

金属 Al 作还原剂的二价钐离子掺杂氟硅酸盐发光玻璃

王长建¹, 乔旭升^{1,2,3}, 樊先平¹, 邓人仁^{1,2,3}

(1. 浙江大学材料科学与工程学院, 杭州 310027; 2. 包头稀土研究院白云鄂博稀土资源研究与综合利用全国重点实验室, 内蒙古 包头 014010; 3. 包头稀土研究院, 内蒙古 包头 014010)

摘 要: Sm^{2+} 掺杂氟硅酸盐玻璃在光存储、信息加密等领域具有重要应用前景。然而, 由于 $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 还原电位较低, 实现 Sm^{2+} 的高效还原仍是一个难题。为此, 通过引入强还原性 Al 单质, 在弱还原气氛下通过熔融-急冷工艺制备了 Sm^{2+} 掺杂氟硅酸盐玻璃。在 Sm 掺杂 1% (摩尔分数) 的条件下, 随着原料中金属 Al 含量的增加, Sm^{2+} 特征发射增加, 而 Sm^{3+} 特征发射减弱。当金属 Al 的掺杂量达到 0.60% (质量分数) 时, Sm^{3+} 特征发光峰完全消失。结果表明: 玻璃熔制过程中, 金属 Al 的掺入可以实现 Sm^{3+} 向 Sm^{2+} 的高效、稳定、可控转化。这为此类高效发光功能玻璃的发展提供了新的思路和途径。

关键词: Sm^{2+} 掺杂氟硅酸盐玻璃; 金属 Al 还原; $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 转换; 近红外荧光

中图分类号: O482.31; TQ127.2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)03-0586-08

网络出版时间: 2025-01-09



二价稀土离子由于具有 4f-5d 的电子跃迁, 通常会引起强烈的宽带发射, 因此在发光材料领域受到广泛关注, 其中, Eu^{2+} 由于在可见光区域有较强发射, 可应用于白光 LED、平板显示等领域, 而得到广泛研究^[1-4]。而 Sm^{2+} 和 Eu^{2+} 类似, 同样在紫外-可见区域表现出宽广的吸收带, 其 5d 态吸收可以通过晶场效应和其他离子的共掺杂来调控, 且不引起 4f→4f 发射时的自吸收; 并且 Sm^{2+} 在深红光区域存在 f-f 跃迁的窄发射带, 具有独特的应用价值^[5-8]。此外, Sm^{2+} 还具有长寿命的亚稳态, 寿命长达数毫秒, 这使其能够进行持续的光谱烧孔和光学数据存储^[9-12]。同时, 在荧光照明^[13-14]、光催化^[15]、闪烁体发光^[16-17]、温度传感^[18]、压力感知^[19-20]、辐射剂量监测^[21]等领域, Sm^{2+} 也同样具有较高的研究价值。这些特性使 Sm^{2+} 掺杂的无机材料在各种光学应用中备受青睐。然而, 由于 $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 相对较低的氧化还原电位^[22], 在玻璃中实现高浓度的 Sm^{2+} 的掺杂是一项具有挑战性的任务。因此, 本研究选择 Sm^{2+} 作为发光中心, 旨在系统探究如何在玻璃基质中实现其稳定掺杂并调控发光性能。

在玻璃中形成稳定二价 Sm^{2+} , 一种广泛使用的方法, 是利用高能辐射源对样品进行辐照, 如飞秒 (fs) 激光^[23]、 β 射线^[24]、 γ 射线^[25] 和 X 射线^[26] 等。这些辐射源可以通过电离过程在样品中产生自由电子和空穴, 一些自由电子可以被 Sm^{3+} 捕获, 从而形成 Sm^{2+} , 而所对应的空穴可以被样品中的其他缺陷捕获。然而, 这种方法比较复杂, 并且存在诸如还原效率低、成本高和对样品结构可能造成潜在损害等缺点。另一种方法是在玻璃熔融过程中通过提供强还原气氛将 Sm^{3+} 还原为 Sm^{2+} , 这种方法需要具有复杂的气体流动系统的熔制设备^[27]。此外, 可以先通过溶胶-凝胶法, 得到具有微孔洞的玻璃, 而后对玻璃进行还原气氛下的热处理, 获得 Sm^{2+} 掺杂玻璃^[28]。这种方法降低了设备要求, 可以生产高纯度和均匀性的 Sm^{2+} 掺杂玻璃, 具有良好的光学性能, 但依旧存在诸如溶胶-凝胶制备工艺复杂, 玻璃会存在大量微孔洞结构, 且需要再次进行热处理还原等缺点。研究人员还尝试了其他方法来还原 Sm^{3+} , 如在原材料中添加 NaBH_4 作为还原剂, 并在 Ar 气氛中熔融原料^[29]。或者将玻璃原料放入玻璃碳坩埚, 使用 SiO_2 管密封,

收稿日期: 2024-8-18。 修订日期: 2024-8-27。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52372016)。

第一作者: 王长建(1991—), 男, 博士研究生。

通信作者: 乔旭升(1980—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2024-8-18. Revised date: 2024-8-27.

First author: WANG Changjian (1991—), male, Doctoral candidate.

