

文章编号:1674-2869(2015)02-0021-05

铈激活复相磷酸盐发光微晶玻璃的制备与表征

张占辉,李 波,章 政,彭伟康,夏俊杰,桂亚运,黄志良
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

摘 要:为研究三价铈离子在磷酸盐发光微晶玻璃中的发光现象,采用熔融淬冷和整体析晶法在不同晶化温度下制备了稀土铈离子激活的复相磷酸盐系统微晶玻璃,用 X 射线衍射和荧光光谱分析分别研究了磷酸盐微晶玻璃的物相组成和发光性质,考察了热处理制度对磷酸盐微晶玻璃晶相组成和发光性质的影响,制备得到了透明度良好、具有荧光效果的发光微晶玻璃,其晶相成分主要含有焦磷酸钙、磷酸钙、过磷酸钙、磷酸钙钠等磷酸盐相。在紫外光的激发下,发光微晶玻璃呈现红色光发射,发光强度和色度与晶化温度、晶相成分之间有较强的关联性。结合晶体场环境的中心对称性变化,随着晶化温度的升高,红橙比(614 nm 红色光与 587 nm 橙色光的强度比值)整体呈增大趋势,提出了稀土三价铈离子在晶化过程的新生物相中以占据非中心对称格位为主。

关键词:发光微晶玻璃;晶相组成;晶化

中图分类号:TQ171.1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2015.02.005

0 引 言

白光发光二极管(LED)与传统照明光源相比具有高效节能、使用安全、体积小、使用寿命长、控制性强、无污染、发光稳定等优点,因此被看作是引领 21 世纪照明的新光源和最具魅力的朝阳产业^[1-3]。目前商用的白光 LED 主要是由环氧树脂将荧光粉涂敷在蓝光芯片上组成,而环氧树脂导热能力差且易老化,这些问题严重影响了白光 LED 的发光效率和使用寿命^[4-6]。为了避免上述问题,近年来用发光微晶玻璃替代荧光粉的研究引起了人们的极大关注^[1]。由于微晶玻璃的热导率远高于封装树脂,因此用微晶玻璃代替荧光粉将可大大缓解白光 LED 散热不良的问题,且可避免封装树脂易老化、树脂封装荧光粉不易回收等问题^[7-8]。其中,磷酸盐系统微晶玻璃具有发光效率高、透明度高、熔融温度低、化学稳定性好、易于稀土离子掺杂、成本低等特点^[9-11],但关于磷酸盐发光微晶玻璃的研究报道较少。

本研究采用熔融淬冷和整体析晶法在不同晶化温度制备下制备了 Eu^{3+} (三价铈离子)激活的 $\text{CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ 系统磷酸盐微晶玻璃,研究了其物

相组成和发光性质,分析了晶化温度对物相组成和发光性质的影响。

1 实验部分

1.1 实验过程

将 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 CaCO_3 、 Na_2CO_3 (均为分析纯 A.R)、 Eu_2O_3 (纯度为 99.99%)等原料按摩尔百分比组成为 $71\text{P}_2\text{O}_5-19\text{CaO}-10\text{Na}_2\text{O}-0.3\text{Eu}_2\text{O}_3$ 的组成准确称量,混合研磨均匀,在 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 2 h,使玻璃熔液均匀,澄清。后倒入不锈钢模具中成型,放入 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 炉中退火并随炉冷却至室温,制得基础玻璃。将玻璃样品从室温升温至热处理核化温度 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h,然后在 $400\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 不同晶化温度下保温 2 h,后随炉冷却,制得 Eu^{3+} 掺杂的磷酸盐发光微晶玻璃。表 1 给出了本研究制备的各微晶玻璃样品表观透明度及其对应的不同热处理制度。

1.2 测试与表征

采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射 (XRD) 仪测试样品的物相,用瓦里安 Cary Eclipse 型荧光光谱仪检测样品的激发光谱与发射光谱。

收稿日期:2014-09-16

基金项目:国家科技型中小企业技术创新基金项目(13C26114203999);湖北省自然科学基金项目(2012FFB047061);武汉工程大学大学生校长基金项目(2014004);大学生创新创业训练计划项目(201310490008);国家自然科学基金项目(51374155);武汉工程大学第六届研究生教育创新基金(CX2014060);湖北省科技支撑计划项目(2014BCB034)

作者简介:张占辉(1981-),男,河南上蔡人,副教授,博士.研究方向:无机发光材料.

