 Ce^{3+} 到 Tb^{3+} 之间的能量传递效率 $\eta_{\text{Ce-Tb}}$ 可以通过公式(3)计算:

$$\eta_T = 1 - \tau/\tau_0, \quad (3)$$

其中 τ_0 和 τ 分别表示 Ce^{3+} 单掺和 $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 共掺样品的平均寿命。 Ce^{3+} 单掺 CBS 玻璃的平均寿命是 32.2 ns, 随着 Tb^{3+} 浓度增加, Ce^{3+} 的平均寿命逐渐减小至 24.4 ns。 Ce^{3+} 荧光寿命减小归因于其 5d 能级向 Tb^{3+} 的激发态能级弛豫, 随 Tb^{3+} 浓度从 4% 增至 12%, $\eta_{\text{Ce-Tb}}$ 由 5.4% 增加到 24.0%。

3.2.2 $\text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 双掺 CBS 玻璃的能量传递

图 5 为 0.375% $\text{Ce}^{3+}, 1.5\% \text{Sm}^{3+}$ 单掺及共掺 CBS 玻璃的激发和发射光谱。 Sm^{3+} 单掺 CBS 玻璃在 407 nm 激发下, 有 3 个位于 570、607 和 650 nm 的发射峰, 分别归属于 Sm^{3+} 的 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}, ^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}, ^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ 跃迁^[13,20]。以最强的发射峰 607 nm 作为监控测得的激发光谱在 407 nm 有窄而强的激发峰, 这是由 Sm^{3+} 的 4f-4f 跃迁造成。从图中红色矩形区域可以发现 Ce^{3+} 在 339 nm 激发下的发射光谱与 Sm^{3+} 在 607 nm 监控下的激发光谱有一定重叠, 说明可能存在 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ 的能量传递。由图 5(c) 的激发光谱

可以看到 $\text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 共掺 CBS 玻璃叠加了 Ce^{3+} 和 Sm^{3+} 单掺玻璃的激发光谱特征。同时, 在 $\text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 共掺 CBS 玻璃的发射光谱中, 也出现了 Ce^{3+} 和 Sm^{3+} 的特征发射, Sm^{3+} 的发射峰强较弱。

为证实 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ 之间的能量传递, 固定 Ce^{3+} 摩尔分数为 0.375%, 变化 Sm^{3+} 浓度, 制备了一系列 $\text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 共掺的 CBS 发光玻璃。样品在 339 nm 激发下的发射光谱如图 6 所示, 随着 Sm^{3+} 掺杂浓度增加, 410 nm 处 Ce^{3+} 的特征发射峰减弱, 而 Sm^{3+} 位于 570 和 607 nm 的特征发射峰则增强, 证实了该基质中 Ce^{3+} 对 Sm^{3+} 存在显

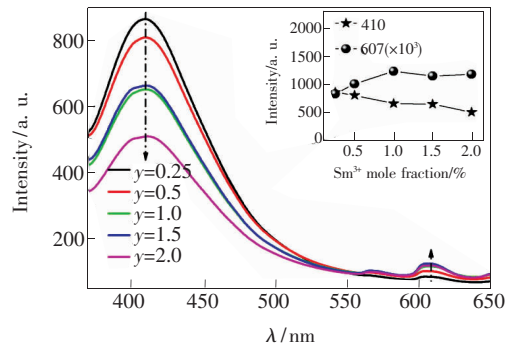


图 6 0.375% $\text{Ce}^{3+}, y\%$ ($y = 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) Sm^{3+} 共掺 CBS 玻璃在 339 nm 激发下的发射光谱, 内插图是 Sm^{3+} 摩尔分数与 410 和 607 nm 发射峰强度的关系图。

Fig. 6 Emission spectra of CBS: 0.375% $\text{Ce}^{3+}, y\%$ ($y = 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) Sm^{3+} excited at 339 nm. The inset show the relationship between Sm^{3+} mole fraction and the emission intensity of 410 and 607 nm, respectively.