E-mail: changjian-wang@zju.edu.cn

Correspondent author: QIAO Xusheng (1980—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: qiaoxus@zju.edu.cn

并在熔融过程中用涡流感应加热^[30]。然而, 这些方法依旧并不简便, 并且存在一些应用上的局限性。

自还原是指掺入基质的高价态激活离子在没有还原性气氛下被还原为低价态的离子, 也是一种还原 Sm^{3+} 的重要方法。由于 Sm^{3+} 在 SrB_4O_7 、 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 等晶体中存在自还原现象^[31-32], 可以通过设计特定的组分, 得到 Sm^{2+} 掺杂的玻璃陶瓷^[33]。但这种自还原法比较局限, 只适用于几种特定组分的玻璃。此外, 以 YPO_4 晶体为掺杂基质, 通过 Ce 与 Sm 的共掺, 在紫外光照射下, 利用 Ce^{3+} - Sm^{3+} 离子对之间的电子传递^[34], 也可能得到 Ce^{4+} - Sm^{2+} 掺杂的玻璃陶瓷。这些方法同样都存在相应局限性。因此, 需要更简单和更有效的方法, 来实现玻璃中 Sm^{2+} 的掺杂与价态稳定。

鉴于此, 本研究提出了一种在空气气氛中制备 Sm^{2+} 掺杂氟硅酸盐玻璃的简单、低成本方法。该方法的主要特点是, 在玻璃原材料中添加少量的金属铝粒, 并在熔制过程中使用石墨提供 CO 弱还原气氛。通过仅添加 0.60% (质量分数) 的金属铝颗粒, 我们获得了 Sm^{2+} 掺杂的氟硅酸盐玻璃, 且该样品中未检测到来自 Sm^{3+} 的特征荧光。

1 实验

1.1 样品制备

采用传统的高温熔融-淬冷技术制备了不同 Al 添加量的氟硅酸盐玻璃。其基础名义摩尔分数组成为 52SiO_2 - $16\text{Al}_2\text{O}_3$ - 6AlF_3 - 7.5BaF_2 - 18NaF - $0.5\text{Sm}_2\text{O}_3$, 不同批次原料中添加的金属 Al 颗粒的质量分数分别为 0, 0.04%、0.08%、0.20%、0.60%、0.80%。将按照所需比例混合的分析纯原料 25 g 放入玛瑙研钵中, 研磨 15 min, 而后放入氧化铝坩埚中, 坩埚上盖有氧化铝板和石墨板, 将坩埚移入高温升降炉中, 空气气氛下 1550 °C 保温 30 min。然后将坩埚中的玻璃熔体倒在石墨板上, 并用不锈钢模具快速压平, 得到玻璃样品。将这些玻璃样品按原料中 Al 单质添加的含量依次命名为 G0、G0.04、G0.08、G0.20、G0.60、G0.80。最后, 将玻璃切割和抛光成厚度为 1 mm 的玻璃样品, 用于光谱测量。

1.2 测试与表征

采用上海精密仪器仪表有限公司的 CDR-1 型差动热分析仪进行差热分析(DTA), 测定玻璃样品在升温过程中产生的热效应, 升温速率为 10 °C/min。采用日本理学株式会社的 X-98 型 X 射线衍射仪(Philips 光管)对玻璃和玻璃陶瓷进行 X 射

线衍射(XRD)物相分析, Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 线, 管电压为 40 kV, 管电流为 34 mA, 扫描速率为 4(°)/min, 扫描范围为 10°~80°。使用日本 Hitachi 公司的 U-4100 分光光谱仪进行吸收/透过光谱分析。使用英国 Edinburgh 公司的 FLSP920 型稳态瞬态荧光光谱仪测试玻璃样品的激发、发射光谱, 以及荧光寿命衰减曲线。X 射线光电子能谱(XPS)测试使用美国赛默飞公司生产的 Thermo Kalpha、Thermo ESCALAB 250XI、Axis Ultra DLD Kratos AXIS SUPRA 和 PHI-5000 VersaProbe III 仪器进行。拉曼光谱(Raman spectra)测试使用日本 Horiba 公司生产的 XploRA Plus 仪器, 并且以 785 nm 激光作为测试光源, 减少来自样品荧光效应的干扰。

2 结果与讨论

2.1 玻璃形成能力及其结构特征

从图 1a 中 6 组玻璃样品的 XRD 谱可以看出, 除了样品 G0.60、G0.80 之外[Al 的过多添加导致玻璃中少量 Si 的还原析出, 样品 G0.60 在 $2\theta \approx 47.3^\circ$ 处出现明显的 Si 的(220)衍射峰, 样品 G0.80 在 $2\theta \approx 28.4^\circ$ 处出现明显的 Si 的(111)衍射峰], 都呈明显的“馒头峰”。根据标准电极电位表, Si/Si^{4+} 的标准电位为 -0.99 V, $\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ 的标准电位为 -1.55 V, Al/Al^{3+} 的标准电位为 -1.67 V, 因此, 金属 Al 可还原 Sm^{3+} 和 Si^{4+} ^[35], 后续光谱分析数据证实更高比例的 Sm^{3+} 在此过程中被还原为 Sm^{2+} 。如图 1b 所示, 6 组样品的 DTA 曲线形状大致相似, 玻璃化温度 T_g 温度均在 410 °C 左右, 第 1 析晶峰 T_{c1} 在 580 °C 左右, 对应氟化物的析晶峰, 随着金属 Al 添加量的改变, 玻璃的 DTA 曲线并未出现明显变化。

图 1c Raman 光谱清晰地显示了部分样品的 Si—O 振动峰, Al—F 振动峰, 玻璃的结构较为无序, 其拉曼光谱的峰展较宽。由于样品 G0、G0.60、G0.80 存在较强的荧光效应, 未能测出其拉曼光谱。图 1d 样品的 Sm 元素的 XPS 元素精细谱表明样品中掺入了 Sm 元素, 但由于 Sm 掺入量较少, XPS 谱上未能区分价态变化。由图 1 可见, 整体而言, Al 单质的添加, 并未明显改变玻璃的基础特性。

2.2 Sm^{3+} 还原为 Sm^{2+} 的光谱学特征变化

图 2a 显示了不同 Al 掺杂量的玻璃样品在 300~800 nm 范围内的透过光谱。399 nm 处的尖锐吸收峰归因于 Sm^{3+} 的 f-f 跃迁($^6\text{H}_{5/2}$ - $^6\text{P}_{3/2}$)。从图 2a 中可以清楚地看出, 样品 G0 与 G0.04 的吸收峰位于 399 nm, 说明这个时候, 样品中的 Sm 主要以三价

