

应用于玻璃温室大棚的 Eu/Mn/Sm 三掺磷酸盐玻璃陶瓷的荧光性能研究

明成国 裴漫亭 陈慧轩

(天津科技大学 理学院,天津 300457)

摘要 为了探索高效的应用于玻璃大棚的荧光材料,我们制备了一系列掺杂 Eu^{3+} 、 Mn^{2+} 和 Sm^{3+} 离子的磷酸盐玻璃陶瓷.通过详细分析样品的光致发光光谱,我们发现:在氙灯激发下, $\text{Eu}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ 三掺磷酸盐玻璃陶瓷通过吸收紫外光和蓝绿光,能发射强的红橙光. $\text{Eu}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ 三掺样品展示了宽的光谱吸收带和高效的发光强度,它有望应用于光学玻璃大棚.

关键词 玻璃大棚;光合作用;荧光材料

中图分类号 TN204; O433.4

文献标识码 A

0 引言

众所周知,植物的生长离不开阳光,光质、光照时间和光照强度是植物光合作用不可缺少的重要因素.尤其,光质对于植物的生长周期、果蔬品质等有极为重要的影响^[1-4].为了促进绿色植物的生长发育,合理的调控辐照波长是极为有效方法之一.目前,用于植物光照光源为太阳光和人造光源(荧光灯和 LED 光源等).太阳光源优点在于清洁无污染、生产成本低,缺点在于光照波长和光照时间不可控.荧光灯和 LED 光源的光照时间可随时控制,尤其 LED 光源的波长可以任意选择^[5-8].但是考虑到植物对人造光源的吸收效率较低,光源工作时要浪费很大的电能,同时会对环境造成一定的污染.鉴于此,能合理开发太阳能,有效的调控太阳光的光照波长是一项非常有意义的工作.玻璃大棚相对于塑料大棚有许多优点,如长的使用寿命、强的太阳光透过率、好强度抗风沙能力和对环境无污染,等等.由于稀土和(或)过渡族离子在紫外、可见和红外光区域有丰富的能级结构^[9-13],掺稀土和(或)过渡族离子的发光材料具有优异的发光性能,使其在许多领域都有重要的应用^[14-19].考虑到绿色植物对红橙光高的吸收效率,前面的工作中,我们首先探索了掺 Mn^{2+} 的磷酸盐玻璃^[15],该玻璃能有效的吸收紫外光和蓝绿光,使其转变成红橙光;其次研究了 $\text{Eu}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 共掺的磷酸盐玻璃^[16],与单掺 Mn^{2+} 的磷酸盐玻璃相比,该玻璃具有更宽的紫外和蓝绿光吸收区,更高红橙光的发光效率.为了进一步拓宽和增强紫外和蓝绿光吸收区域,实现更高强度和效率的红橙光发射.一方面,我们尝试引入新的敏化和发光离子;另一方面我们在玻璃内部引入纳米晶来提高发光效率^[17-20].鉴于,掺 Sm^{3+} 的材料能吸收紫外和蓝绿光,发射强度黄橙光^[21,22].在本研究工作中,我们制备了 $\text{Eu}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ 三掺磷酸盐玻璃陶瓷,探索在太阳光照射下,该玻璃陶瓷能进一步拓宽紫外光和蓝绿光吸收区域,并有效的将其转换为红橙光.

2 实验部分

采用传统的高温熔融方法和热退火工艺,我们制备了单掺 Eu^{3+} 、单掺 Mn^{2+} 、单掺 Sm^{3+} 和 $\text{Eu}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ 三掺的磷酸盐玻璃和玻璃陶瓷样品.这些样品的化学成分分别是 $60\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Li}_2\text{O}-10\text{CaO}-9\text{Al}_2\text{O}_3-1\text{Eu}_2\text{O}_3$, $60\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Li}_2\text{O}-10\text{CaO}-9\text{Al}_2\text{O}_3-1\text{MnO}$, $60\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Li}_2\text{O}-10\text{CaO}-9\text{Al}_2\text{O}_3-1\text{Sm}_2\text{O}_3$, 和 $60\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Li}_2\text{O}-10\text{CaO}-7\text{Al}_2\text{O}_3-1\text{Eu}_2\text{O}_3-1\text{MnO}-1\text{Sm}_2\text{O}_3$ (摩尔百分比),原材料分别为磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、碳酸锂(Li_2CO_3)、碳酸钙(CaCO_3)、氧化铝(Al_2O_3)、氧化铕(Eu_2O_3)、氧化钐(Sm_2O_3)和碳酸锰(MnCO_3).磷酸盐玻璃

