

# 掺 $\text{Eu}^{3+}$ 镉铝硅酸盐玻璃的制备及光谱性质研究

陈月娥<sup>1</sup>, 侯蓝田<sup>2</sup>

1. 燕山大学理学院, 河北 秦皇岛 066004

2. 燕山大学红外光纤与传感研究所, 河北 秦皇岛 066004

**摘要** 农作物的生长和收成与光合作用有密切关系, 垂直照射的日光中绿光成分转化成对植物有强吸收的蓝光和红光并对其进行人工模拟光环境是十分有意义的。稀土离子掺杂到玻璃材料中具有波长转换功能。基于上述两点, 该文应用高温熔制方法制备了掺  $\text{Eu}^{3+}$  镉铝硅酸盐玻璃, 测试了样品的吸收光谱、激发光谱、发射光谱, 均获得了红、蓝光的强发射。存在并给出对应强吸收峰的最佳掺杂浓度。由于  $\text{Cd}^{2+}$  的加入产生电荷迁移带红移到 320 nm 左右。可以看出选择不同的碱金属离子可以调节玻璃蓝色光的相对发射强度。根据 J-O 理论, 计算其光学跃迁的强度参数  $\Omega_2$  和  $\Omega_4$ , 可以获得材料结构的有序和对称情况。

**关键词**  $\text{Eu}^{3+}$  镉铝硅酸盐玻璃; 光谱分析; 波长转换; J-O 理论

中图分类号: O482.31; TB381

文献标识码: A

DOI 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)05-1205-04

## 引言

农作物只对与光合作用有密切关系的蓝光和红光进行强吸收<sup>[1,2]</sup>。研究作物生长的吸收光谱并对其进行人工模拟光环境<sup>[3]</sup>是十分有意义的。 $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂到硅酸盐玻璃中具有波长转换功能<sup>[4]</sup>。蓝光激光器可使盘片容量扩大四倍, 成为下一代 DVD 的关键组件。由于激光的蓝、绿光谱线能为氧化血红蛋白所强烈吸收, 因此蓝光激光器还可用于治疗眼内血管及出血性疾病。本文应用高温熔制制备了掺  $\text{Eu}^{3+}$  镉铝硅酸盐玻璃, 测试其光谱特性, 给出光谱性能与掺杂浓度的变化规律和不同碱金属离子在调节发光强度中的作用, 可为具有波长转换功能的玻璃材料设计提供更多的选择余地。

## 1 实验

采用高温熔融工艺<sup>[5]</sup>制备  $\text{Eu}^{3+}$  不同掺杂浓度的镉硅酸盐玻璃样品 7 个, 样品玻璃组成为  $40\text{SiO}_2-14\text{Al}_2\text{O}_3-(40-x)\text{CdO}-2\text{Li}_2\text{O}-2\text{K}_2\text{CO}_3-2\text{Na}_2\text{CO}_3-x\text{Eu}_2\text{O}_3$  ( $x = 0.13, 0.20, 0.27, 0.34, 0.40, 0.47, 0.54$ )。基质原料为分析纯, 纯度大于 99.6%;  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  为光谱纯, 纯度 99.99%。用电子天平按摩尔百分比精确称取 40 g 原料, 在玛瑙研钵中充分研磨混合均匀, 放入 100 mL 的刚玉坩埚中, 置入 850 °C 的硅钼棒加热电炉中 1 h, 然后以每分钟 5 °C 的速率升温至 1150 °C, 在此温

度下熔融 2 h, 再升温至 1450 °C 且保温 2 h, 取出后倒在预热 300 °C 的石墨上, 迅速移入加热到 600 °C 的马弗炉中退火 2 h, 缓慢降至室温后取出。将获得的玻璃经研磨、抛光、切割, 得到 30 mm × 20 mm × 2 mm 的玻璃样品<sup>[6]</sup> 7 个。用岛津 UV-2450 分光光度计测试样品的吸收谱, 用阿基米德法测试样品的密度, 发射和激发光谱由岛津 RF-5301PC 来测试, 样品的折射率由 WYV-4 棱镜折射仪来测试, 所有测试均在室温条件下进行<sup>[7]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸收光谱

