

文章编号: 1000-7032(2023)05-0852-11

## $\alpha/\beta$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 双相玻璃陶瓷制备与宽带可调控发光

于 曼<sup>1</sup>, 刘雪云<sup>1,2\*</sup>, 郭 海<sup>3\*</sup>, 肖 芬<sup>4</sup>

(1. 宁波大学 高等技术研究院, 浙江 宁波 315211; 2. 宁波海洋研究院, 浙江 宁波 315832;  
3. 浙江师范大学 物理系, 浙江 金华 321004; 4. 井冈山大学 机电工程学院, 江西 吉安 343009)

**摘要:** 含单相纳米晶体的玻璃陶瓷尽管能够为激活离子提供良好的发光环境, 然而因其晶体场环境较为单一, 在构造多色、多模式以及超宽带发光的光功能材料时受到了一定限制。基于此, 研发双相纳米晶复合玻璃陶瓷对拓展该类功能材料的应用领域具有重要的研究意义。本文采用熔融淬火法在硅铝酸盐玻璃体系中成功析出了 $\alpha$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 和 $\beta$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 纳米晶, 通过调控 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量、热处理温度可以实现 $\beta$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 单相纳米晶向 $\alpha/\beta$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 双相纳米晶共存的转变。进一步引入 $\text{Mn}^{2+}$ , 在285 nm激发下, 制得的玻璃陶瓷呈现可调控的单带(~580 nm)和连续双模(~530/580 nm)发射, 并且双宽带发光强度随 $\text{Mn}^{2+}$ 浓度和热处理温度而可变化, 对应样品的发光颜色逐渐由橘黄色变为黄绿色。结合纳米晶体结构和光谱数据对 $\text{Mn}^{2+}$ 可调控发光机理进行了解释。本研究结果对过渡金属离子掺杂双相玻璃陶瓷制备与可调控宽带发光的基础研究及应用探索具有一定参考价值。

**关键词:** 微晶玻璃; 双相纳米晶; 锰离子; 宽带发光

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20220431

## Preparation and Tunable Broadband Emission of $\alpha/\beta$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ Dual-phase Nanocrystals Embedded in Glass Ceramics

YU Man<sup>1</sup>, LIU Xueyun<sup>1,2\*</sup>, GUO Hai<sup>3\*</sup>, XIAO Fen<sup>4</sup>

(1. The Research Institute of Advanced Technology, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2. Ningbo Institute of Oceanography, Ningbo 315832, China;

3. Department of Physics, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China;

4. College of Mechanical and Electrical Engineering, Jinggangshan University, Ji'an 343009, China)

\* Corresponding Authors, E-mail: liuxueyun@nbu.edu.cn; ghh@zjnu.cn

**Abstract:** Glass ceramics embedded with only one kind of nanocrystals are usually cannot meet the requirements of multi-color, multi-mode and ultra-wideband luminescence applications due to the limitation of single crystal field environment. It is thus of significance to develop dual-phase nanocrystal-based glass ceramics for expanding the application field of this kind of functional materials. In this paper, an aluminosilicate glass ceramic containing  $\alpha$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  and  $\beta$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  nanocrystals was successfully prepared by a melt quenching technique. The transition from single-phase to dual-phase nanocrystals can be achieved by varying  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content and heat treatment temperature. The obtained glass ceramics exhibit tunable single-band (~580 nm) and continuous dual-mode (~530/580 nm) emission under the excitation of 285 nm, and the luminescence intensity varies with the concentration of  $\text{Mn}^{2+}$  and heat treatment temperature, resulting in a tunable emissive color from orange to yellowish. The related luminescence mechanism was explained by combining with the structure of nanocrystals and spectral data. This research may be of reference value for the preparation of dual-phase glass ceramics and exploration of broadband light source.

收稿日期: 2022-12-26; 修订日期: 2023-01-12

基金项目: 国家自然科学基金(51702172); 浙江省自然科学基金(LY20A040002)

Supported by National Natural Science Foundation of China (51702172); Natural Science Foundation of Zhejiang Province (LY20A040002)

**Key words:** glass-ceramics; dual-phase nanocrystals;  $\text{Mn}^{2+}$  ions; broadband luminescence

## 1 引言

含双相纳米晶玻璃陶瓷是近年来受到广泛关注的一类多功能光学材料,该材料可同时发挥两种纳米晶体的优势,为激活离子提供不同的晶体场局域环境,从而能够实现多功能荧光应用,在光控智能玻璃<sup>[1]</sup>、光纤通讯<sup>[2]</sup>、光存储<sup>[3]</sup>、LED照明<sup>[4]</sup>等众多方面有着广阔的应用前景。

除了纳米晶体的局域环境优势外,该类光功能材料的应用也依赖激活离子的荧光特性,其中过渡金属离子,如  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 等,因其具有宽带发射、峰位可调、荧光寿命长等优点,被认为是获取宽带可调谐光源的理想激活剂<sup>[5-6]</sup>。因此,基于过渡金属离子激活的双相纳米晶复合玻璃陶瓷近年来相继被研究报道,如2016年,周时凤等<sup>[2]</sup>成功制备了  $\text{Ni}^{2+}$  掺杂的  $\text{LiTaO}_3$  和  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  双相纳米晶复合的玻璃及光纤。通过改变热处理时间,调控玻璃中两种纳米晶体含量的比例,成功实现了  $\text{Ni}^{2+}$  半高宽高达 480 nm 的超宽带近红外发光(1 000~1 600 nm)。2018年,张印东等<sup>[7]</sup>制备了  $\text{Ni}^{2+}$  掺杂的含  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  和  $\text{ZnF}_2$  两种纳米晶体的复合玻璃,在 808 nm 激光泵浦下,  $\text{Ni}^{2+}$  的光谱范围得到了有效拓展(1 100~2 100 nm)。2022年,韩磊等<sup>[8]</sup>通过  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂含  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 、 $\text{MgAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$  双相玻璃陶瓷,在 400 nm 氙灯激发下,观测到覆盖 700~1 400 nm 的超宽带发光。这种通过纳米晶体拓展发光离子带宽的方式为获得超宽带荧光发射研究提供了新的思路。然而,目前大多数体系研究集中在过渡金属离子  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$ , 发光带宽范围主要围绕近红外区域,对于可见光发光离子掺杂的双相纳米玻璃陶瓷体系研究相对较少。因此有必要研发基于双相纳米晶玻璃陶瓷可见光波段的调控,进一步拓展其应用潜能。

相比  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  依据所处的局域环境,其发光通常可从绿光调控到橙红光区域<sup>[9-10]</sup>。特别是近年来,研究者发现当基质中  $\text{Mn}^{2+}$  之间距离足够小( $\leq 0.5$  nm)且共享阴离子时,可以形成  $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{Mn}^{2+}$  二聚体,呈现奇异的近红外发射<sup>[11-12]</sup>,即通过调节  $\text{Mn}^{2+}$  所处的局域环境和掺杂浓度,可以实现超宽带发射。这些研究结果使得  $\text{Mn}^{2+}$  激活的发光材料尤其得到了关注。

