

# 用于可见照明的超宽带黄色荧光玻璃\*

刘自军 杨旅云 陈乔乔 余阳 戴能利 李进延†

(华中科技大学光电子科学与工程学院, 武汉光电国家实验室, 武汉 430074)

(2012年5月15日收到; 2012年6月30日收到修改稿)

报道了一种新的可用蓝光发光二极管(LED)有效激发的黄色发光玻璃. 这种超宽带黄色荧光玻璃样品是在低硅钙铝酸盐玻璃基质中掺杂 $\text{Ce}^{3+}$ , 并采用熔融法制备的. 通过对吸收光谱、激发光谱、荧光光谱以及不同激发源下荧光强度和峰值波长的测试, 分析了样品的发光特性. 并利用蓝光LED来激发样品, 获得白光发射. 从色坐标的计算和玻璃本身的优势来看, 这一发光体系在照明和显示等方面具有很大的潜在应用价值.

**关键词:** 黄色荧光, 光谱特性, 发光玻璃

**PACS:** 78.55.Qr, 76.30.Kg, 32.30.Jc, 71.55.Jv

## 1 引言

与传统照明光源相比, 被誉为第4代照明光源的白光发光二极管(LED)有许多优点, 如效率高、体积小、能耗少、响应快、寿命长、无污染等, 因此有着显著的节能前景和庞大的未来照明市场<sup>[1-3]</sup>. 此外, 传统的照明和显示材料是基于电激发汞蒸汽产生的254 nm紫外光来激发灯管内壁荧光材料发光的. 由于汞元素本身会造成严重的环境污染, 并且254 nm紫外线对人体本身也有伤害, 因此进入21世纪以来主要的白光光源由黄色荧光粉与蓝光LED混合而成, 成为现今主流的照明方案<sup>[4-6]</sup>.

相对于荧光粉来说, 发光玻璃是一类更重要的荧光材料, 因为它具有很多荧光粉无法实现的优点, 比如易于形成各种形状、价格低廉、优良的透明性等等<sup>[7-9]</sup>. 这将大大降低照明系统的工艺复杂程度和生产成本. 因此, 发光玻璃在照明和显示领域将有很好的应用前景. 但近几年很多学者的研究主要集中在以磷酸盐或硼酸盐作为玻璃基质, 主要是考虑了稀土离子和过渡金属离子在这几种玻璃基质中的溶解度相对较大, 易实现较大的掺杂

量, 易提高荧光强度. 但这几种玻璃基质由于本身固有的性质导致化学稳定性差和物理性能差<sup>[3,4]</sup>, 不适合应用于环境条件比较苛刻的地方. 另外也有不少学者研究了性能相对稳定的硅硼酸盐玻璃体系<sup>[1,6,10]</sup>, 在这种体系中实现了荧光发射. 由于声子能量高, 稀土溶解度较低等因素的影响, 这种发光玻璃的荧光效率比较低. 另一种发光材料YAG:  $\text{Ce}^{3+}$  玻璃陶瓷近年来获得比较成功的发展, 其不仅具有了晶体发光强度高的发光特性, 还具有了玻璃的可塑性. 但其在玻璃载体的选择上具有一定的局限性, 玻璃本身熔化温度不能太高; 另一方面随着玻璃中YAG微晶含量的增加以及微晶尺寸的增大, 透明性能会越来越差<sup>[11,12]</sup>. 而单纯的熔融玻璃掺杂稀土材料不受高温的限制, 并且随着掺杂浓度的升高, 玻璃透明性不会发生明显的改变. 虽然以这些玻璃成分为基质掺杂发光的研究获得了很多成果, 但是它们本身固有的缺点以及对发光峰位和发光带宽调节能力的有限性是比较难以克服的.

本文利用的基质玻璃除了具有氧化物玻璃的优良特性外, 还具有低声子能量的特性. 声子能量为 $800\text{ cm}^{-1}$ , 位于硅酸盐玻璃 $1100\text{ cm}^{-1}$ 以及非氧化物玻璃 $500\text{ cm}^{-1}$ 之间. 又根据软玻璃具有比较低的声子能量, 同时也具有比较强的晶场这一特性,

\* 国家高技术研究发展计划(批准号: 2011AA030201)和中央高校基本科研经费(批准号: 2010QN053)资助的课题.

