

文章编号: 1000-7032(2009)02-0247-05

Eu掺杂SiO₂纳米基质的发光特性

江 东¹, 胡晓云^{1*}, 张德恺¹, 马益平¹, 郑新亮¹, 张 昕^{1,2}, 樊 君³

(1. 西北大学 物理学系, 陕西 西安 710069;

2. 西北大学 光子学与光子技术研究所, 陕西 西安 710069; 3. 西北大学 化工学院, 陕西 西安 710069)

摘要:采用溶胶-凝胶(sol-gel)法制备了Eu掺杂的SiO₂干凝胶,分别用光致发光(PL)光谱、透射电镜(TEM)、扫描电镜(SEM)、红外吸收(IR)谱等分析手段对样品进行了表征,研究了SiO₂的基质中Eu³⁺、Eu²⁺的发光特性以及退火温度对发射光谱的影响,并对其发光机理进行了分析。结果表明,样品掺杂均匀,颗粒尺寸大约在50~80 nm,硼(B)离子进入SiO₂网格,成为了基质的一部分,改变了基质的网络结构。当采用258 nm激发样品时,随着退火温度的升高,红光发射强度先增强后减弱。对于经800 °C退火处理的样品红光发射最强,出现了576 nm(⁵D₀→⁷F₀),620 nm(⁵D₀→⁷F₂),658 nm(⁵D₀→⁷F₃)3条谱线,其中主峰位于620 nm红光发射,对应于Eu³⁺离子的⁵D₀→⁷F₂超灵敏跃迁,进一步说明B离子参与到基质中,形成了Si—O—B键,导致Eu³⁺离子所处配位环境的对称性降低,从而有利于Eu³⁺离子的特征发射;当采用271 nm激发样品时,随着退火温度的升高,蓝光发射强度先增强后减弱,经850 °C退火的样品400~500 nm蓝光发射最强,归属于Eu²⁺的5d→4f的跃迁发射,证明在铝离子(Al³⁺)存在的情形下,在高温退火过程中Al³⁺部分取代Si⁴⁺形成AlO₄⁻基团,掺杂Eu³⁺填补AlO₄⁻基团附近的空位,增加了Eu³⁺周围的AlO₄⁻四面体中氧原子的电子给予能力,使得Eu³⁺还原成Eu²⁺,从而得到了较强的蓝光发射。但是,当退火温度达到900 °C时,由于稀土离子发生位置的迁移形成团簇红光和蓝光都明显地降低。

关 键 词:溶胶-凝胶法; 稀土; 光致发光(PL); SiO₂基质; 微观结构

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55. Hx

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引言

近年来,随着显示技术的日益更新和应用领域的不断扩大,使得发光材料的应用更加广泛,促使许多研究者加快了对发光材料的制备和光学性能的研究^[1~3]。由于SiO₂具有多孔结构、折射率可调、比表面积大,以及良好光学特性,被广泛应用于光学、催化、机械等领域^[4]。另外,稀土离子具有丰富的能级和它们的4f电子的跃迁特性,使稀土发光材料在彩电、显像管、计算机显示器、照明、医学、核物理和辐射场、军事等领域都得到广泛的应用^[5,6]。同时,由于sol-gel法具有掺杂均匀性好、温度低、反应过程易于控制等优点,可以实现稀土离子RE³⁺掺杂的硅基发光材料^[5,6]。

本文中采用sol-gel法制备了Eu掺杂SiO₂干凝胶,并利用PL光谱等分析手段对样品进行了

表征。主要研究了不同退火温度对样品发光性质的影响,并对其发光机理进行了分析。

2 实验

2.1 制备

准确量取1 mol正硅酸乙酯(TEOS)、10 mol无水乙醇(EtOH)、2 mol去离子水(H₂O),以盐酸为催化剂,配制一定量的加入硼酸(H₃BO₃)的SiO₂前驱溶液,向配制好的溶液中分别加入0.5%的Eu(NO₃)₃·6H₂O和0.2%的Al(NO₃)₃·9H₂O,搅拌4 h,溶液呈透明。将溶液陈化48 h后,制得透明溶胶。将溶胶置于真空干燥箱,在50 °C下干燥48 h获得干凝胶。将干凝胶研磨后在马福炉中以不同温度退火处理2 h,制得样品。