收稿日期:2019-07-12

基金项目:国家自然科学基金,用于白光 LED 的透明磷酸盐玻璃陶瓷制备与发光性能的研究(11304225);稀土包覆金属纳米核壳结构掺杂液晶的发光调控(11674183)

通讯作者:明成国,男,满族,博士,副教授,研究方向:稀土掺杂材料发光机理与应用等,E-mail:mingchengguo@tust.edu.cn.

的具体制备工艺如下,按照需要的比例称量好试剂,放在玛瑙研钵中研磨 0.5 h 左右,直到粉末变为纤细均匀为止.然后用刚玉坩埚盛放,置于马弗炉中进行分段加热,开始时以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 每分钟的速率升温到 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$,并在此温度控温 1 h;再以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 每分钟的速率升温到 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$,并在此温度控温 2 h;最后以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 每分钟的速率升温到 $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$,并在此温度控温 3 h 左右,直到熔液澄清透明为止.最后用坩埚钳取出坩埚,并迅速把熔液倒在磨具上,使其空气中自然冷却,得到磷酸盐玻璃.为了进一步获得玻璃陶瓷,先驱玻璃需要放在 $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中控温 6 h.为了达到光学测量要求,我们对制备好的玻璃陶瓷样品进行切割和抛光处理.样品的激发和发射光谱被测量通过使用一台 HORIBA Fluorolog-3 型荧光光谱仪(Horiba Jobin Yvon, Edison, USA),激发源为 Xe900 型氙灯.荧光光谱仪光谱分辨为 0.1 nm ,我们测得的激发和发射光谱的分辨率选为 0.5 nm .样品的微观形貌被测量使用型号为 JEOL 4010 的透射电镜,其加速电压为 400 kV .所有的样品测量均在室温下进行

3 结果与讨论

$\text{Eu}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ 三掺磷酸盐玻璃陶瓷的微观结构被测量通过一台透射电镜,相应的微观结构图像被表明在图 1 中.从图中可以看出,玻璃基质内出现了纳米晶颗粒,其尺寸为 300 nm 左右.

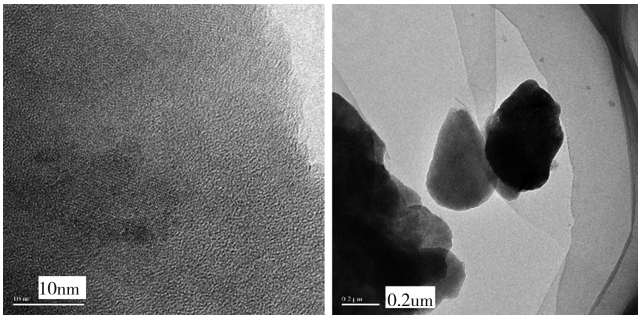


图 1 $\text{Eu}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ 三掺磷酸盐玻璃陶瓷的透射电镜图

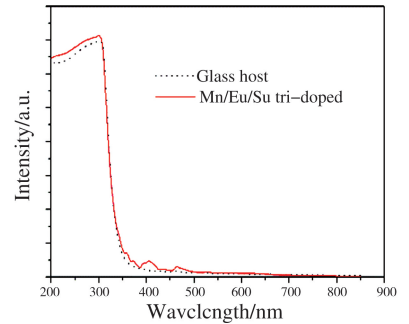


图 2 玻璃基质和 $\text{Eu}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ 三掺磷酸盐玻璃陶瓷的吸收谱

图 2 是磷酸盐玻璃陶瓷基质和 $\text{Eu}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ 三掺磷酸盐玻璃陶瓷在 200 nm 到 900 nm 波段的吸收谱.玻璃基质显示出在紫外区强的吸收、在可见区高度通透特性.而 $\text{Eu}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ 三掺磷酸盐玻璃陶瓷样品在紫外区、蓝绿光区都显示了强的吸收特性.