图 1 为不同掺杂浓度玻璃样品的吸收谱, 测量范围为 350~600 nm。可观察到二个吸收峰, 波长分别为 393 和 464 nm, 分别对应  $\text{Eu}^{3+}$  中的电子从基态  $^7F_0$  到  $^5D_3$  和  $^5D_2$  的跃迁, 对于  $^7F_0$  到  $^5D_1$  和  $^5D_0$  的跃迁由于基质吸收而散射, 在实验中没有观察到<sup>[8]</sup>。从基态  $^7F_0$  到  $^5D_3$  的吸收峰强度存在最佳的掺杂浓度 0.49 mol%, 从基态  $^7F_0$  到  $^5D_2$  的吸收峰强度存在最佳的掺杂浓度 0.465 mol%,  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量在 0.13% ~ 0.54% 范围内, 从基态  $^7F_0$  到  $^5D_3$  和  $^5D_2$  的跃迁强度随  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量的增加而增大, 至峰值, 然后开始衰减。这主要是由于硅氧、镉硅四面体连接成三维网络结构, 对融入的  $\text{Eu}^{3+}$  与相邻的  $\text{Eu}^{3+}$  能量传递起到屏蔽作用, 限制  $\text{Eu}^{3+}$  之间的能量传递减弱浓度猝灭效应, 这与  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2: \text{Eu}_2\text{O}_3$  玻璃<sup>[6]</sup> 有相

收稿日期: 2008-08-12 修订日期: 2008-11-19

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (“973”计划)项目 (2003CB314905), 国家自然科学基金重点基金项目 (60637010)资助

作者简介: 陈月娥, 女, 1978年生, 燕山大学理学院讲师 e-mail: chenyeer200@yahu.com.cn

©1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

同的特性。

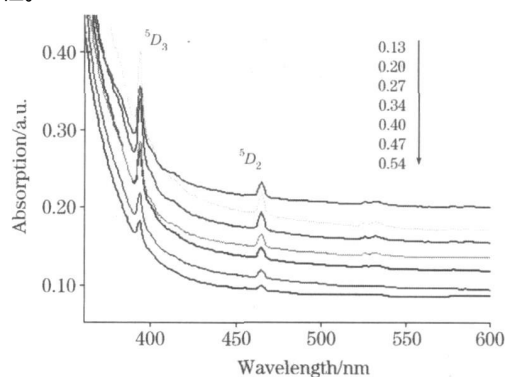


Fig 1 Absorption spectra of samples

## 2.2 激发光谱

图 2 为玻璃样品的激发光谱, 监测波长为 618 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ), 观察到从基态  ${}^7F_0$  到  ${}^5D_4$ ,  ${}^5G_3$ ,  ${}^5L_6$ ,  ${}^5D_3$ ,  ${}^5D_2$ ,  ${}^5D_1$ ,  ${}^5D_0$  的跃迁, 各荧光峰为 363, 383, 396, 416, 466, 535 和 587 nm, 强激发峰位于 396 nm。可见激发  $\text{Eu}^{3+}$  离子的  ${}^5D_0$  以上各能级都能观察到  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ,  ${}^7F_4$  的跃迁, 而  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$  (约 800 nm) 的跃迁在实验中没有被观察到, 这是由于其跃迁概率很小和该波长范围探测器响应较小所造成的。随着  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  浓度的增加, 荧光强度逐渐增强。图中位于 230~320 nm 的宽带激发峰是  $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$  离子之间的电荷迁移形成 CT 带<sup>[9]</sup>。文献 [10] 报导了含 Ca 的化合物及玻璃中的电荷迁移带在 290 nm 左右, 文献 [11] 报导了含  $\text{Ba}^{2+}$  的化合物及玻璃中的电荷迁移带在 300 nm 左右,  $\text{Cd}^{2+}$  的半径大于  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$ , 所以在  $\text{O}^{2-}$  格位上产生的势场小, 因而需要低的能量就能使电子从  $\text{O}^{2-}$  迁移到  $\text{Eu}^{3+}$  的 4f 壳层中, 故电荷迁移带相应移向低能的长波区, 即电荷迁移带红移, 从图 2 中可以看出含  $\text{Cd}^{2+}$  玻璃中的电荷迁移带在 320 nm 左右。