† E-mail: ljj@mail.hust.edu.cn

可以推论出这一低声子能量的基质必然具有比较强的晶场. 再综合考虑到  $\text{Ce}^{3+}$  离子的 5d 电子极易受外围晶场的影响而改变发光波长和带宽, 在这一玻璃基质中必然可以实现可调节的宽带可见发光. 另一方面, 这一玻璃体系也具有较好的成玻性能. Sampaio 研究小组对  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  掺杂的低硅钙铝酸盐玻璃的成玻性能进行了详细的测试分析. 通过 DTA 曲线分析, 玻璃转变温度  $T_g$ , 结晶温度  $T_x$  以及软化温度  $T_d$  分别为 850, 1050 和 900 °C. 虽然随着掺杂浓度的增加  $T_g$ ,  $T_x$  都有所下降, 但成玻性能的特征参数 ( $T_x - T_g$ ) 一直在 200 °C 附近 [13].

为了减少有害的非辐射弛豫跃迁, 提高玻璃的发光效率, 本试验样品的熔制需要在真空条件下进行. 这种熔制气氛可以尽量减少  $\text{OH}^{-1}$  的残留. 在这种玻璃中由于声子能量比较低, 对无辐射弛豫影响小, 进而  $\text{OH}^{-1}$  的影响就会成为主要因素. 另一方面, 非氧化性的烧结气氛还有利于高价铈离子向低价态的转变, 促进发光中心的形成.

## 2 实验

### 2.1 发光玻璃样品的制备

本实验所有样品均采用熔融法制备. 基质组成为 8%  $\text{SiO}_2$ -58%  $\text{CaO}$ -27%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -7%  $\text{MgO}$ , 其中各组分的浓度含量都为摩尔百分比 (mol%). 所用原料为分析纯的  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  以及  $\text{CeO}_2$ . 按化学计量比准确称取所需的各原料, 然后在玛瑙研钵中充分研磨均匀, 再装入刚玉或铂金坩埚中, 整体放入程序控制的真空高温炉中在 1600 °C 熔融 2 h 后, 将熔体浇铸在预先加热的垫板上淬冷成型. 为了消除样品中存在的残余应力, 提高样品的稳定性, 成型后立即在 600 °C 电阻炉中退火 1 h, 这一退火温度选择为低于玻璃转变温度  $T_g$ . 退火后的样品经切割和光学抛光后做成 15 mm × 15 mm × 1.5 mm 的玻璃块, 为下一步的光学测试做准备.

### 2.2 测试方法

荧光光谱和激发光谱用 Jasco FP-6500 型荧光光谱仪进行测定, 激发源为 200 到 750 nm 连续可调的宽带光源, 荧光测试范围为 200 到 900 nm. 所有测试在恒温恒湿环境下进行. 吸收光谱利

用 Lambda 35 型紫外分光光度计测定, 测试范围为 200 到 1100 nm. 拉曼光谱采用 HORIBA Jobin Yvon LabRAM HR 800 UV 光谱仪测定. 其中, 荧光光谱对激发源的依赖特性, 是通过依次增加激发光波长记录相应的荧光获得的. 激发波长从 250 nm 一直变化到 450 nm, 波长间隔为 5 nm.

## 3 结果及讨论

### 3.1 样品的吸收与拉曼光谱

图中样品 a 为未掺杂的基质玻璃, 用来与掺杂的样品 b 和 c 做对比. 其中, 样品 b 掺杂  $\text{Ce}^{3+}$  的浓度为 0.1 mol%, 样品 c 掺杂  $\text{Ce}^{3+}$  的浓度为 0.3 mol%. 随着  $\text{Ce}^{3+}$  浓度的增加样品的紫外吸收边带发生明显的红移, 这一宽带吸收峰归属于禁戒允许的 4f—5d 跃迁. 这同时也解释了样品颜色由掺杂前的无色到掺杂后略微黄绿色的变化原因: 随着吸收带的红移, 一部分蓝光被样品吸收掉, 呈现出的颜色就是被吸收掉蓝光的微黄绿色 [14—16]; 其次, 玻璃出现微弱颜色的另一个原因可能是  $\text{Ce}^{4+}$  离子并没有在真空气氛中完全还原为  $\text{Ce}^{3+}$  离子. 另一个值得注意的地方是, 在蓝光以后的可见光区一直到近红外区, 不论掺杂与否样品的吸收强度几乎都是零. 这对于照明用的光学玻璃是非常重要的, 可以提高光的透过性, 提高光电转换效率.