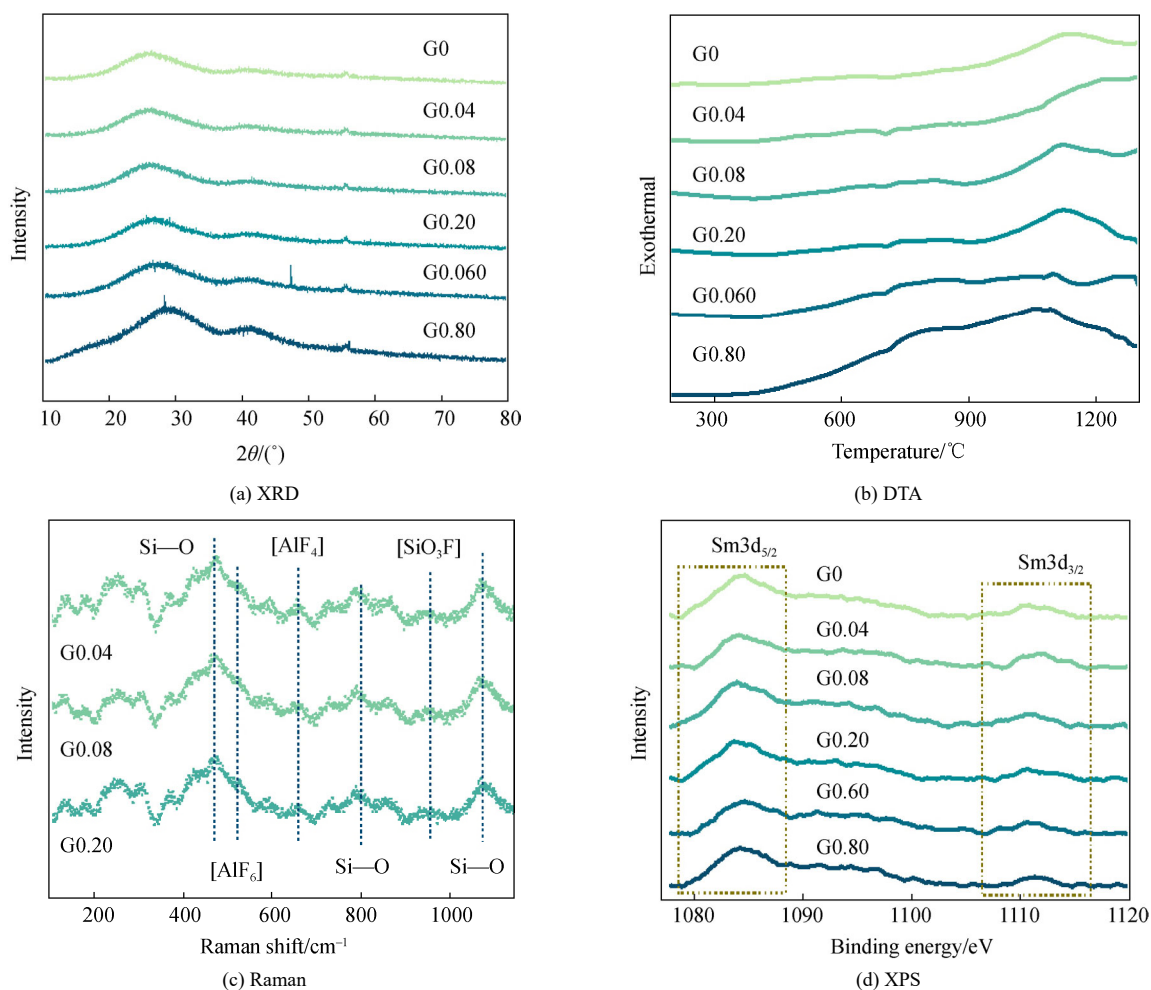
存在。 Sm^{2+} 的f-d跃迁会造成300~600 nm范围内的宽带吸收。图2b、图2e分别为 Sm^{3+} 、 Sm^{2+} 的激发/发射光谱,可以发现,以400 nm激发时,当Al添加量达到0.60% (质量分数,下同)时, Sm^{3+} 的特征发光峰消失;而以350 nm激发时,当Al含量添加到0.04%时,便已经无法观察到 Sm^{3+} 的特征发光峰。因此,可以认为当Al添加量达到0.04%时,已经对 Sm^{3+} 取得较明显的还原效果;而当添加量达到0.60%时,可以认为玻璃中的 Sm^{3+} 大部分被还原为 Sm^{2+} 。

由图2b和图2e可见,在Al添加量达到0.08%时,683 nm处 Sm^{2+} 的特征发光在逐渐增强,但随着Al的继续增加, Sm^{2+} 的发光开始逐渐减弱,这是由于Al的过量添加,恶化了玻璃的透过率(图2d),而600 nm处 Sm^{3+} 的特征发光呈现逐渐减弱的趋势,说明玻璃中的 Sm^{3+} 在持续减少。由图2f可

见,在Al添加量达到0.20%之前,样品在683 nm处的荧光寿命稳定在2.9 ms左右,而继续增加Al的含量,荧光寿命逐渐降低。这说明,增加Al添加量所导致的 Sm^{2+} 浓度的增加,引起了 Sm^{2+} 发光的浓度猝灭。在氟硅酸盐玻璃基质中, Sm^{2+} 的 $4f^55d^1$ 能级高于 $^5D_0$ 能级,且两者之间的能量差相对较小。被激发电子从 $4f^55d^1$ 能级无辐射弛豫到 $^5D_0$ 能级,随后从 $^5D_0$ 能级再辐射跃迁到基态^[36]。因此,该玻璃中 Sm^{2+} 的荧光主要来自f-f跃迁,并具有较长的荧光寿命。

2.3 热处理温度对玻璃中Sm离子发光性能的影响

为了探究热处理温度对 Sm^{2+} 稳定性的影响,选取样品G0.04和样品G0.60,分别进行了不同温度下的热处理实验,并探究了原料中金属铝Al掺杂量的不同,对样品析晶行为的影响,以及热处理温度的不同,对样品发光的影响。



G0, G0.04, etc. represent samples with different amounts of aluminum added.

