

含水量对 Tb:SiO₂ 光谱特性的影响

潘 静¹, 胡晓云^{1*}, 刘国敬¹, 张德恺¹, 樊 君²

1. 西北大学物理学系, 陕西 西安 710069

2. 西北大学化工学院, 陕西 西安 710069

摘 要 采用 sol-gel 法制备了稀土 Tb³⁺ 掺杂的 SiO₂ 发光干凝胶, 对样品微观结构和发光性能进行了表征, 研究了含水量对样品荧光强弱, 磷光特性, 发光衰减等的影响。结果表明: 当溶液中正硅酸乙酯、无水乙醇、蒸馏水配比为 1:4:4 时, 650 °C 退火样品的发光最强, 当配比为 1:4:5 时, 750 °C 退火样品的发光最强, 当配比为 1:4:6 时, 850 °C 退火样品的发光最强。随着含水量的增加, 经 750 °C 退火处理的样品, 发光强度先减弱后增强之后又减弱。可见, 含水量和退火温度同时影响着 Tb³⁺ 的发光, 对发光强度的影响形成了一个竞争机制。通过测试磷光, 初步得知基质中含有缺陷空位, 含水量对磷光强度影响趋势与荧光的趋势一致。此外, 含水量对发光衰减时间也有明显的影响。

关键词 溶胶-凝胶法; 二氧化硅干凝胶; 稀土掺杂; 发光特性; 磷光寿命

中图分类号: O482.3; O614.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)05-1179-05

引 言

由于 SiO₂ 在硅基纳米材料中具有潜在的应用前景, 且其本身具备优良的力学、化学和电学特性, 致密、稳定, 带隙较宽, 可提供强量子限制。Sol-gel 制备的 SiO₂ 玻璃是一种多孔光学材料^[1,2], 掺杂不同物质的纳米二氧化硅具有更加优越的性能。由于稀土离子 Tb³⁺ 具有优异的发光性能, 被广泛地用作绿光荧光粉发光中心, 同时由 Tb³⁺ 激活的硅酸盐有较强的紫外吸收, 高的量子效率、较好的发光亮度和光通效率等优点^[3-6], 成为三基色荧光粉中绿光的主要代表。

稀土掺杂 SiO₂ 干凝胶的发光强度随工艺参数^[3,4]的不同而变化。水和催化剂是凝胶制备过程中两个至关重要的因素, 加水量及催化剂加入量对干凝胶的网络结构和缺陷浓度影响很大, 从而导致其发光性质的变化。本文采用溶胶-凝胶法, 制备了稀土 Tb³⁺ 单掺 SiO₂ 纳米粉体, 通过改变加水量, 退火温度等因素优化基质环境, 得到了 Tb³⁺ 的强绿光发射, 研究了基质微观结构对其发光性能的影响。

1 实验与表征

实验过程中, 主要选用无机试剂来配置溶液, 按照一定

的摩尔百分比准确量取正硅酸乙酯, 无水乙醇搅拌 30 min 后, 得到混合均匀的溶液 A; 再准确量取一定量的无水乙醇、蒸馏水, 硼酸^[5], 浓盐酸, 混合搅拌 30 min, 得到溶液 B; 接着将溶液 A 与 B 混合, 保证 pH 值介于 1 与 2 之间, 搅拌一定时间后升温至特定温度加入硝酸铝, 搅拌 15 min, 最后降至室温, 0.5% (摩尔百分浓度) 的硝酸铽 (Tb(NO₃)₃ · 5H₂O), 使得最终混合溶液中正硅酸乙酯, 无水乙醇, 蒸馏水的摩尔比为 1:4:x (x=2, 3, 4, 5, 6), 继续搅拌 4 h 以上, 静置陈化一定时间, 从而制得 Tb 掺杂的稳定、均匀、透明的不同含水量的 SiO₂ 溶胶 (水含量 x=2, 3, 4, 5, 6 分别用 a, b, c, d, e 符号代表)。

