

稀土掺杂长余辉发光玻璃的研究

张希艳, 米晓云, 肖志义, 刘全生

长春理工大学材料与化工学院, 吉林 长春 130022

摘要 分别采用空气气氛和还原气氛, 制备了稀土 Eu_2O_3 , Dy_2O_3 掺杂的铝硅酸盐玻璃, 利用荧光光谱仪对样品进行了测试。结果表明: 空气气氛条件下制备的铝硅酸盐玻璃样品均不具备长余辉发光性能, 其激发光谱和发光光谱均是 Eu^{3+} 的 $^3D_i (i=0, 1) \rightarrow ^7F_j (j=0 \sim 4)$ 跃迁的典型光谱。经还原气氛处理后, 单掺和双掺的铝硅酸盐玻璃样品均具有长余辉发光现象, 单掺 Eu^{2+} 的发光峰位于 462 nm, 而双掺 Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 的发光峰位于 457 nm, 且双掺 Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 的样品陷阱能级较深, 样品的发光持续时间长达 12 h 以上。

主题词 长余辉发光; 铝硅酸盐玻璃; Eu_2O_3 ; Dy_2O_3

中图分类号: O463.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2005)11-1756-04

引言

近年来, 随着新型稀土掺杂铝酸盐长余辉发光材料研究的进展, 对长余辉发光玻璃的研究引起浓厚的兴趣^[1-3]。日本的 J. Qiu 和 K. Hirao 等报道了长余辉发光玻璃的光存储性能, 这在国内外引起高度重视。更为引人瞩目的是发光玻璃在飞秒激光作用下的新现象, 用飞秒激光照射含稀土离子的玻璃, 观察到长余辉现象。长余辉发光玻璃以其独特的透明性, 不仅可用于多晶粉体所应用的各个领域, 在激光、光学放大器、光通讯、储能和显示等光电子高技术领域有潜在的应用价值^[4,6]。由于玻璃的网络结构是近程有序而长程无序^[7], 稀土离子在玻璃中的掺杂量可相对较高, 由于玻璃的结构特点, 往往玻璃的发光都很均匀。本文选择铝硅酸盐基质玻璃制备了稀土 Eu_2O_3 掺杂和 Eu_2O_3 , Dy_2O_3 共掺杂的铝硅酸盐玻璃, 并对其发光光谱、激发光谱、余辉衰减和热释光光谱进行了研究。

1 试验

1.1 稀土掺杂长余辉发光玻璃样品组成的确定

稀土铈、镨掺杂的铝酸锶 ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$) 和铈、铈掺杂的铝酸钙 ($\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$) 发光粉具有很好的长余辉发光性能, 因此实验选择铝酸盐玻璃体系作为基质组成。为了获得较高的发光性能, 应使玻璃的组成与铝酸盐尽量接近。 Al_2O_3 是玻璃中间体氧化物, SrO 和 CaO 都是网络

修饰体氧化物, 因此, 与铝酸锶接近的组成在通常条件下很难形成玻璃。为获得透明稳定的玻璃, 需在玻璃中引入一定量玻璃形成体氧化物 SiO_2 , 提高玻璃的形成能力。然而这样的玻璃组成其熔点会相当高, 为了降低玻璃的熔融温度, 添加助熔剂氧化物如 BaO , ZnO 和 Na_2O 等, 降低玻璃的高温粘度和熔融温度。玻璃的组成如表 1 所示。

Table 1 The components of glass

组成/mol%	SrO	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	BaO	ZnO	Eu_2O_3	Dy_2O_3
No.1	30	30	27	5	2	5	1	-
No.2	30	30	25	5	2	5	1	2

1.2 试样制备

实验所用原料 SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , H_3BO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 和 Na_2CO_3 均为分析纯试剂, 稀土氧化物为 Eu_2O_3 和 Dy_2O_3 (99.99%)。按表 1 精确称量原料。将称好的配合料进行充分混合后装入铂金坩埚中。在 1 200~1 400 °C 的高温下于空气气氛中熔化 2 h, 熔化好的玻璃用铂金搅拌器搅拌, 浇注出炉。将由两个不同组成配方得到的无色透明玻璃切割分为两部分, 一部分空气气氛样品分别记为 1G 和 2G, 另一部分玻璃样品在 1 400 °C 还原气氛下重新熔融 2 h, 在 700 °C 下退火, 分别记为 1GR 和 2GR。所有样品经研磨和抛光后用于性能表征。