2.2 表征与测试

采用JSM-6700F冷场发射扫描电子显微镜

收稿日期: 2008-07-09; 修订日期: 2008-08-21

基金项目: 国家自然科学基金(20876125); 西北大学研究生自主创新项目(07YZZ019); 陕西省教育厅科技计划(08JK451)资助项目

作者简介: 江东(1980-),男,山西神池人,主要从事发光材料和发光薄膜的研究。

*: 通讯联系人; E-mail: hxy3275@nwu.edu.cn

(SEM)、JEM-3010高分辨透射电子显微镜(TEM)对样品的表面结构进行表征;样品的红外光谱特征谱带分析,采取KBr压片法,用型号为EQUINOX55的红外光谱仪在 $3\ 999.64 \sim 399.193\text{ cm}^{-1}$ 的范围内对样品进行扫描获得样品的红外光吸收图谱;采用WGY-10型荧光分光光度计测量样品激发光谱与发射光谱。

3 结果与讨论

3.1 微观结构分析

3.1.1 红外吸收光谱

图1为经 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火处理的样品的红外吸收光谱,图中在 $462.39, 676.22, 802.88, 1\ 097.24, 1\ 393.47, 3\ 435.66\text{ cm}^{-1}$ 处出现六个吸收峰。研究表明^[7], $1\ 393.47\text{ cm}^{-1}$ 的峰是Si—O—B—键的伸缩振动引起的, $1\ 097.24, 802.88, 462.39\text{ cm}^{-1}$ 的峰来自于Si—O—Si键的伸缩振动和弯曲振动, 674.22 cm^{-1} 的吸收峰归结于非对称伸缩振动。已有研究表明,在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火处理的样品中出现 $1\ 644\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰来自H—O—H链之间的弯曲振动^[8]。但是,经 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火处理的样品 $1\ 644\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰消失。这说明经高温热处理过程改变了基质的网络结构,样品中的—OH基团和水分子不断脱去,基质中Si—O—B键增强,由于B离子进入 SiO_2 网格,破坏了网络的对称性,减少了基质中的猝灭中心^[9],有利于发光。

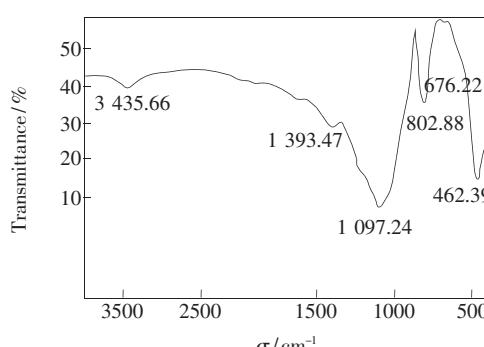


图1 经 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火处理样品的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of the sample annealed at $750\text{ }^{\circ}\text{C}$

3.1.2 SEM 和 TEM 电镜分析

图2(a)给出了经 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火处理样品的SEM图,从图中可以看出样品的颗粒不规则,有明显的团聚现象,颗粒尺寸大约在 $50 \sim 80\text{ nm}$,研究表明纳米粒子大的比表面积有利于提高发光性能^[10]。为了进一步观察样品的微观结构,采用透

射电镜测试样品颗粒表面形貌如图2(b),从图2(b)可以看出,样品表面分布均匀,没有裂纹,在单个颗粒表面呈现坑洼状,这可能是团聚的B离子的作用,说明B离子均匀地分布在基质中,成为基质的一部分改变了基质的网络结构,使得网络的对称性有所降低。在对称性较低的配位环境中有助于 Eu^{3+} 离子的特征发射^[8]。