将陈化好的溶胶先在真空干燥箱中, 在 0.09 MPa 的真空度下, 50 °C 干燥 24 h, 研磨。再将 50 °C 退火处理的粉末在马福炉中以 50 °C · (30 min)⁻¹ 的升温速率在一定温度下退火 2 h, 制得干凝胶样品。

采用 F-7000 紫外-可见荧光分光光度计, 测试样品的三维光谱、激发光谱、荧光发射谱、磷光发射谱和磷光寿命。采取 KBr 压片法, 用型号为 EQUINOX55 的红外光谱仪对样品在波长 3 999.64 ~ 3 99.193 cm⁻¹ 的范围内扫描, 测试粉末样品的红外光吸收图谱。

收稿日期: 2009-06-26, 修订日期: 2009-09-29

基金项目: 西北大学研究生交叉学科项目 (08 YJ C14), 国家自然科学基金项目 (20876125) 和陕西省教育厅科技计划项目 (08J K451) 资助

作者简介: 潘 静, 女, 1985 年生, 西北大学物理系硕士研究生 e-mail: 2003panjing@163.com

*通讯联系人 e-mail: hxy3275@nwu.edu.cn

2 结果与分析

2.1 红外光谱分析

图 1 是样品 e 经不同退火温度处理的红外吸收光谱, 图中出现 6 个吸收峰: $3\ 446.17$ 和 $1\ 636.83\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别对应于 $-\text{OH}$ 基团伸缩振动和 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 链之间的弯曲振动, 随着退火温度升高, 吸收幅度逐渐减小到消失, 说明 $-\text{OH}$ 基团不断脱去^[5-8], 基质趋于完整。 $1\ 405.04\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰归结于 $\text{Si}-\text{O}-\text{B}$ 键的振动, 说明 B 离子进入 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 网格中。 $1\ 094.69$ 和 $460.42\ \text{cm}^{-1}$ 峰来自于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的伸缩振动和弯曲振动, 随着退火温度升高, 吸收峰逐渐向高波数方向移动。 $797.71\ \text{cm}^{-1}$ 左右吸收峰由 SiO_4 四面体的振动产生。

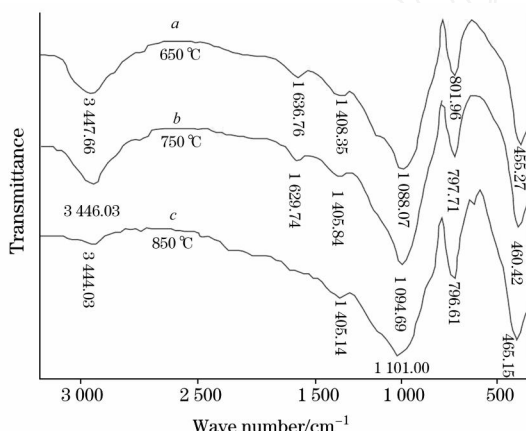


Fig 1 FTIR spectra of sample e annealed at different temperature

2.2 Tb^{3+} 掺杂 SiO_2 干凝胶样品的发光特性

图 2 是 Tb^{3+} 离子掺杂 SiO_2 干凝胶的三维扫描图, 激发波长 $200 \sim 450\ \text{nm}$, 发射波长为 $450 \sim 650\ \text{nm}$ 。图中除瑞利散射和拉曼散射外, 有 7 个发射位置, 其中 378 , 413 和 $438\ \text{nm}$ 对应于 $^5D_3 \rightarrow ^7F_k (k=6 \sim 4)$, 488 , 544 , 585 和 $619\ \text{nm}$ 附近分别对应于 Tb^{3+} 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_J (J=6, 5, 4, 3)$ 跃迁^[9,10]; 当发射波长为 $544\ \text{nm}$ 时, $272\ \text{nm}$ 为瑞利散射, $432\ \text{nm}$ 处为拉

