

Ti⁴⁺ 掺杂透明铝硅酸盐微晶玻璃的光谱性质研究

叶仁广 崔志广 邓德刚 赵士龙 徐时清

(中国计量学院材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310018)

摘要 通过高温熔融法和热处理成功制备了含有 LiAl₅O₈ 纳米晶的 Ti⁴⁺ 掺杂透明铝硅酸盐微晶玻璃, 测试了样品的转变温度、析晶峰温度、吸收光谱和发光光谱, 并进行了 X 射线衍射(XRD)分析。研究了热处理前、后 Ti⁴⁺ 掺杂微晶玻璃的发光性能变化。根据 XRD 结果和 Scherrer 公式计算得到 LiAl₅O₈ 晶粒大小约为 44 nm, 此时 Ti⁴⁺ 处于八面体配位场中。结果表明, 与原始玻璃相比, 热处理后微晶玻璃的发光明显增强, 对应的色坐标为(0.263, 0.363), 接近白光。因此, Ti⁴⁺ 掺杂铝硅酸盐微晶玻璃可作为一种白光 LED 潜在的基质材料。

关键词 光学材料; 微晶玻璃; 发光光谱; 二氧化钛

中图分类号 O482.3 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS200929s2.0021

Spectroscopic Properties of Ti⁴⁺-Doped Transparent Alumino-Silicate Glass Ceramic

Ye Renguang Cui Zhiguang Deng Degang Zhao Shilong Xu Shiqing

(College of Materials Science and Engineering, China Jiliang University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

Abstract Ti⁴⁺-doped transparent alumino-silicate glass ceramics containing LiAl₅O₈ nanocrystals are fabricated by the melt quenching method and subsequent heat treatment. Their transition temperatures, crystallization peak temperatures, absorption spectra, emission spectra are measured, and X-ray diffraction (XRD) patterns are recorded at room temperature. The effect of heat treatment on spectroscopic properties of glass ceramic sample is also discussed. Based on the X-ray diffraction result and the Scherrer equation, the size of LiAl₅O₈ nanocrystals where Ti⁴⁺ ions exist in the coordination field of octahedron is about 44 nm. The result shows that, comparing with as-made glass, the emission intensity of the glass ceramic is obviously increased. Moreover, the chromaticity coordinate of the glass ceramic is measured to be (0.263, 0.363) which is close to the white light. The results indicate that Ti⁴⁺-doped alumino-silicate glass ceramic is potential materials for white light-emitting diodes (WLED).

Key words optical materials; glass ceramic; luminescent spectra; titania

1 引 言

通常情况下, TiO₂ 是氧化物晶核剂中应用最广泛的晶核剂之一, 它在许多不同组成的微晶玻璃中都是行之有效的。因此, 广大科研工作者做了大量的工作致力于研究 TiO₂ 对玻璃的分相和晶核形成的影响^[1~3]。由于 Ti⁴⁺ 离子为 3d⁰ 离子不能导致电子跃迁, 因此, 在发光领域对其研究比较少。最近一些科研工作者对 Ti⁴⁺ 离子在玻璃中的发光进行了研究结果表明, Ti⁴⁺ 离子掺杂玻璃可作为彩色三维

立体显示、白光 LED 的潜在基质材料^[4,5]。

微晶玻璃, 是将特定组成的基础玻璃, 在加热过程中通过控制晶化而制得的一类含有大量微晶相及玻璃相的多晶固体材料。透明微晶玻璃复合了玻璃和晶体两者的优点, 具有良好的综合性能而倍受人们关注。由于在微晶玻璃中发光离子的激发态的非辐射损失比玻璃中低, 因此, 在光发射领域是一种比玻璃更好的基质。本文中成功制备了 Ti⁴⁺ 掺杂透明铝硅酸盐微晶玻璃并对其光谱性质进行了研究。

基金项目: 国家自然科学基金(60508014、50772102), 教育部新世纪人才计划(NCET-07-0786)和浙江省自然科学基金(R406007)资助课题。

作者简介: 叶仁广(1986—), 男, 硕士研究生, 主要从事发光材料方面的研究。E-mail: sxucjlu@hotmail.com

导师简介: 徐时清(1975—), 男, 博士, 研究员, 主要从事发光材料方面的研究。E-mail: sxucjlu@hotmail.com

2 实 验

实验制备了玻璃组成成份 SiO_2 , Ga_2O_3 , Al_2O_3 , Li_2O , K_2O , TiO_2 的质量比为 45:14:25:5:11:0.2 的铝硅酸盐玻璃。采用传统的高温熔融法制备了玻璃样品,所用原料均为分析纯,称取混合料 30 g,充分混合,搅拌均匀,放入刚玉坩埚中后将其放在 1610 °C 的高温炉中加热 1 h,然后将熔融液倒入预热的铁模中,成形后移入退火炉中,在 350 °C 保温 2 h,接着自然冷却至室温得到玻璃样品。根据差热分析结果将制得的玻璃样品在一定温度下热处理,制得透明的 Ti^{4+} 掺杂微晶玻璃,最后切割抛光成 10 mm×5 mm×2 mm 的样品。