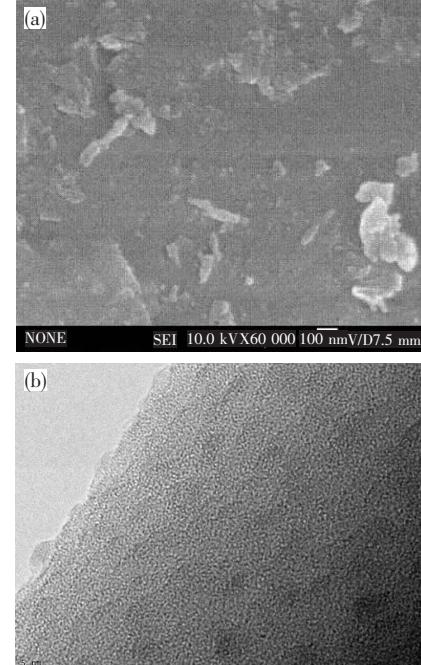


图2 (a)850 °C退火处理样品的扫描电镜(SEM)图;(b)850 °C退火样品透射电镜(TEM)图

Fig. 2 (a) SEM photograph and (b) TEM photograph of the xerogel annealed at $850\text{ }^{\circ}\text{C}$

3.2 发光性质

3.2.1 退火温度对 Eu^{3+} 离子红光发光性能的影响

通常 Eu^{3+} 的特征发射谱线位于红色光区,这些谱线在发光与显示中有着重要的应用^[11,12]。图3给出了 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火处理样品的红光激发光谱和发射光谱,激发光谱在 258 nm 处呈现强的激发峰,发射光谱在红光区呈现强的发射。 Eu^{3+} 的发射谱线对应于 $4f^6$ 电子组态内从激发态 ${}^5\text{D}_0$ 能级到 ${}^7\text{F}_J(J=0 \sim 6)$ 能级的跃迁发射。由于 ${}^5\text{D}_0$ 能级不被晶体场分裂($J=0$),发射跃迁的分裂是由 ${}^7\text{F}_J$ 能级的晶体场分裂引起的,因此发射光谱呈现3条谱线,分别是 $576\text{ nm}({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0)$, $620\text{ nm}({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)$, $658\text{ nm}({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3)$ 。其中,位于 620

nm的主峰归属于Eu³⁺的⁵D₀→⁷F₂超灵敏跃迁,这是由于B离子参与到了基质中,改变了基质的网络结构, Eu³⁺的4f⁶电子组态混入到相反宇称的组态中,使得⁵D₀→⁷F₂电偶极跃迁发射强度明显增加。

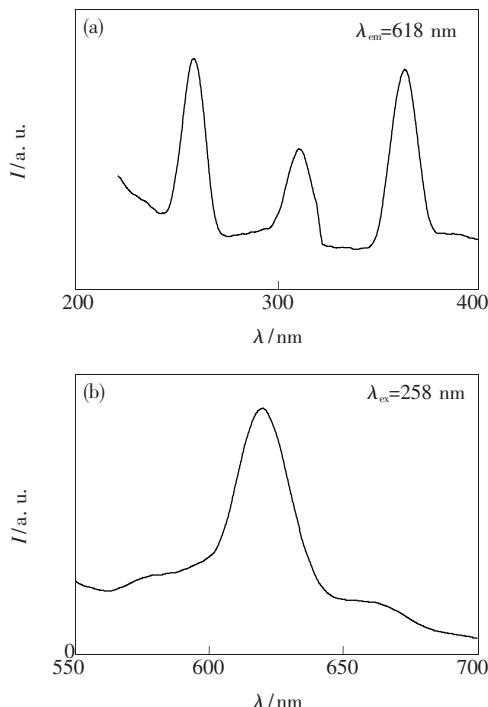


图3 800 °C退火处理样品的激发光谱(a)和发射光谱(b)

Fig. 3 Excitation spectra (a) and emission spectra (b) of the sample annealed at 800 °C

图4为不同退火温度处理干凝胶样品的发射光谱,可以看出,随着退火温度的升高发光强度先增强后减弱,经800 °C退火处理光强最强。850 °C退火处理的样品发光强度显著下降。可能是由