制得的样品采用日立 F-4500 荧光分光光度计测定发光光谱、激发光谱和余辉衰减曲线(激发光源为 150 W 氙灯); 采用 FJ-427A VG 热释光谱仪测量样品的热释光光谱(测量

收稿日期: 2004-06-02, 修订日期: 2004-10-18

基金项目: 吉林省教育厅基金项目和武汉理工大学硅酸盐材料工程教育部重点实验室基金项目(SYSJJ2003-1)资助

作者简介: 张希艳, 女, 1957年生, 长春理工大学材料与化工学院教授

温度范围 20~400 ℃, 加热速率 2 ℃·s⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 玻璃样品的激发光谱和发光光谱

图 1 为还原前 1G 玻璃的激发光谱(a)和发光光谱(b)。可见, 在 300~530 nm 激发光谱范围内有 7 个激发峰, 峰值分别为 302, 323, 364, 383, 396, 467 和 533 nm。用 396 nm 的激发光得到样品的发光光谱, 在 591, 613, 655 和 704 nm 有 4 个发光峰, 这些峰是 Eu³⁺ 的 ⁵D_{*i*} (*i* = 0, 1) → ⁷F_{*j*} (*j* = 0~4) 跃迁的特征峰^[8]。表明还原前 1G 玻璃中的 Eu 均以 Eu³⁺ 的形式存在。

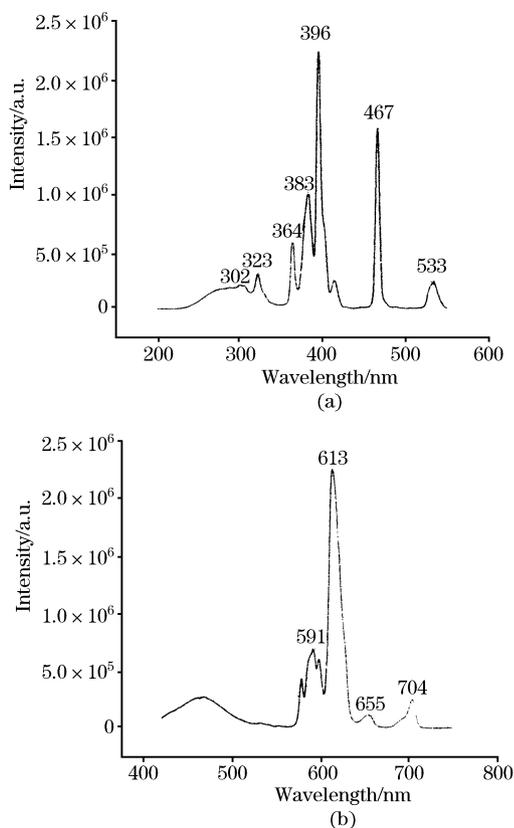


Fig. 1 Excitation(a) and emission(b) spectra of 1G

图 2 分别给出 2G 玻璃的激发光谱(a)和发光光谱(b)。由图可见, 双掺 Eu 和 Dy 玻璃样品的激发光谱与 1G 玻璃样品的基本一致, 分别在 322, 364, 383, 395, 466 和 532 nm 有 6 个激发峰, 在 250~300 nm 之间的宽的激发带是 Dy³⁺ 离子的吸收所致。由发光峰图(b)可见, 在 450~750 nm 之间有 5 个发光峰, 分别位于 482, 577, 613, 664, 704 nm。其中 482 nm 的发光峰是 Dy³⁺ 离子的跃迁引起的。577, 613, 664 和 704 nm 的发光峰仍是 Eu³⁺ 的 ⁵D_{*i*} (*i* = 0, 1) → ⁷F_{*j*} (*j* = 0~4) 跃迁的特征发光峰。

