

Dy³⁺ 掺杂硼硅酸盐玻璃的发光特性*

余阳 刘自军 陈乔乔 戴能利 李进延 杨旅云†

(华中科技大学, 武汉光电国家实验室, 光电子科学与工程学院, 武汉 430074)

(2012年7月4日收到; 2012年7月31日收到修改稿)

采用高温熔融法制备了 Dy³⁺ 掺杂硼硅酸盐玻璃, 通过测试激发光谱和发射光谱, 研究了其光谱性质. 研究了玻璃组分及 Dy³⁺ 掺杂浓度对发射光谱及发光强度的影响, 并计算了色坐标, 均位于白光区域. 通过改变玻璃组分及掺杂浓度, 调节黄、蓝发射峰的强度比, 在 387 nm 长紫外光激发下实现了单一基质上有效的白光发射.

关键词: 白光发光, 发光特性, 发光玻璃

PACS: 78.55.Qr, 76.30.Kg, 32.30.Jc, 71.55.Jv

DOI: 10.7498/aps.62.017804

1 引言

继白炽灯、荧光灯和高压气体放电灯之后, 作为第 4 代照明光源的白光发光二极管 (LED) 以其效率高、响应快、寿命长、安全性好、绿色环保等优点引起了业界的广泛关注, 特别是在全球能源短缺的忧虑再度升高的情况下, 白光 LED 在照明市场的前景备受瞩目^[1-3]. 目前, 商业化的白光 LED 是通过蓝光 LED 芯片和掺 Ce³⁺ 的 YAG 黄色荧光粉封装在一起而实现的. 这种方式合成的白光发光强度高, 但是也存在一些缺点, 比如: 白光色温偏高, 显色指数偏低, 白光易失真, 发光效率偏低, 易出现光圈效应, 光色不均匀等^[4-6]. 为了解决上述问题, 提高白光 LED 的发光性能, 采用近紫外 LED 芯片激发三基色荧光粉实现白光是一种比较好的方法. 由于人的视觉对近紫外光不敏感, 从而这种白光 LED 的发光性能只由荧光粉决定, 避免了上述问题中的白光失真和光圈效应^[3,7,8]. 但是, 由于三基色荧光粉之间存在的颜色再吸收和配比调控问题, 从而使得白光 LED 的流明效率和色彩还原性受到较大的影响. 如果使用近紫外光有效地激发单一组分白光荧光粉, 则会有效地避免上述问题, 从而提高白光 LED 的流明效率和色彩还原性^[2,9].

稀土离子以其特有的原子能级结构, 具有独

特的发光性质, 被广泛应用于发光材料中. 稀土 Dy³⁺ 离子在可见光区呈现出两种主要的发射, 它们分别是蓝色发光区 ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$) 和黄色发光区 ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$), 红色发光不足. 其中, 黄色发光 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ 的跃迁属于超灵敏跃迁, 受环境影响非常强烈, 调节黄色发光和蓝色发光强度的比例可以使 Dy³⁺ 发射呈白色而用于照明领域^[4,10].

发光玻璃以其易于形成各种形状、易制备、成本低、均匀性好、透明性好等优点作为荧光粉的理想替代材料, 能够大大降低照明系统的工艺复杂程度和生产成本, 有效避免因荧光粉的涂覆工艺带来的相应问题, 因此发光玻璃在新一代照明和显示领域具有很好的应用价值. 早期发光玻璃的研究大多以磷酸盐或硼酸盐作为玻璃基质, 主要是考虑了发光中心离子在这几种玻璃基质中的溶解度相对较大, 易于实现较大的掺杂量, 从而使玻璃发光强度高. 但是, 由于这几种玻璃基质本身固有的一些性质导致其化学稳定性和物理性能差^[3,4], 不适合应用于环境条件比较苛刻的地方. 近年来, 不少学者研究了物理化学性能比较稳定的硼硅酸盐玻璃体系^[3,8], 在这种体系中实现了有效的荧光发射.