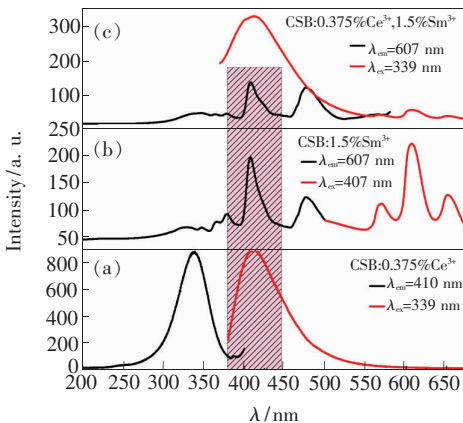


图 5 0.375% Ce^{3+} (a)、1.5% Sm^{3+} (b) 单掺和 0.375% $\text{Ce}^{3+}, 1.5\% \text{Sm}^{3+}$ 共掺 CBS 玻璃 (c) 的激发和发射光谱。

Fig. 5 Excitation and emission spectra of CBS: 0.375% Ce^{3+} (a), CBS: 1.5% Sm^{3+} (b) and CBS: 0.375% $\text{Ce}^{3+}, 1.5\% \text{Sm}^{3+}$ (c) glasses.

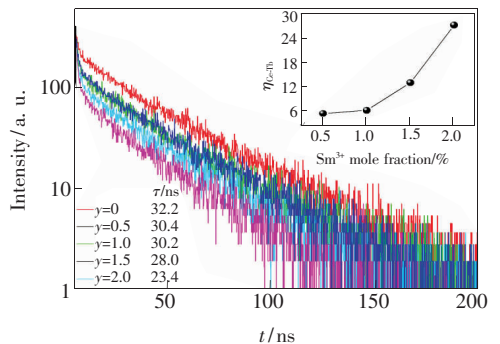


图 7 0.375% $\text{Ce}^{3+}, y\%$ ($y = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) Sm^{3+} 共掺玻璃在 339 nm 激发下的衰减寿命曲线。内插图是 Sm^{3+} 摩尔分数与能量传递效率的关系图。

Fig. 7 Decay curves ($\lambda_{\text{ex}} = 339 \text{ nm}, \lambda_{\text{em}} = 410 \text{ nm}$) of CBS: 0.375% $\text{Ce}^{3+}, y\%$ ($y = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) Sm^{3+} . The insert shows the relationship between Sm^{3+} mole fraction and energy transfer efficiency.

著的能量传递。

为进一步证实 Ce³⁺ 和 Sm³⁺ 之间存在能量传递,测试了 Ce³⁺、Sm³⁺ 共掺的样品 339 nm 激发下 410 nm 发射的衰减寿命曲线,如图 7 所示。玻璃样品的衰减曲线符合双指数衰减公式(1),并通过公式(2)和(3)分别计算了样品的平均寿命和能量传递效率 η_{Ce-Sm}。随着 Sm³⁺ 掺杂浓度的增加,Ce³⁺ 的平均寿命逐渐减小至 23.4 ns。寿命值的逐渐减小是由 Ce³⁺ 的 5d 能级向 Sm³⁺ 的激发态能级弛豫造成的,随 Sm³⁺ 浓度从 0.5% 增至 2%,η_{Ce-Sm} 由 5.7% 增加至 27.1%。

3.2.3 CBS 玻璃中 Ce³⁺ → Tb³⁺ 和 Ce³⁺ → Sm³⁺ 的能量传递机制

由图 2~7 的结果可知 Ce³⁺ → Tb³⁺ 和 Ce³⁺ → Sm³⁺ 之间均存在能量传递,结合 Ce³⁺、Tb³⁺、Sm³⁺ 的能级,绘制 Ce³⁺、Tb³⁺、Sm³⁺ 之间的能量传递示意图如图 8 所示。在 339 nm 激发下,Ce³⁺ 先吸收紫外光,电子从基态跃迁至 5d 能级,随后无辐射弛豫至 5d 能级最低组态,最后通过在 410 nm 发射光子的辐射过程衰减至²F_{7/2}和²F_{5/2}能级,产生 Ce 的紫蓝发光。由于 Ce³⁺ 的 5d 激发态能级与 Tb³⁺ 的⁵D₃ 能级比较接近,所以有部分能量由 5d 激发态传递给 Tb³⁺,并使电子跃迁至⁵D₃ 能级,随后部分电子弛豫至⁵D₄ 能级,接着从 Tb³⁺ 的⁵D₃、⁵D₄ 激发态能级分别跃迁到 Tb³⁺ 的相应基态能级,产生 Tb³⁺ 的荧光发射。根据以上分析,Ce³⁺ → Tb³⁺ 之间的能量传递机制如方程(4)~(8)所示^[18,21-22]:

$$Ce^{3+}(5d) \rightarrow Ce^{3+}({}^2F_{5/2}) + n_{\text{photon}}, \quad (4)$$

$$Ce^{3+}(5d) \rightarrow Ce^{3+}({}^2F_{7/2}) + n_{\text{photon}}, \quad (5)$$

$$Ce^{3+}(5d) + Tb^{3+}({}^7F_6) \rightarrow Ce^{3+}({}^2F_{5/2}) + Tb^{3+}({}^5D_3), \quad (6)$$

$$Tb^{3+}({}^5D_3) \rightarrow Tb^{3+}({}^7F_J)(J = 6, 5) + h\nu(414, 437 \text{ nm}), \quad (7)$$

$$Tb^{3+}({}^5D_4) \rightarrow Tb^{3+}({}^7F_J)(J = 6, 5, 4, 3) + h\nu(488, 542, 583, 620 \text{ nm}). \quad (8)$$

由于 Ce³⁺ 的 5d 激发态能量与 Sm³⁺ 的⁴F_{7/2} 能级相近,有部分能量由 5d 激发态传递给 Sm³⁺,并使电子跃迁至⁴F_{7/2} 能级,随后部分电子弛豫至稳定的激发态⁴G_{5/2} 能级,接着从 Sm³⁺ 的⁴G_{5/2} 激发态能级分别跃迁到 Sm³⁺ 的相应基态能级,产生 Sm³⁺ 的荧光发射。

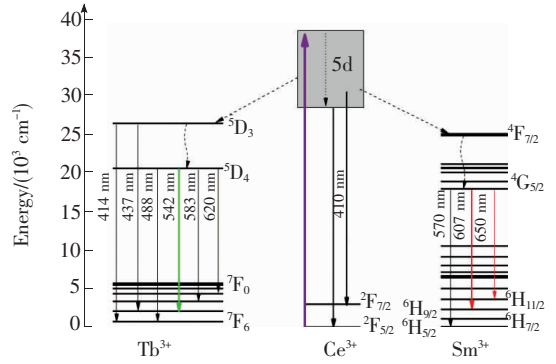


图 8 Ce³⁺、Tb³⁺、Sm³⁺ 简化能级图及可能的传递机理。
Fig. 8 Energy level scheme of Ce³⁺, Tb³⁺ and Sm³⁺ ions and the possible energy transfer paths.

3.3 调制白光

图 9 为 Ce³⁺/Tb³⁺/Sm³⁺ 单掺、Ce³⁺/Tb³⁺ 和 Ce³⁺/Sm³⁺ 共掺 CBS 发光玻璃的色坐标图。随 Tb³⁺ 浓度增加,Ce³⁺/Tb³⁺ 共掺 CBS 玻璃的发光颜色由紫蓝色逐渐向绿色过渡;随 Sm³⁺ 浓度增加,Ce³⁺/Sm³⁺ 共掺 CBS 玻璃的发光颜色由紫蓝色逐渐向青色过渡。显然,在 Ce³⁺/Tb³⁺ 或 Ce³⁺/Sm³⁺ 共掺的 CBS 玻璃中添加 Sm³⁺ 或 Tb³⁺ 有可能获得白光发射的发光玻璃。

图 10 为 Ce³⁺/Tb³⁺/Sm³⁺ 三掺 CBS 玻璃的激发和发射光谱。以 Ce³⁺ 特征激发波长 339 nm 激发,在 Ce³⁺/Tb³⁺/Sm³⁺ 共掺玻璃的发射光谱中,可观察到 Ce³⁺、Tb³⁺ 和 Sm³⁺ 的特征发射峰。相比 3 种离子的单掺 CBS 玻璃的发射光谱,Ce³⁺、