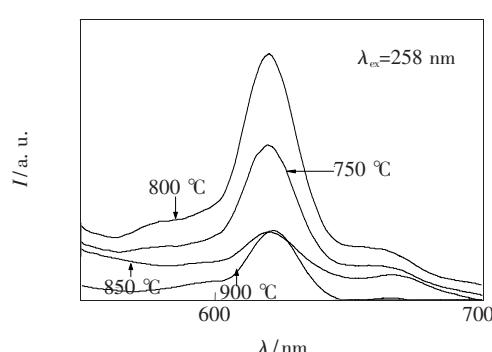


图4 不同退火温度处理的样品的发射光谱

Fig. 4 Influence of annealing temperature on the emission spectra of xerogels

于随着退火温度的升高,改变了基质的网络结构,导致Eu³⁺离子所处的配位环境的对称性降低,因此,主峰⁵D₀→⁷F₂的跃迁强度随着热处理温度的升高而增强。但在热处理温度太高时,非晶SiO₂尺寸将发生收缩, Eu³⁺彼此间的距离靠近,甚至有部分离子会发生团聚,从而使得离子间的能量传递加剧,部分能量通过基质网格迁移而消耗掉了;另外,高温处理过程中,部分Eu³⁺还原成Eu²⁺,因此导致Eu³⁺离子的特征发射强度(⁵D₀→⁷F₂)明显下降。

3.2.2 退火温度对Eu²⁺离子蓝光发光性能的影响

在二价稀土离子中,由于Eu²⁺在很多基质中表现出4f⁶5d¹→⁸S_{7/2}的宽带发光光谱(d→f跃迁)发射蓝光^[13]被引起关注。

图5给出了850 °C退火温度处理的样品的蓝光激发光谱和发射光谱,激发光谱在271 nm处呈现强的激发峰。图5(b)中,在400~500 nm波长范围内的波包应归属于Eu²⁺的5d→4f的跃迁发射。这是由于在稀土掺杂硅基的样品中,由于铝离子的引入改变了基质的网络结构, Al³⁺部分取代Si⁴⁺形成AlO₄⁻基团,掺杂Eu³⁺填补AlO₄⁻基

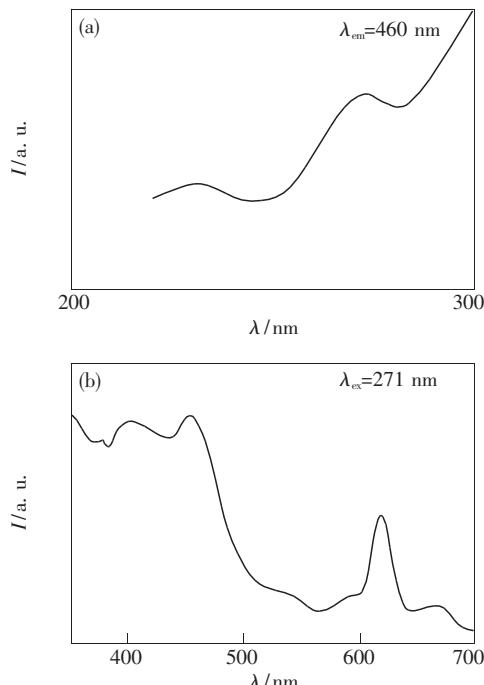


图5 经850 °C退火温度处理样品的激发光谱(a)和发射光谱(b)

Fig. 5 Excitation spectra (a) and emission spectra (b) of the sample annealed at 850 °C

团附近的空位,增加了 Eu^{3+} 周围的 AlO_4^- 四面体中氧原子的电子给予能力,使得 Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+} ,从而得到了较强的蓝光发射^[14]。

图6中随着退火温度的升高蓝光逐渐增强,经850℃退火处理的样品蓝光最强,随着退火温度的继续升高蓝光出现了明显的下降;而红光强度随着退火温度的升高逐渐增强,在800℃时红光最强,当退火温度继续升高至900℃时,红光强度显著下降(图4)。这主要是由于 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 总数量一定,而在基质中存在 Al^{3+} 的情形下高温有利于形成 AlO_4^- 基团,使得 Eu^{3+} 利于还原成