图 3 为 1GR 玻璃样品的激发光谱(a)和发光光谱(b)。由图可见, 经过还原处理后, 1GR 玻璃样品的发光光谱和激发

光谱与没有还原处理的 1G 样品的完全不同。激发光谱峰值范围为 250~450 nm, 峰值是位于 339 nm 的宽带谱。发光光谱是一宽带谱, 峰值是位于 462 nm, 并在 400 nm 附近有一个肩峰。这些谱带是典型的 Eu²⁺ 离子 5*d*-4*f* 跃迁的所致。表明经过还原处理后玻璃样品中的 Eu 离子以 Eu²⁺ 离子的形式存在。

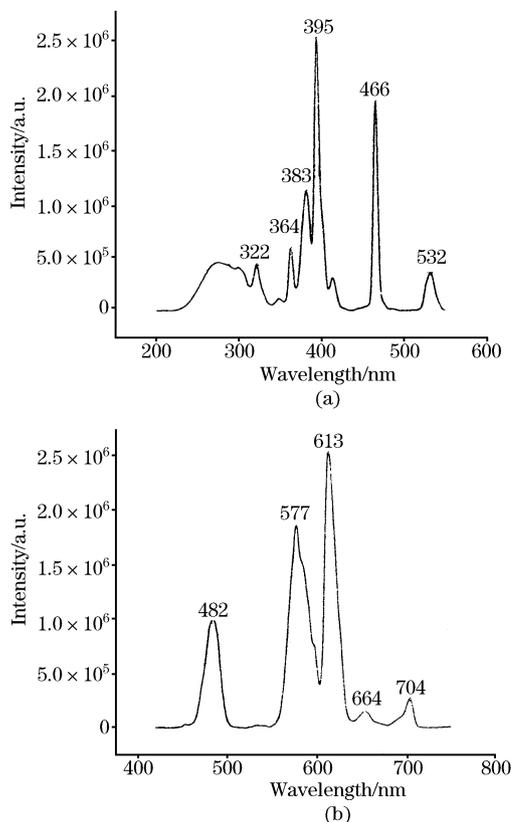


Fig. 2 Excitation(a) and emission(b) spectra of 2G

图 4 为 2GR 玻璃样品的激发光谱(a)发光光谱(b), 由图可见, 激发光谱与 1GR 的类似, 是峰值位于 340 nm 的宽带谱, 激发光谱范围位于 250~450 nm。发光光谱是一宽带谱, 峰值位于 457 nm。与 1GR 相比, 发光光谱的峰值向短波移动了 5 nm。还原处理后 1GR 和 2GR 玻璃样品均没有观察到 Eu³⁺ 的 ⁵D_{*i*} (*i* = 0, 1) → ⁷F_{*j*} (*j* = 0~4) 跃迁的发射峰, 表明玻璃中的 Eu³⁺ 被还原为 Eu²⁺。虽然 1GR 和 2GR 基质玻璃的成分完全相同, 但是 2GR 玻璃中加入了 2mol% 的 Dy³⁺ 离子, 故发光峰值有所不同。

2.2 长余辉发光衰减曲线

图 5 是在还原条件下制备的玻璃样品 1GR 和 2GR 在 462 和 457 nm 的发光衰减曲线, 样品经紫外光激发 30 min 后测量其发光亮度随时间的变化曲线。由图可知, 两种玻璃样品的发光衰减趋势相同, 但是 2GR 玻璃样品的发光亮度和余辉时间均要远远高于 1GR 玻璃样品。1GR 和 2GR 的衰减过程非常复杂, 是由初始 3 min 的快衰减和 3~6 min 的中间过渡及最后极慢衰减 3 个阶段构成。肉眼观察可见 2GR 样品的余辉发光持续 12 h 以上。

