

# Ce<sup>3+</sup> 掺杂铝酸锌微晶玻璃的制备与发光性能研究

李巍, 苏晓惠, 吴名东, 郑剑华

(福建工程学院 材料科学与工程学院, 福建 福州 350118)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶法成功制备 Ce<sup>3+</sup>:ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>(ZAS)微晶玻璃。通过 X 射线粉末衍射(XRD)、透射电镜(TEM)和荧光光谱仪(PL)系统研究了铈离子掺杂浓度与热处理温度对 ZAS 微晶玻璃的结构与发光性能的影响。结果表明,900℃ 热处理后在非晶基体中析出了平均晶粒尺寸为 13 nm 的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石纳米晶;ZAS 微晶玻璃的荧光发射峰峰值位于 381 nm,属于 Ce<sup>3+</sup> 离子的 5d→4f 跃迁,当 Ce<sup>3+</sup> 掺杂浓度为 3% 时发光性能达到最佳。

**关键词:** 铝酸锌;微晶玻璃;Ce<sup>3+</sup>;溶胶-凝胶法;发光性能

**中图分类号:** TB321

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1672-4348(2017)03-0264-04

## Preparation and luminescence properties of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup> glass ceramics by sol-gel method

Li Wei, Su Xiaohui, Wu Mingdong, Zheng Jianhua

(College of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

**Abstract:** Transparent glass ceramics of Ce<sup>3+</sup>:ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>(ZAS) were synthesized by a sol-gel method. X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and photoluminescence (PL) spectra were employed to study the influence of thermal treatment temperature and Ce<sup>3+</sup> concentration on the microstructure and luminescence properties of ZAS glass ceramics. The spinel ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano-crystals sized about 13 nm distribute homogeneously among the glass matrix after thermal treatment at 900 °C. A violet emission centered at 381 nm corresponding to the 5d→4f transition of Ce<sup>3+</sup> ions is observed. Furthermore, the luminescence properties are the best, when Ce<sup>3+</sup> concentration is 3%.

**Keywords:** ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; ZAS glass ceramics; Ce<sup>3+</sup> dopant; sol-gel method; luminescence property

铝酸锌(ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)是一种宽禁带半导体材料,带隙为 3.8 eV,密堆积面心立方结构,空间群为 Fd3m<sup>[1]</sup>,有很好的光学及催化特性。微晶玻璃<sup>[2]</sup>的强度高、抗热好、耐腐蚀、损耗低<sup>[3]</sup>,在光电磁等领域应用广泛。稀土 Ce<sup>3+</sup> 离子的发光是 d-f 跃迁,属于宇称允许的,其发光波长会随基质材料不同而变化,具有宽发射谱带、高效吸收、短荧光寿命等优点,是一种重要的掺杂敏化离子<sup>[4]</sup>。

因此许多研究者对 Ce<sup>3+</sup> 在荧光粉与玻璃陶瓷等基质材料中的敏化性能进行了研究<sup>[5-7]</sup>,但对其在微晶玻璃基质中的发光特性研究还较少。

商品化白光 LED 灯主要通过蓝光 LED 芯片激发黄色荧光粉混合形成<sup>[8]</sup>,需要用环氧树脂或硅胶作封装材料。但环氧树脂或硅胶会发生老化泛黄,使得白光偏移,出现光圈效应等<sup>[9-11]</sup>。相比之下,稀土离子掺杂微晶玻璃成本低,制备工艺简

收稿日期: 2017-02-28

基金项目: 国家大学生创新创业项目(201510388003);福建工程学院大学生创新创业项目(xj2016002);福建工程学院校科研发展基金项目(GY-Z0665)

通讯作者: 李巍(1981-),男,福建连城人,副教授,博士,研究方向:功能材料。

单,物化性能稳定,光学性能优异,是一类很有应用前景的白光 LED 荧光材料<sup>[12-13]</sup>。

微晶玻璃的制备方法主要有熔体急冷法、烧结法和溶胶-凝胶法等。相比于前两者,溶胶-凝胶法制备温度低、获得的材料纯度高、透明性好、析出晶粒度小、无需成核为纳米晶掺杂微晶玻璃一种常用的方法。本实验采用溶胶-凝胶法,以 ZAS 微晶玻璃为基质,掺杂不同浓度的  $\text{Ce}^{3+}$  得到透明的块状玻璃,研究其显微结构与发光性能。

