

文章编号: 0253-2239(2010)s100105

# Ti<sup>4+</sup> 掺杂 β-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 微晶玻璃光谱特性研究

李晨霞<sup>1</sup> 叶仁广<sup>1</sup> 徐时清<sup>1\*</sup> 赵士龙<sup>1</sup> 邓德刚<sup>1</sup> 庄松林<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 中国计量学院光学与电子科技学院, 浙江 杭州 310018)  
(<sup>2</sup> 上海理工大学光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

**摘要** 制备了宽带发光的 Ti<sup>4+</sup> 掺杂 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 微晶玻璃。测试了微晶玻璃的 X 射线衍射谱、激发光谱和荧光光谱。研究发现, X 射线衍射谱表明了玻璃基质中存在 β-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 纳米晶粒, 计算得到 750 °C 处理 2 h 的 β-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 晶粒大小约为 25 nm。在紫外光激发下, 观察到强烈的宽带发光(350~650 nm), 为 Ti<sup>4+</sup> 的 (3d<sub>0</sub>)-O<sup>2-</sup> (2s<sub>2</sub> 3p<sub>6</sub>) 的电荷迁移跃迁所导致的发光。与原始玻璃相比, 热处理后微晶玻璃的发光明显增强, 750 °C 处理 2 h 对应的色坐标为 (0.242, 0.363) 接近白光。研究结果表明 Ti<sup>4+</sup> 掺杂的 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 微晶玻璃是一种潜在的 LED 基质材料。

**关键词** 材料; 微晶玻璃; 钛离子; X 射线衍射; 荧光材料

**中图分类号** O482.31      **文献标识码** A      **doi**: 10.3788/AOS201030.s100105

## Optical Properties of Ti<sup>4+</sup> Doped β-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Glass-Ceramic

Li Chenxia<sup>1</sup> Ye Renguang<sup>1</sup> Xu Shiqing<sup>1</sup> Zhao Shilong<sup>1</sup> Deng Degang<sup>1</sup> Zhuang Songlin<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> College of Optical and Electronic Technology, China Jiliang University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)  
(<sup>2</sup> School of Optical-Electronics and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract** A novel Ti<sup>4+</sup> doped SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> is synthesized. Its X-ray diffraction (XRD) pattern, excitation spectrum and emission spectrum are measured and recorded at room temperature. The X-ray diffraction diffraction (XRD) data demonstrate that there are β-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> nanocrystals in the glass substrate. Theory computation shows that the size of β-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> nanocrystals is about 25 nm. Under 275 nm light excitation, the emission band (350~650 nm) originated from Ti<sup>4+</sup> ion can be observed in Ti<sup>4+</sup> doped glass ceramics. Compared with the precursor glass, upconversion luminescence enhances significantly in the glass ceramics. The CIE coordinate (x=0.242, y=0.363) of the Ti<sup>4+</sup> doped glass ceramics heat-treated at 750 °C for two hours is close to the standard white-light illumination (X=0.333, Y=0.333). The results indicate that Ti<sup>4+</sup> doped glass ceramics containing β-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> nanocrystals can act as suitable materials for phosphor.

**Key words** materials; glass-ceramic; Ti<sup>4+</sup>; X-ray diffraction; phosphor

**OCIS codes** 160.2750; 300.6560

## 1 引 言

白光 LED 作为新一代绿色节能照明光源具有巨大的应用前景。白光 LED 是一种将电能转换为白光的固态半导体器件, 具有效率高、体积小、寿命长、安全、低电压、节能和环保等诸多优点, 被人们看

成是继白炽灯、荧光灯、高压气体放电灯之后第四代照明光源, 已在背光源、显示、汽车和商业和特殊照明等领域得到广泛应用。目前国内外很多高等院校和科研院所都对发白光的稀土掺杂材料的光谱性质和物化性能进行了不少研究<sup>[1~3]</sup>。但是存在以下问

**收稿日期**: 2010-06-20; **收到修改稿日期**: 2010-08-10

**基金项目**: 国家自然科学基金(51072190, 11004177)、教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-07-0786)和浙江省自然科学基金(Y4100571, Z4100030)资助课题。