采用德国耐驰公司 DTA 404 PC 差热分析仪对玻璃样品的转变温度和析晶峰温度进行测试。采用美国热电公司的 X'TRA 衍射仪对 X 射线粉末衍射进行测试, $\text{Cu-K}\alpha$ 靶,测试角度 2θ 为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。吸收光谱采用 PERKIN-ELMER LANBDA 900 UV/VIS/NIR 型分光光度仪进行测试,测量范围为 200~1000 nm。荧光光谱采用法国 Jobin-Yvon Frolog-3 荧光光谱仪进行测试,用氩灯作为激发源。所有测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 差热曲线和 X 射线衍射

图 1 给出了原始玻璃样品的差热分析(DTA)曲线。从图上可以得到,玻璃转变温度为 $T_g = 670^\circ\text{C}$,析晶峰温度 $T_c = 855^\circ\text{C}$ 。为了制备透明铝硅酸盐微晶玻璃,选择先在 720 °C 保温 2 h,然后 10 °C/min 升温至 840 °C 后保温 2 h 的退火工艺对玻璃样品进行热处理。

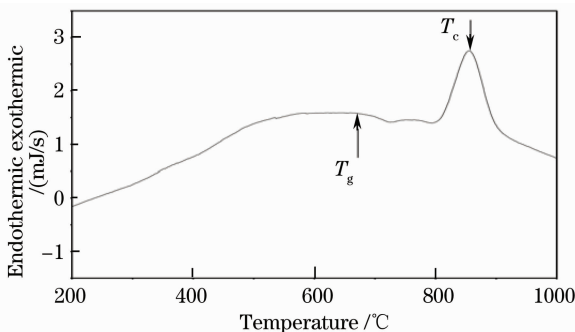


图 1 玻璃样品的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curve of glass sample

图 2 给出了未处理前玻璃和热处理后微晶玻璃的 X 射线衍射(XRD)曲线。可以看出,未处理的玻璃样品没有明显的衍射峰,为无定形状态,而在 840 °C

下处理 2 h 后, X 射线衍射图谱上发生变化,微晶玻璃中出现明显的衍射峰。对比粉末衍射卡片集(PDF),得知为 LiAl_5O_8 晶相(J CPDS No. 38-1425),表明热处理后玻璃中出现了 LiAl_5O_8 纳米晶。根据 X 射线衍射图谱和 Scherrer 公式^[6]:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta},$$

式中 D_{hkl} 表示的是晶面(hkl)在垂直方向的晶粒尺寸, λ 是 X 射线的波长, θ 是晶面(hkl)对应的衍射角度, β 是晶面(hkl)对应衍射峰的半峰全宽, k 是由 β 和仪器参数决定的常数,这里取值 $k = 0.90$ 。由上式可以计算得到在玻璃陶瓷中 LiAl_5O_8 晶体的晶粒尺寸的大小约 44 nm。由于析出 LiAl_5O_8 纳米晶的尺寸远小于可见光波长,因此玻璃陶瓷样品对于可见光具有很高的透光率。

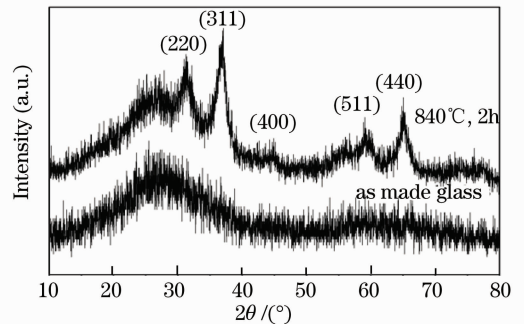


图 2 Ti^{4+} 掺杂玻璃与微晶玻璃的 XRD 曲线

Fig. 2 XRD spectra of Ti^{4+} -doped precursor glass and glass ceramics

3.2 吸收光谱

图 3 是未热处理前玻璃和热处理后微晶玻璃的吸收光谱曲线。可以看出玻璃和微晶玻璃的吸收光谱没有明显的吸收峰,而且热处理前后所得吸收光谱基本不变。根据所得的吸收光谱,本实验在正常氩气下熔制的铝硅酸盐玻璃中, Ti 主要以 Ti^{4+} 的形