本文综合考虑了发光玻璃的化学与物理的稳定性, 选择了在硼硅酸盐玻璃基质中掺杂 Dy³⁺ 离

* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2011AA030201) 和中央高校基本科研经费 (批准号: 2010QN053) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: luyunyang@gmail.com

子研究其发光特性,通过改变玻璃基质的组分以及 Dy^{3+} 的掺杂浓度,调节黄、蓝发射峰的强度比例和相应的色坐标,从而使这种单一基质的发白光玻璃在长波紫外光激发下实现有效的白光发射。

2 实验

2.1 发光玻璃样品的制备

本实验中稀土掺杂硼硅酸盐玻璃是采用传统的高温熔融法制备,其基质组成为 $50\text{SiO}_2\text{-}14\text{B}_2\text{O}_3\text{-}10\text{MgO}\text{-}10\text{ZnO}\text{-}6\text{Na}_2\text{O}\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3$, 各组分的含量均是摩尔百分数 (mol%), 本文中均以 SiB 代替这一基质. 玻璃原料以相应的分析纯氧化物或碳酸盐的形式引入, 稀土氧化物的纯度为 99.99%(质量分数). 按化学计量比精确称取所需的各原料, 然后放在玛瑙研钵中充分研磨均匀, 再装入刚玉坩埚中, 整体放入温度为 1580°C 的电炉中熔制 2—3 h 后, 将熔体浇铸在预先加热的垫板上淬冷成型. 为了消除样品中存在的残余应力, 接着在 580°C 马弗炉中退火 2 h, 然后随炉冷却至室温. 将退火后的玻璃切割并进行光学抛光, 制成 $15\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的玻璃样品。

2.2 测试方法

玻璃样品的荧光光谱和激发光谱用 Jasco FP-

6500 荧光光谱仪进行测定, 激发源为 200—750 nm 连续可调的宽带光源, 荧光测试范围为 200—900 nm. 为了避免误差, 所有这些测试都在室温环境下进行。

3 结果及讨论

3.1 激发光谱与发射光谱

图 1 为样品 SiB:Dy^{3+} 3% 的激发光谱和发射光谱, 监测波长和激发波长分别为 578 和 378 nm. 从图 1(a) 中可以看出, 样品在 324, 350, 365, 387, 425, 451 和 472 nm 处有一系列的激发峰, 这些激发峰归属于 Dy^{3+} 离子的 4f-4f 特征激发, 分别对应于 ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{5/2} + {}^4\text{M}_{19/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2} + {}^4\text{I}_{13/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 和 ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ 跃迁. 最强的激发峰位于 350 nm 处, 次强激发峰位于 387 nm 处. 由于近紫外 LED 芯片的发射范围覆盖 350—420 nm, 所以该样品可以很好地吸收这部分紫外光, 并将其转化为可见光. 近些年来对以激励发光材料为目的发光波在 350—390 nm 附近的紫外 LED 的开发取得了进展. 目前可被 360—410 nm 长波紫外激发的材料有限, 而用 405 和 395 nm 蓝紫光 LED 和 LD 芯片激发荧光粉组合制备白光 LED 已商品化, 更短的 UVLED 已经被研制出来, 因