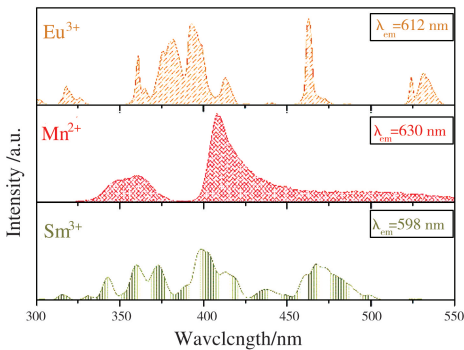


图 3 单掺 Eu^{3+} 、 Mn^{2+} 和 Sm^{3+} 的激发谱,相应的监测波长分别为 612 、 630 和 598 nm

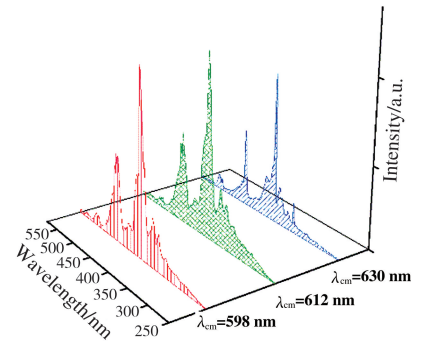


图 4 $\text{Eu}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ 三掺样品的激发谱,被监测波长分别为 612 、 630 和 598 nm

图 3 是单掺 Eu^{3+} 、单掺 Mn^{2+} 和单掺 Sm^{3+} 的磷酸盐玻璃陶瓷样品在 $300\text{--}550\text{ nm}$ 波长范围的激发谱,单掺 Eu^{3+} 、单掺 Mn^{2+} 和单掺 Sm^{3+} 样品的监测波长分别为 612 、 630 和 598 nm .对于单掺 Eu^{3+} 样品,强的激发带出现在 $355\text{--}440\text{ nm}$ 、 $460\text{--}475\text{ nm}$ 和 $520\text{--}540\text{ nm}$,对应的跃迁分别为 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4/{}^5\text{L}_7/{}^5\text{D}_3$ 、 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 和 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$;对于单掺 Mn^{2+} 样品,强的激发带出现在 $330\text{--}380\text{ nm}$ 和 $400\text{--}450\text{ nm}$,对应的跃迁分别为 ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ 和 ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}/{}^4\text{E}_g$;对于单掺 Sm^{3+} 样品,强的激发带出现在 $330\text{--}425\text{ nm}$ 和 $450\text{--}500\text{ nm}$,对应的跃迁分别为 6

$H_{5/2} \rightarrow {}^5D_{5/2}/{}^6P_{7/2}/{}^4G_{11/2}$ 和 $H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{13/2}/{}^4G_{11/2}/{}^4G_{19/2}$, 因而, 结合 Eu^{3+} 、 Mn^{2+} 和 Sm^{3+} 三种离子各自在紫外和蓝绿光区的吸收优势, 实现在该波段宽的激发范围, 在红橙光波段强的发光能力是可能的. 为此, 我们测试了 $Eu^{3+}/Mn^{2+}/Sm^{3+}$ 三掺磷酸盐玻璃陶瓷的激发光谱, 相应的激发谱(被监测波长为 612、630 和 598 nm)被表明在图四中. 可以看出, 红橙光的激发波段很宽, 波长范围分布在 300-570 nm.