图1 不同Al添加量对玻璃形成能力和结构的影响

Fig. 1 Effect of the addition of Al on the formation capacity and structure of glass samples

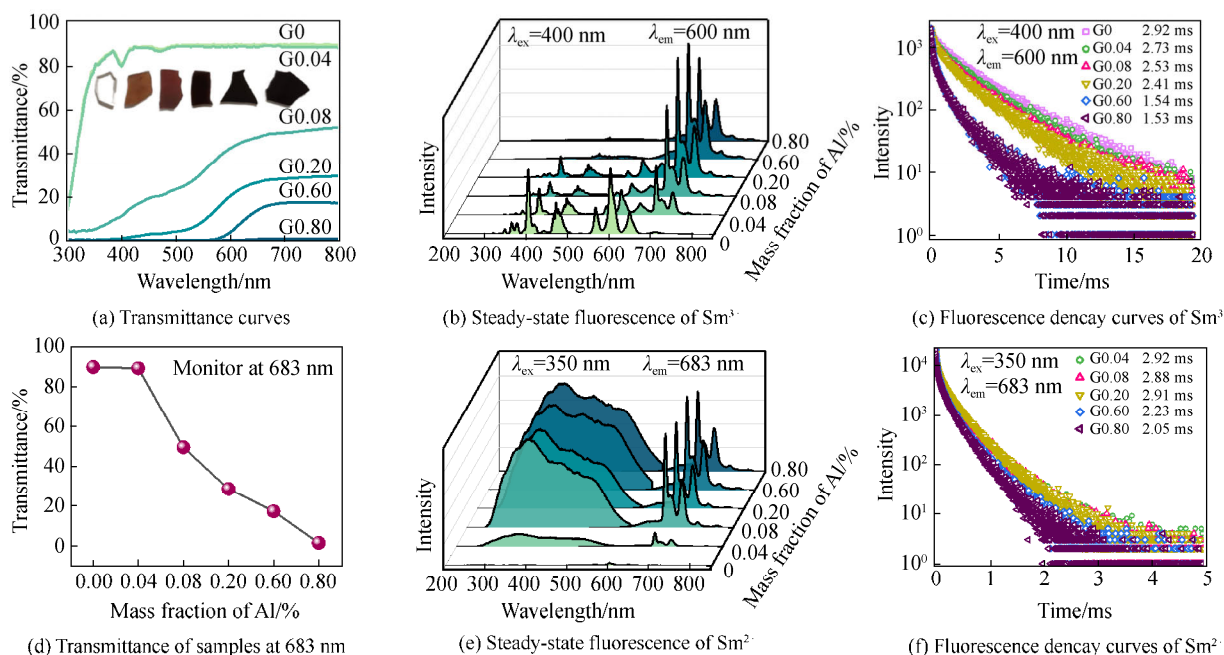


图 2 玻璃样品的荧光特性
Fig. 2 Fluorescence properties of glass samples

图 3a 和图 3c 分别为样品 G0.04 和样品 G0.60 在热处理前及 440、460、480、500、520 °C 热处理 2 h 后的 XRD 谱, 当 Al 含量添加为 0.04% 时, 从原始样品, 到不同温度下的热处理样品, 均未出现析晶峰; 而当 Al 含量添加到 0.60% 时, 样品在未热处理以前, 便出现了析晶峰, 该峰与 Si 的 (220) 晶面衍射峰相对应。随着温度的升高, (220) 晶面衍射峰消失, 这是由于 Si 在玻璃中形成的沿着特定方向生长的微小的晶体颗粒, 在升温过程中遭到了破坏。而 500 °C 热处理后, 可以看到 G0.60% 样品的 Si 晶体衍射峰再次出现, 同时出现的还有 SmF_3 晶体的衍射峰; 当热处理温度为 520 °C 时, 样品的 Si 晶体衍射峰消失, 只剩下 SmF_3 晶体的衍射峰, 原料中金属 Al 的添加, 显著影响了玻璃的析晶行为。值得注意的是, 在 Al 对玻璃熔体进行还原的过程中, Al 不一定会将 Si^{4+} 直接还原为 Si 单质, 而是可能还原为若干低价态, 以 +2、+3、非晶态单质或晶态单质的形态存在。由于急冷成型导致玻璃样品中普遍存在热应力, 故这些晶态 Si 在较低温度退火热处理过程中首先会伴随玻璃结构弛豫和应力消除转变为非晶 Si。继续升高热处理温度可达到非晶 Si 的析晶温度, 因此当热处理升高到 500 °C 以上, 玻璃样品中的非晶 Si 又大量转变为晶态 Si。因此, 对于样品 G0.60%, 增加热处理温度, 会导致晶态 Si 单质先消失之后又重新出现。

图 3b 和图 3d 分别为样品 G0.04%、G0.60 在热处理前及 440、460、480、500、520 °C 热处理 2 h 后的激发、发射光谱。由图 3b 可见, 样品 G0.04 随着热处理温度的升高, 荧光强度急剧减弱, 并且在这一过程中, 600 nm 处与 683 nm 处的荧光强度的相对强弱出现了逆转现象。而图 3d 中样品 G0.60 在不同温度热处理后, 683 nm 处与 600 nm 处的荧光强度相对值并未产生明显变化。但在热处理温度升温至 500 °C 以上时, 由于样品析晶失透, 该样品荧光强度产生明显下降。值得注意的是, 由于 $\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ 较低的氧化还原电位, 在热处理过程中, Sm^{2+} 可能被 Si^{4+} 氧化。图 4 说明, Al 含量的增加, 有助于维持较高温度状态下的 Sm^{2+} 价态的稳定。这可能由于 Al 添加量较高时, 玻璃中 Sm^{2+} 周围形成了一定数量的低价态硅, 避免了热处理时, Sm^{2+} 被 Si^{4+} 氧化。