**作者简介**: 李晨霞(1978—), 女, 博士, 主要从事光学材料方面的研究。E-mail: lichenxia@163.com

\* **通信联系人**。E-mail: sxucjlu@hotmail.com

题:1)稀土离子的发光谱带相对较窄(稀土离子存在两种跃迁发射方式:f-f 禁戒窄带跃迁和 f-d 允许跃迁,虽然 f-d 允许跃迁的谱带较宽,荧光半峰全宽可达 150 nm,但是难以覆盖整个可见光波段),所以需要离子共掺实现白光,导致白光色度控制复杂;2)共掺稀土离子之间容易发生交叉弛豫导致发光效率降低。因此研制具有可见波段超宽带发光的紫外激发新型发光材料,将会给白光 LED 领域带来一场新的革命。过渡金属离子长期用作增益介质材料的激活离子,与稀土离子掺杂材料相比,过渡金属在可见区能发出超宽带的荧光。 $Ti^{4+}$  离子掺杂增益介质具有紫外吸收带,发光范围可跨越整个可见光波段,(如  $NaAlP_2O_7:PTi$  荧光光谱范围约为  $300\sim 700\text{ nm}^{[4]}$ ,明显宽于其他稀土离子激活的发光材料),容易实现紫外激发的白光发射。近年来, $Ti$  离子掺杂玻璃和晶体材料受到越来越多的重视<sup>[5~14]</sup>,X. Meng 等<sup>[5]</sup>报道了  $20Na_2O-10CaO-70SiO_2$  氧化物玻璃中  $Ti^{4+}$  离子强烈的绿光发光,T. Sekiya 等<sup>[9]</sup>报道了在不同晶体中  $Ti$  离子中黄光,绿光,蓝光和白光等各种颜色的发光。微晶玻璃兼有玻璃材料优良的成纤性能和晶体材料优良的量子效率的优点,另外还具有机械强度高,热膨胀性可调,抗热震性好和耐化学腐蚀和热稳定性能好等优越的综合性能,通过控制析出晶相和尺寸可以使微晶玻璃仍保持高度透明,目前已成为离子掺杂基质材料的研究热点。

本文制备了摩尔分数比为  $n(SiO_2):n(Al_2O_3):n(ZnO):n(K_2O_3):n(TiO_2)=30:20:30:19.4:x$  的硅酸盐微晶玻璃,研究了钛离子的发光特性并分析了发光机理。

## 2 实 验

### 2.1 原始玻璃的制备

制备了掺杂不同摩尔分数的  $Ti$  离子基质玻璃  $n(SiO_2):n(Al_2O_3):n(ZnO):n(K_2O_3):n(TiO_2)=30:20:30:19.4:x$ ,  $x=0,0.1\%,0.2\%,0.3\%,0.4\%,0.5\%$  和  $0.6\%$  样品制备所需原料均为分析纯。称取混合料 30 g,充分混合,搅拌均匀,放入氧化铝坩埚中,在  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  加热 40 min,将熔融液倒入预热的铁模中,成型后移入马弗炉中退火,在  $350\text{ }^\circ\text{C}$  保温 2 h,然后自然冷却至室温得到玻璃样品。将退火后的玻璃样品研磨、抛光,制成  $15\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 2\text{ mm}$  的样品。

### 2.2 玻璃的微晶化处理

玻璃的微晶化采用一步热处理法即基础玻璃的

核化和晶化在同一温度下进行,主要分为两个阶段:热处理的第一阶段,把玻璃从室温加热到晶化温度。一般来说,此处所用的加热速度就晶化工艺来讲不是关键,主要的限制是要求玻璃样品中不要由于所形成的温度梯度而产生太大的应力而导致玻璃的破碎。玻璃的厚度主要决定能使用的升温速度,虽然玻璃的热膨胀系数也将起一定的作用。采用加热速度为每分钟  $2\text{ }^\circ\text{C}\sim 5\text{ }^\circ\text{C}$ 。热处理的第二阶段,是将玻璃在晶化温度保持一定的时间,晶化温度通常取在材料析晶峰附近。之后,即可把玻璃冷却到室温。冷却可以很快地进行,因为微晶玻璃的高机械强度可使它经受相当大的温度梯度。