表 1 微晶玻璃样品的热处理制度和表观透明度

Table1 Heat treatment mechanism and appearance transparency for glass-ceramic samples

编号	核化温度/℃	时间/h	晶化温度/℃	时间/h	外观
1#	400	2	400	2	透明
2#	400	2	425	2	透明
3#	400	2	450	2	半透明
4#	400	2	475	2	微透明
5#	400	2	500	2	不透明

2 结果与分析

2.1 XRD 表征

图 1 给出了在不同晶化温度下制备的发光微晶玻璃样品的 XRD 谱图。

由图 1 可见,在其他制备条件相同的情况下,随着晶化温度的升高,所制备微晶玻璃样品的 X 射线衍射峰整体上呈数量增多、强度增大的趋势,说明样品中的晶相含量增多、结晶程度增强。其中,1# 样品的 XRD 谱图呈一条平滑的曲线,没有明显的衍射峰出现,说明 1# 样品在其制备条件下未发生显著的析晶现象。当晶化温度升高到 425 ℃时,制备得到的 2# 样品的 XRD 谱图中出现了明显的衍射峰,其晶相成分以 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (焦磷酸钙) (JCPDS 81-2257) 和 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (磷酸钙) (JCPDS 70-0364) 为主。继续升高晶化温度至 450 ℃,制备得到的 3# 样品与 2# 样品相比,衍射峰强度显著增强,晶相成

分除 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 之外,还包含有少量的 $\text{Ca}_2\text{P}_6\text{O}_{17}$ (过磷酸钙) (JCPDS 84-2323)。当晶化温度为 475 ℃时,制备得到的 4# 样品的晶相成分以 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_2\text{P}_6\text{O}_{17}$ 为主,同时含有少量的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 。5# 样品是晶化温度为 500 ℃时制备的,其衍射峰强度进一步提高,晶相成分以 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 为主,仅含有少量的 $\text{Ca}_2\text{P}_6\text{O}_{17}$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 NaCaPO_4 (磷酸钙钠) (JCPDS 76-1456) 等相。根据以上结果,推测 $\text{CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ 系统微晶玻璃随着晶化温度的升高,其晶相转化趋势为: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{P}_6\text{O}_{17} \rightarrow \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 主要反应方程式为:

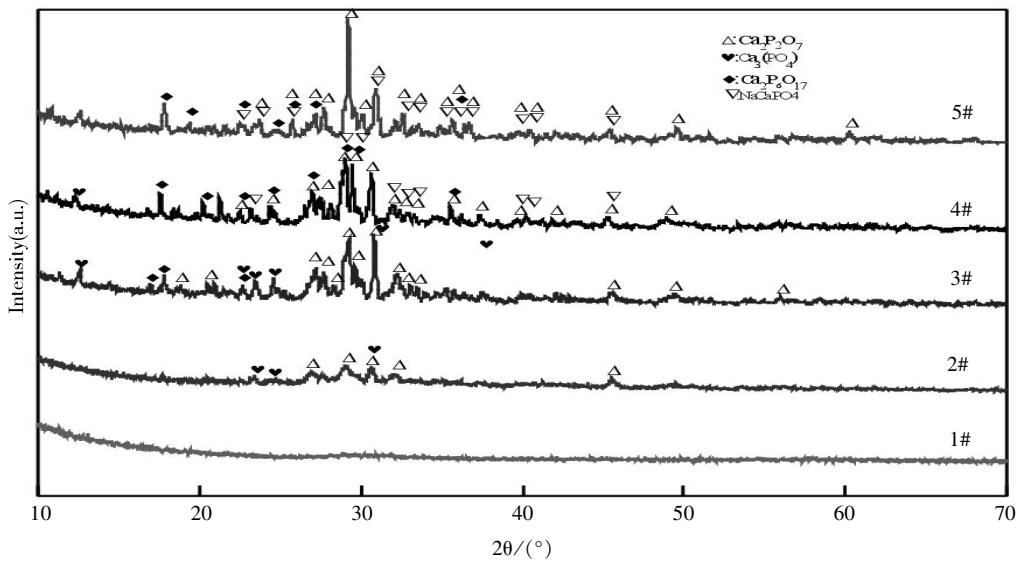
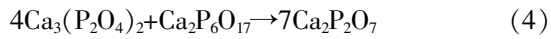
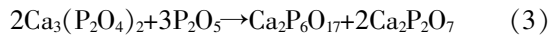
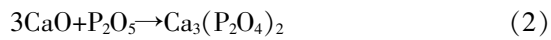