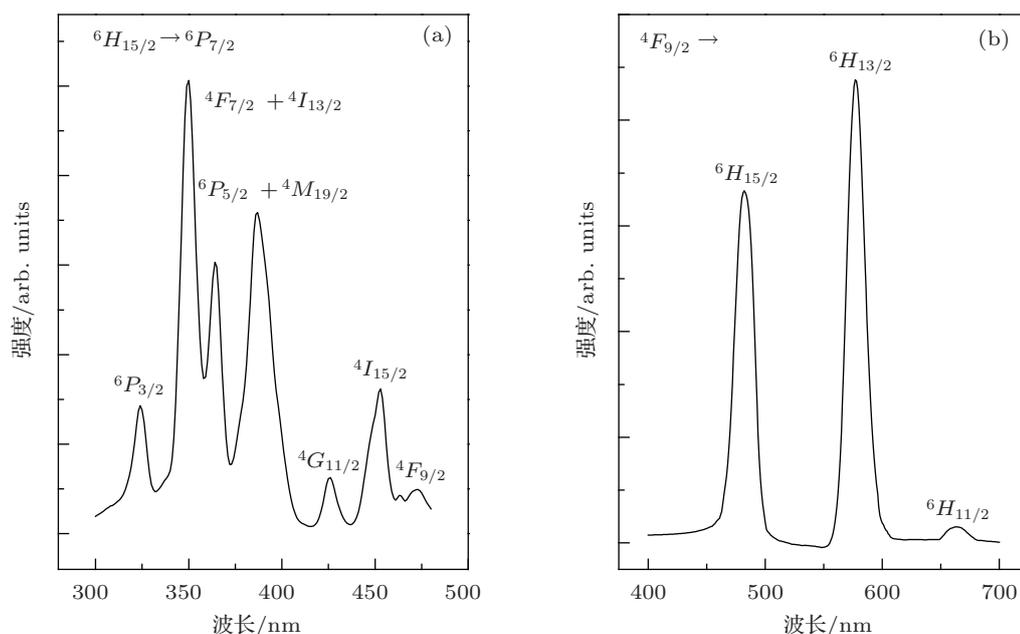


图 1 SiB:Dy^{3+} 3% 的激发光谱 (a) 和发射光谱 (b)

此本实验重点测试了样品在 378 nm 处激发的发射光谱. 从图 1(b) 中可以看出, 在可见光范围内样品的发射光谱呈多峰发射, Dy^{3+} 离子的发射主要是在 482 nm 附近的蓝光和 578 nm 附近的黄光, 分别对应于 Dy^{3+} 离子的 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ 和 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ 跃迁, 同时在 662 nm 附近还有微弱的红光发射, 对应于 Dy^{3+} 离子的 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ 跃迁. 这些发射峰均归属于 4f-4f 宇称禁戒跃迁, 一般情况下相比于稀土离子的 4f-5d 跃迁及电荷转移跃迁发光效率较低, 应用于 LED 有一定的局限, 因此研究玻璃基质及掺杂浓度对 Dy^{3+} 离子的 4f-4f 跃迁发光效率显得尤为重要.

3.2 玻璃基质对发射光谱的影响

稀土离子的 f-f 跃迁光谱由于受到 $5s^2$ 和 $5p^6$ 壳层的屏蔽作用而受环境影响很小, 其光谱为呈现线状的一类原子光谱, 在不同的基质中各个光谱线之间的强度比例几乎不变. 但是, 有些光谱线对环境仍然非常敏感, 其跃迁强度在不同的基质中相差很大, 这些跃迁即为超灵敏跃迁. 大量的研究表明, 超灵敏跃迁的选择定则符合电四极矩的选择定则, 即 $\Delta S = 0, \Delta L \leq 2, \Delta J \leq 2$. Dy^{3+} 离子的 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ 跃迁为超灵敏电偶极跃迁, 受环境影响很大, 而 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ 跃迁为一般跃迁, 基本不受环境影响. 为了研究 Dy^{3+} 的发射光谱受玻璃基质环境的影响, 我们制备了系列样品, 通过分别改变玻璃基质中 B_2O_3 和 Na_2O 的含量, 在 387 nm 激发下得到了如图 2 和图 3 所示的发射图谱, 并计算了发射光谱中黄、蓝发射峰强度比 Y/B 标于图中.