硅酸盐基质玻璃由于其物化稳定性强、机械

性能优异并且具有宽泛的结构优化与性能调控空间而受到了诸多研究人员的青睐<sup>[13]</sup>。在硅酸盐基质中构造合适的双相纳米晶体,促使  $\text{Mn}^{2+}$  同时富集在两种晶体中,利用晶体场环境多样性的优势,有望获得单一光源激发的超宽带发光。在众多硅基晶体中,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  晶体包含五种晶型: I ( $\alpha$ )、II ( $\beta$ )、III、IV 和 V<sup>[14]</sup>,其中  $\alpha$  与  $\beta$  晶型可分别为  $\text{Mn}^{2+}$  提供合适的四面体和八面体晶场环境,因而受到广泛关注。2011年,徐时清课题组<sup>[15]</sup>通过调控玻璃组分  $\text{SiO}_2$ - $\text{GeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  中 Si/Ge 质量百分比,成功获得了  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂只含纯相  $\alpha$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  或  $\beta$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  玻璃陶瓷,实现了发光颜色从绿色到黄色的可调变化。2017年,林航课题组<sup>[16]</sup>在  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZnF}$ - $\text{KF}$  三元玻璃基质中析出了  $\alpha$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  纳米晶体,并通过计算晶体场强度解释了  $\text{Mn}^{2+}$  在无定形玻璃基质和  $\alpha$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  纳米晶体中发光环境的不同。2018年,林常规等<sup>[17]</sup>在  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{ZnF}_2$  基质中析出了  $\beta$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  纳米晶体,并探究了热处理温度和时间对  $\beta$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  结晶行为的影响,再次验证了  $\beta$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  的亚稳态特征。然而,现有报道仅集中在玻璃中析出单相  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  纳米晶体及其发光特性的研究,在同一玻璃基质中可控地析出  $\alpha$ -和  $\beta$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  双相纳米晶体的相关研究则比较少。而通过析出双晶相,  $\text{Mn}^{2+}$  可能同时富集在  $\alpha$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  和  $\beta$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  晶体中,有望实现  $\text{Mn}^{2+}$  在可见光区域荧光光谱的拓宽。

基于此,本文通过组分设计和调整热处理工艺,成功制备了含  $\alpha/\beta$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  纳米晶复合玻璃陶瓷,通过 DSC、XRD 等技术表征了玻璃陶瓷样品的热学与晶体结构特性,系统探究了热处理温度和玻璃组分对结晶过程的影响。在 285 nm 光源激发下,较低温(680 °C)热处理下样品中观察到黄光发射带(~580 nm),进一步提高热处理温度,所得玻璃陶瓷样品中获得了连续双宽带发光(峰值分别为~530 nm与~580 nm),并通过晶体结构和晶体场强度对其光谱特性及机理进行了详细分析。

## 2 实验

### 2.1 样品制备

玻璃百分比配方为:  $40\text{SiO}_2$ - $4\text{GeO}_2$ - $x\text{Al}_2\text{O}_3$ -

40ZnO-(14-x)K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-2Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (x=6,8,10), 掺杂剂为 y% MnCO<sub>3</sub> (y=0, 0.5, 1.0, 1.5)。所用原料及其纯度为: SiO<sub>2</sub>(AR)、GeO<sub>2</sub>(AR)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(AR)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(99.99%)、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(99.99%)和MnCO<sub>3</sub>(99.99%)。另外,为了防止熔融过程中 Mn<sup>2+</sup>被氧化而失去其荧光特性,额外引入了 0.5% 的 SnO 作为还原剂。制备过程:首先按比例称量 20 g 原料置于玛瑙研钵中混合均匀,将混合好的原料装入石英坩埚,并置于 1500 °C 的高温升降炉中熔融 1 h 后将玻璃熔液快速倒在 200 °C 的铜板上压制成型,随后放入 400 °C 的马弗炉中保温 2 h 充分释放内应力,形成透明前驱体玻璃(PG)。不同 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量 PG 样品标记为 PG-xAl。将 PG-xAl 分别在 660, 680, 700, 740 °C 热处理 2 h, 依据玻璃是否析晶将样品标记为 HTT-xAl 或 GCT-xAl (T=660, 680, 700, 740 °C); 固定 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量 8%, 掺杂不同 Mn<sup>2+</sup> 的相应样品标记为 HTT-yM 或 GCT-yM。最后,所有玻璃样品都经过双面抛光并切割成厚度为 2.0 mm 的小块,以进行后续光学测量。

## 2.2 样品性能表征

本研究中使用德国纳博热 N60 精密温控马弗炉进行退火处理。通过德国耐驰 STA449F3 型同步热分析仪(DSC)研究玻璃的热学性质,升温速率为 10 K/min, 氩气气氛保护。利用德国布鲁

克公司的 Bruker D2 型 X 射线衍射仪对样品中析出的晶相类型进行表征,测试角度  $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$ , 步长为  $0.5^\circ$ , 辐射源为 Cu-K $\alpha$ , 波长为 0.154 056 nm。拉曼光谱由英国 Renishaw 公司 inVia 型号拉曼光谱仪测试完成。采用英国 Edinburgh 公司 FLS980 荧光光谱仪,并以 450 W 氙灯作为激发光源,测试了玻璃样品的光致荧光光谱。利用该设备配有的微秒闪烁灯测试了样品的动力学荧光衰减曲线。

## 3 分析与讨论

### 3.1 热学性质分析

图 1 给出了不同 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量(6%、8%、10%)的前驱体玻璃的 DSC 曲线。可以看出,随着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量增加,其析晶开始温度( $T_x$ )和晶化峰值温度( $T_p$ )均呈现先降低后升高的变化趋势。特别是在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 8% 时,对应 DSC 曲线出现两个析晶放热峰,这意味着对该前驱体玻璃进行合适的热处理有可能在基质中析出两种晶体相。即改变 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量可以调控玻璃的析晶过程,适量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8%) 有助于析出双相晶体。根据 DSC 结果,为了较好地控制结晶速率,我们在析晶温度附近对前驱体样品进行了热处理,选取温度分别为 660, 680, 700, 740 °C, 时间为 2 h。

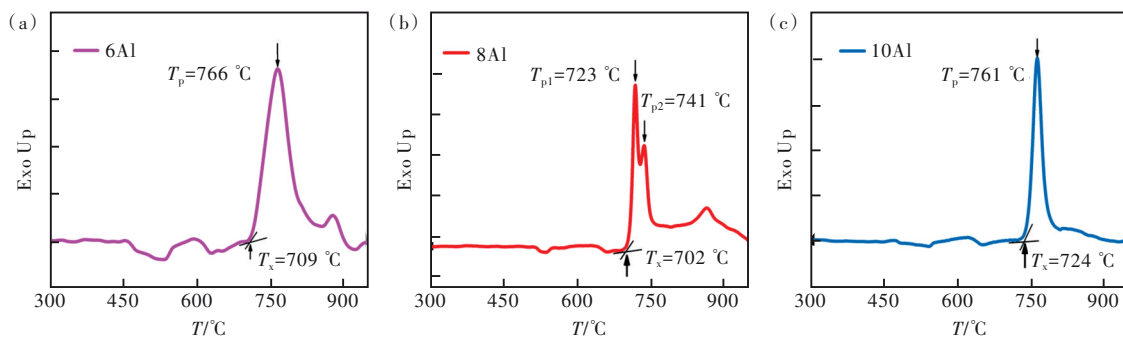


图 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量分别为 6%(a)、8%(b)和 10%(c)的前驱体玻璃的 DSC 曲线。

Fig.1 DSC curves of precursor glass with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content of 6% (a), 8% (b) and 10% (c).