## 1 实验

采用溶胶-凝胶法制备 ZAS 微晶玻璃,具体步骤如下:

1) 配液:先量取正硅酸四乙酯、乙醇、DMF,加入硝酸调节 pH 值,在磁力搅拌器上搅拌 30 min,即获得预水解液。取硝酸锌、硝酸铝,不同浓度(1%、2%、3%、5%、8%)的硝酸铈,加入去离子水,在磁力搅拌器上搅拌溶解,大约 20 min。将得到的溶液缓慢滴入预水解液,边滴边搅。继续在磁力搅拌器上搅拌 2 h,得到溶胶。(以上所用药品均为分析纯)

2) 静置:将得到的溶胶装入称量瓶在室温下陈放一周(夏季)或 10 d(冬季),得到湿凝胶。

3) 烘干:待样品凝结成固体后,将称量瓶放入烘箱中,从 30 °C 开始升温至 60 °C,累计在烘箱中陈放 3 d,得到干凝胶。

4) 热处理:取出不同浓度  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂的微晶玻璃,分别放置在不同温度(800、900 °C)的高温烧结炉进行烧结,保温时间为 3 h,随炉冷却。

5) 显微结构与荧光性能测试:采用 D8-advance 型 X 射线衍射仪测试样品晶相结构,测试条件为:Cu 靶  $K_{\alpha}$  射线(01.540 6 nm),管电流 40 mA,管电压 40 kV,测试角度  $2\theta$  为  $10^{\circ} \sim 90^{\circ}$ ,扫描速率为  $4^{\circ}/\text{min}$ ;采用 JEM-2100 透射电镜观测样品形貌;利用 F-4 荧光光谱仪在室温下测定荧光发射谱。

## 2 结果分析

### 2.1 XRD 分析

从图 1 可得到,在干凝胶与 800 °C 热处理样品的 XRD 图谱中仅有一个中心位于  $22^{\circ}$  的宽衍射峰,是典型的非晶态  $\text{SiO}_2$  衍射峰,表明没有晶相生成。热处理温度升高到 900 °C,晶相衍射峰

出现在非晶鼓包上,对应于尖晶石相  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  纳米晶(JCPDS05-669),表明 900 °C 热处理后在玻璃基体中析出了  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  晶相。根据 XRD 测试结果,选择(220)、(311)、(400)、(422)和(511)晶面,用晶面间距公式  $d_{hkl}^2 = a^2 / (h^2 + k^2 + l^2)$  测得  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  晶胞常数为  $a = 0.8075 \text{ nm} (\pm 0.0012)$ ;通过 Scherrer 公式  $D = 0.9\lambda / (\beta \cos\theta)$ ,计算得到析出的  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  纳米晶尺度为 13 nm。

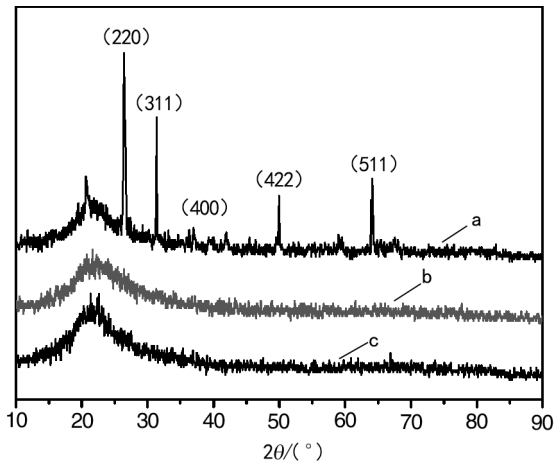


图 1  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂 ZAS 微晶玻璃不同温度热处理的 XRD 谱图 a:干凝胶 b:800 °C c:900 °C

Fig.1 X-ray diffraction patterns of ZAS glass-ceramics annealed at different temperatures (a) dry gel; (b) 800 °C; (c) 900 °C

### 2.2 TEM 分析

为进一步分析材料的微观特征,实验采用透射电镜进行观察,具体见图 2。从 TEM 中发现,800 °C 热处理的样品中只呈现典型的非晶形貌 TEM 特征,未观测到明显的晶粒存在(图 2A)。说明  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂 ZAS 微晶玻璃在 800 °C 热处理温度后没有  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  晶相生成。而在 900 °C 热处理的样品中有大量 5~8 nm 的粒子均匀分布在非晶基体中(图 2B),是由  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  纳米晶从  $\text{SiO}_2$  玻璃基质中沉淀析出造成,与 XRD 分析结果基本一致。