图 1 微晶玻璃样品的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of as-prepared glass-ceramic samples

2.2 发光性能检测

图 2 给出了在不同晶化温度下制备的发光微晶玻璃样品的激发光谱,监控波长为 614 nm。其中峰值位于 396 nm 附近的激发峰属于 Eu^{3+} 的

$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 跃迁,该激发波长与 LED 中应用的近紫外光芯片的发射波长匹配良好,表明 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ 系统微晶玻璃可以被应用于 LED 的近紫外光芯片有效激发。由图 2 可见,1# 样品和

2# 样品的激发光谱在形状上有较为明显的差异,结合物相分析结果(1# 未析晶,2# 含有晶相),可以初步认为晶相成分对 Eu^{3+} 的发光性质有较为明显的影响. 当晶化温度升高到 450 $^{\circ}\text{C}$ 时,所制备得到的 3# 样品的激发强度相对 1# 和 2# 样品有明显下降,原因为此时随着晶相含量的增多,样品的体色从透明变为半透明(见表 1),发光强度基本上

是由样品表面贡献的. 继续升高晶化温度至 475 $^{\circ}\text{C}$ 和 500 $^{\circ}\text{C}$,随着微晶玻璃样品晶相含量的增多和晶化程度的提高,样品表面的发光强度也随之增强,形成了由图 2 可见的 4# 和 5# 样品的激发强度高于 3# 样品.

图 3 是在不同晶化温度下制备的发光微晶玻璃样品的发射光谱,激发波长为 396 nm. 其中位于

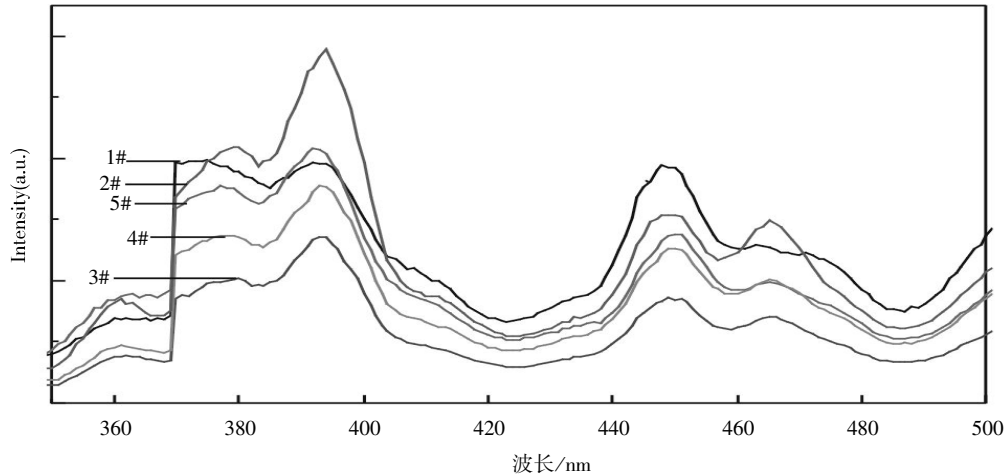


图 2 微晶玻璃样品的的激发光谱 ($\lambda_{\text{em}}=614 \text{ nm}$)

Fig.2 Excitation spectra of as-prepared glass-ceramic samples ($\lambda_{\text{em}}=614 \text{ nm}$)

587 nm、614 nm、657 nm 和 701 nm 附近的发射峰分别归属于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 跃迁. 由图 3 可以发现,1# 和 2# 样品发射光谱中位于 587 nm 的橙色光发射强度高于位于 614 nm 的红色光强度,而 3#、4# 和 5# 样品的橙色光强度低于红色光,由此也可以得出晶相成分对 Eu^{3+} 的发光性质有较为明显影响的结论. 随着晶化温度的升高,所制备样品的 614 nm 红色光发射强度的变化趋势与图 2 中的 396 nm 激发强度的变化趋势基本一致. 也可以归因于样品中晶相含量和透明度的综合影响.