### 3.2 XRD 晶相鉴定与分析

为了验证玻璃中析出的纳米晶体类型,测试了三组样品(x=6, 8, 10)在不同热处理温度下的 XRD, 结果如图 2 所示。在图 2(a)中,前驱体样品 PG-6Al 表现出典型的非晶态衍射特征<sup>[18]</sup>。并且在较低热处理温度下( $\leq 680^\circ\text{C}$ ),该玻璃仍然为非晶特征;当温度升高至 700 °C,样品的 XRD 图中开始出现非常弱的衍射峰;持续升高温度到 740 °C,该衍射峰强度明显增强,且主要衍射峰位置与  $\alpha$ -

Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 晶相的标准卡片(JCPDS No. 37-1485)比较吻合。虽然在  $36.25^\circ$  位置处出现了额外的对应  $\beta$ -Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 晶体衍射峰(JCPDS No. 14-0653),但其强度非常弱,所以此时 GC740-6Al 样品中主要析出了  $\alpha$ -Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 晶体(4Al 玻璃呈现相似的结果,见补充文件中图 S1)。而对于 8Al 玻璃,较低温(680 °C)热处理使得样品中优先析出了  $\beta$ -Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 晶体;当进一步升高热处理温度, $\beta$ -Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 晶体衍射峰几乎不变,但伴随着  $\alpha$ -Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 晶体衍射峰逐

渐变得明显,特别是在740 °C下,二者的衍射峰强度相当(见图2(b))。然而,进一步改变 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量至10%,玻璃样品在低于740 °C温度热处理下均不析晶,并且在740 °C热处理下只析出了单一

的 $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ 晶体,如图2(c)所示。当 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量增至12%,同样没有析出 $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ 晶体,而且析出 $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ 晶体所需的热处理温度更高(约820 °C,见图S2)。

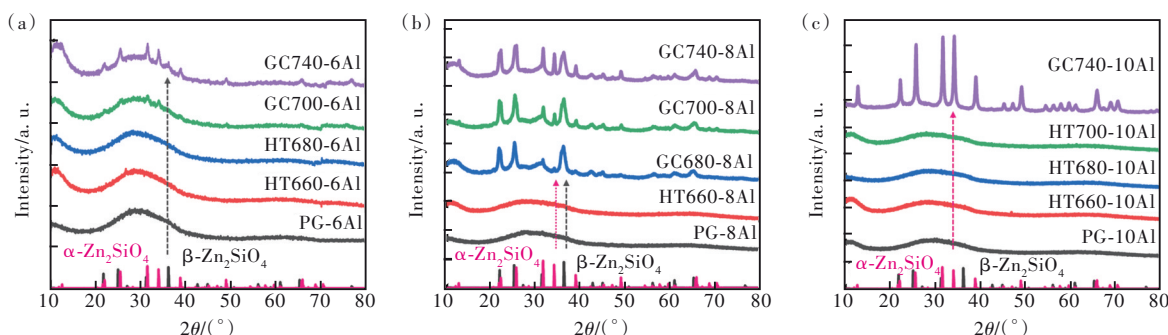


图2  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量分别为6%(a)、8%(b)和10%(c)系列样品的XRD曲线。

Fig.2 XRD curves of samples with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content of 6% (a), 8% (b) and 10% (c).

总结以上现象可知,当 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量为8%时,较低热处理下即可获得 $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ ,并且通过改变热处理温度较容易地实现双相晶体的可控析出。而当 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量低于或者高于8%时,样品中只能析出单一的 $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ 晶相,且对应的析晶温度均比较高。这些结果与DSC曲线结果非常一致,即只有在合适 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量下才可以获得 $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ 和 $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ 双相共存的纳米晶体。

上述结果可能归结为以下原因:当 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量较低时(<8%), $\text{Al}_2\text{O}_3$ 以网络形成体参与玻璃网络成键,玻璃网络结构刚性较强,活化能较低,低温下不利于纳米晶体的析出,只有在热处理温度较高时(>700 °C)提供足够的活化能才可以析出 $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ 晶体<sup>[19-20]</sup>。随着玻璃体系内 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量上升至8%,此时部分 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 可能作为网络改性剂,破坏玻璃的刚性网络链接,在较低热处理温度下(680 °C)即可析出亚稳态 $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ , $\beta$ 相的析出使玻璃相中的 $\text{Zn}^{2+}$ 减少。而进一步施加高温可以促进剩余 $\text{Zn}^{2+}$ 在玻璃中的长程扩散,这使得Si—O键断裂,从而随着温度升高逐渐析出结构更稳定的 $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ <sup>[21-22]</sup>。然而,当继续提高 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量(>8%),过量的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 可能作为网络形成体将断裂的Si—O键连接起来而构建更加刚性的网络结构,因此此时只有在更高的温度下热处理才可以析晶,且只能形成 $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ 晶体。在如此高温下,亚稳相 $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ 无法稳定存在<sup>[23]</sup>。

为了深入了解随 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量增加玻璃内部结构可能的转变,测试了三组前驱体玻璃样品的拉曼光谱,结果如图3所示。在三组样品中均可观

察到位于 $\sim 1\,350\text{ cm}^{-1}$ 的拉曼频带,该频带源于硅酸盐网络内部结构 $[\text{SiO}_4]$ 的振动模式<sup>[24]</sup>。可以清晰地看到,随着 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量从6%增加至10%, $[\text{SiO}_4]$ 的振动强度先减弱后增强。同时,在8% $\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品中,出现了一个非常明显的位于 $\sim 290\text{ cm}^{-1}$ 的拉曼频带,该频带可能归因于Zn—O键对称振动。上述现象进一步表明 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 在三组样品中由网络形成体→修饰体→形成体的转变,即在8Al样品中, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 主要作为修饰体破坏玻璃 $[\text{SiO}_4]$ 刚性网络链接,形成更多的Zn—O键,而该链接结构的大量存在似乎为 $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ 晶体的形成提供了合适的成核环境。

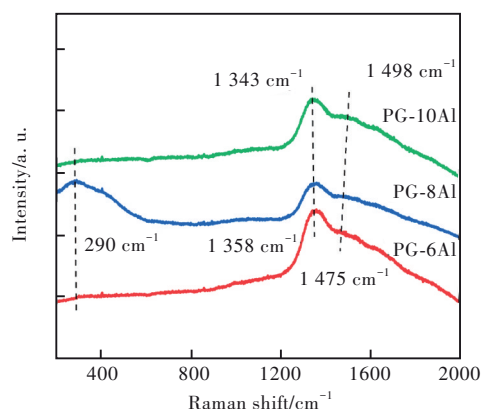


图3  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量分别为6%、8%和10%的前驱体玻璃的拉曼光谱。

Fig.3 Raman spectra of precursor glass with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content of 6%, 8% and 10%.