为了确定玻璃的微晶化处理方案,采用德国 Netzsch 公司的 DTA404PC 差热分析仪(温度范围为室温至  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ,升温速度为  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ )对原始玻璃进行了差热分析(DTA)如图 1 所示。从图上可以得到,玻璃的转变温度( $T_g$ )为  $590\text{ }^\circ\text{C}$ ,析晶开始温度( $T_x$ )为  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ,析晶峰温度( $T_p$ )为  $750\text{ }^\circ\text{C}$ 。为了研究微晶玻璃的发光性能,实验选择了不同热处理温度进行晶化处理: $710\text{ }^\circ\text{C}$ , $730\text{ }^\circ\text{C}$ , $750\text{ }^\circ\text{C}$  和  $790\text{ }^\circ\text{C}$  下分别热处理 2 h。

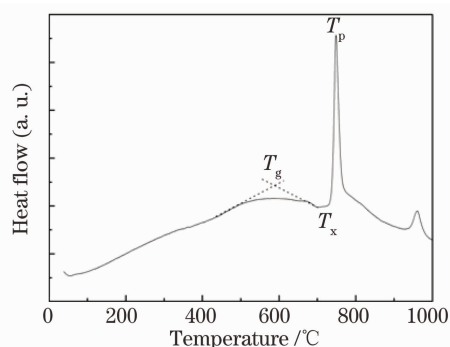


图 1 玻璃样品的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curve of glass sample

### 2.3 样品的测试

X 射线衍射(XRD)谱测试采用美国热电公司的 X'TRA 粉末衍射仪,主要参数为:Cu-K $\alpha$  靶,测试角度  $2\theta$  为  $10^\circ\sim 80^\circ$ ,扫描速率为  $4^\circ/\text{min}$ ;荧光光谱和激发光谱采用法国 Jobin-Yvon Frolog-3 荧光光谱仪进行测试,采用氙灯作为激发光源,狭缝为  $5\text{ nm}$ ,荧光光谱仪自带单色仪。所有测试均在室温下进行。

## 3 结果与讨论

### 3.1 X 射线衍射

图 2 给出了  $750\text{ }^\circ\text{C}$  热处理 2 h 后微晶玻璃样品

的 XRD 曲线。可以看出在 750 °C 温度下热处理 2 h 后, X 射线衍射图谱上出现明显的衍射峰。对比粉末衍射文件 (PDF) 卡片, 与  $\beta-ZnSiO_4$  晶相 (JCPDS No. 140653) 一致。表明玻璃样品经过热处理后, 在玻璃体内已形成了  $\beta-ZnSiO_4$  微晶。为了确定微晶玻璃中晶粒大小, 根据谢乐 (Scherrer) 公式计算出晶粒的平均尺寸:

$$D = K\lambda / (B \cos \theta),$$

式中  $D$  为晶粒大小,  $K$  为衍射峰形 Scherrer 常数, 取为 0.89,  $\lambda$  是 X 射线的波长 (铜靶,  $\lambda = 15.4056$  nm),  $B$  为衍射峰的半峰全宽, 单位为弧度,  $\theta$  为布拉格衍射角 (对应衍射峰位置的  $\theta$  角)。根据 (1) 式可以计算得到在 750 °C 热处理 2 h 后微晶玻璃中  $\beta-ZnSiO_4$  晶体的晶粒平均尺寸的约 25 nm。由于析出  $\beta-ZnSiO_4$  纳米晶的远小于可见光波长, 因此微晶玻璃样品对于可见光具有较高的透光率。

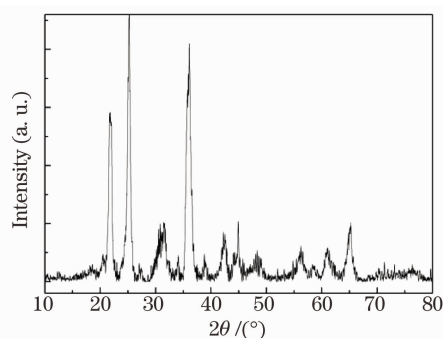


图 2  $Ti^{4+}$  掺杂微晶玻璃的 XRD 谱

Fig. 2 XRD spectrum of  $Ti^{4+}$  doped glass-ceramic

### 3.2 吸收光谱

图 3 为 750 °C 热处理 2 h 的摩尔分数比为  $n(SiO_2) : n(Al_2O_3) : n(ZnO) : n(K_2O_3) : n(TiO_2) = 30 : 20 : 30 : 19.4 : 0.5$  微晶玻璃和玻璃样品的吸收光谱。由图可知在 300 ~ 800 nm 波段范围内玻璃和微晶玻璃的吸收光谱没有明显的吸收峰, 热处理后