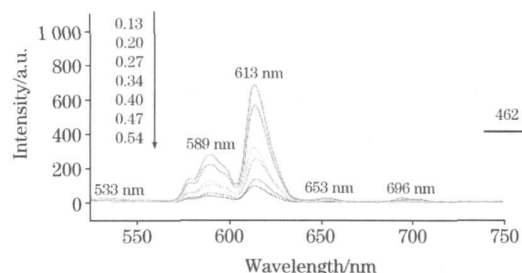
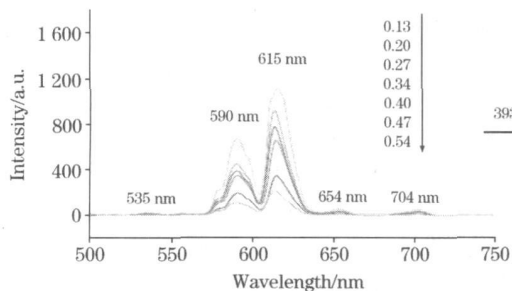


Fig 3 Strength parameters and luminous intensity with different concentration of  $\text{Eu}^{3+}$  under 393 and 462 nm

## 2.3 发射光谱

图 3 为玻璃样品在波长为 393 和 462 nm 激发下的发射光谱, 发射峰属于  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J=0\sim 4$ ) 的特征跃迁, 其中最强的 613~615 nm 发射为  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  电偶极跃迁发射, 还呈现了次强的 588~590 nm 发射, 属于  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  磁偶极跃迁。  $\text{Eu}^{3+}$  在玻璃体中有位于对称中心的, 又有不位于对称中心的。发射峰 613 nm 强于 590 nm, 说明电偶极跃迁发射强于磁偶极跃迁, 不对称的位置概率高于对称位置概率<sup>[12]</sup>。当  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度变化时, 电偶极跃迁相对占有概率在 591 和 615 nm 处的峰强比值一般在 0.6~0.75 这与文献 [13, 14] 中的研究结果峰强比值在 1:3 以上一致, 但与文献 [15] 中在  $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{NaF}$  基下的峰强比值接近 1:1 不同, 强度随浓度变化是影响峰强比值的主要原因之一, 可按掺杂浓度变化得到不同强度混合光。碱金属离子在玻璃中的作用与其半径大小密切相关, 如  $\text{K}^+$  半径较大, 场强小与氧结合力较弱,  $\text{K}_2\text{O}$  给出游离氧的能力最大,  $\text{Na}_2\text{O}$  次之,  $\text{Li}_2\text{O}$  最小。一般说来, 结构中的  $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$  主要起断网作用, 而  $\text{Li}^+$  主要起积聚作用。根据固体化学的缺陷理论和电中性原理,  $\text{Eu}^{3+}$  与  $\text{Na}^+$  的离子半径很接近, 所以  $\text{Eu}^{3+}$  容易

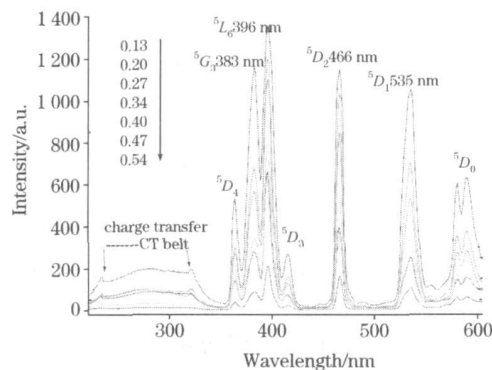
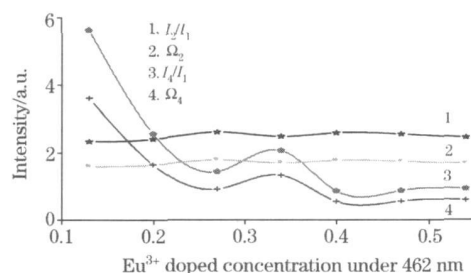
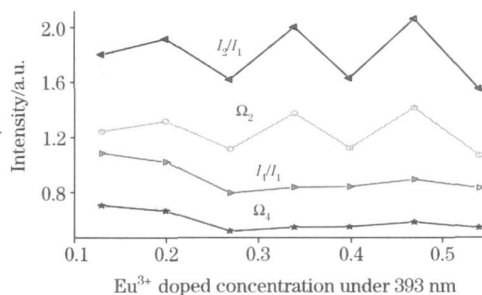


Fig 2 Excitation spectra (detected at 618 nm)