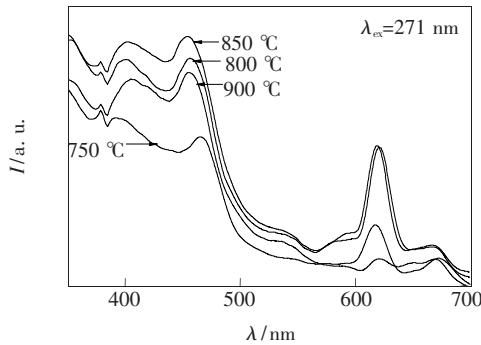


图6 不同退火温度处理的干凝胶的发射光谱

Fig. 6 Influence of annealing temperature on emission spectra of xerogels ($\lambda_{\text{ex}} = 271 \text{ nm}$)

Eu^{2+} ,随着退火温度的升高 Eu^{3+} 离子的浓度减少 Eu^{2+} 浓度将增加,红光的强度逐渐下降蓝光强度将增强。但经900℃退火处理的样品蓝光和红光都明显地下降,其原因可能是退火温度过高 Eu^{2+} 、 Eu^{3+} 部分发生位置迁移形成的团簇引起发射强度下降。

4 结 论

样品掺杂均匀,颗粒尺寸大约在50~80 nm。由于B离子进入 SiO_2 网格,形成了Si—O—B键,破坏了网络的对称性,在对称性较低的配位环境中有助于 Eu^{3+} 离子的特征发射。在258 nm激发下,主发射峰位于620 nm的红光发射,归属于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 超灵敏跃迁,随着热处理温度的升高,发射强度逐渐增强。经800℃退火处理的样品红光发射最强;在271 nm激发下出现了400~500 nm蓝光发射,随着退火温度升高蓝光强度将增强,经850℃退火处理的样品蓝光发射最强,当退火温度继续升高蓝光强度逐渐减弱。这主要由于 Eu^{3+} 周围的 AlO_4^- 四面体中氧原子的电子给予能力,使得 Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+} ,从而得到了较强的蓝光发射。退火温度过高 Eu^{2+} 、 Eu^{3+} 部分发生位置迁移形成的团簇引起发射强度减弱。

参 考 文 献:

- [1] Zhang Ruijun, Yan Weiping, Ma Lingzhi. Sol-gel synthesis of organic-inorganic composite phosphor and luminescence properties [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(1):126-130 (in Chinese).
- [2] Miura N, Kawanishi M, Matsumoto H, et al. High luminance blue-emitting BaAl_2S_4 : Eu thin-film electroluminescent devices [J]. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, 1999, **38**(ⅡB):1291-1292.
- [3] Liu Zhifu, Li Yongxiang, Xiong Yuhong, et al. Electroluminescence of SrAl_2O_4 : Eu^{2+} phosphor [J]. *Microelectronics Journal*, 2004, **35**(4):375-377.
- [4] Song Chunfeng, Yang Ping, Lu Mengkai, et al. Effect of preparation technology parameters on the photoluminescence properties of silica xerogel [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society* (硅酸盐通报), 2003, (2):89-92 (in Chinese).
- [5] Ohta M, Yasuda M, Takami M. Thermoluminescence properties of SiO_2 : Al, Eu [J]. *Journal of Alloys and Compounds* 2000, **303-304**:320-324.
- [6] Szu Sungping, Shu Chanping, Hwa Luu-Gen, Structure and properties of lanthanum galliogermanate glasses [J]. *J. Non-Crysta. Solids*, 1998, **240**(1-3):22-28.
- [7] Hu Xiaoyun, Fan Jun, Li Ting, et al. Enhanced emission from Eu^{3+} in B ions doped sol gel SiO_2 phosphors [J]. *Acta Photonica Sinica* (光子学报), 2005, **34**(9):1340-1345 (in Chinese).
- [8] Hu Xiaoyun, Fan Jun, Bai Jintao, et al. Enhanced emission of Eu^{3+} in boron ions doped sol-gel SiO_2 phosphors [J]. *J. Chin. Rare Earth Society* (中国稀土学报), 2005, **23**(6):695-699 (in Chinese).
- [9] Wu Hongying, Wang Xigui, Xie Datao, et al. Structure and luminescence properties of Tb-doped Si-based light-emitting materials in preparation process [J]. *Acta Physico-chimica Sinica* (物理化学学报), 2001, **17**(1):53-58 (in Chinese).