### 3.3 光谱性能分析

鉴于上述结果,我们选择在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量为8%的玻璃样品中引入 $\text{Mn}^{2+}$ 并研究其发光性能。图4

给出了掺杂 1.0% $Mn^{2+}$ 浓度的前驱体玻璃样品 (PG-1.0M)和在不同温度热处理下样品的光致发光光谱。如图所示,在 285 nm 激发下,PG-1.0M 和 HT660-1.0M 样品中仅观察到以 630 nm 为中心的橙红色发射带,该发射归因于无定形玻璃基质中  $Mn^{2+}:^4T_{1g}(G) \rightarrow ^6A_{1g}(S)$  跃迁<sup>[25-26]</sup>。当样品在 680 °C 热处理之后,对应的发射带转变为峰值在 580 nm 的单一发射带且发射强度相较于前驱体玻璃明显增强(增强了约 8 倍)。继续升高热处理温度至 700 °C,此时可观察到在原有光谱上额外叠加了一个以 530 nm 为中心的绿光发射带,形成了 450~750 nm 波长范围的连续双模宽带发射。随着热处理温度继续升高,结晶度持续增强,玻璃相体积分数减少,更多的  $Mn^{2+}$  将会优先进入到纳米晶中,发光强度持续增强。

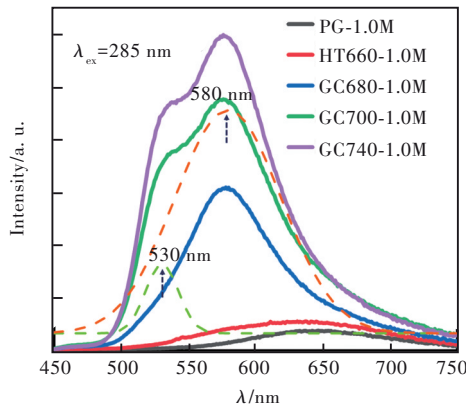


图 4  $Mn^{2+}$ 掺杂浓度为 1.0% 时的前驱体玻璃与玻璃样品在不同热处理温度 (660, 680, 700, 740 °C) 下的发射光谱 ( $\lambda_{ex} = 285$  nm)

Fig.4 Emission spectra of precursor glass and glass samples heat-treated at different temperatures (660, 680, 700, 740 °C) with doping content of 1.0%  $Mn^{2+}$  ( $\lambda_{ex} = 285$  nm)

图 5(a) 给出了 GC700 系列样品在不同  $Mn^{2+}$  掺杂浓度下的光致发光光谱。所有样品在 700 °C 热处理之后,均析出了  $\alpha-Zn_2SiO_4$  和  $\beta-Zn_2SiO_4$  纳米晶体,且  $Mn^{2+}$  浓度变化未对晶相的析出产生影响(见图 S3)。因此均可观察到覆盖 450~750 nm 可见光谱区域的连续双宽带发射,经过高斯分峰可明显分解成两个峰,即绿色发光峰( $P_1$ )和黄色发光峰( $P_2$ ),中心波长分别位于 530 nm 与 580 nm。随着  $Mn^{2+}$  浓度从 0.5% 增加到 1.5%,此时无论是绿光发射还是黄光发射,发射强度都呈现出先增强后减弱的趋势,该现象可以从浓度相关的积分发射强度图中清楚地观察到(如内插图所

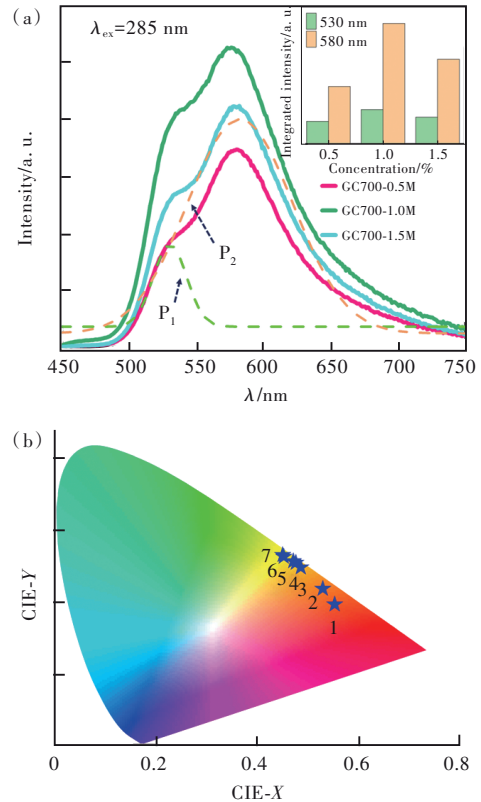


图 5 (a) GC700-yM ( $y=0.5\%$ ,  $1.0\%$ ,  $1.5\%$ ) 样品 ( $\lambda_{ex} = 285$  nm) 的发射光谱,插图显示绿光和黄光积分发射强度分别对浓度的依赖性;(b) CIE 色度图。

Fig.5 (a) Emission spectra of GC700-yM samples ( $y=0.5\%$ ,  $1.0\%$ ,  $1.5\%$ ,  $\lambda_{ex} = 285$  nm). The inset shows the dependence of green- and yellow-related component integrated intensities on  $Mn^{2+}$  concentration. (b) CIE chromaticity diagram.

表 1 285 nm 激发下样品的 CIE 坐标

Tab. 1 CIE chromaticity coordinates of the samples heated-treated at different temperatures and doped with varied  $Mn^{2+}$  contents upon excitation at 285 nm

Number	Sample	CIE (X, Y)
1	PC-1.0M	(0.553 21, 0.392 45)
2	HT660-1.0M	(0.529 87, 0.435 95)
3	GC680-1.0M	(0.486 23, 0.494 89)
4	GC700-1.5M	(0.476 49, 0.508 14)
5	GC700-1.0M	(0.452 75, 0.524 66)
6	GC740-1.0M	(0.450 61, 0.529 63)
7	GC700-0.5M	(0.447 61, 0.535 22)

示)。以上现象说明随着离子浓度的增加,越来越多的  $Mn^{2+}$  倾向于嵌入到纳米晶中, $Mn^{2+}$  的局部聚集增多, $Mn^{2+}$ - $Mn^{2+}$  之间的距离缩短,激发电子在  $Mn^{2+}$  之间进行迁移,使得无辐射跃迁加强从而导致发光效率变低,即发生浓度猝灭<sup>[27]</sup>。通过色坐

标软件计算了不同热处理温度和不同  $\text{Mn}^{2+}$  浓度样品的颜色坐标。如图 5(b) 所示,随着热处理温度和离子掺杂浓度的改变,玻璃样品的发光逐渐从红色变为黄绿色,即色坐标图上的点 1(0.553 2, 0.392 4)变化到点 7(0.407 6, 0.565 2)。具体的 CIE 坐标如表 1 所示。通过控制热处理温度或  $\text{Mn}^{2+}$  离子掺杂浓度可获得不同比例的绿光和黄光,从而得到不同颜色的复合光。

### 3.4 荧光机理分析

为了探究该体系中  $\text{Mn}^{2+}$  的发光机理,图 6(a) 给出了 GC700-1.0M 样品的激发光谱。可以看出,监测样品的 580 nm 发光峰得到激发光谱,分别由以 285 nm 为中心的宽激发带和 356, 381, 420, 437 nm 处的几个尖锐峰组成。其中以 285 nm 为中心的激发宽带归因于 Mn-O 电荷转移带 (CTB),而几个尖锐峰分别对应于  $\text{Mn}^{2+}$  的  ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{E}({}^4\text{D})$ 、 ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{D})$ 、 ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow [{}^4\text{A}_1({}^4\text{G})/{}^4\text{E}({}^4\text{G})]$ 、 ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$  能级跃迁<sup>[28-29]</sup>。采用代表性激发波长 285 nm 和 419 nm 激发 GC700-1.0M 样品,得到的发射光谱如图 6(b) 所示。光谱均包含两个峰值分别位于 530 nm 和 580 nm 处的发光峰,其中 285 nm 波长激发得到的发射光谱强度高于用 419 nm 波长激发得到的发射光谱强度,原因在于 CTB 的激发强度远高于其他特征  $\text{Mn}^{2+}$  激发峰。为了更加清楚地了解发光机理,我们对  $\alpha$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  和  $\beta$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  晶体结构及  $\text{Mn}^{2+}$  格位占据进行了分析。