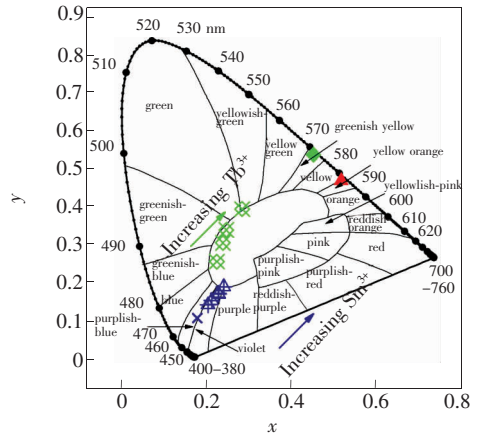


图 9 0.375% Ce³⁺, x% (x = 0, 4, 6, 8, 12) Tb³⁺ 和 0.375% Ce³⁺, y% (y = 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0) Sm³⁺ 掺的 CBS 玻璃在 339 nm 激发下的色坐标
Fig. 9 CIE chromaticity diagram of CBS: 0.375% Ce³⁺, x% (x = 0, 4, 6, 8, 12) Tb³⁺ and 0.375% Ce³⁺, y% (y = 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0) Sm³⁺ glasses excited at 339 nm

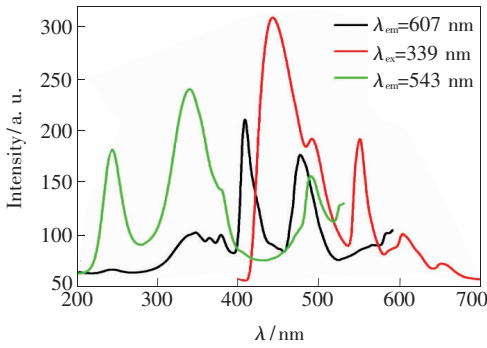


图 10 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ 共掺 CBS 玻璃的激发和发射光谱
Fig.10 Excitation and emission spectra of CBS: 0.375% Ce^{3+} , 2% Tb^{3+} , 1.5% Sm^{3+} glasses

Tb^{3+} 、 Sm^{3+} 的特征发射峰强度均减弱。607 nm 监控下的激发光谱与 543 nm 监控下的激发光谱与在 300 ~ 400 nm 出现谱带重叠,因此,有可能通过

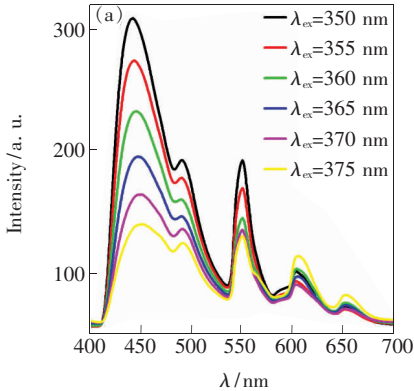


图 11 0.375% Ce^{3+} , 2.00% Tb^{3+} , 1.5% Sm^{3+} 共掺 CBS 玻璃用不同波长激发的发射光谱 (a) 及色坐标图 (b)

Fig.11 Emission spectra (a) and CIE chromaticity diagram (b) of CBS: 0.375% Ce^{3+} , 2.00% Tb^{3+} , 1.5% Sm^{3+} glass excited with different wavelength. The inset (b) shows the photographic images of $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ doped CBS glass under 365 nm UV chip.