图 1 中下图为基质玻璃和掺杂样品的拉曼光谱, 激发光波长为 544 nm. 根据文献资料, 我们认为 548  $\text{cm}^{-1}$  处的拉曼峰是由于具有四个桥氧的铝氧四面体的对称振动引起的; 767  $\text{cm}^{-1}$  处的拉曼峰是由于具有三个桥氧和一个非桥氧的铝氧四面体振动引起的; 最强的 855  $\text{cm}^{-1}$  处的拉曼峰是由于具有四个非桥氧的硅氧四面体的伸缩振动引起的 [13,17—20]. 如图 1 所示, 少量  $\text{Ce}^{3+}$  离子的加入没有对玻璃的拉曼光谱产生明显的影响. 由拉曼光谱的形状可以得知, 这一体系中并没有形成晶体结构, 仍然是无序的玻璃态.

在玻璃网络结构中的非桥氧键不能满足稀土离子大配位数的要求, 从而导致稀土离子为了分享非桥氧而团簇到一起. 异种离子的团簇减小了粒子之间的距离, 有利于能量传递的发生; 而同种离子之间的团簇由于增加了能量迁移的次数, 使能

量更容易被缺陷俘获或更容易产生离子之间的交叉弛豫而浪费掉. 已有很多关于 Al 在玻璃基质中起到分散剂作用的报道, 加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  后提供了额外的非桥氧键, 使团簇的离子分散开来, 增加了自由离子的浓度, 降低了离子的团簇效应和荧光猝灭效应. 本文拉曼光谱中较强的非桥氧共振峰直观地证明了 Al 在玻璃中起到的作用. 其次, 铝氧四面体  $[\text{AlO}_4/2]^{-1}$  也起到了电荷补偿的作用, 促进 Ce 离子由高价态向低价态的转变.

另一方面, 碱土金属  $\text{Ca}^{2+}$  离子的加入也起到了增加非桥氧的作用. 因为, 碱土金属氧化物为离子化合物, 其离子键强度要远远大于共价键强度, 这使得碱土金属与氧之间的极化率非常小, 而氧与稀土氧化物中心原子的极化率就必然很强, 氧与中心原子形成共价原子对. 再则, 碱土金属还具有很高的光学碱度, 也就是具有很强的供给电子的能力. 这两方面共同促成了这一基质比较高的掺杂特性.

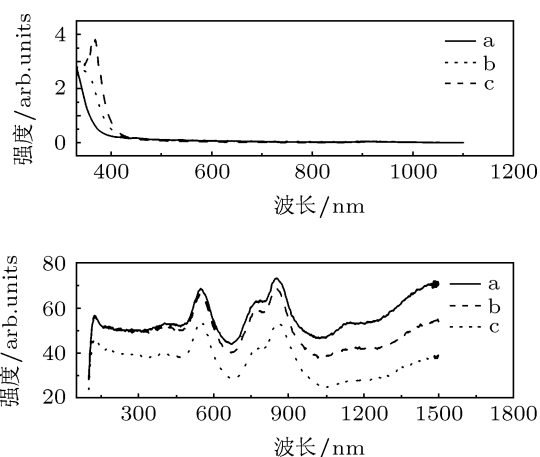


图1 基质以及掺杂样品的吸收光谱(上图)和拉曼光谱(下图), 样品厚度均为 1.5 mm

### 3.2 激发和荧光光谱特性

图 2 中, 左边三条谱线为激发谱, 监测波长为 520 nm; 右边三条谱线为相应的荧光光谱, 激发波长为 405 nm. 样品 a, b, c 对应的  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂浓度分别为 0.1 mol%, 0.2 mol% 和 0.3 mol%. 光谱随着掺杂浓度的增加发光强度依次增强, 其中, 发光谱和激发谱中明显的双峰现象, 是由于激活离子在玻璃中所处的格位不同, 5d 电子层受到的影响大小不同所致. 激发光谱归咎于  $\text{Ce}^{3+}$  离子的 4f—5d 跃迁吸收, 荧光光谱为经过斯托克斯位移后的 5d—4f 跃迁.  $\text{Ce}^{3+}$  离子的发光强烈的依赖于基质的组成, 随着基质成分的改变, 稀土  $\text{Ce}^{3+}$  离子所受到的共价

键和晶场强度的影响也随之改变, 发光波长可从紫外连续变化到黄色. 这是由于满电子层的 5s 和 5p 轨道只是屏蔽掉了基质环境对 4f 电子层的影响, 却不能保护到外层的 5d 轨道电子<sup>[21,22]</sup>. 因此, 如果基质具有强的共价性或晶场,  $\text{Ce}^{3+}$  离子的 5d 电子轨道能量就会变小, 发射光谱相应地发生红移. 本文中获得的发射光谱峰值波长在 520 nm, 相对于其他常用的氧化物发光玻璃如硅酸盐玻璃、磷酸盐玻璃、硼酸盐玻璃等, 发射波长红移了一百多纳米, 由蓝紫光区域红移到黄光区域. 但与晶体相比还具有一定的差距, 因其不具备规则的晶格结构, 对稀土离子的限制作用比较小.