2.4 掺杂浓度对 Sm 离子光谱学性能的影响

为了在确保 Sm 离子得到有效还原, 在金属 Al 添加量保持在 0.80% 情况下, 改变玻璃样品中 Sm 离子的浓度, 来观察 Sm 离子浓度对玻璃样品发光的影响。玻璃名义摩尔分数组分为 $52\text{SiO}_2-16\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{AlF}_3-7.5\text{BaF}_2-18\text{NaF}-x\text{Sm}_2\text{O}_3$, x 分别为 0, 0.062, 0.125, 0.250, 0.500, 1.000。制备工艺保持不变, 根据玻璃样品所含 Sm 浓度的不同, 保留小数点后 2 位, 将样品依次命名 G0 Sm、G0.06 Sm、G0.12 Sm、G0.25 Sm、G0.50 Sm、G1.00 Sm。

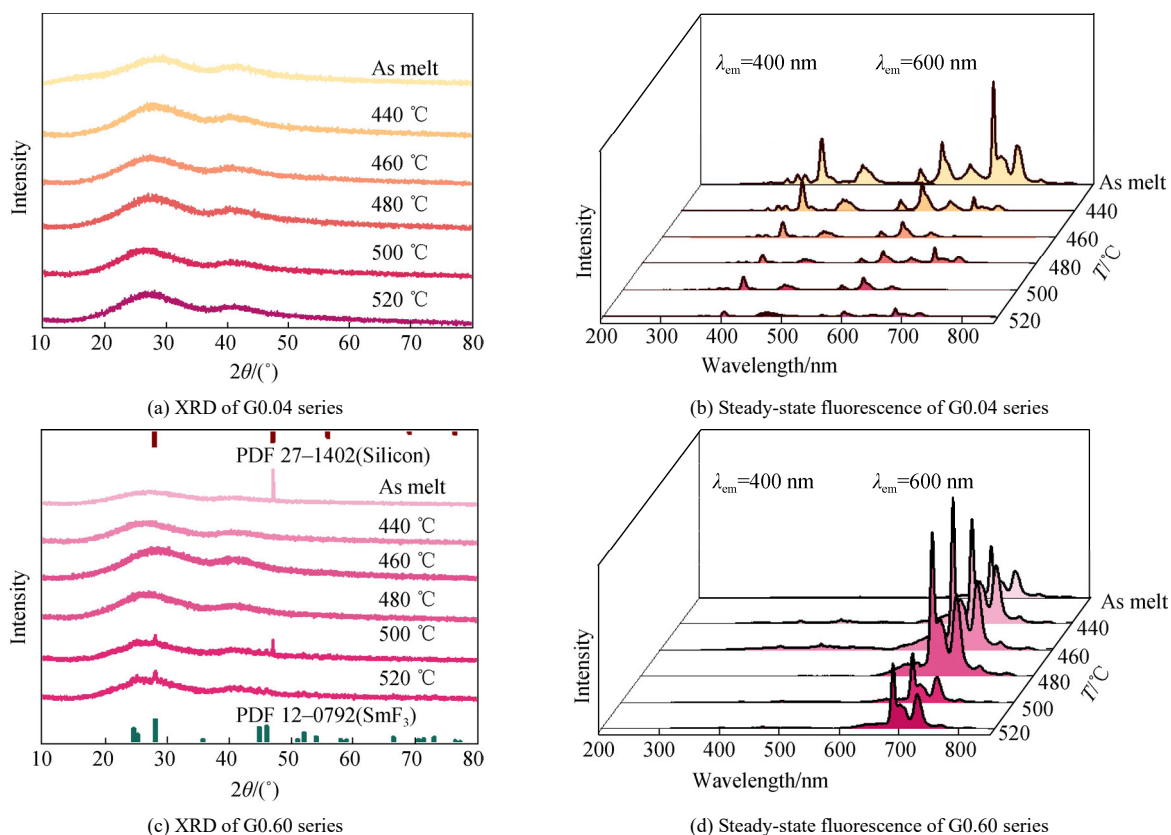
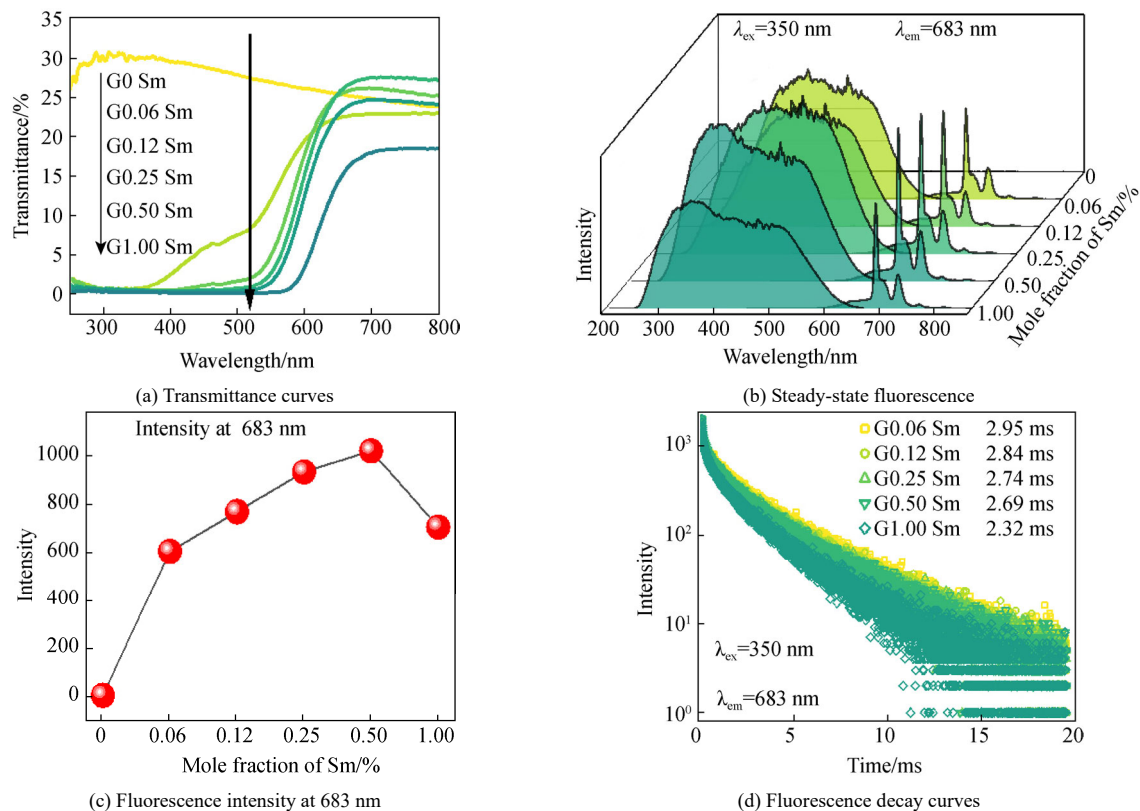