我们制备了一系列 $Eu^{3+}/Mn^{2+}/Sm^{3+}$ 三掺磷酸盐玻璃陶瓷, 对于掺不同的 Eu^{3+} 、 Mn^{2+} 和 Sm^{3+} 浓度, 样品发光的强弱和发光峰的位置会不同. 本文中我们选用了掺 Eu^{3+} 、 Mn^{2+} 和 Sm^{3+} 浓度都是 1% M 的样品作为试样, 分别在 360、382、393、465 和 533 nm 激发下, 我们测试了 $Eu^{3+}/Mn^{2+}/Sm^{3+}$ 三掺样品的发射光谱, 在 500-750 nm 波段的发光光谱被表明在图五中. 从图中我们观察到在 550-700 nm 波段有一条宽的发光带, 它应该对应于 Mn^{2+} 离子的发光跃迁: ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^6A_{1g}$; 位于 562、589、612 和 700 nm 的尖峰应该对应于 Eu^{3+} 离子的跃迁发光: ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 、 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 和 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$; 位于 562、598 和 645 nm 的尖峰应该对应于 Sm^{3+} 离子的跃迁发光: ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ 、 ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ 和 ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$. 结果表明, $Eu^{3+}/Mn^{2+}/Sm^{3+}$ 三掺磷酸盐玻璃陶瓷能有效吸收紫外光和蓝绿光, 并使其转变为强的红橙光.

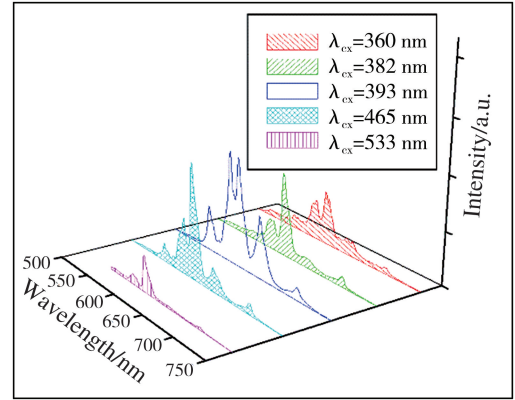


图 5 $Eu^{3+}/Mn^{2+}/Sm^{3+}$ 三掺样品的发射谱, 被激发波长分别为 360、382、393、465 和 533 nm

4 结论

采用高温熔融方法和热退火工艺, 我们制备了 $Eu^{3+}/Mn^{2+}/Sm^{3+}$ 三掺磷酸盐玻璃陶瓷样品. 结合 Eu^{3+} 、 Mn^{2+} 和 Sm^{3+} 三种离子在紫外和蓝绿光区域的强吸收特性, $Eu^{3+}/Mn^{2+}/Sm^{3+}$ 三掺磷酸盐玻璃陶瓷能有效的吸收紫外光和蓝绿光, 并使其转变为强的红橙光. 该玻璃陶瓷有望成为太阳光谱的波长转换器, 将太阳光中的短波(紫外光和蓝绿光)转变为长波(红橙光), 应用于绿色植物的光学玻璃温室大棚, 加快植物的生长发育, 减短植物生长周期和提高果蔬的品质. 我们研制的玻璃材料, 对紫外光的吸收效率较高, 但是对于绿光的吸收仍较弱, 以后的工作将进一步提高对绿光的转换效率.

参 考 文 献

- [1] Yu W, Liu Y, Song L, et al. Effect of differential light quality on morphology, photosynthesis, and antioxidant enzyme activity in *camptotheca acuminata* seedlings[J]. *Journal of Plant Growth Regulation*, 2017, 36(1):148-160.
- [2] 符民, 文尚胜, 陈浩伟, 等. 基于 LSD 分析 LED 多重光质配比对芦荟生长的影响[J]. *发光学报*, 2016, 37(3):366-371.
- [3] Jason L, Evangelos-D L, Bernard G. Effects of light quality and intensity on diurnal patterns and rates of photo-assimilate translocation and transpiration in tomato leaves[J]. *Frontiers in Plant Science*, 2018, 9:756-758.
- [4] Wu T, Lin Y, Zheng L, et al. Analyses of multi-color plant-growth light sources in achieving maximum photosynthesis efficiencies with enhanced color qualities[J]. *Optics Express*, 2018, 26(4):4135-4147.
- [5] Kim S, Hahn E, Heo J, et al. Effects of LEDs on net photosynthetic rate, growth and leaf stomata of chrysanthemum plantlets in vitro [J]. *Scientia Horticulturae*, 2004, 101(1):143-151.
- [6] Lee J, Kim Y. Measurement system of photosynthetic photon flux distribution and illumination efficiency of LED lamps for plant growth [J]. *Cancer Research*, 2012, 37(5):C-0605.
- [7] 刘晶, 刘文清, 赵南京, 等. 浮游植物在不同光质和光强激发下的叶绿素荧光特性[J]. *光学学报*, 2013, 33(9):282-289.
- [8] Ahlman L, Bnekstad D, Wik T. Using chlorophyll a fluorescence gains to optimize LED light spectrum for short term photosynthesis[J]. *Computers & Electronics in Agriculture*, 2017, 142:224-234.
- [9] 赵丹, 聂聪奎. Tb^{3+}/Sm^{3+} 共掺杂荧光粉 $K_3Gd_3B_4O_{12}$ 的制备和多色发光性能研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2019, 32(2):88-92.