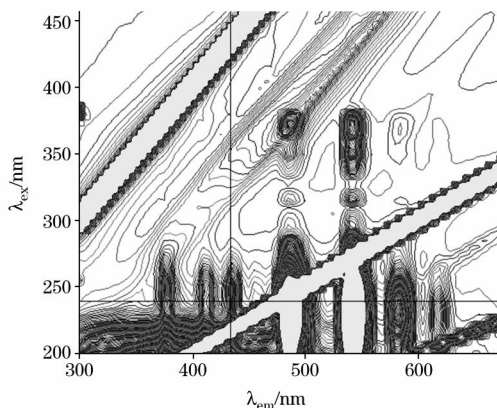


Fig 2 3D spectra of the sample e annealed at 850

曼散射, 在 $210 \sim 240\ \text{nm}$ 有较强的吸收波段, 在 316 , 350 , 367 和 $376\ \text{nm}$ 处也有较弱的吸收峰, 应该是 Tb^{3+} 的 $4f^8 - 4f^7 5d^1$ 允许跃迁的激发带。为了得到较强的绿光发射, 本文选用激发波长为 $230\ \text{nm}$ 。

图 3 是 e 样品经退火处理的发射光谱图, 其中插图为激发光谱。从图中可以看出, 发射最强峰位于 $544\ \text{nm}$ 附近, 说明样品有强绿光发射。

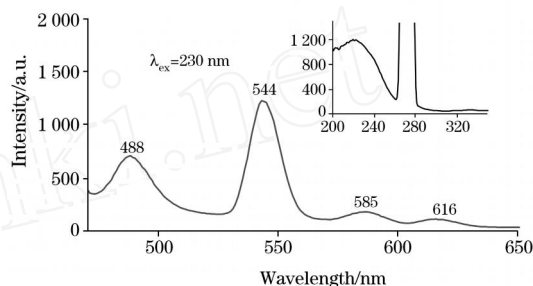


Fig 3 Emission spectra and Excitation spectra of sample e annealed at 850

2.3 退火温度对荧光强度的影响

图 4 是不同样品的发射光谱图, 从中可见, 当配比为 $1\ 4\ 4$ 时, $650\ ^\circ\text{C}$ 退火样品的发光最强; 当配比为 $1\ 4\ 5$ 时, $750\ ^\circ\text{C}$ 退火样品的发光最强; 当配比为 $1\ 4\ 6$ 时, $850\ ^\circ\text{C}$ 退火样品的发光最强。可见, 含水量和退火温度同时影响着 Tb^{3+} 的发光。从红外光谱可知, 随着退火温度的升高, $-\text{OH}$ 基团和 H_2O 分子不断减少, 大声子 ($-\text{OH}$ 和 H_2O 分子) 对荧光的猝灭作用减弱, 荧光加强。而随着退火温度的升高, 非晶 SiO_2 尺寸发生收缩, Tb^{3+} 彼此间的距离靠近, 浓度猝灭的概率增大, 导致荧光猝灭。

对 $1\ 4\ 5$ 的样品来说, 当退火温度在 $650\ ^\circ\text{C}$ 时, $-\text{OH}$ 基团较多, 大声子 ($-\text{OH}$ 和 H_2O 分子) 对荧光的猝灭作用起主导因素, 荧光比较弱; 随着退火温度的升高至 $750\ ^\circ\text{C}$, $-\text{OH}$ 不断脱去, 减少了大声子对荧光的猝灭, 荧光逐渐加强, 但是当温度升高到 $850\ ^\circ\text{C}$ 时, 由于团聚使浓度猝灭发生, 发光又减弱, 从中可以看出, 随退火温度的升高, 样品的发光存在一最佳退火温度。

对 $1\ 4\ 4$ 的样品来说, 退火温度高于 $650\ ^\circ\text{C}$ 时, 随着温度升高发光减弱, 浓度猝灭起主要作用。对 $1\ 4\ 6$ 的样品来说, 退火温度低于 $850\ ^\circ\text{C}$ 时, 随着温度降低发光减弱, $-\text{OH}$ 基团起主要作用。