图3 不同热处理温度对样品 G0.04 和样品 G0.60 的析晶与发光性能的影响

Fig. 3 Effects of different heat treatment temperatures on the crystallization and luminescence properties of sample G0.04 and sample G0.60



G0 Sm, G0.06 Sm, etc. represent samples with different concentrations of Sm added.

图4 不同 Sm 掺杂浓度玻璃样品的荧光性能

Fig. 4 Fluorescence properties of glass samples with different Sm doping concentrations

由图 4a 可见, 随着 Sm 含量的增加, 玻璃样品在 300~600 nm 处的透过率迅速降低, 且吸收带逐渐向长波段红移。由图 4b 和图 4c 可见, 以 350 nm 激发, 随着 Sm 掺杂浓度的增加, 683 nm 处的荧光强度逐渐增加, 但在 Sm 掺杂浓度达到 1%(摩尔分数, 下同)时又突然降低, 这是由于浓度猝灭造成的。浓度猝灭对发光的影响, 也可以从图 4d 中的荧光寿命衰减曲线得到佐证, 随着样品中 Sm^{2+} 浓度的增加, 683 nm 处的荧光寿命逐渐降低。因此, 考虑到浓度猝灭的因素, Sm 的添加量约为 0.50% 时较为适宜。

3 结论

通过向原料中添加适量金属铝作为还原剂, 制备了 Sm^{2+} 掺杂氟硅酸盐荧光玻璃。研究了原料中金属铝添加量对玻璃中 Sm 离子价态和玻璃荧光性能的影响, 发现当 Al 的添加量达到 0.60%(质量分数, 下同)时, Sm^{3+} 可视为完全还原。此外, 研究了热处理温度对 Sm^{2+} 稳定性的影响, 发现当 Al 添加量达到 0.60% 时, 可被避免热处理过程中 Sm^{2+} 被氧化。另外, 探究了掺杂浓度对 Sm^{2+} 发光性能的影响, 当 Sm 的掺杂浓度为 0.5%(摩尔分数)时, 样品的荧光强度达到最大。由于铝还原过程中 Sm^{3+} 和 Si^{4+} 之间的竞争关系, 金属铝的添加必然会导致玻璃中存在一定量的低价态硅。因此, 后续工作有必要深入探讨金属铝添加量和 Si 离子价态之间的关联规律, 以继续优化玻璃的发光性能。该材料有望应用于光敏材料、温度传感、辐射测量等领域。

参考文献:

- [1] STEFAŃSKA D, DEREŃ P J. High efficiency emission of Eu^{2+} located in channel and Mg-site of $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ cordierite and its potential as a bi-functional phosphor toward optical thermometer and white LED application[J]. *Adv Opt Mater*, 2020, 8(22): 2001143.
- [2] HU T, NING L X, GAO Y, et al. Glass crystallization making red phosphor for high-power warm white lighting[J]. *Light Sci Appl*, 2021, 10(1): 56.
- [3] CHEN W B, WANG Y Z, LIU G C, et al. Si/Al order and texture orientation optimization of red-emitting $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$: Eu^{2+} ceramics for laser phosphor display[J]. *J Materiomics*, 2024, 10(5): 1137–1143.
- [4] LIU Q H, RAN P, CHEN W L, et al. Bright transparent scintillators with high fraction BaCl_2 : Eu^{2+} nanocrystals precipitation: An ionic-covalent hybrid network strategy toward superior X-ray imaging glass-ceramics[J]. *Adv Sci*, 2023, 10(34): e2304889.
- [5] AWATER R H P, ALEKHIN M S, BINER D A, et al. Converting SrI_2 : Eu^{2+} into a near infrared scintillator by Sm^{2+} co-doping[J]. *J Lumin*, 2019, 212: 1–4.
- [6] WEN X M, KUCERKOVA R, BABIN V, et al. Scintillator-oriented near-infrared emitting Cs_4SrI_6 : Yb^{2+} , Sm^{2+} single crystals via sensitization strategy[J]. *J Am Ceram Soc*, 2023, 106(11): 6762–6768.
- [7] WOOD D, KAISER W. Absorption and fluorescence of Sm^{2+} in CaF_2 , SrF_2 , and BaF_2 [J]. *Phys Rev* 1962, 126(6): 2079–2088.
- [8] BODRUG S N, TIMOSHENKOV V A. Absorption spectrum of KMgF_3 : Sm^{2+} and NaMgF_3 : Sm^{2+} single crystals in the excited state[J]. *J Appl Spectrosc*, 1970, 12(1): 98–100.
- [9] NOGAMI M, ETO T, SUZUKI K, et al. Redox equilibrium and spectral hole burning in Sm^{2+} -doped Al_2O_3 - SiO_2 glasses[J]. *J Mater Res*, 2002, 17(8): 2053–2058.
- [10] PARK G J, HAYAKAWA T, NOGAMI M. Spectral hole burning and fluorescence in femtosecond laser induced Sm^{2+} -doped glasses[J]. *J Lumin*, 2004, 106(2): 103–108.
- [11] PARK S, JANG K, KIM I, et al. Optical hole-burning properties of Sm^{2+} -doped strontium borates[J]. *J Phys Soc Jpn*, 2006, 75(5): 054709.
- [12] 张家骅, 黄世华, 虞家琪. 二价钐离子谱线的非均匀加宽、荧光窄化和永久性光谱烧孔[J]. *发光学报*, 2003, 24(3): 215–228.
ZHANG Jiahua, HUANG Shihua, YU Jiaqi. *Chin J Lumin*, 2003, 24(3): 215–228.
- [13] YANG J H, GAO J F, YONG S L, et al. Synthesis, characterization and optical studies on Sm^{2+} -doped CdSe nanocrystals: A blueshift and fixed emission with high quantum yields[J]. *Rare Met*, 2019, 38(11): 1097–1104.
- [14] ZENG P, CAO Z M, CHEN Y H, et al. Investigation of the temperature characteristic in SrB_4O_7 : Sm^{2+} phosphor-in-glass by analyzing the lifetime of 684 nm[J]. *J Rare Earths*, 2017, 35(8): 783–786.
- [15] JIN C Y, LI Z L, ZHANG Y, et al. The construction of g- C_3N_4 / Sm^{2+} doped Bi_2WO_6 2D/2D Z-scheme heterojunction for improved visible-light excited photocatalytic efficiency[J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 224: 33–43.
- [16] VAN AARLE C, KRÄMER K W, DORENBOS P. Characterisation of Sm^{2+} -doped CsYbBr_3 , CsYbI_3 and YbCl_2 for near-infrared scintillator application[J]. *J Lumin*, 2022, 251: 119209.
- [17] WOLSZCZAK W, KRÄMER K W, DORENBOS P. Engineering near-infrared emitting scintillators with efficient $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$ energy transfer[J]. *J Lumin*, 2020, 222: 117101.
- [18] XU C W, LI C X, DENG D G, et al. A dual-mode optical thermometer with high sensitivity based on $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$: Sm^{2+} / $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$: Sm^{3+} solid solution phosphors[J]. *Inorg Chem*, 2022, 61(20): 7989–7999.
- [19] ZHENG T, RUNOWSKI M, WOŹNY P, et al. Huge enhancement of Sm^{2+} emission via Eu^{2+} energy transfer in a SrB_4O_7 pressure sensor[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(14): 4810–4817.
- [20] 刘永刚, 陈百利. 高压光传感材料 SrB_4O_7 : Sm^{2+} 的制备及其发光性能[J]. *兵器装备工程学报*, 2020, 41(12): 203–207.
LIU Yonggang, CHEN Baili. *J Ordnance Equip Eng*, 2020, 41(12): 203–207.
- [21] MARTIN V, OKADA G, TONCHEV D, et al. Samarium-doped oxyfluoride borophosphate glasses for X-ray dosimetry in Microbeam Radiation Therapy[J]. *J Non Cryst Solids*, 2013, 377: 137–141.
- [22] 苏锵. 稀土化学[M]. 郑州: 河南科学技术出版社, 1993: 12–17.
SU Qiang. *Chemistry of rare earths*[M]. Zhengzhou: Henan Science and Technology Press, 1993: 12–17.
- [23] NISHIDA D, YAMADE E, KUSABA M, et al. Reduction of Sm^{3+} to Sm^{2+} by an intense femtosecond laser pulse in solution[J]. *J Phys Chem A*, 2010, 114(18): 5648–5654.
- [24] MALCHUKOVA E, BOIZOT B, PETITE G, et al. Oxidation of Sm^{2+} in β -irradiated Sm-doped borosilicate glasses under laser illumination[J]. *J Lumin*, 2005, 111(1–2): 53–59.
- [25] MARZOUK M A, HAMDY Y M, ELBATAL H A, et al. Study on the

- reducing effect of γ -irradiation on Sm^{3+} doped LiAl fluorophosphate glasses through optical, structural and luminescence analysis[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2018, 29(2): 1399–1411.
- [26] CHICILLO F, KOUGHIA C, CURRY R, et al. X-ray induced Sm-ion valence conversion in Sm-ion implanted fluoroaluminate glasses towards high-dose radiation measurement[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2019, 30(18): 16740–16746.
- [27] NOGAMI M, ABE Y. Fluorescence spectroscopy of silicate glasses codoped with Sm^{2+} and Al^{3+} ions[J]. *J Appl Phys*, 1997, 81(9): 6351–6356.
- [28] COSTA V C, SHEN Y R, BRAY K L, et al. High pressure studies of Sm^{2+} -doped Sol-gel glasses[J]. *MRS Online Proc Libr*, 2011, 667(1): 25.
- [29] EDGAR A, VAROY C R, KOUGHIA C, et al. Optical properties of divalent samarium-doped fluorochlorozirconate glasses and glass ceramics[J]. *Opt Mater*, 2009, 31(10): 1459–1466.
- [30] IZUMITANI T, PAYNE S A. Luminescence of Sm^{2+} -doped fluoride glasses[J]. *J Lumin*, 1993, 54(6): 337–344.
- [31] KULSHRESHTHA C, CHO S H, JUNG Y S, et al. Deep red color emission in an Sm^{2+} -doped SrB_4O_7 phosphor[J]. *J Electrochem Soc*, 2007, 154(3): J86–J90.
- [32] WEI D L, YANG X F, LIU Y S, et al. Abnormal reduction and luminescence properties of Sm^{2+} -doped $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ prepared by solution combustion synthesis[J]. *J Lumin*, 2022, 241: 118514.
- [33] Wei D, Yuan B, Huang Y, et al. Influence of Crystallization on the Conversion of $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$ in $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ Glass-Ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2013, 96(7): 2167–2171.
- [34] POOLTON N R J, BOS A J J, DORENBOS P. Luminescence emission from metastable Sm^{2+} defects in YPO_4 : Ce, Sm[J]. *J Phys Condens Matter*, 2012, 24(22): 225502.
- [35] BRATSCH S G. Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K[J]. *J Phys Chem Ref Data*, 1989, 18(1): 1–21.
- [36] VAN AARLE C, KRÄMER K W, DORENBOS P. Lengthening of the $\text{Sm}^{2+} 4f^6 5d \rightarrow 4f^6$ decay time through interplay with the $4f^6[5D^0]$ level and its analogy to Eu^{2+} and Pr^{3+} [J]. *J Lumin*, 2024, 266: 120329.