取代  $\text{Na}^{2+}$  离子格位, 产生的缺陷  $\text{Eu-Na}$  发光中心浓度大, 蓝光发射相对强度增强, 所以在紫外光 (393 nm) 激发下发射蓝光, 所以选择不同的碱金属离子可以调节玻璃蓝色光的相对发射强度。

**Table 1 The corresponding strength parameters and the rate of luminous intensity**

Simple	$I_2/I_1$	$I_4/I_1$	$\Omega_2$ $/(10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4$ $/(10^{-20} \text{ cm}^2)$
393 nm Eu1	1.786 5	0.106 8	12.224 1	0.687 4
Eu2	1.900 0	0.100 4	13.000 7	0.646 2
Eu3	1.603 2	0.077 7	10.969 9	0.500 1
Eu4	1.984 3	0.081 9	13.577 5	0.527 1
Eu5	1.614 6	0.082 4	11.047 9	0.530 3
Eu6	2.044 9	0.087 7	13.992 2	0.564 5
Eu7	1.536 2	0.081 3	10.511 4	0.523 3
462 nm E1	2.335 4	0.563 4	15.979 9	3.626 3
Eu2	2.404 1	0.256 5	16.450 1	1.650 9
Eu3	2.611 9	0.144 1	17.871 9	0.927 5
Eu4	2.487 9	0.207 0	17.023 5	1.332 4
Eu5	2.590 6	0.087 0	17.726 2	0.559 9
Eu6	2.553 8	0.088 27	17.474 4	0.568 2
Eu7	2.453 4	0.093 2	16.787 4	0.599 9

## 2.4 光谱性能计算

根据 J-O 理论<sup>[16]</sup>, 在忽略晶场造成的  $J$  混合近似下, 计算出强度参数  $\Omega_2$  与  $\Omega_4$ , 计算结果如表 1 所示。玻璃系统中  $\Omega_2$  与玻璃的结构和配位场的对称性、有序性有密切的联系,

$\Omega_2$  越大玻璃的共价性性能越强, 反之玻璃的离子性越强。 $\Omega_4$  与基质的刚性有关, 与其他基质玻璃的相比, 可以看出硅酸盐玻璃基质的强度大于在氟化物玻璃基质中强度参数, 这表明硅酸盐玻璃的离子性较弱。从图 3 中可以看出随浓度变化,  $\Omega$  参数大小基本以  $\Omega_2 > \Omega_4$  顺序排列,  $\Omega_2$  与  $\Omega_4$  变化趋势相同, 在不同激发波长下都有浓度大于 0.4 mol% 时趋于平衡的趋势, 这进一步证明了在吸收光谱中存在最佳掺杂浓度, 最佳掺杂量出现在 0.4 mol% 之后。 $\Omega_4$  随着阳离子电场强度的减少, 即按照  $\text{Mg} < \text{Zn} < \text{Ca} < \text{Ba}$  顺序增大。通过测量  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂玻璃材料的发射光谱并进行理论计算得到强度参数  $\Omega_2$  和  $\Omega_4$ , 从而得到由掺杂浓度变化带来结构有序和对称性变化。

## 3 结 论

通过对  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度与其发光强度的分析得到在本基质下的最佳掺杂浓度, 选择不同的碱金属离子可以调节玻璃蓝色光的相对发射强度。根据 J-O 理论利用荧光光谱计算了各样品的强度参数  $\Omega_2$  与  $\Omega_4$ , 随掺杂浓度变化  $\Omega$  参数大小基本以  $\Omega_2 > \Omega_4$  顺序排列,  $\Omega_2$  与  $\Omega_4$  变化趋势相同, 在不同激发波长下都有浓度大于 0.4 mol% 时趋于平衡的趋势, 这进一步证明了在吸收光谱中存在最佳掺杂浓度, 最佳掺杂量出现在 0.4 mol% 之后, 从而进一步获得材料的结构有序和对称情况。通过人工干预稀土掺杂浓度和基质组分, 达到出射光强和波长可控, 为应用此类玻璃材料的设计者提供更多的选择余地。