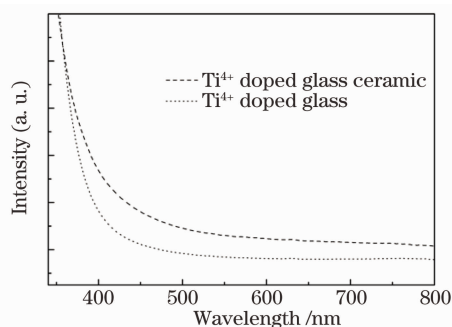


图 3  $Ti^{4+}$  掺杂玻璃和微晶玻璃的吸收光谱

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

的微晶玻璃吸收系数略高于玻璃样品。根据所得的吸收光谱, 未见  $Ti^{3+}$  离子的吸收特征峰, 所以本实验在正常气氛下熔制的硅酸盐玻璃中,  $Ti$  以  $Ti^{4+}$  的形式存在<sup>[4,7~9]</sup>。

### 3.3 激发光谱和发射光谱

图 4 为 750 °C 热处理 2 h 的摩尔分数  $n(TiO_2) = 0.5$  掺杂的  $\beta-ZnSiO_4$  硅酸盐微晶玻璃的激发光谱 (监测波长为 495 nm)。从图 4 中可观察到在 275 nm 处微晶玻璃有较宽的激发谱带, 故取激发波长为 275 nm。图 5 为通过 275 nm 氙灯激发下  $n(TiO_2) = 0.5$  掺杂  $\beta-ZnSiO_4$  硅酸盐玻璃和微晶玻璃随着热处理温度变化的发射光谱, 从图 5 中可以看到, 在室温下玻璃样品和微晶玻璃样品可观察到宽带发光 (350 ~ 650 nm), 为  $Ti^{4+}$  的  $(3d_0) - O^{2-} (2s_2 3p_6)$  的电荷迁移跃迁所导致的发光。与未热处理玻璃相比, 微晶玻璃样品的发光强度大大增强, 随着热处理温度的升高, 发光强度先增加后减少。其原因可以解释为热处理后  $Ti^{4+}$  掺杂微晶玻璃中出现的  $\beta-ZnSiO_4$  纳米晶,  $Ti^{4+}$  逐渐取代了  $Zn^{2+}$  使  $Ti^{4+}$  所处的局域环境发生了变化, 导致了微晶玻璃中  $Ti^{4+}$  发光强度随着热处理温度升高而增加, 当热处理温度为 750 °C 时, 发光强度达到了最大。随着热处理温度的继续升高, 微晶玻璃的纳米晶颗粒增大, 使微晶玻璃变得不透明, 从而导致热处理温度为 790 °C 时, 发光强度变弱。

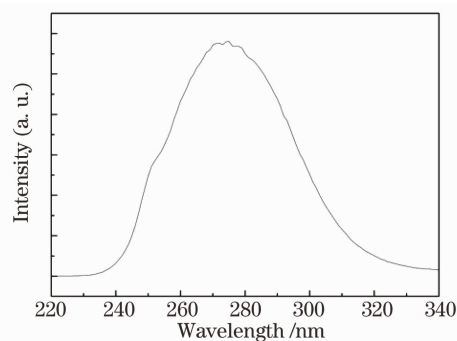


图 4  $Ti^{4+}$  掺杂硅酸盐玻璃的激发光谱

Fig. 4 Excitation spectrum of  $Ti^{4+}$  doped glass ceramics

图 6 是 750 °C 热处理 2 h 的  $Ti^{4+}$  掺杂  $\beta-ZnSiO_4 : [n(Ti^{4+}) = x]$  微晶玻璃的发射光谱。当  $Ti^{4+}$  含量较低时 ( $x < 0.05$ ), 随着  $Ti^{4+}$  含量的增加, 发光强度迅速增强, 当含量增大到 0.5 时, 发光强度达到最大, 随着  $Ti^{4+}$  含量继续增加, 发光强度开始降低, 出现了明显的浓度猝灭现象。从图 6 中可观察到, 通过 275 nm 紫外光激发, 未掺杂  $Ti^{4+}$  的微晶玻璃在室温下可观察到宽带蓝光 (380 ~ 460 nm) 发射, 表明宽