- [10] Zhang Ping, Li Lingxia, Xu Mingxia. A red luminescence naocrystallite of Sr₃Al₂O₆: Eu²⁺ new morphology and luminescence properties [J]. *Chin. J. Inorganic Chem.* (无机化学学报), 2007, **23**(9):1679-1682 (in Chinese).
- [11] Hu Xiaoyun, Fan Jun, Li Ting, et al. Novel trichromatic phosphor co-doped with Eu, Tb in SiO₂ gel matrix [J]. *China Science Bulletin*, 2007, **52**(4):444-449.
- [12] Ding Yunfeng, Min Hui, Yu Xibin. New Eu-doped phosphor prepared by sol-gel process [J]. *Materials Lett.* , 2004, **58**(3-4):413-416.
- [13] Lee Jee Hee, Kim Young Jin. Photoluminescent properties of Sr₂SiO₄: Eu²⁺ phosphors prepared by solid-state reaction method [J]. *Materials Science and Engineering B* , 2008, **146**(1-3):99-102.
- [14] Song C F, Yang P, Kai L M, et al. Enhanced blue emission from Eu, Dy co-doped sol-gel Al₂O₃-SiO₂ glasses [J]. *J. Phys. and Chem. Solids*, 2003, **64**(3):491-494.

The Luminescent Properties of Eu Doped SiO₂ Nano-matrix

JIANG Dong¹, HU Xiao-yun¹, ZHANG De-kai¹, MA Yi-ping¹,
ZHENG Xin-liang¹, ZHANG Xin^{1,2}, FAN Jun³

(1. Department of Physics, Northwest University, Xi'an 710069, China;

2. Institute of Photonics, Photon-Tochnology, Northwest University, Xi'an 710069, China;

3. Chemical Engineering College, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: Eu-doped SiO₂ matrix xerogels were prepared by sol-gel process. The samples were characterized with photoluminescence spectrum, transmission electron microscope (TEM), scanning electron microscope (SEM) and infrared absorption (IR) spectrum etc. The influence of annealing temperature on luminescent properties of the xerogels as well as influence of Eu³⁺, Eu²⁺ doped ions on the luminescence of the xerogels were presented. The mechanism of luminescence was studied. For the uniform doping samples, particle size was about 50~80 nm. The network structure of the matrix was changed because of boron (B) doping. Excited at 258 nm, with the increase of annealing temperature, the intensity of the red light emission at first enhanced, and then weakening. The red luminescent intensity of the sample annealed at 800 °C was the strongest. The spectral peaks are at 576 nm (⁵D₀→⁷F₀), 620 nm (⁵D₀→⁷F₂) and 658 nm (⁵D₀→⁷F₃), the strong red Eu³⁺ emission of the samples centered at 620 nm was due to the transitions of ⁵D₀→⁷F₂ of Eu³⁺. Further, this detailed to B into the matrix, formed Si—O—B bonds, leading to Eu³⁺ ions coordination environment with the lower symmetry, which is beneficial to the characteristic emission of Eu³⁺. In the presence of Al³⁺ and excited at 271 nm, the blue luminescent intensity of the sample annealed at 850 °C reached the strongest, a strong blue Eu²⁺ emission band centered at 400~500 nm was observed, which were due to the transitions of 5d→4f of Eu²⁺. The Al³⁺ ions can increase the electron donation ability of oxygen in AlO₄⁻ tetrahedron around Eu³⁺ and reduced Eu³⁺ to Eu²⁺. During the annealing process the rare earth ions may migrate and form clusters. Therefore, the red emission of Eu³⁺ and the blue emission of Eu²⁺ were obviously reduced as annealing temperature is up to 900 °C.

Key words: sol-gel method; rare earths; photoluminescence(PL); SiO₂ matrix; microstructure

CLC number: O482.31

PACS: 78.55. Hx

PACC: 3250F; 7855

Document Code: A