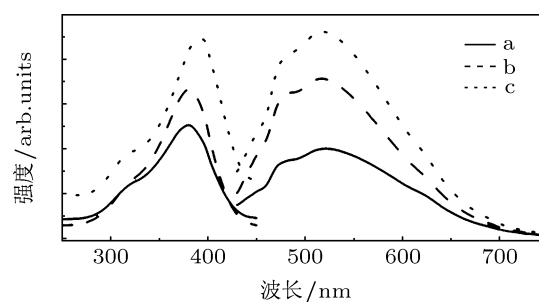


图2 不同  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂浓度样品的激发和荧光光谱

这一发光体系与其他的白光晶体(例如钇铝石榴石晶体、硅酸锶晶体)相比, 发光范围更宽, 从 400 nm 一直到 750 nm. 因此, 希望成为白光光源黄色荧光粉的另一替代者, 从而进一步提高光源的显色指数. 产生这一超宽带发光的原因可以归为非等效的  $\text{Ce}^{3+}$  离子格位在玻璃体中非均匀的分布、电子云膨胀效应以及晶场分裂等.

导致电子云膨胀效应产生的原因主要有两方面<sup>[21]</sup>. 一是带负电荷的配体离子或离子团使金属激活离子的有效正电荷减少, 导致 d 层电子轨道膨胀, 电子之间排斥作用减小, 从而使能级能量降低, 光谱发生红移. 本文基质体系中包含大量的  $[\text{AlO}_4]^-$ , 因此会产生明显的电子云膨胀效应. 二是金属激活离子与配体形成共价键, 使电子轨道变大, 由原子轨道形成分子轨道. 本文基质中含有大量的  $\text{Ca}^{2+}$  离子, 随着  $\text{Ca}^{2+}$  离子的加入体系中非桥氧的含量也会增加, 使氧原子的极化性也就是共价性增强<sup>[14,21]</sup>. 电子轨道变大后, 电子之间的排斥能降低, 促使 5d 能级能量降低, 最终导致光谱发生红移. 此外, 晶场的作用会导致 5d 能级进一步分裂成子能级, 进一步减小了基态与激发态之间的能带

宽度.

### 3.3 激发波长对荧光峰的影响

本节给出了  $Ce^{3+}$  掺杂玻璃样品在不同激发波长激发下, 荧光峰值强度和峰值波长的变化趋势. 荧光强度随着激发波长由 250—450 nm 以 5 nm 为步长渐次增长, 呈现出先增强后减弱的趋势, 其中在 375 nm 激发下荧光效率最高, 并且整体强度变化曲线非常平滑. 而峰值波长的变化则有很大的跳跃性, 主要集中在 425, 475 和 535 nm 三个地方. 结合图 3 中的荧光谱表明, 激活离子分布在两种不同的格位当中: 一个发光中心集中在 425 nm, 另一个在 520 nm 附近. 这一推论通过图 4(a) 中对荧光光谱的峰值拟合得出, 发光谱可分成两个高斯峰. 而 475 nm 是由两个峰值变化过程中相互叠加形成的.

依据这一变化关系, 我们可以得出不仅通过改变蓝光 LED 发光强度或样品玻璃厚度调节发光

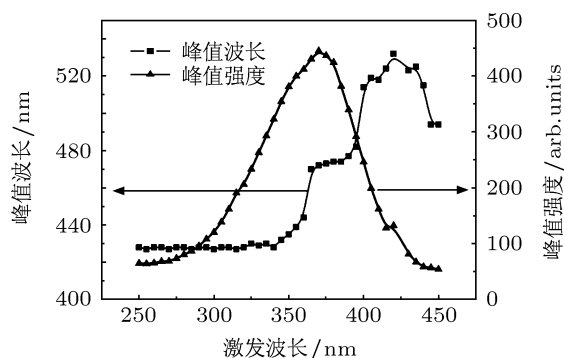
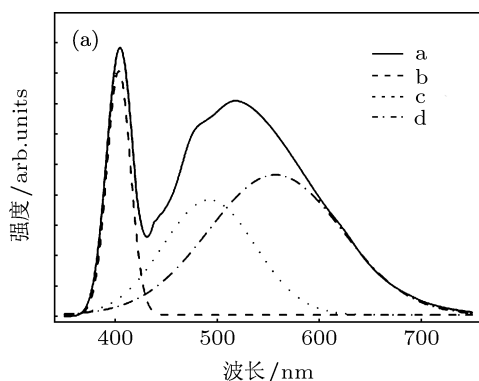