带蓝光来自微晶玻璃基质发光,具体可以解释为: $\beta$ - $\text{ZnSiO}_4$  微晶玻璃中有大量的氧空位和锌空位,氧空位缺陷能级中的电子在紫外光激发后价带中留下的空穴在锌空位缺陷能级处复合从而产生宽带蓝光(400~460 nm)发光<sup>[15]</sup>。微晶玻璃中掺入  $\text{Ti}^{4+}$  后,基质玻璃的发光被  $\text{Ti}^{4+}$  离子发光宽带发光(350~650 nm)湮没。

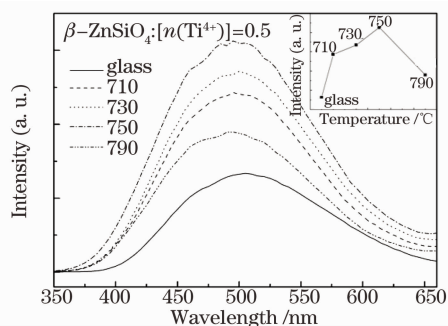


图 5  $\text{Ti}^{4+}$  掺杂玻璃和不同热处理温度情况下的微晶玻璃发射光谱

Fig. 5  $\text{Ti}^{4+}$  doped as-made glass emission spectra of glass ceramics heat-treated at different temperature

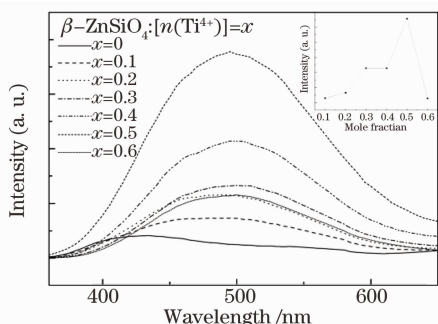


图 6  $\beta\text{-ZnSiO}_4:n(\text{Ti}^{4+})=x$  掺杂微晶玻璃的发射光谱

Fig. 6 Emission spectra of  $\beta\text{-ZnSiO}_4:n(\text{Ti}^{4+})=x$  glass ceramics

将 750 °C 热处理 2 h 的摩尔分数为  $n(\text{Ti}^{4+})=x$  掺杂微晶玻璃的荧光光谱经色坐标换算得到微晶

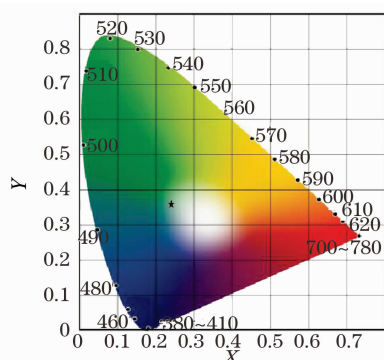


图 7  $\text{Ti}^{4+}$  掺杂微晶玻璃的色坐标

Fig. 7 Chromaticity points of  $\text{Ti}^{4+}$  doped glass ceramics

玻璃的色坐标为(0.242, 0.363)如图 7 所示。由图 7 可以观察到,在 275 nm 激发下, $\text{Ti}^{4+}$  掺杂微晶玻璃发光接近白光区域

## 4 结 论

本文成功制备了含有  $\beta\text{-ZnSiO}_4$  纳米晶的  $\text{Ti}^{4+}$  掺杂硅酸盐微晶玻璃,并对  $\text{Ti}^{4+}$  离子在热处理前后的发光进行了研究。主要结论有:晶化处理后玻璃基质中存在  $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$  纳米晶粒,大小约为 25 nm;与未处理的玻璃相比,微晶玻璃的发光大大增强;在 275 nm 激发下, $\text{Ti}^{4+}$  掺杂微晶玻璃出现了强烈宽带光,其色坐标接近白光区域。研究表明,  $\text{Ti}^{4+}$  掺杂微晶玻璃可作为一种 LED 荧光基质材料。