### 2.3 PL 荧光光谱分析

为研究  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂 ZAS 微晶玻璃的荧光性能,对掺杂不同浓度  $\text{Ce}^{3+}$  离子的 ZAS 微晶玻璃(900 °C 热处理)的激发与发射谱进行测试。从图 3 可看出,在激发谱中有一个峰值位于 279 nm 的宽激发峰,对应于  $\text{Ce}^{3+}$  离子的  $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$  跃迁。随着

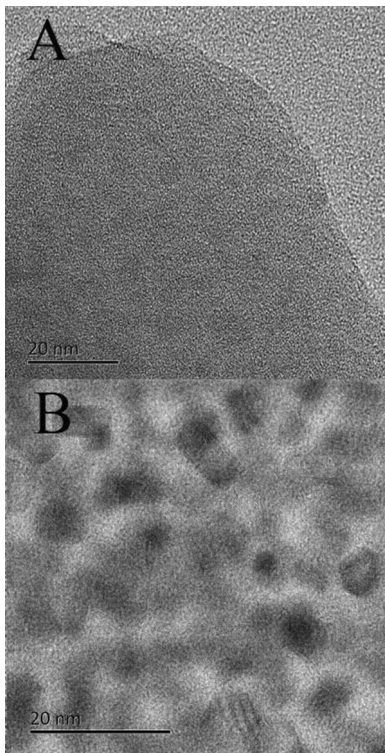


图 2  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂 ZAS 微晶玻璃热处理温度分别为 800  $^{\circ}\text{C}$  (A)、900  $^{\circ}\text{C}$  (B) 的透射电镜图

Fig.2 TEM photographs of ZAS glass ceramics heat-treated at 800 $^{\circ}\text{C}$  (A) and 900 $^{\circ}\text{C}$  (B)

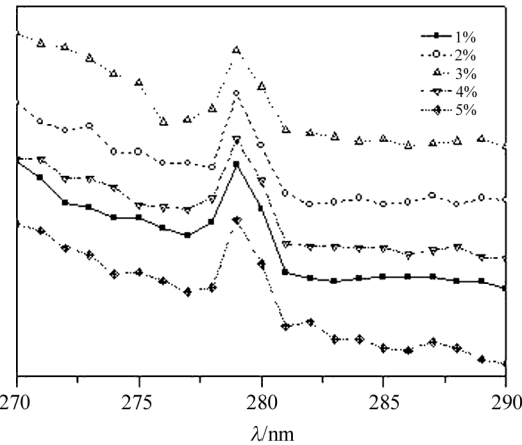


图 3 不同浓度  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂 ZAS 微晶玻璃激发光谱图

Fig.3 Emission spectra of ZAS glass ceramics doped with different concentrations of  $\text{Ce}^{3+}$  ions

$\text{Ce}^{3+}$  离子掺杂浓度的提高,该激发峰的位置与峰型没有发生明显变化。

在 280 nm 激发下,900  $^{\circ}\text{C}$  热处理的  $\text{Ce}^{3+}$  离子掺杂 ZAS 微晶玻璃呈现一个峰值位于 381 nm 的

宽带荧光发射峰,其对应于  $\text{Ce}^{3+}$  的  $5\text{d} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$  跃迁,如图 4 所示。从图 5 可看出,随着  $\text{Ce}^{3+}$  离子掺杂浓度增加,荧光发射强度先增加后降低。当掺杂浓度为 3% 时,荧光发射强度最高。这是由于  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂浓度太高时,会产生浓度猝灭而导致发光强度减弱。因此, $\text{Ce}^{3+}$  离子在 ZAS 微晶玻璃中的最佳掺杂浓度为 3%。

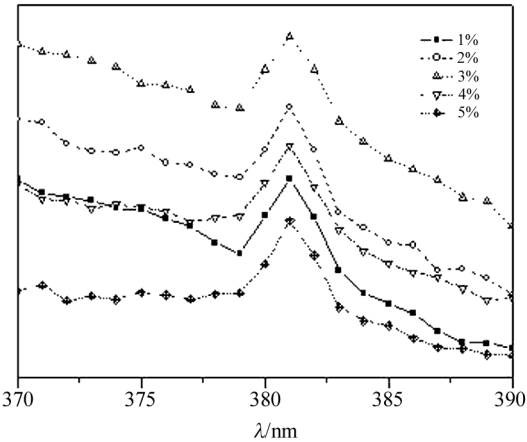


图 4 不同浓度  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂 ZAS 微晶玻璃发射光谱图

Fig. 4 Emission spectra of the ZAS glass ceramics doped with different concentrations of  $\text{Ce}^{3+}$  ions