2.4 含水量对荧光强度的影响

不同的加水量直接影响着溶胶-凝胶的形成过程, 理论上 $1\ \text{mol}$ 的 TEOS 只要 $2\ \text{mol}$ 的 H_2O 就可得到二维乃至三维网络结构, 当 $\text{H}_2\text{O} / \text{TEOS} < 2$ 时, 形成线性聚合物^[4], 实验发现几乎观察不到样品中 Tb^{3+} 的光发射, 说明基质中的离子所处的配位环境不利于 $545\ \text{nm}$ 的绿光发射。本实验选择 $\text{H}_2\text{O} / \text{TEOS} = 2, 3, 4, 5, 6$ 为研究对象。

为了研究水含量对 Tb^{3+} 发光特性的影响, 可将样品 a, b, c, d, e 所得干凝胶经 $850\ ^\circ\text{C}$ 退火处理, 它们的发射光谱如图 5(b)。结果表明, 加水量的变化只影响了凝胶的发光强

度,而未改变其发光位置。从图中可以看出,样品发光均比较强,随着加水量的增加,样品中 Tb^{3+} 离子光发射先减弱后又增强。

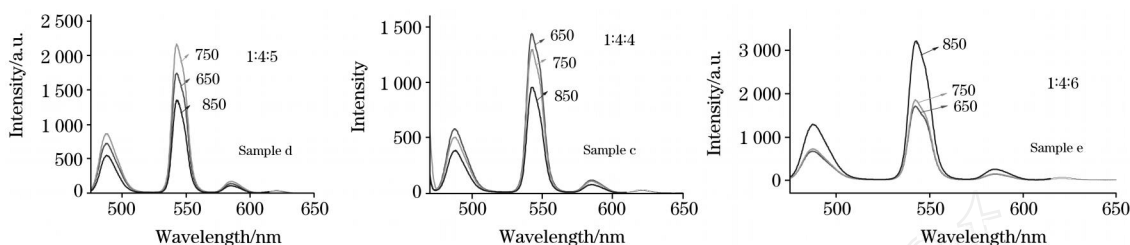


Fig 4 Influence of the annealed temperature on the emission spectra of different xerogels d, c, e ($\lambda_{ex} = 230$ nm)

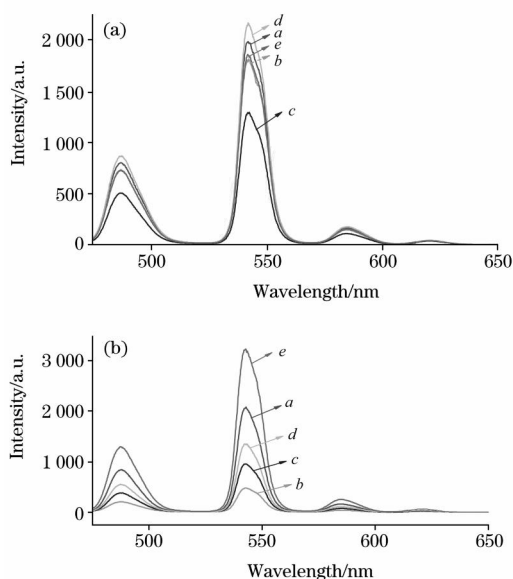


Fig 5 Influence of the amount of H_2O on the emission spectra of xerogels annealed at 750 (a) and 850 (b) ($\lambda_{ex} = 230$ nm)