## 参 考 文 献

- [1] Ramming D W. Hort Science, 1990, 25 (4): 393
- [2] Mao Xiang-hui Wu Zhen-guo J Rare Earths, 1995, 12(4): 250
- [3] DONG Jin-yi CHENG Xiao-fang FU Tai-ran et al(董金一, 程晓航, 符泰然, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(1): 141.
- [4] Otsuka Yuidji Fujihara et al J Electrochem. Soc., 2007, 154(10): 335.
- [5] Jeong JH, Moon B K J Vac Sci Technol, 2005, 23(4): 1120
- [6] Shi Peng-tu, Shu Wan-gen. Rare Earth, 2007, 28(3): 17.
- [7] Ferlov S, Ferreira S, Rute A, et al Journal of Alloys and Compounds, 2008, 451(2): 125
- [8] Wang Yu-hua, He Ling Journal of the Electrochemical Society, 2005, 153(4): 78.
- [9] Wilson J R. Transforming the Battlefield: the Laser's edge [EB/OL]. 2007, (3) 13-174
- [10] Prasad Amrita Optics Express, 2008, 16(4): 2804.
- [11] Bai Yang, Zhou Ji, Gui Zhi-Lun. Journal of Applied Physics, 2007, 101(8): 83
- [12] Balakrishnalah R, Vijaya R, Babu P, et al Journal of Non-Crystalline Solids, 2007, 353(13-15): 1397
- [13] Binnensans K, Van Dean R. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 230-11
- [14] PENG Zhi-wei WANG Ling-ling LIU Huang-qing et al(彭智伟, 王玲玲, 刘晃清, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(3): 427
- [15] Wang X+gui Wu Hong-ying Zhao Si-qin, et al Chin J Inorg Chem., 2004, 20(4): 317.
- [16] Judd B R. Physics Review, 1962, 127(3): 750.

# Preparation and Luminescence Properties of $\text{Eu}^{3+}$ -Doped Cadmium Aluminum Silicate Glass

CHEN Yue-e<sup>1</sup>, HOU Lan-tian<sup>2</sup>

1. College of Science, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China

2. Institute of Infrared Optical Fibers and Sensors, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China

**Abstract** The growth and harvest of crops are closely related to photosynthesis and plants have strong absorption of red and blue light in which red light has helminthic function. So it is very meaningful to transform the rest light in the vertical element of sunlight into red and blue light. The authors can simulate artificial light environment in order to develop green agriculture and increase production of plants. As we all know, rare-earth doped  $\text{Eu}^{3+}$  glass materials have wavelength conversion function. Based on the two views of the above, in this paper the authors have prepared doped  $\text{Eu}^{3+}$  cadmium aluminum silicate glasses by high temperature solid-state reaction method. The absorption spectra, excitation spectra, emission spectra are obtained by experiment at room temperature in which have strong red and blue emissions. Gain the best concentration of doping corresponding to the strongest absorption peak. The charge-transfer band (CT band) is moved to 320 nm (red shift) due to the addition of  $\text{Cd}^{2+}$ . By changing alkali metal ions, we can adjust and mix different intensity of blue light according to the demand. Based on J-O theory, we can gain the structure order of samples by calculating intensity parameter  $\Omega_2$  and  $\Omega_4$ .

**Keywords**  $\text{Eu}^{3+}$  cadmium aluminum silicate glass; Spectrum analysis; Wavelength conversion; J-O theory

(Received Aug. 12, 2008; accepted Nov. 19, 2008)

## 第 6 届全国地质与地球化学分析学术报告会 (第一轮通知)

为推动全国地质与地球化学分析技术的发展,促进国内与国际学术交流,中国地质学会岩矿测试技术专业委员会定于 2009 年 8 月或 9 月举办第 6 届全国地质与地球化学分析学术报告会。

本届学术报告涵盖地质与地球化学分析技术各领域,主要包括:

- 岩石与矿物分析技术
- 生态环境与生物地球化学分析技术
- 有机地球化学分析
- 形态分析技术
- 材料、建材、核工业、煤等分析技术
- 分析仪器研制及软件研发应用
- 各种相关应用分析技术等

大会将邀请国内外著名学者作特邀报告,欢迎踊跃参加。请作者将 1500 字论文摘要于 2009 年 6 月 30 日前用电子邮件发给联系人。

联系人: 吴晓军

电话: 010-6899770

传真: 010-68998605

电子邮件: wuxiaojun@cags.net.cn

地址: 北京西城区百万庄大街 26 号(邮编 100037)国家地质实验测试中心

中国地质学会岩矿测试技术专业委员会

2009 年 2 月 2 日