$\text{Mn}^{2+}$  属于过渡金属离子,由于其 d 轨道电子不受外层电子的屏蔽作用,当  $\text{Mn}^{2+}$  置于特定的晶格中时,相应的电子跃迁和由此产生的光谱强烈依赖于其所处的晶体场环境<sup>[30-31]</sup>。对于 PG 和 HT-660 样品,由于此时基质中没有析出纳米晶体,  $\text{Mn}^{2+}$  处于无定形的玻璃相环境中,表现出特征的橙红色弱宽带发射<sup>[32-33]</sup>。随着  $\beta$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  和  $\alpha$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  纳米晶体逐渐析出,可为  $\text{Mn}^{2+}$  提供不同的晶体场配位环境,从而观察到了可调控的发光现象。具体解释为,当热处理温度为 680 °C,样品中优先析出了  $\beta$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  纳米晶体。在  $\beta$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  晶胞中,  $\text{Zn}^{2+}$  与 6 个  $\text{O}^{2-}$  连接形成  $[\text{ZnO}_6]$  八面体结构(如图 7(a) 所示),由于  $\text{Mn}^{2+}$  (67.0 pm) 与  $\text{Zn}^{2+}$  (74.0 pm) 价位相同且半径相近,大部分  $\text{Mn}^{2+}$  会嵌入到该八面体配位结构中,取代  $\text{Zn}^{2+}$  格位,从而只发出中心位于 580 nm 的黄橙光<sup>[17]</sup>。继续升高热处理温度,基质中  $\alpha$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  纳米晶体逐渐变得明

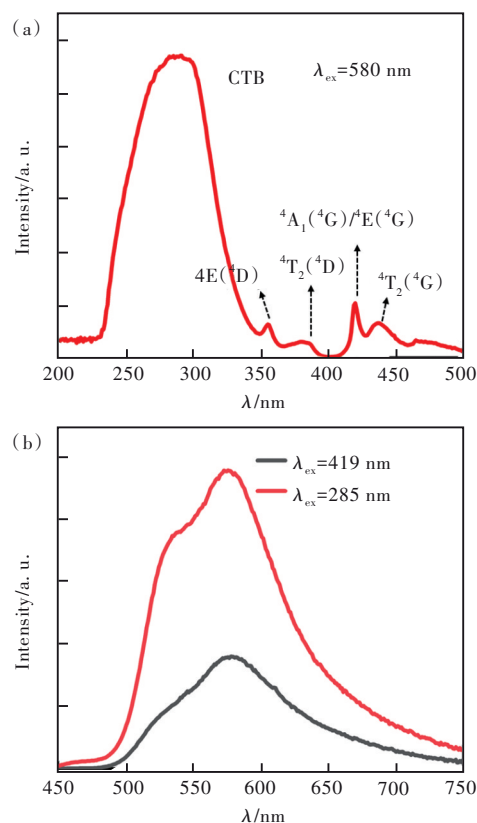


图 6 GC700-1.0M 样品的激发(a)和发射(b)光谱

Fig.6 Excitation (a) and emission (b) spectra of GC700-1.0M sample

显。而  $\alpha$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  晶胞中  $\text{Zn}^{2+}$  被 4 个  $\text{O}^{2-}$  包围,位于  $[\text{ZnO}_4]$  四面体的中心位点(如图 7(b) 所示)<sup>[34]</sup>。所以此时另一部分  $\text{Mn}^{2+}$  也会富集到  $\alpha$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  晶格中,占据  $\text{Zn}^{2+}$  格位,发出中心为 530 nm 的绿光。

为了进一步解释发光来源,我们根据公式(1)<sup>[35]</sup>计算了  $\text{Mn}^{2+}$  在该体系  $[\text{ZnO}_6]$  八面体、 $[\text{ZnO}_4]$  四面体以及玻璃基质中的晶体场强度(分别标记为  $D_{q1}, D_{q2}, D_{q3}$ ) 和 Racah 参数(分别为  $B_1, C_1; B_2, C_2; B_3, C_3$ ):

$$B = \frac{94\alpha + \sqrt{49(T_2 - T_1)^2 - 768\alpha^2}}{49}, \quad (1)$$

$$C = \frac{T_1 + T_2 - 27B - 26\alpha}{10}$$

监测  $\text{Mn}^{2+}$  在 580 nm 的激发光谱(图 6(a)) 得到  $T_1 = E([{}^4\text{A}_1, {}^4\text{E}({}^4\text{G})]) - E({}^6\text{A}_1, ({}^6\text{S})) = 23\ 809\ \text{cm}^{-1}$ ,  $T_2 = E({}^4\text{E}({}^4\text{D})) - E({}^6\text{A}_1, ({}^6\text{S})) = 28\ 169\ \text{cm}^{-1}$ ,  $\alpha$  为修正系数(设为  $76\ \text{cm}^{-1}$ ), 计算可得  $B_1 = 767\ \text{cm}^{-1}$ ,  $C_1 = 2\ 929\ \text{cm}^{-1}$ , 结合以上参数和激发光谱给出了  $\beta$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  中  $\text{Mn}^{2+}$  的 Tanabe-Sugano 图,如图 8 所示。其中  $D_{q1}/B_1 = 1.94$ , 则  $\text{Mn}^{2+}$  所处的八面体晶体场强度  $D_{q1} = 1\ 487\ \text{cm}^{-1}$ 。

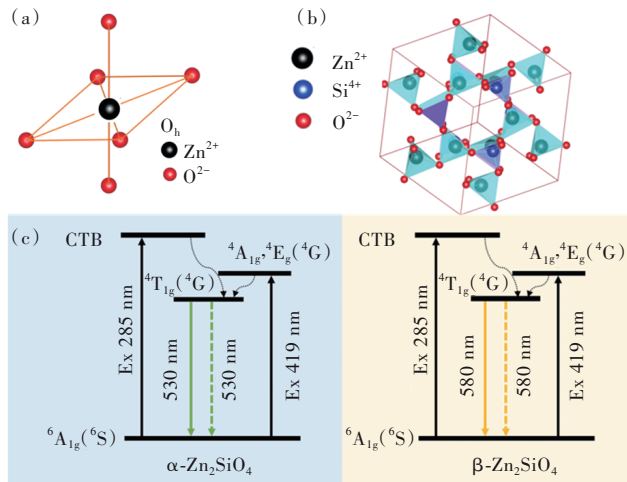


图 7 (a)β-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>晶胞中 [ZnO<sub>6</sub>]八面体结构;(b)α-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>晶胞结构;(c)α/β-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>的发光机理图。

Fig.7 (a)[ZnO<sub>6</sub>] octahedron in β-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> unit cell. (b)Unit cell of α-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. (c)Luminescence mechanism diagram for α/β-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>.