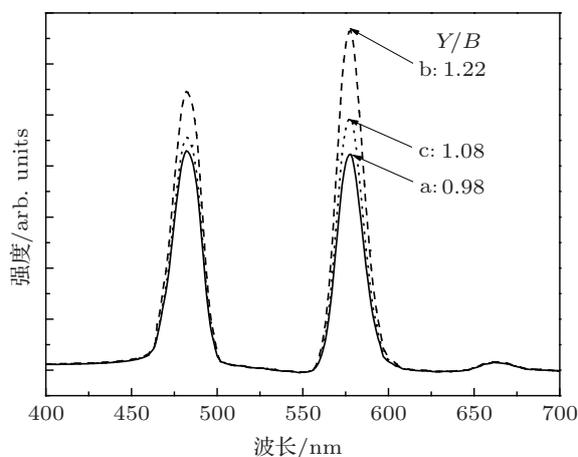


图 2 不同 B_2O_3 含量样品的荧光光谱, 激发波长为 387 nm

在图 2 中, 样品 a, b, c 对应的 B_2O_3 含量由 10,

14 到 18. 从图中可以看出蓝色发光峰与黄色发光峰的峰位基本不变, 但发射峰的强度发生了明显的改变, 随着 B_2O_3 含量的增加 Dy^{3+} 的荧光强度呈先增加后减小的趋势, 并且黄色发光峰的变化程度较大. 与此同时, 随着 B_2O_3 的增加, 样品的黄、蓝发射峰强度比增大, 并且当 B_2O_3 含量为 14 时达到最大, 而后随之减小. B 在玻璃中分别以 $[\text{BO}_3]$, $[\text{BO}_4]$ 两种配位方式存在, 结合相应的红外吸收光谱, 样品中的 B_2O_3 主要以 $[\text{BO}_3]$ 的形式存在^[11,12]. 随着 B_2O_3 的增加, 相应的 $[\text{BO}_3]$ 的数量逐渐增加, 同时 $[\text{BO}_4]$ 的数量也会相应增加, 体系中非桥氧的数目增加, 而随着 B_2O_3 的继续增加, 玻璃中的硼氧网络主要以四硼酸盐基团存在, $[\text{BO}_4]$ 也将达到最大值, 而后趋于不变, 从而体系中非桥氧的数目也达到最大值后趋于不变. 图中的现象可以解释为, $[\text{BO}_3]$, $[\text{BO}_4]$ 的数量增加使得体系中非桥氧的数目增加, Dy^{3+} 的超灵敏跃迁的谱带强度有所增加, 但是当 B_2O_3 的含量增加到 14 时, 体系中非桥氧数目达到最大值后趋于不变, 过多的 Dy^{3+} 为分享非桥氧而团簇到一起, Dy^{3+} 的超灵敏跃迁强度开始下降, 黄、蓝发光峰的强度变化与发光强度变化一致.

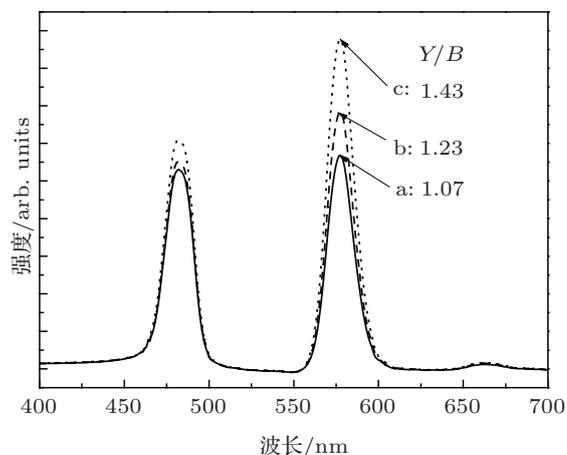


图 3 不同光学碱度下 Dy^{3+} 离子荧光的变化, 激发波长为 387 nm

图 3 给出了不同光学碱度下 Dy^{3+} 在 387 nm 激发下的荧光光谱. 光学碱度定义为氧化物介质对于 O^{2-} 离子的平均电子施给能力. Duffy 等^[13] 提出了一种理论计算玻璃等非晶态体系的碱度的公式, 即

$$\Lambda = X_A/\gamma_A + X_B/\gamma_B + \dots, \quad (1)$$

式中, X_A, X_B, \dots 分别表示介质所含的阳离子 A^{a+}, B^{b+} 的摩尔分数, γ_A, γ_B 分别为相应的碱度调节参数, 可查表得. 图 3 中样品 a, b, c 所对应的 Na^+ 离

子摩尔含量分别为 4.0, 6.0, 8.0. 根据 (1) 式, Na^+ 的摩尔分数增大, 对应的 Λ 也相应增大, 即光学碱度相应增大. Henrie 等^[14] 认为, 配体的碱性越大, 超灵敏跃迁的谱带强度越大, 配体的碱性与玻璃的光学碱度成正比, 即光学碱度越大的玻璃体系中, 超灵敏跃迁的强度越大. 从图 3 中可以看出, 随着 Na^+ 的增加, 玻璃体系的光学碱度增加, 整个光谱的发光强度有所增强, 而且黄色发射增强得非常明显, 同时黄、蓝发射峰的强度比 Y/B 也随之增加, 这也证明了随着光学碱度的增大, 超灵敏跃迁的发射强度增大.