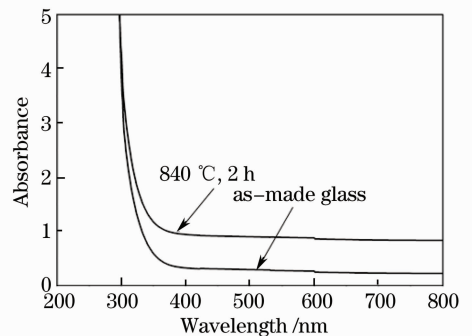


图 3 Ti^{4+} 掺杂玻璃与微晶玻璃的吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectra of Ti^{4+} -doped precursor glass and glass ceramics

式存在^[4,7~9]。

3.3 荧光光谱

图 4 为热处理前后 Ti⁴⁺ 掺杂玻璃的激发光谱和发射光谱以及未掺杂 Ti⁴⁺ 微晶玻璃的发射光谱。从图 4 可知,激发光谱(监测波长为 500 nm)在近紫外紫外区主要由 280 nm 的宽谱带构成,发射光谱在 280 nm 激发下呈现出较强的荧光光谱。在 280 nm 紫外激发下, Ti⁴⁺ 在玻璃与微晶玻璃中均出现以 500 nm 为中心, 350~800 nm 的宽带发光^[5,7]。而且,经过热处理后微晶玻璃中的 Ti⁴⁺ 的发光强度明显增加。进一步对比热处理前后 Ti⁴⁺ 掺杂玻璃与微晶玻璃的发射光谱可以发现,热处理后微晶玻璃的发射光谱中在 700 nm 处出现了一个新的发射峰。为了研究 Ti⁴⁺ 掺杂微晶玻璃发射光谱中在 700 nm 出现的新峰,制备了未掺杂 Ti⁴⁺ 铝硅酸盐玻璃,并通过热处理制备了微晶玻璃。在 280 nm 紫外激发下,未掺杂 Ti⁴⁺ 铝硅酸盐微晶玻璃在 700 nm 出现的发射峰,根据文献^[10]是由于 LiAl₅O₈ 纳米晶的发光, Ti⁴⁺ 掺杂微晶玻璃在 700 nm 出现的新的发射峰与未掺杂 Ti⁴⁺ 铝硅酸盐微晶玻璃的发射峰一致。因此,可以得出 Ti⁴⁺ 掺杂微晶玻璃在 700 nm 出现的新的发射峰是由于 LiAl₅O₈ 纳米晶的发光。

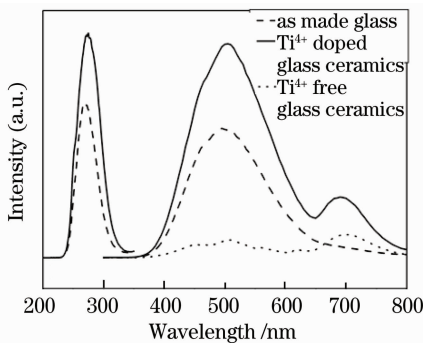


图 4 Ti⁴⁺ 掺杂玻璃与微晶玻璃的荧光光谱

Fig. 4 Emission spectra of Ti⁴⁺-doped precursor glass and glass ceramics

由色坐标计算得出,热处理前后 Ti⁴⁺ 掺杂玻璃与微晶玻璃的色坐标分别为 a(0.250, 0.351) 和 b(0.263, 0.363), 处于白光区域边缘, 如图 5 所示。

3.4 发光机理研究

在 280 nm 紫外激发下, Ti⁴⁺ 掺杂玻璃在 500 nm 的宽带发光可归于 Ti⁴⁺ 的 3d⁰ 空轨道接收了 O²⁻ 的一个受激电子所导致的发光。O²⁻ 离子到 Ti⁴⁺ 离子的电子跃迁机理即非金属-金属电荷转移^[4]。

Ti⁴⁺ 掺杂微晶玻璃中出现的 LiAl₅O₈ 纳米晶是

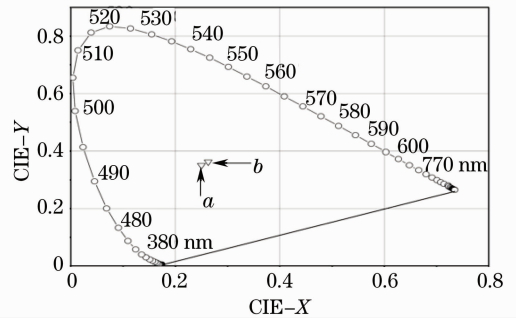


图 5 Ti⁴⁺ 掺杂玻璃与微晶玻璃的色坐标。

(a) 玻璃; (b) 微晶玻璃

Fig. 5 Chromaticity points of Ti⁴⁺ doped precursor glass and glass ceramics. (a) precursor glass; (b) glass ceramics

