

文章编号: 0258-7025(2009)02-0449-04

纳米 SiO₂ 基质中 Eu³⁺ 的发光特性

江 东¹ 胡晓云¹ 苗仲海¹ 王永强^{1,2} 潘 静¹ 刘国敬¹

(¹ 西北大学物理系, 陕西 西安 710069; ² 河南理工大学理化系, 河南 焦作 454000)

摘要 采用溶胶-凝胶法(sol-gel)制备了 Eu³⁺ 掺杂 SiO₂ 基质发光材料, 分别用荧光(PL)光谱、原子力显微镜(AFM)、扫描电镜(SEM)等分析手段对样品进行了表征, 研究了退火温度以及掺杂浓度对发射光谱的影响, 并对其发光机制进行了分析。薄膜样品在 258 nm 光激发下, 在 620 nm, 667 nm 处出现了比较少见的双峰红光发射, 而 620 nm 处的光发射最强, 说明 Eu³⁺ 离子处在对称性较低的配位环境中。退火处理温度对样品的发射光谱影响很大, 经 900 °C 退火处理的样品发射强度最强。随着掺杂浓度的变化, 改变了 Eu³⁺—O²⁻ 间的距离, 在相同紫外光激发下 O²⁻ 外层的电子迁移到 Eu³⁺ 4f 轨道上的能量变化, 使得谱线位置出现了移动。

关键词 材料; 发光特性; 溶胶-凝胶法; 稀土; SiO₂

中图分类号 O482.31; O614.33; O484 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20093602.0449

Luminescent Properties of Eu³⁺ in Nano-Matrix of SiO₂

Jiang Dong¹ Hu Xiaoyun¹ Miao Zhonghai¹ Wang Yongqiang^{1,2} Pan Jing¹ Liu Guojing¹

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

(² Department of Physics and Chemistry, Henan Polytechnic University, Jiaozuo, Henan 454000, China)

Abstract Eu³⁺-doped SiO₂ matrix materials were prepared by sol-gel technique. The samples were characterized by the modern analysis techniques such as the fluorescence spectrum, atomic force microscope (AFM) and scanning electron microscope (SEM) and so on. The influences of annealing temperature and doping concentration on the luminescent properties were studied systematically, and the luminescence mechanism was investigated. When the films were excited at 258 nm, double peak at 620 nm and 667 nm were observed, which was rarely seen, and at 620 nm the emission intensity reached the strongest, which suggested Eu³⁺ ions lay in the coordination environment of the lower symmetry. The annealing temperature made great effect on the emission spectroscopy, the luminescence intensity of the film annealed at 900 °C was the strongest. With the variations of doping concentration, the distance between Eu³⁺ and O²⁻ was changed. At the same UV excitation, the outer electron of O²⁻ migrated to the 4f orbit of Eu³⁺ caused the energy changed, and the spectrum position removed.

Key words materials; luminescent properties; sol-gel method; rare earths; SiO₂

1 引言

近年来,随着纳米技术的发展及显示技术的提高,人们加快了对薄膜显示和其光学性能的研究^[1,2]。由于 Eu³⁺ 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^[3,4]。另外, SiO₂ 玻璃具有低的热膨胀系数、高的机械强度

和良好的化学稳定性,可作为各种光学滤色片的基质材料^[5,6]。因此, Eu³⁺ 掺杂的纳米氧化硅基发光材料由于具有较高的发光量子效率和较好的光谱特性,为平板显示、照明领域等的应用提供了更为广阔的空间^[7]。

本文采用溶胶-凝胶法制备了 Eu³⁺ 掺杂纳米

收稿日期: 2008-08-26; **收到修改稿日期**: 2008-10-15

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

作者简介: 江 东(1980—),男,硕士研究生,主要从事发光材料和发光薄膜等方面的研究。

E-mail: jiangdong2006@126.com

导师简介: 胡晓云(1959—),女,博士,教授 主要从事发光材料及薄膜物理等方面的研究。E-mail: hxy3275@nwu.edu.cn (通信联系人)