图 3  $Ce^{3+}$  掺杂玻璃样品在不同激发波长下荧光峰值波长和荧光峰值强度的变化趋势



颜色 (如图 4), 还通过改变激发波长来达到调节发光的目的. 因为随着激发源的变化, 荧光峰值波长和强度都会相应地发生变化. 不同的格位在造成不同发光峰值波长的同时, 激发波长也具有不同的峰位, 如图 2 中的激发谱, 在紫外区和蓝光区各有一个激发峰. 但是, 由于发光强度和发光波长都在发生变化, 增加了调节配色方案的设定难度. 在接下来的工作中, 我们将更详细地对这一机理进行研究, 通过色坐标、显示指数等的计算来获得发光可调的发光玻璃.

### 3.4 玻璃样品的白光发光特性

图 4(a) 中 a 曲线为实际测试光谱, b, c, d 为分出的三个高斯分峰. 为了获得白光发光, 我们采用最经典的组合, 蓝色 LED 加黄色荧光玻璃. 图 4(a) 中 405 nm 附近的窄缝为激发光被吸收后剩余的蓝光以及部分玻璃荧光的叠加, 宽带发光为  $Ce^{3+}$  掺杂玻璃的荧光光谱. 在图 4(b) 中给出了在蓝光 LED 激发下样品的色坐标  $a$ , 与标准的白光光源色坐标  $o$  比较接近. 图中拟合的高斯峰分别对应着蓝光 LED 被样品吸收后剩余的蓝光以及处于两种不同格位中的  $Ce^{3+}$  离子的发光. 这三个波长基本上分别对应于红绿蓝三色. 因此, 利用调节蓝光 LED 强度与玻璃黄色荧光强度比例的方法实现对输出光色坐标的调节. 一方面可以通过调节蓝光 LED 的强度实现对白光输出的调节, 也可以通过改变荧光玻璃的厚度实现这一调节. 其发光色坐标  $a$  虽然没有达到标准的理想值, 但其值也是在椭圆白光区域内且比较接近.

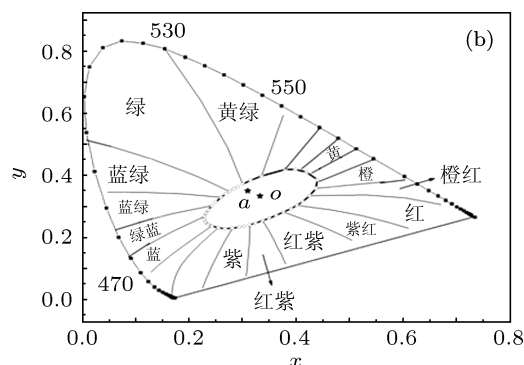


图 4 蓝光 LED 激发黄色荧光玻璃产生的荧光光谱 (a) 和以此为根据计算出的色坐标 (b)

## 4 结论

本文采用熔融法在低硅钙铝酸盐玻璃基质中制备了  $\text{Ce}^{3+}$  单掺的黄色发光玻璃, 报道了这一体系的发光特性, 并对其进行了分析. 体系中大量的铝氧四面体和钙离子促成了这一优异的发光特性, 它们通过电子云膨胀效应、共价效应使  $\text{Ce}^{3+}$  离子的发光由蓝紫外红移到了黄光区域, 实现了石榴石

晶体的作用. 然而玻璃相对于荧光粉具有很大的天然优势, 再加上  $\text{Ce}^{3+}$  离子本身所具有的大吸收系数和高发光强度, 这种发光玻璃在显示、照明等领域具有很大的潜在应用价值.

对华中科技大学分析测试中心给予测试方面的帮助表示感谢.