尖晶石结构, Al³⁺ 离子的离子半径为 0.054 nm, 占据 B 位。Ti⁴⁺ 离子的离子半径为 0.061 nm, 接近 Al³⁺ 离子的离子半径。因此, 可以推测 Ti⁴⁺ 能取代 Al³⁺, 从而占据八面体间隙位置。在 280 nm 紫外激发下, 被六个 O²⁻ 离子包围的 Ti⁴⁺ 离子的 3d⁰ 空轨道接收 O²⁻ 的受激电子, 导致了 Ti³⁺ 处于激发态, 处于激发态的 3d 电子影响晶格振动, 从而能稳定的引起位移, 导致 Ti⁴⁺ 离子以 500 nm 为发光中心的宽带发光^[7,10]。Ti⁴⁺ 掺杂微晶玻璃在 700 nm 出现的新发射峰是由于紫外激发 LiAl₅O₈ 纳米晶的红光发射。

4 结 论

成功制备了含有 LiAl₅O₈ 纳米晶的 Ti⁴⁺ 掺杂透明铝硅酸盐微晶玻璃, 并对 Ti⁴⁺ 离子在热处理前后透明铝硅酸盐玻璃中发光进行了研究。X 射线粉末衍射结果表明, LiAl₅O₈ 晶粒大小约为 44 nm。与原始玻璃相比, 在紫外激发下 Ti⁴⁺ 掺杂铝硅酸盐微晶玻璃的宽带发光明显增强, 并在 700 nm 出现了 LiAl₅O₈ 纳米晶的红光发射, 其色坐标处于白光区域边缘。因此, Ti⁴⁺ 掺杂铝硅酸盐微晶玻璃可作为一种白光 LED 潜在的基质材料。

参 考 文 献

- 1 S. R. Lacerda, J. M. Oliveira, R. N. Correia *et al.*. TiO₂-induced phase separation and crystallization in SiO₂-3CaO. P₂O₅-MgO glass[J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, **221**(2): 255~260
- 2 R. Balaji Rao, G. Naga Raju, N. Veeraiah. Catalyzed crystallization and some physical properties of Li₂O-MgO-B₂O₃: TiO₂ glasses[J]. *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 2005, **43**(3): 192~202
- 3 Ma Mingsheng, Ni Wen, Wang Yali *et al.*. The effect of TiO₂ on phase separation and crystallization of glass-ceramics in CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-Na₂O system[J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2008, **354**(52-54): 5395~5401

- 4 M. Kumar, A. Uniyal, A. P. S. Chauhan *et al.*. Optical absorption and fluorescent behaviour of titanium ions in silicate glasses [J]. *Indian Academy of Sciences*, 2003, **26** (3): 335~341
- 5 Xiangeng Meng, Katsuhisa Tanaka, Koji Fujita *et al.*. Intense greenish emission from d^0 transition metal ion Ti^{4+} in oxide glass [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**: 051917
- 6 J. Wang, Xusheng Qiao, Xiaoping Fan *et al.*. Up-conversion and near-infrared emission of Er^{3+} doped transparent glass ceramics containing LaF_3 nanocrystals[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2004, **353**(3-4): 242~247
- 7 G. M. Krishna, Y. Gandhi, N. Veeraiah. Luminescence spectroscopy of Ti ions in $Li_2O-CaF_2-P_2O_5$ glass ceramics[J]. *J. Lumin.*, 2008, **128**(4): 631~634
- 8 T. Danger, K. Petermann, N. Schwentner *et al.*. UV-spectroscopy and band structure of $Ti:YAlO_3$ [J]. *J. Lumin.*, 1997, **72-74**:171~174
- 9 W. C. Wong, T. Danger, G. Huber *et al.*. Spectroscopy and excited-state absorption of $Ti^{4+}:Li_4Ge_5O_{12}$ and $Ti^{4+}:Y_2SiO_5$ [J]. *J. Lumin.*, 1997, **72-74**: 208~210
- 10 S. Hashimoto, K. Hattori, K. Inoue *et al.*. Self-flux synthesis and photoluminescent properties of $LiAl_5O_8$ [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2009, **44**(1): 70~73
- 11 T. Sato, M. Shirai, K. Tanaka *et al.*. Strong blue emission from Ti-doped $MgAl_2O_4$ crystals[J]. *J. Lumin.*, 2005, **114**(2): 155~161