Divalent Sm Doped Fluorosilicate Glass with Metallic Al as A Reduced Agent

WANG Changjian¹, QIAO Xusheng^{1,2,3}, FAN Xianping¹, DENG Renren^{1,2,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 2. State Key Laboratory of Baiyun Obo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization, Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, Nei Mongol, China; 3. Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, Nei Mongol, China)

Extended Abstract

Introduction Sm^{2+} ion exhibits a broad absorption band in the ultraviolet-visible region due to its 5d state absorption, which can be tuned by crystal field effects and co-doping with other ions without causing self-absorption during $4f \rightarrow 4f$ emission transitions. Sm^{2+} ion also holds significant research interest in fields such as fluorescence lighting, photocatalysis, scintillation, temperature sensing, pressure sensing, and radiation dose monitoring. Fluorosilicate glasses doped with Sm^{2+} ions have promising applications in optical storage and information encryption. However, the efficient reduction of Sm^{3+} ion to Sm^{2+} ion remains a challenge due to the relatively low reduction potential of $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$. This paper proposes a simple and cost-effective method for preparing Sm^{2+} -doped fluorosilicate glass in ambient air atmosphere.

Methods The nominal base molar composition was $52\text{SiO}_2\text{-}16\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}6\text{AlF}_3\text{-}7.5\text{BaF}_2\text{-}18\text{NaF}\text{-}0.5\text{Sm}_2\text{O}_3$. Al particles were added to a raw material at different mass fractions (i.e., 0%, 0.04%, 0.08%, 0.20%, 0.60%, and 0.80%, respectively). 25 g of analytical-grade raw material was mixed in required proportions and ground in an agate mortar for 15 min. The ground mixed material was placed in an alumina crucible covered with alumina and graphite plates and heated in a high-temperature elevator furnace in air at 1 550 °C for 30 min. Afterwards, the molten glass was poured onto a graphite plate and rapidly pressed flat using a stainless steel mold to form glass samples. These glass samples were labeled as G0, G0.04, G0.08, G0.20, G0.60, and G0.80, corresponding to the amount of elemental Al added in the raw materials. Finally, the glass samples were cut and polished to a thickness of 1 mm for the spectral measurements.

To investigate the effect of annealing temperature on the stability of Sm^{2+} ion, the samples G0.04 and G0.60 were selected for heat-treatment at 440, 460, 480, 500 and 520 °C, respectively. We also investigated the effect Sm^{2+} doping concentration on the luminescence properties of glass samples. To ensure the effective reduction of Sm ions, the concentration of Sm ions in the glass samples was varied at a metallic Al content of 0.80%. The nominal molar composition of the glass was $52\text{SiO}_2\text{-}16\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}6\text{AlF}_3\text{-}7.5\text{BaF}_2\text{-}18\text{NaF}\text{-}x\text{Sm}_2\text{O}_3$ (i.e., $x=0, 0.062, 0.125, 0.250, 0.500$, and 1.000, respectively).

Results and discussion At Sm doping amount of 1% (in mole fraction), the characteristic emission of Sm^{2+} increases, while that of Sm^{3+} decreases with increasing Al content in the raw materials. At Al doping content of 0.60% (in mass fraction), the characteristic emission peak of Sm^{3+} ion completely disappears. These results demonstrate that the incorporation of metal Al during glass melting enables efficient, stable and controllable conversion of Sm^{3+} ion to Sm^{2+} ion.

At Al doping content of 0.04%, no crystallization peaks appear in either the original sample or the heat-treated samples at various temperatures. However, at Al doping content of 0.60%, the crystallization peaks appear even before heat-treatment, corresponding to the diffraction plane (220) of Si. The addition of metallic Al in the raw materials can affect the crystallization

behavior of the glass. The sample G0.04 exhibits a dramatic decrease in the fluorescence intensity as the heat treatment temperature increases. During this process, a reversal phenomenon occurs in the relative intensities of the fluorescence peaks at 600 nm and 683 nm. This indicates that some of the Sm^{2+} ions in the G0.04 sample were oxidized during the heat treatment process. In contrast, for the sample G0.60, the relative intensities of the fluorescence peaks at 683 nm and 600 nm remain unchanged after heat-treatment at various temperatures. An increase in Al doping content contributes to maintaining the stability of the Sm^{2+} valence state at higher temperatures. This phenomenon may be attributed to the formation of a number of low-valence silicon species surrounding Sm^{2+} ions in the glass at a greater Al doping content. This arrangement potentially prevents the oxidation of Sm^{2+} ion by Si^{4+} ion during heat-treatment.

The results show that the transmittance of the glass samples in the 300–600 nm range rapidly decreases, and the absorption bands gradually red-shift towards longer wavelengths as Sm doping content increases. Under 350 nm excitation, the fluorescence intensity at 683 nm gradually increases with increasing Sm doping content. However, it suddenly decreases when the Sm doping concentration reaches 1% (in molar fraction, same hereafter), which can be attributed to concentration quenching. The effect of concentration quenching on the luminescence is further corroborated by the fluorescence lifetime decay curves. As the Sm^{2+} concentration in the samples increases, the fluorescence lifetime at 683 nm gradually decreases.

Conclusions Sm^{2+} -doped fluorosilicate luminescent glasses were prepared *via* adding an appropriate amount of metallic aluminum as a reducing agent in raw materials. The results showed that Sm^{3+} could be fully reduced when Al doping content reached 0.60% (in mass fraction, same hereafter). Furthermore, the influence of heat treatment temperature on Sm^{2+} stability was investigated. The oxidation of Sm^{2+} during heat-treatment could be prevented at Al doping content of 0.60%. In addition, the impact of Sm^{2+} doping content on the luminescence performance was also explored. The fluorescence intensity of the sample reached its maximum value at Sm doping content of 0.5% (in molar fraction).

Key words Sm^{2+} -doped fluorosilicate glass; Al metal reduction; $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ conversion; infrared luminescence