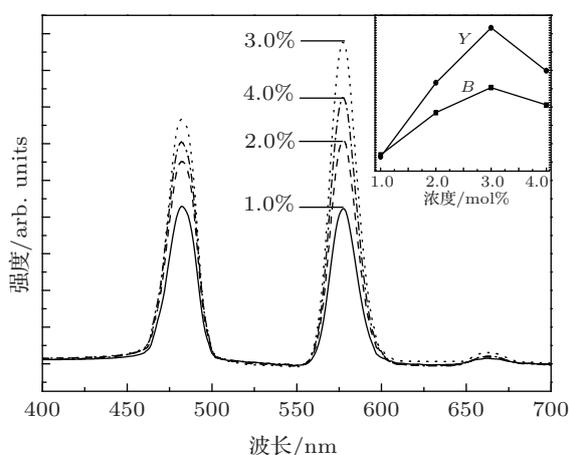


图 4 不同 Dy^{3+} 浓度样品的发射光谱, 激发波长为 387 nm

3.3 掺杂浓度对发射光谱的影响

在 1.0%—4.0% 范围内改变 Dy^{3+} 的掺杂浓度, 387 nm 激发下测得样品的发射光谱如图 4 所示. 从图中可以看出, 在 482, 578 和 662 nm 有明显的发射峰, 分别对应于 Dy^{3+} 离子的 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ 和 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ 跃迁. 样品的荧光强度随着 Dy^{3+} 掺杂浓度的增加而增强, 当 Dy^{3+} 的掺杂浓度达到 3% 时, 样品的发光强度最强, 浓度大于 3% 时, 样品的发光强度随之下降, 发生浓度猝灭现象. 其原因可能是当激活剂 Dy^{3+} 增加到一定的浓度时, Dy^{3+} 为了分享有限的非桥氧团簇在一起, 离子间的距离减小, 处于激发态的激活剂离子间相互作用, 从而增加了新的能量损耗. 插图为黄色荧光峰和蓝色荧光峰随 Dy^{3+} 浓度变化的关系, 并且计算了黄、蓝发射峰的强度比 Y/B 分别为 0.98, 1.18, 1.31 和 0.91. 随着 Dy^{3+} 浓度的增加, 样品的 Y/B 值先增加后减小, 与荧光强度的变化趋势一致. 从折线的陡峭程度可以看出, 黄色发射峰的变化程

度比蓝色发射峰的变化程度大. 一般情况下, Dy^{3+} 的 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ 跃迁为磁偶极跃迁, 发射峰强度基本不受配位环境的影响; 而 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ 属电偶极跃迁, 且 $\Delta J = 2$, 为超灵敏跃迁, 发射峰强度受配位环境影响比较大. 当 Dy^{3+} 浓度增加时, 周围的配位环境发生改变, 因此黄色发射峰强度变化较大.

3.4 白光发光特性

为了分析掺 Dy^{3+} 硼硅酸盐玻璃的白光特性, 我们由图 4 所示的不同浓度 Dy^{3+} 的荧光光谱, 通过 CIE1931 标准色度学系统计算出了相应的 CIE 色品坐标, 如图 5 中 a, b, c 和 d 分别代表掺杂浓度为 1%, 2%, 3% 和 4% 的样品. 色坐标均位于白光区域, 且随着 Dy^{3+} 掺杂浓度的改变而改变, 图中各点对应的色品坐标值分别是 a ($x = 0.33, y = 0.346$), b ($x = 0.345, y = 0.351$), c ($x = 0.363, y = 0.369$) 和 d ($x = 0.347, y = 0.361$). 综合色坐标值和荧光强度, 通过适当的改性可以使掺杂玻璃的白光色纯度提高, 掺 Dy^{3+} 硼硅酸盐玻璃可以在 387 nm 紫外光激光下实现单一基质的有效白光发射.