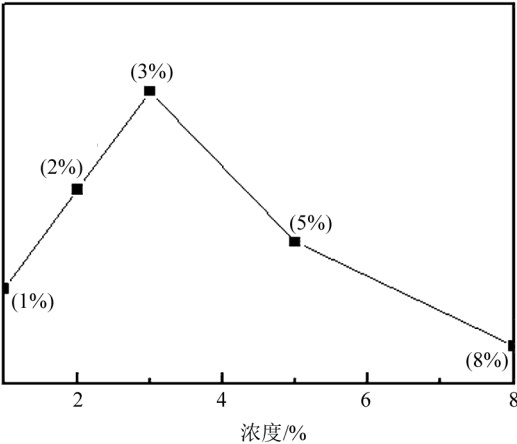


图 5 不同浓度  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂 ZAS 微晶玻璃最高强度发射光谱图

Fig.5 Highest strength emission spectra of ZAS glass ceramics doped with different concentrations of  $\text{Ce}^{3+}$  ions

## 4 结语

采用溶胶-凝胶法成功制备了  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂 ZAS 微晶玻璃,在热处理温度为 900  $^{\circ}\text{C}$  时铝钨尖晶石

$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  晶相在非晶基体析出,晶粒平均尺寸 12.5~14.0 nm。 $\text{Ce}^{3+}$  掺杂浓度为 3% 时,荧光发射最强。该稀土离子  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂 ZAS 微晶玻璃将有望应用于白光 LED 领域。

### 参考文献:

- [1] Suzuki T, Horibuchi K, Ohishi Y. Structural and optical properties of  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system glass-ceramics containing  $\text{Ni}^{2+}$ -doped nanocrystals[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005, 351(27/28/29): 2304-2309.
- [2] 田培静. 稀土掺杂  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  系发光微晶玻璃的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2008, 5(6): 9-10.
- [3] Gouveia-Neto A S, Bueno L A, Nascimento R F, et al. White light generation by frequency upconversion in  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped fluorolead germanate glass[J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(9): 114-116.
- [4] Muller G. Electroluminescence, semiconductors and semimetals[M]. San Diego: Academic Press, 2000.
- [5] 李巍, 陈文哲, 郑婵. 钴离子掺杂铝酸锌透明微晶玻璃的制备和光学特性[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(10): 2-5.
- [6] Cui Xingshui, Chen Wenzhe. Preparation and luminescence properties of  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2:\text{RE}^{3+}$  ( $\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ce}$ ) glass ceramics by sol-gel method[J]. 发光学报, 2015, 36(4): 2-6.
- [7] 李巍, 陈文哲, 郑婵. 过渡族离子掺杂尖晶石微晶玻璃的研究进展[J]. 机械工程材料, 2014, 38(4): 1-4.
- [8] 冯永安, 雷小华, 任林娇, 等. 可调白光发射的  $\text{Ce}, \text{Tb}, \text{Eu}$  共掺钙硼硅酸盐发光玻璃[J]. 发光学报, 2013, 34(3): 1-6.
- [9] Darcy D D. White light emitting device based on UV LED and phosphor blend[J]. J Am Ceram Soc, 2004, 23(3): 35-56.
- [10] 刘行仁, 薛胜薛, 黄德森, 等. 白光 LED 现状和问题[J]. 光源与照明, 2003, 3(3): 4-8.
- [11] Liang X L, Yuan S L. Optical properties of  $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$  co-doped  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SrO}$  glasses[J]. Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B, 2010, 51(4): 226-229.
- [12] Zhu C F, Yang Y X, Liang X L, et al. Rare earth ions doped full-colour luminescence glasses for white LED[J]. Journal of Luminescence, 2007, 126(56): 707-710.
- [13] Lakshminarayana G, Yang R, Qiu J R, et al. White light emission from  $\text{Sm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  codoped oxyfluoride alumino silicate glasses under UV light excitation[J]. Applied Physics, 2009, 42(3): 14-25.

(责任编辑: 陈雯)