位于 614 nm 的红色光发射归属于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁,是由 Eu^{3+} 位于非中心对称格位并打破宇称选择定则引起的. 位于 587 nm 的橙色光发射归属于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁,对 Eu^{3+} 周围的结构对称性并不敏感. 我们可以用红橙比(614 nm 红色光与 587 nm 橙色光的强度比值)的变化来考察 Eu^{3+} 周围的结构对称性变化. 图 4 给出了在不同晶化温度下制备的发光微晶玻璃样品发射光谱的红橙比. 由图 4 可见,随着晶化温度的升高,红橙比整体呈增大趋势,说明了 Eu^{3+} 在晶化过程的新生物相中以占据非中心对称格位为主.

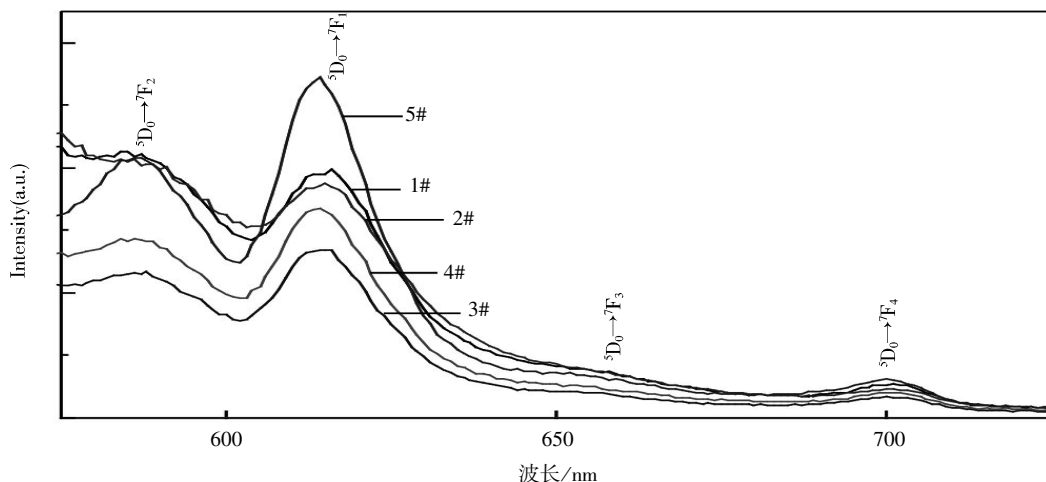


图 3 微晶玻璃样品的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=396 \text{ nm}$)

Fig.3 Emission spectra of as-prepared glass-ceramic samples ($\lambda_{\text{ex}}=396 \text{ nm}$).

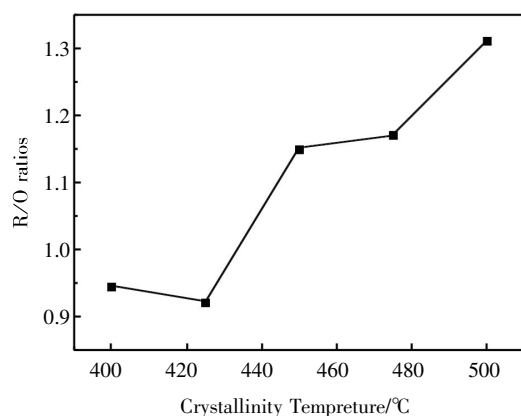


图 4 晶化温度对微晶玻璃样品红橙比(R/O)的影响

Fig.4 Effects of crystallization temperature on the R/O ratios of as-prepared glass-ceramics samples.

3 结 语

采用熔融淬冷和整体析晶法成功地制备了 Eu^{3+} 激活的 $\text{CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ 系统发光微晶玻璃, 并对其进行了 XRD 物相和发光性质等表征, 分析了不同的热处理晶化温度对微晶玻璃物相成分和发光性能的影响。得到的主要结论如下: 发光微晶玻璃的晶相为复相磷酸盐, 包括 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_2\text{P}_6\text{O}_{17}$ 、 NaCaPO_4 等磷酸盐相, 晶化温度对晶相成分有较显著的影响; 发光微晶玻璃可以被 396 nm 紫外光有效激发, 并在 614 nm 处发射红光和 587 nm 处发射橙光; 晶化温度对发光性质的影响可以归因于晶相成分和透明度的共同作用, 红橙比整体呈增大趋势, 表明 Eu^{3+} 在微晶玻璃晶相中以占据非中心对称各位为主。

致 谢

感谢武汉工程大学无机非实验室全体人员对本项目的支持!