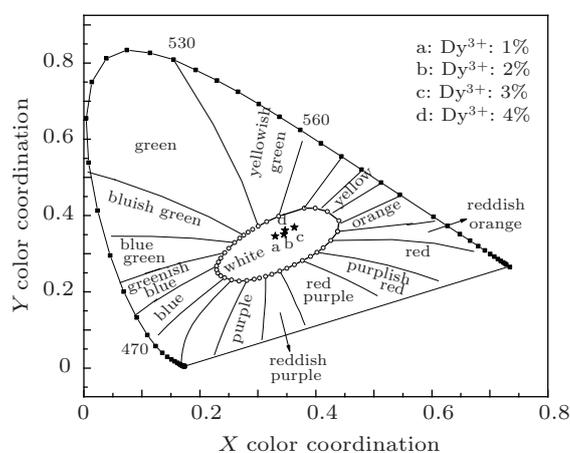


图 5 不同 Dy^{3+} 浓度样品在 387 nm 激发下的 CIE 色坐标图

4 结论

本文采用传统熔融法制备得到了 Dy^{3+} 掺杂的硼硅酸盐玻璃, 测试了玻璃样品的激发光谱和发射光谱. 通过调节玻璃基质的组分以及离子掺杂量, 实现了在 387 nm 近紫外光激发下的单一基质有效白光发射. 研究了玻璃基质和稀土离子掺杂浓度对发射光谱的影响, 尤其是对超灵敏跃迁的影响. 证明了光学碱度对超灵敏跃迁的调节, 同时也讨论了浓度猝灭现象. 由于在长波紫外激发下的强荧光和玻

璃的高稳定性, 这种发光玻璃在显示、照明、太阳能聚焦以及恶劣环境中具有潜在的应用价值.

对华中科技大学分析测试中心给予测试方面的帮助表示感谢.

- [1] Wang X B, Yan X S, Li W W, Sun K 2012 *Adv. Mater.* **20** 2742
 [2] Guo H, Zhang H, Li J J, Li F 2010 *Opt. Express* **18** 27257
 [3] Yu Y, Liu Z J, Dai N L, Sheng Y B, Luan H X, Peng J G, Jiang Z W, Li H Q, Li J Y, Yang L Y 2011 *Opt. Express* **19** 19473
 [4] Sun X Y, Huang S M, Gong X S, Gao Q C, Ye Z P, Cao C Y 2010 *J. Non-Cryst. Solids* **356** 98
 [5] Kim J S, Jeon P E, Park Y H, Choi J C, Park H L, Kim G C, Kim T W 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3696
 [6] Luo Q, Qiao X S, Fan X P, Zhang X G 2010 *J. Non-Cryst. Solids* **356** 2875
 [7] Lahoz F, Capuj N, Haro-Gonzalez P, Martin I R, Perez-Rodriguez C, Caceres J M 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 43102
 [8] Liu Z J, Yang L Y, Dai N L, Li J Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 047806
 (in Chinese) [刘自军, 杨旅云, 戴能利, 李进延 2011 物理学报 **60** 047806]
 [9] Yang Z P, Liu Y F, Wang L W, Yu Q M, Xiong Z J, Xu X L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 546 (in Chinese) [杨志平, 刘玉峰, 王利伟, 余泉茂, 熊志军, 徐小岭 2007 物理学报 **56** 546]
 [10] Jayasimhadri M, Jang K, Lee H S, Chen B, Yi S S, Jeong J H 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 13105
 [11] Tang Y X, Jang Z H 1998 *J. Non-Cryst. Solids* **231** 286
 [12] Windisch C, Pierce E M, Burton S D, Bovaird C C 2011 *J. Non-Cryst. Solids* **357** 2170
 [13] Duffy J A, Ingram M D 1976 *J. Non-Cryst. Solids* **21** 373
 [14] Henrie D E, Fellows R L, Choppin G R 1976 *Coord. Chem. Rev.* **18** 199

The luminescence properties of the Dy³⁺-doped borosilicate glasses*

Yu Yang Liu Zi-Jun Chen Qiao-Qiao Dai Neng-Li Li Jin-Yan Yang Lü-Yun†

(Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

(Received 4 July 2012; revised manuscript received 31 July 2012)

Abstract

In this paper, the Dy³⁺-doped borosilicate glasses are fabricated by high-temperature melting method. The excitation and emission spectra of the glasses are measured to discuss their spectroscopic properties. The effects of the glass composition and the Dy³⁺ doping concentration on the emission spectrum and the luminescence intensity of the sample are investigated. We also calculate their color coordinates, which are all in the white region. By adjusting the intensity ratio of the yellow band to the blue band, which varies with the composition of the glass host and the doped concentration of Dy³⁺ ions, we implement the effective white light on a single host under the excitation of 387 nm long-wavelength UV.

Keywords: white light emitting, luminescence properties, luminescent glass

PACS: 78.55.Qr, 76.30.Kg, 32.30.Jc, 71.55.Jv

DOI: 10.7498/aps.62.017804

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2011AA030201) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 2010QN053).

† Corresponding author. E-mail: luyunyang@gmail.com