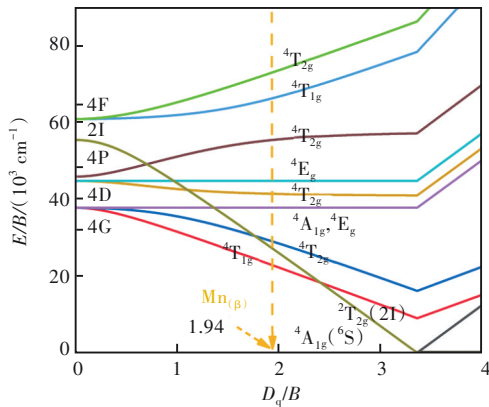


图 8 Mn<sup>2+</sup>在 [ZnO<sub>6</sub>]八面体中的 Tanabe-Sugano 图

Fig.8 Tanabe-Sugano diagram of Mn<sup>2+</sup> in [ZnO<sub>6</sub>] octahedron

图 9 中给出了 Mn<sup>2+</sup>在 530 nm 处的激发光谱与 Mn<sup>2+</sup>在 [ZnO<sub>4</sub>]四面体配位结构中的 T-S 图,此时  $T_1 = E([{}^4A_1, {}^4E(^4G)] - E({}^6A_1, {}^6S)) = 23\ 697\ \text{cm}^{-1}$ ,  $T_2 = E({}^4E(^4D) - E({}^6A_1, {}^6S)) = 28\ 089\ \text{cm}^{-1}$ , 通过公式 (1) 计算可得 Racah 参数  $B_2 = 771\ \text{cm}^{-1}$ ,  $C_2 = 2\ 899\ \text{cm}^{-1}$ , 其中  $D_{q2}/B_2 = 1.78$ , Mn<sup>2+</sup>位于四面体晶体场强度  $D_{q2} = 1\ 372\ \text{cm}^{-1}$ 。显然  $D_{q2}$  小于  $D_{q1}$ , α-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 结构中 Mn<sup>2+</sup>所处四面体晶体场强相比于 β-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 中的八面体结构中更弱。因此,产生额外的中心位于 530 nm 绿光发射带。同理,监测 Mn<sup>2+</sup>在玻璃基质(PG)中的激发谱(如图 S4 所示),计算得到玻璃基质中 Racah 参数  $B_3 = 760\ \text{cm}^{-1}$ ,  $C_3 = 3\ 001\ \text{cm}^{-1}$ , 通过 T-S 图可得  $D_{q3}/B_3 = 2.12$ ,  $D_{q3} = 1\ 611\ \text{cm}^{-1} (>D_{q1} > D_{q2})$ 。根据晶体场理论,晶体场强度越强, Mn<sup>2+</sup>对应的 3d 轨道分裂能越大,促使其激发态更加接近其基态,从而发光带的中心波长更偏向长波方

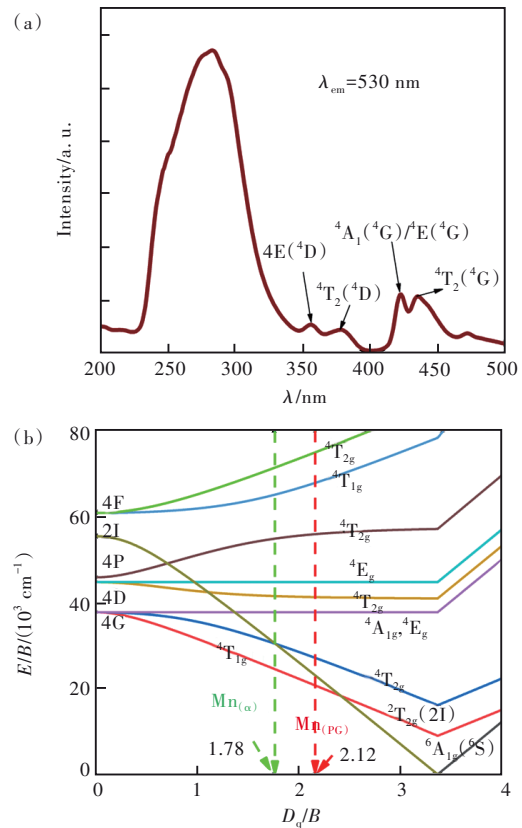


图 9 GC700-1.0M 样品的激发光谱 (λ<sub>em</sub>=530 nm) (a) 与 Tanabe-Sugano 图 (b)

Fig.9 The excitation spectra of GC700-1.0M sample (λ<sub>em</sub>=530 nm) (a) and Tanabe-Sugano diagram (b)

向<sup>[36]</sup>。因此,在玻璃基质中 Mn<sup>2+</sup>的发光中心波长最长 (640 nm), β-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 晶体中 Mn<sup>2+</sup>的发光峰位为 580 nm, Mn<sup>2+</sup>在 α-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 晶体处的中心波长最短 (530 nm), 以上结果再次说明 Mn<sup>2+</sup>所处发光环

境的不同。

基于以上分析,我们提出了  $Mn^{2+}$  在两种纳米晶体里的发光过程,如图7(c)所示。当  $Mn^{2+}$  分别受到 285 nm 与 419 nm 光激发时,位于  ${}^6A_1({}^6S)$  基态能级的电子获得能量分别跃迁到 CTB 与  $[{}^4A_1({}^4G), {}^4E(G)]$  能级,而后通过无辐射弛豫回到  ${}^4T_1({}^4G)$  能级,该能级上的电子进一步通过辐射跃迁回到基态  ${}^6A_1({}^6S)$ ,发射对应的可见光子。其中中心位于 530 nm 的绿色发光带归因于  $\alpha$ - $Zn_2SiO_4$  纳米晶体为  $Mn^{2+}$  提供的四面体配位环境的发射;而  $\beta$ - $Zn_2SiO_4$  纳米晶体为  $Mn^{2+}$  提供了合适的八面体配位环境,因此发射中心为 580 nm 的黄橙光。即通过在基质中可控地析出  $\alpha/\beta$ - $Zn_2SiO_4$  双相纳米晶体,实现了 450~750 nm 波长范围的连续双模宽带发射。

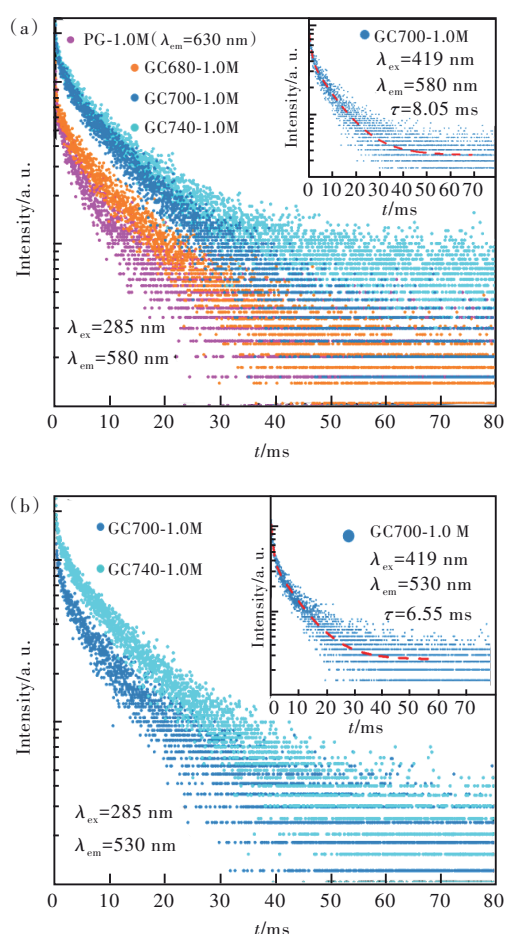


图10 PG-1.0M和GCT-1.0M系列样品的寿命衰减曲线,插图为代表性样品在419 nm激发下的荧光衰减曲线。

Fig.10 Luminescence decay curves of PG-1.0M and GCT-1.0M samples, the inset shows the decay curve of the representative sample GC700-1.0M

为了进一步了解  $Mn^{2+}$  所处环境的变化,我们测试了样品的动态荧光衰减曲线,结果如图10所示。从图中可以看出获得的荧光衰减曲线均为双指数衰减,依据以下公式<sup>[37]</sup>拟合了各衰减曲线:

$$I(t) = c_1 \exp(-t/\tau_1) + c_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (2)$$