参考文献:

[1] LUO Q, QIAO X, FAN X, et al. Luminescence properties of Eu^{2+} and Mn^{2+} codoped $50\text{SiO}_2-17\text{Al}_2\text{O}_3-23\text{MgF}_2-10\text{NaF}$ glasses and glass-ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94 (6): 1670-1674.

[2] XIN F, ZHAO S, XU S, et al. Structure and luminescence properties of Eu/Tb codoped oxyfluoride glass ceramics containing Sr_2GdF_7 nanocrystals [J]. Optical Materials, 2011, 34 (1): 85-88.

[3] FU H, QIAO X, CUI S, et al. Tunable white light emission from glass-ceramics containing Eu^{2+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} co-doped SrLaF_5 nanocrystals [J]. Materials Letters, 2012, 71: 15-17.

[4] 田培静. 稀土掺杂钙镁铝硅系微晶玻璃结构及发光性能的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.

TIAN Pei-jing Investigation on the structure and luminescent property of rare earth doped $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass ceramics [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2010. (in Chinese)

[5] 赵达亮. 稀土离子掺杂氟氧化物玻璃及微晶玻璃制备和发光性能的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.

ZHAO Da-liang. The preparation and luminescence properties of rare earth ions-doped oxyfluoride glass and glass ceramics [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007. (in Chinese)

[6] 王倩. 稀土掺杂锶铝硅系发光微晶玻璃的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.

WANG Qian. Investigation on luminescent glass-ceramics based on rare earth doped on rare earth doped $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2010. (in Chinese)

[7] GAO G, REIBSTEIN S, PENG M, et al. Tunable dual-mode photoluminescence from nanocrystalline Eu -doped $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ glass ceramic phosphors [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21 (9): 3156-3161.

[8] CHEN D, YU Y, HUANG P, et al. Optical spectroscopy of Eu^{3+} and Tb^{3+} doped glass ceramics containing LiYbF_4 nanocrystals [J]. Applied Physics Letters, 2009, 94 (4): 041909.

[9] HAI Lin. Optical absorption and photoluminescence in Sm^{3+} and Eu^{3+} doped rare-earth Borate glasses [J]. Journal of Luminescence 2005, 113: 121-128.

[10] YANG Yi, JIN Shangzhong, SHEN Changyu, et al. Spectral properties of alkaline earth composite silicate phosphors for white LED [J]. Chin J Lumin., 2008, 29(5): 800-804.

[11] HAI Lin. Optical absorption and photoluminescence in Sm^{3+} and Eu^{3+} doped rare-earth Borate glasses [J]. Journal of Luminescence: 2005, 113: 121-128.

Preparation and characterization of luminescent glass ceramics of europium-activated composite phosphate

*ZHANG Zhan-hui, LI Bo, ZHANG Zheng, PENG Wei-kang, XIA Jun-jie,
GUI Ya-yun, HUANG Zhi-liang*

School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: To study the photoluminescence of trivalent europium in photophate luminescent glass ceramics, trivalent europium-activated composite phosphate luminescent glass ceramics were prepared by melt-quenching and overall crystallization method. Phase composition and luminescent properties were investigated by X-ray diffraction (XRD) and luminescent spectra, respectively. The effects of heat-treatment on crystallization composition and luminescent properties of phosphate glass ceramics were investigated. XRD patterns show that the crystal phases are mainly phosphates including calcium pyrophosphate, calcium phosphate, calcium ultraphosphate and calcium sodium phosphate. Trivalent europium ion-activated luminescent glass ceramics emit red lights under the excitation of ultraviolet light. Their luminescence intensity and chrominance strongly connect with the crystalline temperature and crystal phase content. According to the changes of the site centro-symmetry for activator, the ratios of the intensity of red emission at 613 nm to the orange one at 595 nm (R/O ratios) show an increasing tendency with increasing crystallization temperatures. Finally, we propose that the trivalent europium ion mainly occupies the non-centro-symmetrical sites in crystallization process.

Keywords: luminescence glass ceramics; crystallization composition; crystallization

本文编辑: 龚晓宁