在 850 退火温度下, $-OH$ 基团几乎脱去, 浓度猝灭效应起主要作用。发光强度随着含水量的增加先减小后增强, 发光强度随含水量的增加先减小的原因有待进一步研究; 当含水量继续增加时, 有利于稀土离子均匀分布, 减少其浓度猝灭的概率, 发光强度增加。经 750 退火处理的样品, 随着含水量的增加, 发光强度先减弱后增强之后又减弱。对于最先减弱后增强的原因, 与 850 处理样品现象的原因相同。最后发光强度又减弱, 归结于含水量较多时, 750 退火处理样品 $-OH$ 基团并没有完全失去, 这点从图 1 中可以看出, $-OH$ 基团的存在对荧光具有很强的猝灭作用, 导致发光强度减弱。

可见, 在干凝胶样品中, 在一定退火温度下, 有相应合适的配比使得稀土离子 Tb^{3+} 在基质中所处的配位环境有利于其 545 nm 的光发射。对此现象从理论角度分析, 须建立完整的动力模型, 模拟各种物理情况, 还有待探索。

2.5 含水量对磷光强度的影响

图 6 为样品 e 在 850 退火下加水量对磷光强度的影响。加水量对磷光强度与荧光强度的影响趋势一致。当紫外

线激发 $4f-5d$ 能带, 使得 Tb^{3+} 释放电子, 由于基质中存在的缺陷可以作为俘获陷阱, 激发停止后, 由于室温热扰动, 电子或空穴被释放出来, 重新与光离化的 Tb^{3+} 复合, 从激发态跃迁到基态即可产生发光, 即磷光。

磷光强度主要取决于缺陷能级中电子在单位时间内返回激发能态的速率和数目^[11,12]。由 sol-gel 制备的 SiO_2 干凝胶中有许多结构缺陷 (Si 悬键、氧空位等), 干凝胶网络中的结构缺陷数量的增加使更多的电子或空穴更容易激发, 从而增加发光过程中的辐射复合的数量, 使其相对发光强度提高。影响磷光强度的因素除了有上述分析的影响荧光强度的因素外, 还与材料中缺陷相关。

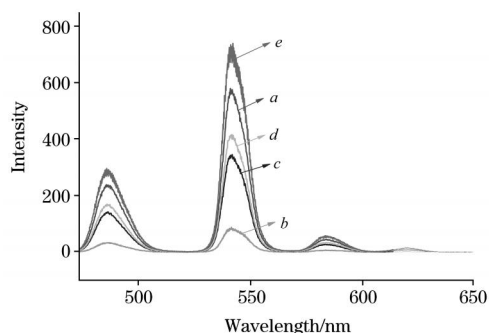


Fig 6 Influence of the amount of H_2O on the phosphorescence of xerogels annealed at 850 ($\lambda_{ex} = 230$ nm)

2.6 含水量对发光衰减规律的影响

样品 e 在 850 退火下, 利用时间分辨技术, 测试 Tb^{3+} 中 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (545 nm) 跃迁发光强度随时间变化的曲线, 见图 7(a), 得知发光都有一个上升和衰减的过程, 与材料的结构、掺杂以及激发方式有关。图中样品的发光衰减达到毫秒量

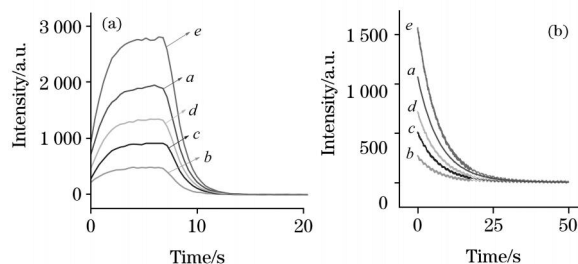


Fig 7 Influence of the amount of H_2O on the phosphorescence lifetime of xerogels annealed at 850 ($\lambda_{ex} = 230$ nm)