其中,  $I(t)$  代表样品在  $t$  时刻的发射强度,  $c_1$  和  $c_2$  为拟合常数,  $\tau_1$  和  $\tau_2$  分别表示快、慢衰减值。其平均寿命( $\tau$ )由下式计算得到:

$$\tau = (c_1 \tau_1^2 + c_2 \tau_2^2) / (c_1 \tau_1 + c_2 \tau_2), \quad (3)$$

表2列出了不同热处理温度下样品的寿命值。如表中所示,在PG-1.0M样品中,  $Mn^{2+}$  红光寿命  $\tau(R)$  较低,仅为 2.37 ms;随着热处理温度的升高,黄色发光寿命  $\tau(Y)$  的值逐渐从 6.42 ms 增加到 13.65 ms,绿色发光寿命  $\tau(G)$  从 8.65 ms 逐渐增加到 9.72 ms。该现象说明,随着热处理工艺的进行,  $Mn^{2+}$  的发光环境发生了改变,更多的  $Mn^{2+}$  离子不断进入到纳米晶体中,处于晶体场较强的环境中,因此荧光寿命值升高。我们也看到,在相同热处理温度下,同一样品中  $\tau(G)$  和  $\tau(Y)$  寿命值有明显的差异,这进一步证实绿色和黄色发光峰来自不同配位环境中  $Mn^{2+}$  的发射。此外,测试了在 419 nm 激发下样品 GC700-1.0M 的荧光寿命,  $\tau(G)$  和  $\tau(Y)$  分别为 6.55 和 8.05 ms,明显小于 285 nm 激发下对应的寿命值,该结果与图6中的光谱强度变化一致。

表2 PG-1.0M和GCT-1.0M系列样品的荧光衰减寿命

Tab. 2 Lifetime of PG-1.0M and GCT-1.0M samples

Samples	$\tau(G)/ms$	$\tau(Y)/ms$	$\tau(R)/ms$
PG-1.0M	—	—	2.37
GC680-1.0M	—	6.42	—
GC700-1.0M	8.65	11.46	—
GC740-1.0M	9.72	13.65	—

## 4 结 论

本文成功制备了  $Mn^{2+}$  掺杂  $\alpha/\beta$ - $Zn_2SiO_4$  双相玻璃陶瓷。通过 DSC、XRD 等手段系统研究了玻璃组分和热处理温度对纳米晶体析出的影响,并研究了双晶相玻璃陶瓷中  $Mn^{2+}$  宽带可调控发光性能。研究表明,仅当  $Al_2O_3$  含量为 8% 时,低温热处理下 (680 °C) 即可获得  $\beta$ - $Zn_2SiO_4$  纳米晶体,并且在该组分下通过提高热处理温度可以实现  $\beta$ - $Zn_2SiO_4$  单相纳米晶体  $\rightarrow$   $\alpha/\beta$ - $Zn_2SiO_4$  双相纳米晶体的转变。当  $Al_2O_3$  含量低于或者高于 8% 时,



样品中仅能析出单一的  $\alpha$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  晶相,且对应的析晶温度均比较高。在 285 nm 紫外光激发下,通过改变  $\text{Mn}^{2+}$  含量和热处理时间,实现了从峰值为 580 nm 单一发射带到峰值为 530/580 nm 连续双模宽带发射的演变,并成功调控双模发射的位置和强度,从而实现了从橘黄色到绿黄色的发光调控。借助晶体结构分析了  $\text{Mn}^{2+}$  格位占据,并结合光谱数据及寿命图谱深度探究了可调控发光机理。其中,  $\text{Mn}^{2+}$  在  $\beta$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  中取代  $\text{Zn}^{2+}$  占据八面

体配位环境,产生黄色发光;在  $\alpha$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  中 [ $\text{ZnO}_4$ ] 为  $\text{Mn}^{2+}$  提供四面体配位环境,从而产生绿色发光。该研究结果为过渡金属离子掺杂双相玻璃陶瓷的制备与可调谐双宽带发射提供了新的参考方法。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220431>。

### 参 考 文 献:

- [ 1 ] LIORDÉS A, GARCIA G, GAZQUEZ J, *et al.* Tunable near-infrared and visible-light transmittance in nanocrystal-in-glass composites [J]. *Nature*, 2013, 500(7462): 323-326.
- [ 2 ] YU Y Z, FANG Z J, MA C S, *et al.* Mesoscale engineering of photonic glass for tunable luminescence [J]. *NPG Asia Mater.*, 2016, 8(10): e318-1-10.
- [ 3 ] ZHU B, QIAN B, LIU Y, *et al.* A volumetric full-color display realized by frequency upconversion of a transparent composite incorporating dispersed nonlinear optical crystals [J]. *NPG Asia Mater.*, 2017, 9(6): e394-1-10.
- [ 4 ] 高志刚, 肖静, 任晶. 掺杂双相纳米晶复合光子玻璃的研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(15): 1516016-1-16.  
GAO Z G, XIAO J, REN J. Progress in luminescent ions-doped photonic glasses containing dual-phase nanocrystals [J]. *Laser. Optoelectron. Progr.*, 2021, 58(15): 1516016-1-16. (in Chinese)
- [ 5 ] CORMIER L, ZHOU S. Transition metals as optically active dopants in glass-ceramics [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2020, 116(26): 260503-1-21.
- [ 6 ] LIN C G, LIU C, ZHAO Z Y, *et al.* Broadband near-IR emission from cubic perovskite  $\text{KZnF}_3:\text{Ni}^{2+}$  nanocrystals embedded glass-ceramics [J]. *Opt. Lett.*, 2015, 40(22): 5263-5266.
- [ 7 ] ZHANG Y D, SUN B C, YANG L, *et al.* Multi-phase induced ultra-broad 1 100–2 100 nm emission of  $\text{Ni}^{2+}$  in nano-glass composites containing hybrid  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnF}_2$  nanocrystals [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2020, 40(5): 2229-2233.
- [ 8 ] CHEN G, GUO X, QIN S K, *et al.* Broadband near-infrared emission in  $\text{Cr}^{3+}$ -doped  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  dual-phase glass-ceramics for near-infrared spectroscopy applications [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2022, 586: 121560-1-9.
- [ 9 ] 王红玉, 刘小峰. 3d 过渡金属离子激活的宽带近红外发光材料研究进展 [J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(9): 2567-2578.  
WANG H Y, LIU X F. Recent developments on broadband near-infrared luminescent materials activated by 3d transition metal ions [J]. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2022, 50(9): 2567-2578. (in Chinese)
- [ 10 ] 屈冰雁, 王雷. 3d 过渡金属离子在无机化合物中的基态能级及变价趋势理论探索 [J]. *发光学报*, 2022, 43(12): 1815-1822.  
QU B Y, WANG L. Theoretical research on the ground state of 3d transition metal ions in inorganic compounds and their charge transition tendencies [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(12): 1815-1822. (in Chinese)
- [ 11 ] SONG E H, JIANG X X, ZHOU Y Y, *et al.* Heavy  $\text{Mn}^{2+}$  doped  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  phosphor for high-efficient near-infrared light-emitting diode and the night-vision application [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(24): 1901105-1-9.
- [ 12 ] 朱兴路, 宋恩海, 邹炳锁, 等. 磁耦合  $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{Mn}^{2+}$  离子对发光行为研究进展 [J]. *发光学报*, 2022, 43(4) 482-500.  
ZHU X L, SONG E H, ZOU B S, *et al.* Progress of luminescent behaviors of  $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{Mn}^{2+}$  pair with magnetic coupling interaction [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(4) 482-500. (in Chinese)
- [ 13 ] WANG Z, HUANG F F, YANG Q H, *et al.* Efficient controllable NIR-MIR luminescence conversion in optical nano-structured silicate glasses [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123(23): 14662-14668.
- [ 14 ] YE R G, MA H P, ZHANG C, *et al.* Luminescence properties and energy transfer mechanism of  $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  co-doped transparent glass-ceramics containing  $\beta$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  nano-crystals for white light emission [J]. *J. Alloys Compd.*, 2013,