- [1] Li P L, Wang Z J, Wang Y, Yang Z P, Guo Q L, Li X, Yang Y M, Fu G S 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5831 (in Chinese) [李盼来, 王志军, 王颖, 杨志平, 郭庆林, 李旭, 杨艳民, 傅广生 2009 物理学报 **58** 5831]
- [2] Jayasimhadri M, Jang K, Lee H, Chen B, Yi S, Jeong J 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 3105
- [3] Chen D P, Miyoshi H, Akai T, Yazawa T 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 231908
- [4] Liu W, Chen D P, Miyoshi H, Kadono K, Akai T 2005 *Chem. Lett.* **34** 1176
- [5] Liu Y H, Qing W D, Gao W G, Hu Y S, He T, He H Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8200 (in Chinese) [刘元红, 庆卫东, 高文贵, 胡运生, 何涛, 何华强 2010 物理学报 **59** 8200]
- [6] Yang L Y, Yamashita M, Akai T 2009 *Opt. Express* **17** 6688
- [7] Babu P, Jang K H, Kim E S, Shi L, Seo H J, Lopez F E, Rodriguez-Mendoza U R, Lavin V, Vijaya R, Jayasankar C K, Moorthy L R 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 013516
- [8] Luo Q, Qiao X, Fan X, Yang H, Zhang X, Cui S, Wang L, Wang G 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 043506
- [9] Gouveia-Neto A S, Bueno L A, do Nascimento R F, da Silva E A, da Costa E B, do Nascimento V B 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 091114
- [10] Liu S, Zhao G, Lin X, Ying H, Liu J, Wang J, Han G 2008 *J. Solid State Chem.* **181** 2725
- [11] Fujita S, Sakamoto A, Tanabe S 2008 *IEEE J. Sel. Top Quantum Electron.* **14** 1387
- [12] Nishiura S, Tanabe S, Fujioka K, Fujimoto Y 2011 *Opt. Mater.* **33** 688
- [13] Sampaio J A, Catunda T, Gandra F, Gama S, Bento A C, Miranda L, Baesso M L 1999 *J. Non-Cryst. Solids* **247** 202
- [14] Jang H S, Young D 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 041906
- [15] Jang H S, Kang J H, Won Y H, Lee S, Jeon D Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 71908
- [16] Liu Z J, Dai N, Luan H, Sheng Y, Peng J, Jiang Z, Li H, Yang L, Li J 2010 *Opt. Express* **18** 21138
- [17] Sampaio J A, Gama S, Baesso M L, Catunda T 2005 *J. Non-Cryst. Solids* **351** 1594
- [18] de Sousa D F, Sampaio J A, Nunes L, Baesso M L, Bento A C, Miranda L 2000 *Phys. Rev. B* **62** 3176
- [19] Baesso M L, Bento A C, Duarte A R, Neto A M, Miranda L, Sampaio J A, Catunda T, Gama S, Gandra F 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 8112
- [20] Utegulov Z N, Eastman M A, Prabakar S, Mueller K T, Hamad A Y, Wicksted J P, Dixon G S 2003 *J. Non-Cryst. Solids* **315** 43
- [21] Blasse G, Grabmaier B C 1994 *Luminescent Materials* (Berlin: Springer)
- [22] Zeng X H, Zhao G J, Zhang L H, He X M, Hang Y, Li H J, Xu J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 612 (in Chinese) [曾雄辉, 赵广军, 张连翰, 何晓明, 杭寅, 李红军, 徐军 2005 物理学报 **54** 612]

# Super broadband yellow emission glass suitable for white lighting\*

Liu Zi-Jun Yang Lü-Yun Chen Qiao-Qiao Yu Yang Dai Neng-Li Li Jin-Yan†

(Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, College of Optoelectronic Science and Engineering,  
Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

(Received 15 May 2012; revised manuscript received 30 June 2012)

## Abstract

We present a new glass able to produce ultra-broadband yellow fluorescence. The luminescence system is  $\text{Ce}^{3+}$  doped low silica calcium aluminosilica glass excited by blue light emitting diode (LED). The glass is prepared by the conventional melting process. We analyze the luminescence properties of the samples by measuring their absorption spectra, excitation spectra, fluorescence spectra. Furthermore, we study the influence of excitation wavelength on the fluorescence intensity and peak wavelength. The doped glass combined with blue LED to obtain the white lighting is achieved. Besides we calculate the Commission Internationale de l'Eclairage chromaticity coordinate. Therefore these glasses have large potentials to be used as white lighting phosphor materials.

**Keywords:** yellow emission, spectral characteristic, luminescent glass

**PACS:** 78.55.Qr, 76.30.Kg, 32.30.Jc, 71.55.Jv

---

\* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2011AA06Z228) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 2010QN053).

† E-mail: ljj@mail.hust.edu.cn