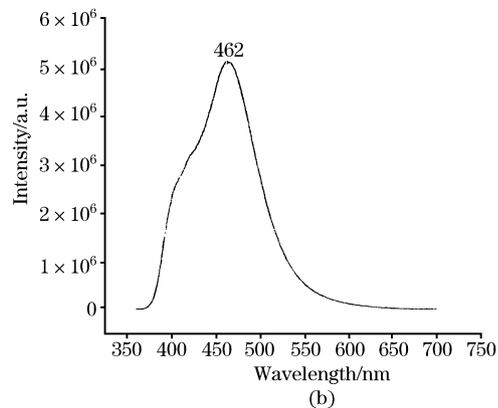
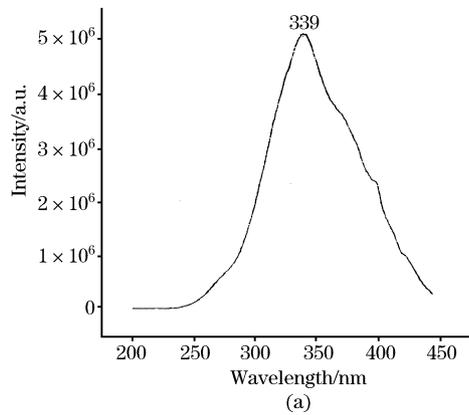


Fig.3 Excitation(a) and emission(b) spectra of 1GR

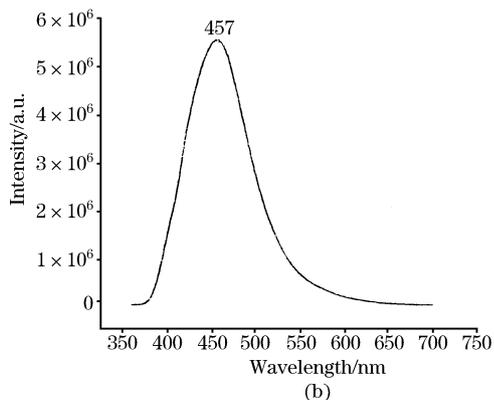
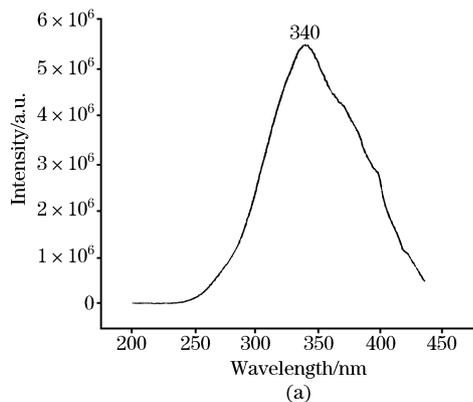


Fig.4 Excitation(a) and emission(b) spectra of 2GR

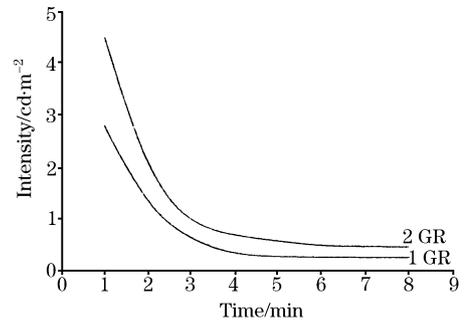


Fig.5 The decay curve of glass

2.3 样品的热释光谱

图 6 和图 7 分别给出了 1GR 和 2GR 玻璃样品的热释光谱曲线。由图可见,单掺 Eu^{2+} 的铝硅酸盐玻璃(1GR)的热释发光峰在 $375\text{ }^\circ\text{C}$, 即而随温度的增加, 光强降低, 而在 $225\text{ }^\circ\text{C}$ 有一个肩。双掺 Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 的铝硅酸盐玻璃(2GR)的热释发光强度随温度的升高而增加, 由于仪器的量程所限, 在测量温度范围内($20\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$), 没有测到发光峰。