## 参 考 文 献

- Zhang Long, Zhang Junjie, Qi Changhong *et al.*. Energy transfer and upconversion in  $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{AlF}_3$ -based fluoride glass[J]. *Chinese J. Lasers*, 2000, **A27**(5): 459~465
- 张 龙, 张军杰, 祁长鸿等.  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  共掺的氟铝基玻璃的能量传递与上转换发光[J]. *中国激光*, 2000, **A27**(5): 459~465
- Li Chenxia, Kang Juan, Zheng Fei *et al.*. Upconversion luminescence of  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped oxyfluoride silicate glass ceramics[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(5): 1184~1189
- 李晨霞, 康 娟, 郑 飞等.  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺的氧氟硅酸盐微晶玻璃上转换发光[J]. *中国激光*, 2009, **36**(5): 1184~1189
- Li Chenxia, Xu Shiqing, Ye Renguang *et al.*. Optical properties of  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-K}_2\text{CO}_3$  Glass-Ceramic[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(4): 1084~1087
- 李晨霞, 徐时清, 叶仁广等.  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  掺杂的微晶玻璃发光特性研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(4): 1084~1087
- Y. Hizhnyi, A. Oliynyk, O. Gomenyuk *et al.*. Electronic structure and optical properties of Ti-doped phosphate crystals [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2007, **144**(1-3): 7~10
- X. Meng, K. Tanaka. Intense greenish emission from  $d^0$  transition metal ion  $\text{Ti}^{4+}$  in oxide glass[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**: 051917-1~3
- A. Sennaroglu. Broadly tunable  $\text{Cr}^{4+}$ -doped solid-state lasers in the near infrared and visible [J]. *Prog. Quantum Electron.*, 2002, **26**(6): 287~352
- L. H. C. Andrade, S. M. Lima. Long fluorescence lifetime of  $\text{Ti}^{3+}$ -doped low silica calcium aluminosilicate glass [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **100**(2): 027402-1~027402-4
- T. Sato, M. Shirai, K. Tanaka *et al.*. Strong blue emission from Ti-doped  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  crystals [J]. *J. Lumin.*, 2005, **114**(2): 155~161
- T. Sekiya, M. Tasaki, K. Wakabayashi *et al.*. Relaxation process in anatase  $\text{TiO}_2$  single crystals with different colors [J]. *J. Lumin.*, 2004, **108**(1-4): 69~73
- N. M. Avram, M. G. Brik, C. N. Avram *et al.*. Energy levels of transition metal ions in laser Crystals: Crystal field analysis and electron-phonon interaction [J]. *Rom. Journ. Phys.*, 2006, **51**(1-2): 151~175
- M. Kumar, A. Uniyal, A. P. S. Chauhan *et al.*. Optical absorption and fluorescent behaviour of titanium ions in silicate glasses [J]. *Bull. Mater. Sci.*, 2003, **26**(3): 335~341
- U. Hömmerich, Y. Shen, K. Bray. High-pressure luminescence

- studies of  $\text{Cr}^{4+}$ -doped laser materials [J]. *J. Lumin.*, 1997, **72-74**: 139~140
- 13 N. B. Angert, N. I. Borodin, V. M. Garmash *et al.*. Lasing due to impurity color centers in yttrium aluminum garnet Crystals at wavelengths in the range 1.35 ~ 1.45  $\mu\text{m}$  [J]. *Sov. J. Quantum. Electron.*, 1988, **18**(1): 73~74
- 14 W. Jia, H. Liu, S. Jaffe *et al.*. Spectroscopy of  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{4+}$  ions in forsterite [J]. *Phys. Rev. B*, 1991, **43**(7): 5234~5242
- 15 Chen Wenxin, Zhang Jingxian, Yi Shoujun *et al.*. Blue-purple long afterlow luminescence property of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Ga}$  [J]. *J. Jinan University*, 2004, **25**(3): 322~330
- 陈文新, 张静娴, 易守军 等.  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Ga}$  蓝紫色长余辉的发光特性 [J]. 暨南大学学报, 2004, **25**(3): 322~330