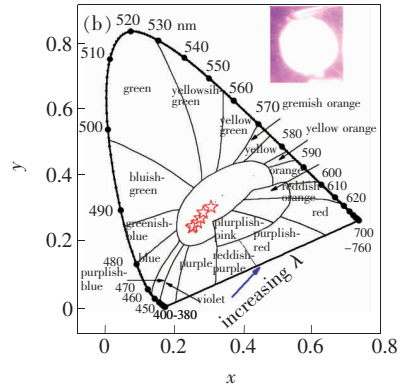
4 结 论

通过高温熔融法制备了 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ 单掺、双掺及三掺 CBS 发光玻璃,研究其微观结构及发光性质。 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{Ce}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ 双掺玻璃的发射光谱及 Ce^{3+} 衰减寿命的变化证实了 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ 之间存在能量传递,固定 Ce^{3+} 浓度,随 Tb^{3+} 和 Sm^{3+} 浓度增加, Ce^{3+} 的寿命减

激发光谱的调控实现发射光颜色可调。

图 11(a) 为 0.375% Ce^{3+} , 2.00% Tb^{3+} , 1.5% Sm^{3+} 共掺 CBS 玻璃用不同波长激发获得的发射光谱,由图可知,随着激发波长的增大,发射光谱中的红光成分增加。图 11(b) 为发射光谱所对应的色坐标图。从左下到右上,依次对应 350, 355, 360, 365, 370, 375 nm 波长激发所对应的色坐标。激发波长越大,发光中红光成分越多,玻璃发光从青色向白色偏移,因此可以通过改变激发波长来改变荧光玻璃的发光颜色,进而调控其色坐标。

综合实际发光强度、已有的 UV-LED 芯片规格等方面因素,选定 365 nm 的芯片作为激发光源,组装的芯片如图 11(b) 内插图所示,玻璃样品在自然光下为浅黄色,与芯片组装后通电时为暖白光。



小,且传递效率由 5.4% 和 5.7% 分别增加至 24.0% 和 27.1%。在 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ 三掺 CBS 玻璃中,发射光谱中同时检测到了蓝、绿和红光的发射带,这些发射带的混合实现了白光。通过改变激发波长,可使三掺 CBS 玻璃的发光颜色由青色向白色移动。因此, $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ 三掺 CBS 玻璃有望应用在紫外芯片激发的 WLED 领域。

参 考 文 献:

- [1] CHEN Y, LIN Y, WANG J, *et al.*. Color-tunable phosphor of Eu^{2+} and Mn^{2+} codoped $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{PO}_4)_2$ for UV light-emitting diodes [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118(23):12494-12499.
- [2] ZHANG X J, HUANG L, PAN F J, *et al.*. Highly thermally stable single-component white-emitting silicate glass for organic-resin-free white-light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2014, 6(4):2709-2717.