- 566: 73-77.
- [15] YE R G, JIA G H, DENG D G, *et al.* Controllable synthesis and tunable colors of  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  nanocrystals for UV and blue chip excited white LEDs [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115(21): 10851-10858.
- [16] HU T, LIN H, XU J, *et al.* Color-tunable persistent luminescence in oxyfluoride glass and glass ceramic containing  $\text{Mn}^{2+}:\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$  nanocrystals [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(6): 1479-1487.
- [17] LIN C G, WANG J S, ZHAO X H, *et al.* Competitive crystallization of  $\beta$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  and ZnO in an aluminosilicate glass [J]. *Ceram. Int.*, 2018, 44(6): 7209-7213.
- [18] JIANG Z H, ZHANG Q Y. The structure of glass: a phase equilibrium diagram approach [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2014, 61: 144-215.
- [19] ZHANG W T, HE F, XIAO Y L, *et al.* Structure, crystallization mechanism, and properties of glass ceramics from molten blast furnace slag with different  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2020, 243: 122664-1-7.
- [20] 徐利华, 刘亮光.  $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 封接玻璃中Si/Al比对玻璃的热稳定性的影响 [J]. *中国陶瓷*, 2021, 57(12): 39-44.  
XU L H, LIU L G. The influence of Si/Al ratio in  $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  sealing glass on the thermal stability of glass [J]. *China. Ceram.*, 2021, 57(12): 39-44. (in Chinese)
- [21] 龚伟, 钟良, 刘传慧, 等. 热处理制度对 LZAS 系微晶玻璃析晶行为的影响 [J]. *人工晶体学报*, 2015, 44(11): 3140-3146.  
GONG W, ZHONG L, LIU C H, *et al.* Effects of heat treatment schedule on crystallization behaviors of LZAS system glass-ceramics [J]. *J. Synth. Cryst.*, 2015, 44(11): 3140-3146. (in Chinese)
- [22] WANG C, WANG J R, JIANG J, *et al.* Redesign and manually control the commercial plasma green  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  phosphor with high quantum efficiency for white light emitting diodes [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 814: 152340-1-8.
- [23] KANG T, KANG H, PARK S, *et al.* Critical synthesis parameters of  $\beta$ -phase  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  phosphor and its metastability [J]. *Mater. Today Commun.*, 2021, 26: 101798-1-6.
- [24] LOIKO P, DYMSHITS O, VOLOKITINA A, *et al.* Structural transformations and optical properties of glass-ceramics based on ZnO,  $\beta$ - and  $\alpha$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  nanocrystals and doped with  $\text{Er}_2\text{O}_3$  and  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ : Part I. The role of heat-treatment [J]. *J. Lumin.*, 2018, 202: 47-56.
- [25] LI X Y, YU Y L, GUAN X F, *et al.* Dual-emitting  $\text{Tm}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  co-doped glass ceramic for wide-range optical thermometer [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 836: 155507-1-9.
- [26] 陈畅, 张琦, 王大校, 等. 连续可调宽光谱荧光玻璃的制备及性能 [J]. *发光学报*, 2021, 42(9): 1412-1418.  
CHEN C, ZHANG Q, WANG D X, *et al.* Preparation and performance of continuous tunable broadband fluorescent glass [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(9): 1412-1418. (in Chinese)
- [27] GURIA A K, DUTTA S K, ADHIKARI S D, *et al.* Doping  $\text{Mn}^{2+}$  in lead halide perovskite nanocrystals: successes and challenges [J]. *ACS Energy Lett.*, 2017, 2(5): 1014-1021.
- [28] FEDOROV P P, LUGININA A A, POPOV A I. Transparent oxyfluoride glass ceramics [J]. *J. Fluor. Chem.*, 2015, 172: 22-50.
- [29] LIU X Y, CHENG C M, ZENG N, *et al.* Tunable broadband upconversion luminescence from  $\text{Yb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  co-doped dual-phase glass ceramics [J]. *Ceram. Int.*, 2020, 46(4): 5271-5277.
- [30] SONG E H, CHEN M H, CHEN Z T, *et al.*  $\text{Mn}^{2+}$ -activated dual-wavelength emitting materials toward wearable optical fibre temperature sensor [J]. *Nat. Commun.*, 2022, 13(1): 2166-1-9.
- [31] 林坚, 陈德睢, 沈家辉, 等. 金属硫族簇基半导体中的  $\text{Mn}^{2+}$  发光 [J]. *发光学报*, 2021, 42(7): 953-975.  
LIN J, CHEN D S, SHEN J H, *et al.* Luminescence of  $\text{Mn}^{2+}$  in metal chalcogenide cluster-based semiconductors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(7): 953-975. (in Chinese)
- [32] WANG X, CHU Y S, YANG Z Y, *et al.* Broadband multicolor upconversion from  $\text{Yb}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$  codoped fluorosilicate glasses and transparent glass ceramics [J]. *Opt. Lett.*, 2018, 43(20): 5013-5016.
- [33] YU Y L, LI X Y. Controllable synthesis and tunable luminescence of glass ceramic containing  $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{Pr}^{3+}:\text{YF}_3$  nano-crystals [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2016, 73: 96-101.
- [34] ROBBINS D J. On predicting the maximum efficiency of phosphor systems excited by ionizing radiation [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1980, 127(12): 2694-2702.

- [ 35 ] RAO J L, PURANDAR K. Electronic absorption spectrum of  $Mn^{2+}$  ions doped in diglycine barium chloride monohydrate [J]. *Solid State Commun.*, 1981, 37(12): 983-986.
- [ 36 ] GAO G J, REIBSTEIN S, PENG M Y, *et al.* Tunable dual-mode photoluminescence from nanocrystalline Eu-doped  $Li_2ZnSiO_4$  glass ceramic phosphors [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(9): 3156-3161.
- [ 37 ] PANG R, LI C Y, SHI L L, *et al.* A novel blue-emitting long-lasting propphosphate phosphor  $Sr_2P_2O_7:Eu^{2+},Y^{3+}$  [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2009, 70(2): 303-306.



于曼(1996-),女,河南漯河人,硕士研究生,2018年于郑州轻工业大学获得学士学位,主要从事过渡金属离子掺杂双相微晶玻璃制备与可调宽带发光的研究。

E-mail: 1067374569@qq.com



郭海(1980-),男,江西吉水人,博士,教授,2005年于中国科学技术大学获得博士学位,主要从事新型稀土光学功能材料的研究。

E-mail: ghh@zjnu.cn



刘雪云(1987-),女,内蒙古集宁人,博士,副研究员,2016年于华南理工大学获得博士学位,主要从事玻璃陶瓷材料发光调控的研究。

E-mail: liuxueyun@nbu.edu.cn