级。发光衰减曲线见图 7(b), 明显具有快速衰减和慢衰减两个过程。

分立中心的发光强度随着时间按指数关系 $I = I_0 \times \exp(-t/a)$ 衰减, 发光强度衰减到初始强度的 $1/e$ 所用时间 $t = a$ 为这一发光的寿命。对复合发光的衰减情况, 符合双曲线衰减 $I = I_0 / (1 + t/a)^2$, 一般用发光强度衰减到初始强度的 $1/10$ 所经过的时间来表示寿命, 这两种情况在发光体系中有可能会同时存在^[13,14], 情况较复杂。由于主要讨论稀土 Tb 的特征发光谱, 利用衰减一次曲线方程 $I = I_0 \times \exp(-t/a) + y_0$ 拟合, 得出误差在一定范围内, 故可选择分立中心发光衰减理论模型, 得到的曲线方程参数见表 1。

Table 1 Lifetime comparison of samples
(a, b, c, d, e) annealed at 850

样品	$y = I_1 \times \exp(-t/t_1)$ 中的 t_1
a	2.984 88 $\pm$ 0.002 94
b	2.810 66 $\pm$ 0.012 24
c	2.895 86 $\pm$ 0.005 61
d	2.955 41 $\pm$ 0.004 3
e	2.833 12 $\pm$ 0.003 44

在 850 °C 退火下, 利用衰减函数, 得知磷光寿命 τ (单位: ms) 随含水量增加而变化。在激发停止后, 分立中心发光衰减与发光中心数目和陷阱深度密切相关^[15]。在一定退火温度下, 加水量的多少影响到了基质结构以及其中的缺陷浓度。含水量较少时, —OH 几乎脱去, 退火处理使得基质网格结构逐渐完善, 缺陷减少, 发光减弱, 样品的发光寿命

缩短。随着含水量的增加, 样品中的 —OH 含量增加, 使 Tb^{3+} 离子与 —OH 之间的交叉弛豫的概率增加起主导因素时, 从而又使样品的发光寿命增加。随着含水量的继续增加, 样品的发光强度继续增加而寿命缩短, 机理有待进一步探讨。

3 结 论

本文利用红外光谱、三维光谱、荧光光谱、磷光光谱、磷光寿命等表征手段分析了水含量对基质微观结构和发光强度的影响。结果表明浓度猝灭效应、大声子对荧光的影响、缺陷空位等几方面作为矛盾体, 对发光强度和发光衰减都有影响。当配比为 1 : 4 : 4 时, 650 °C 退火样品的发光最强, 当配比为 1 : 4 : 5 时, 750 °C 退火样品的发光最强, 当配比为 1 : 4 : 6 时, 850 °C 退火样品的发光最强。随着含水量的增加, 经 750 °C 退火处理的样品, 发光强度先减弱后增强之后又减弱。可见, 含水量和退火温度同时影响着 Tb^{3+} 的发光, 从红外光谱可知, 随着退火温度的升高, —OH 基团和 H_2O 分子不断减少, 大声子 (—OH 和 H_2O 分子) 对荧光的猝灭作用减弱, 荧光加强。而随着退火温度的升高, 非晶 SiO_2 尺寸发生收缩, Tb^{3+} 彼此间的距离靠近, 浓度猝灭的几率增大, 导致荧光猝灭。含水量和退火温度对发光强度的影响形成了一个竞争机制。通过测试磷光, 初步得知基质中含有缺陷能级, 它们对样品的发光有很大影响。配比为 1 : 4 : 6 的样品经 850 °C 退火处理后, Tb^{3+} 的 $^7D_6 \rightarrow ^5F_{10}$ 发光寿命随着含水比例的升高先减小后增加之后又减小。