- [10] 李金锋, 李宝慧, 刘学霞, 等. 红色荧光粉 $\text{Sr}_9\text{Zn}_{1.5}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ 的制备及发光性质研究(英文)[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2018, 31(3):24-30.
- [11] 柏丽萍, 秦秀芝, 李秀, 等. 基于荧光素功能化水溶性聚合物的双识别化学传感器检测 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} [J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2018, 31(118):94-99.
- [12] 马惠彦, 张文洁, 杨娜, 等. 一个由双核 Cd_2 簇构成的一维链状配位聚合物的合成、结构及荧光性质研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2018, 31(4):97-101.
- [13] Zhao B, Yang J, Shen D, et al. Lanthanide-doped Sr_2ScF_7 nanocrystals: controllable hydrothermal synthesis, the growth mechanism and tunable up/down conversion luminescence properties[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(13):3264-3275.
- [14] Barbara K, Michalina W, Tomasz L, et al. Structural and luminescence investigation of $\text{GeO}_2\text{-PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-SrF}_2$ glasses doped with Eu^{3+} , Tb^{3+} and Tm^{3+} ions[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2017, 462:41-46.
- [15] Ming C, Song F, An L, et al. Turning ultraviolet-green into red light in transparent phosphate glasses for greenhouses[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(14): 141903.
- [16] Ming C, Song F, Ren X, et al. Highly efficient reddish orange emission in $\text{Mn}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ co-doped phosphate glasses for greenhouse[J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(4):041906.
- [17] 郑龙江, 高晓阳, 徐伟, 等. $\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 共掺微晶玻璃蓝色上转换荧光的温度特性[J]. 发光学报, 2012, 33(9):944-948.
- [18] 叶仁广, 徐时清, 李晨霞, 等. 三维立体显示用 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 掺杂铝硅酸盐微晶玻璃[J]. 稀有金属材料与工程, 2010(s2):129-132.
- [19] 李晨霞. $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-BaF}_2$ 微晶玻璃上转换发光研究[J]. 中国激光, 2011, 35(s2):288-292.
- [20] 肖思国, 阳效良, 丁建文. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂氟硅酸盐微晶玻璃的上转换发光[J]. 物理学报, 2009, 58(10):6858-6862.
- [21] 吐沙姑·阿不都吾甫, 戴鹏鹏, 马媛媛, 等. $\text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 共掺杂 $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$ 荧光粉的发光性质研究[J]. 发光学报, 2017, 38(2): 154-159.
- [22] 游潘丽. $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉的制备与性能研究[J]. 光学学报, 2015(5):259-264.

Researches on Luminescence Characteristics of Eu/Mn/Sm Tridoped Phosphate Glass Ceramic for Glass Greenhouse

MING Cheng-guo PEI Man-ting CHEN Hui-xuan

(School of Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract To exploit high efficiently luminescence materials for glass greenhouse, we prepared a series of phosphate glass ceramics doped with Eu^{3+} , Mn^{2+} , and Sm^{3+} ions. The photo-luminescence spectra of the samples had been studied in details. The $\text{Eu}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ tridoped phosphate glass ceramic can emit strong red-yellow luminescence under a Xe-lamp pump with the excitation band from green to ultraviolet. The glass ceramic displays potential ability in spectral integration domain, which can be applied to glass greenhouse for plant photosynthesis by efficiently controlling light environment.

Key words glass greenhouse; photosynthesis; luminescence material