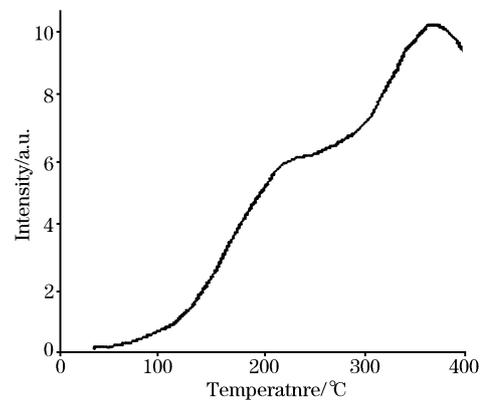


Fig.6 Thermoluminescence spectrum of 1GR

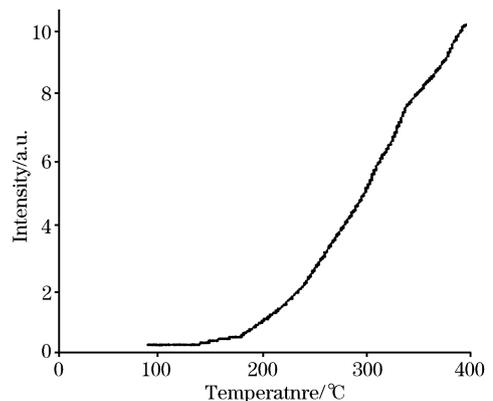


Fig.7 Thermoluminescence spectrum of 2GR

3 结论

空气气氛条件下制备的单掺 Eu^{3+} 和双掺 Eu^{3+} 和 Dy^{3+} 的铝硅酸盐玻璃样品均不具备长余辉发光性能, 其激发光谱和发光光谱均是 Eu^{3+} 的 ${}^5D_i (i=0, 1) \rightarrow {}^7F_j (j=0\sim 4)$ 跃迁的

典型光谱。经还原气氛处理后,单掺 Eu^{2+} 和双掺 Eu^{2+} , Dy^{3+} 的铝硅酸盐玻璃样品均具有长余辉发光现象,双掺 Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 的样品具更高的发光亮度和更长的余辉。单掺 Eu^{2+} 和双掺 Eu^{2+} , Dy^{3+} 的铝硅酸盐玻璃发光峰均为宽带谱,单掺 Eu^{2+} 玻璃的发光光谱峰值位于 462 nm,而双掺 Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 的发光光谱峰值位于 457 nm 宽带谱。

参 考 文 献

- [1] Qiu J, Shimizugawa Y, Iwabuchi Y, et al. Appl. Phys. Lett., 1997, 71: 759.
- [2] Qiu J, Shimizugawa Y, Sugimoto N, et al. J. Non-Cryst. Solids, 1997, 213/214: 266.
- [3] WANG Xiao-jun, LIN Hai, HUANG Li-hui, et al(王晓君, 林海, 黄立辉, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19(5):645.
- [4] Qiu Jianrong, Miura Kiyotaka, Mitsuyu Tsuneo, et al. SPIE, 1999, 3622: 2.
- [5] GAN Fu-xi(干福熹). Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 1999, 27(3): 330.
- [6] ZHANG Jun-ying, ZHANG Lin, WANG Tian-ming(张俊英, 张林, 王天明, 等). Mater Rev(材料导报), 2003, 17(4): 17.
- [7] GAN Fu-xi(干福熹). Optical Glass (光学玻璃). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社). 1964. 30.
- [8] XU Guang-xian(徐光宪). Rare Earth(稀土). Beijing: Metallurgical Industry Press(北京: 冶金工业出版社), 1995. 124.

Study on Rare Earth Doped Long Luminescence Glass

ZHANG Xi-yan, MI Xiao-yun, XIAO Zhi-yi, LIU Quan-sheng

Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China

Abstract A luminosilicate glass samples doped with Eu_2O_3 and Dy_2O_3 were prepared under the air and reducing atmosphere respectively. The excitation spectra, emission spectra and thermal luminescence spectra of the samples prepared under different atmosphere were measured. Luminescence mechanism of the afterglow glasses was analyzed. The results showed that the sample prepared under an ambient atmosphere has no afterglow. Its excitation and emission spectra showed the typical transitions of $^5D_i (i = 0, 1) \rightarrow ^7F_j (j = 0-4)$ from Eu^{3+} but the sample reheated at a reducing atmosphere has afterglow. The sample doped with Eu^{2+} shows luminescence peaking at 462 nm. And the sample codoped with Eu^{2+} and Dy^{3+} shows luminescence peaking at 457 nm. The afterglow luminescence can last more than 12 h.

Keywords Long afterglow luminescence; Aluminosilicate glass; Eu_2O_3 ; Dy_2O_3

(Received Jun. 2, 2004; accepted Oct. 18, 2004)