参 考 文 献

- [1] Sohn S H, Lee J H, Lee S M. Journal of Luminescence, 2009, 129: 478.
- [2] ZHANG Rui-jun, YAN Wei-ping, MA Ling-zhi (张睿君, 闫卫平, 马灵芝). Chinese Journal of Luminescence (发光学报), 2007, 28(1): 126.
- [3] LI Jian-yu (李建宇). Rare Earth Luminous Material and Its Application (稀土发光材料及其应用). Beijing: Chemical Industry Press (北京: 化学工业出版社), 2003. 127.
- [4] SONG Chun-feng, YANG Ping, LÜ Meng-kai, et al (宋春风, 杨 萍, 吕孟凯, 等). Bulletin of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐通报), 2003, 22: 89.
- [5] HU Xiao-yun, FAN Jun, BAI Jin-tao, et al (胡晓云, 樊 君, 白晋涛, 等). Journal of the Chinese Rare Earth Society (中国稀土学报), 2005, 23(6): 695.
- [6] ZHANG Zhong-yi, ZHANG Yun-hong, LI Xiao-li, et al (张忠义, 张毓宏, 李晓丽, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2008, 28(8): 1737.
- [7] HU Xiao-yun, FAN Jun, LI Ting, et al (胡晓云, 樊 君, 李 婷, 等). Acta Photonica Sinica (光子学报), 2005, 34(9): 1340.
- [8] WU Hong-ying, WENG Shi-fu (吴红英, 翁诗甫). Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2001, 17(1): 53.
- [9] LIU Jin-xia (刘金霞). Journal of Synthetic Crystals (人工晶体学报), 2008, 37(2): 342.
- [10] Zawadzki M, Hreniak D, Wrzyszczy J, et al. Chemical Physics, 2003, 291: 275.
- [11] Han B H, Manners I, Mitchell A W. Chemical Material, 2005, 17(12): 3160.
- [12] ZHANG Zhong-tai (张中太). Non-Organic Luminous Materials and Their Applications (无机光致发光材料及应用). Beijing: Chemical Industry Press (北京: 化学工业出版社), 2005. 118.
- [13] XU Xu-rong, SU Mian-zeng (徐叙瑗, 苏勉曾). Luminescence and Luminescent Materials (发光学与发光材料). Beijing: Chemical Industry Press (北京: 化学工业出版社), 2004. 109.
- [14] HU Xiang, LI Dong-sheng, CHENG Pei-hong, et al (胡 翔, 李东升, 程培红, 等). Chinese Journal of Luminescence (发光学报), 2008, 29(4): 684.

- [15] ZHENG Zi-qiao, LI Hong-ying (郑子桥, 李红英). Rare Earth Functional Materials (稀土功能材料). Beijing: Chemical Industry Press (北京: 化学工业出版社), 2003. 170.

Influence of the Amount of H_2O on the Emission Spectra of Tb Doped SiO_2 Xerogels

PAN Jing¹, HU Xiao-yun^{1*}, LIU Guo-jing¹, ZHANG De-kai¹, FAN Jun²

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

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

Abstract Tb-doped luminescent SiO_2 xerogel was prepared by the sol-gel technique. FTIR was used to measure the microstructure of the luminescent materials. The luminescence properties were characterized by F-7000 UV-visible fluorescence spectrophotometer. The effects of the molar ratio of H_2O on the fluorescence and phosphorescence intensity and phosphorescence lifetime of the sample were mainly investigated. The results showed that for the Tb^{3+} doped xerogels, the sample of 1 : 4 : 4 annealed at 650 °C reaches the maximum intensity, the sample of 1 : 4 : 5 annealed at 750 °C reaches the maximum, the sample of 1 : 4 : 6 annealed at 850 °C is the strongest. With increasing the amount of water, the luminous intensity of the samples annealed at 750 °C was first weakened, then enhanced and finally weakened. It was shown that the luminous intensity of samples is related to the molar ratio of aqueous solutions and annealing temperature, whose influence on the luminous intensity formed a competitive mechanism. Phosphorescence was observed at the same time, illustrating the existence of defects in the matrix space, and that the influence of water on the intensity is the same as that of fluorescence. In addition, with the increase in the molar ratio of aqueous solutions, the amount of defect gradually changed and resulted in a change in the luminescence decay time.

Keywords Sol-gel; SiO_2 xerogel; Rare earth doping; Luminescence properties; Phosphorescence lifetime

(Received Jun. 26, 2009; accepted Sep. 29, 2009)

* Corresponding author