- [3] 黄波, 童玉珍, 李成明, 等. 基于荧光玻璃的高效 LED 白光技术 [J]. 发光学报, 2016, 37(6):637-643.
HUANG B, TONG Y Z, LI C M, *et al.*. High-efficiency technology of LED white light based on phosphor glass [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2016, 37(6):637-643. (in Chinese)
- [4] TAKESHI F, HIROAKI S, KAZUYA M, *et al.*. Development of white light emitting diodes by multi-layered red, green, and blue phosphors excited by near-ultraviolet light emitting diodes [J]. *J. Light Vis. Env.*, 2008, 32(1):43-45.
- [5] YANG P, WANG S, LI R X, *et al.*. Luminous efficacy enhancement of ultraviolet-excited white light-emitting diodes through multilayered phosphor-in-glass [J]. *Appl. Opt.*, 2016, 55(18):4933-4938.
- [6] ZHANG R, LIN H, YU Y, *et al.*. A new-generation color converter for high-power white LED: transparent Ce^{3+} :YAG phosphor-in-glass [J]. *Laser Photon. Rev.*, 2014, 8(1):158-164.
- [7] CHRISTENSEN A, GRAHAM S. Thermal effects in packaging high power light emitting diode arrays [J]. *Appl. Therm. Eng.*, 2009, 29(2-3):364-371.
- [8] HA M, GRAHAM S. Development of a thermal resistance model for chip-on-board packaging of high power LED arrays [J]. *Microelectron. Reliab.*, 2012, 52(5):836-844.
- [9] HERRMANN A, TYLKOWSKI M, BOCKER C, *et al.*. Cubic and Hexagonal $NaGdF_4$ crystals precipitated from an aluminosilicate glass: preparation and luminescence properties [J]. *Chem. Mater.*, 2013, 25(14):2878-2884.
- [10] MA C Y, CAO Y G, SHEN X F, *et al.*. High reliable and chromaticity-tunable flip-chip W-LEDs with Ce:YAG glass-ceramics phosphor for long-lifetime automotive headlights applications [J]. *Opt. Mater.*, 2017, 69:105-114.
- [11] ZHANG J C, PARENT C, FLEM L E G, *et al.*. White light emitting glasses [J]. *J. Solid State Chem.*, 1991, 93(1):17-29.
- [12] ZHU C, YANG Y, LIANG X, *et al.*. Rare earth ions doped full-color luminescence glasses for white LED [J]. *J. Lumin.*, 2007, 126(2):707-710.
- [13] ALVAREZ-RAMOS M E, ALVARADO-RIVERA J, ZAYAS M E, *et al.*. Yellow to orange-reddish glass phosphors: Sm^{3+} , Tb^{3+} and Sm^{3+}/Tb^{3+} in zinc tellurite-germanate glasses [J]. *Opt. Mater.*, 2018, 75(1):88-93.
- [14] KASHIF I, SOLIMAN A A, FAROUK H, *et al.*. Effect of copper addition on density and magnetic susceptibility of lithium borate glasses [J]. *Physica B*, 2008, 403(21-22):3903-3906.
- [15] RADA S, CULEA M, CULEA E. Structure of $TeO_2 \cdot B_2O_3$ glasses inferred from infrared spectroscopy and DFT calculations [J]. *J/Non-Cryst/Solids*, 2008, 354(52-54):491-5495.
- [16] WEI P F, ZHOU H Q, ZHU H K, *et al.*. Microstructure and microwave dielectric properties of $CaO-B_2O_3-SiO_2$ glass ceramics with various B_2O_3 contents [J]. *J. Cent. South Univ. Technol.*, 2011, 18(5):1359-1364.
- [17] 石鹏途, 舒万良. $CaO-SiO_2-B_2O_3:Eu^{3+}$ 玻璃的合成及发光性质研究 [J]. 稀土, 2007, 28(3):34-37.
SHI P T, SHU W L. Study on synthesis and luminescent properties of $CaO-SiO_2-B_2O_3:Eu^{3+}$ glasses [J]. *Chin. Rare Earth*, 2007, 28(3):34-37. (in Chinese)
- [18] GUO H, ZHANG H, LI J J, *et al.*. Blue-white-green tunable luminescence from $Ba_2Gd_2Si_4O_{13}:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ phosphors excited by ultraviolet light [J]. *Opt. Express*, 2010, 18(26):27257-27262.
- [19] ZHANG X, WANG J, HUANG, L, *et al.*. Tunable luminescent properties and concentration-dependent, site-preferable distribution of Eu^{2+} ions in silicate glass for white LEDs applications [J]. *ACS Appl. Mater. Int.*, 2015, 7(18):10044-10054.
- [20] KAUR S, KAUR P, SINGH G P, *et al.*. White light emission of Ce^{3+} sensitized Sm^{3+} doped lead alumino borate glasses [J]. *J. Lumin.*, 2016, 180(1):190-197.
- [21] ZHANG Z, ZHANG Y, FENG Z, *et al.*. Luminescent properties of Ce^{3+}/Tb^{3+} co-doped glass ceramics containing YPO_4 nanocrystals for W-LEDs [J]. *J. Rare Earths*, 2016, 34(5):464-469.
- [22] LI M, ZHANG J, HAN J, *et al.*. Changing Ce^{3+} content and cooping Mn^{2+} induced tunable emission and energy transfer in $Ca_{2.5}Sr_{0.5}Al_2O_6:Ce^{3+}, Mn^{2+}$ [J]. *Inorg. Chem.*, 2017, 56(1):241-251.



王官华(1991-),女,山西汾阳人,硕士,2018年于湖南师范大学获得硕士学位,主要从事稀土发光玻璃的研究。

E-mail: 58873771@qq.com



余丽萍(1971-),女,湖南望城人,博士,副教授,硕士研究生导师,2007年于湖南大学获得博士学位,主要从事无机稀土发光材料的研究。

E-mail: lpyu@hunnu.edu.cn