SiO₂ 材料,研究了退火温度和掺杂浓度对薄膜样品发光性质的影响,并对其发光机制进行了探讨。

2 实 验

2.1 制备

准确称取配制一定量加入硼酸(H₃BO₃)的SiO₂前驱溶液,溶液呈透明。向配制好的溶液中分别加入原子数分数为0.5%,0.4%,0.3%,0.2%的Eu(NO₃)₃·6H₂O和0.2%的Al(NO₃)₃·9H₂O,搅拌4h,将溶液陈化48h后,制得溶胶。将硅片用去离子水清洗干净,用无水乙醚将洗净的硅片擦拭干净,用KW-4A型台式匀胶机以3kr/min的匀胶速度镀膜。将镀好的薄膜置于干燥箱,在80℃下干燥15min。将薄膜在马福炉中以不同温度退火处理2h,制得样品。

2.2 表征与测试

采用AJ-III原子力显微镜(AFM)分析表面形貌;采用JIM-6700冷场发射扫描电子显微镜(SEM)对样品的表面和结构进行表征;采用WGY-10型紫外-可见荧光分光光度计测量激发光谱与发射光谱。

3 结果和讨论

3.1 微观结构分析

图1给出了900℃退火处理薄膜样品的表面形貌(放大6万倍),从图中可以看出薄膜样品致密、均匀、无明显的缺陷。为了进一步观察薄膜的微观结构,采用原子力显微镜测试其表面形貌如图2所示,结果表明膜层表面平均粗糙度(RA)为0.003nm,均方根(RMS)表面粗糙度为0.044nm,测试截面膜的RA为0.00302nm,RMS为0.00474nm,表面起伏为1.207nm,可见膜层的表面均匀性良好,颗粒尺寸分布均匀。一般情形,减少晶粒缺陷、颗粒分散均匀和大的比表面积有利于提高发光性能^[8,9]。

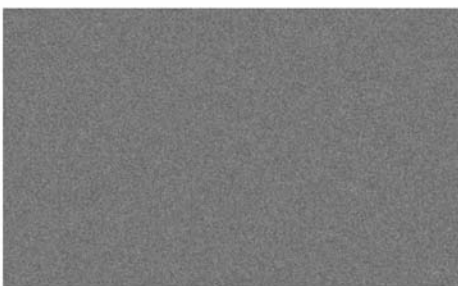


图1 900℃退火薄膜样品扫描电镜图

Fig. 1 SEM photograph of 900 °C annealing temperature of film by spin-coating

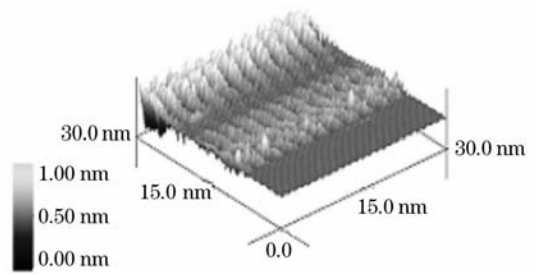


图2 900℃退火薄膜样品原子力显微镜三维图

Fig. 2 AFM three-dimensional picture of 900 °C annealing temperature of film by spin-coating

3.2 退火温度对发光性能的影响

在发光与显示领域中Eu³⁺的特征发射谱线有许多重要的应用^[10,11]。文献[12]中提到当Eu³⁺处于严格反演对称中心格位时,Eu³⁺的发射以允许的⁵D₀→⁷F₁磁偶极跃迁为主;当Eu³⁺处于偏离反演对称中心格位时,由于Eu³⁺的4f⁶电子组态中混入了相反宇称的组态,使得⁵D₀→⁷F₂电偶极跃迁成为允许的跃迁。图3给出了900℃退火温度下Eu³⁺掺杂原子数分数为0.5%的SiO₂薄膜的激发光谱,监控波长为618nm,在258nm处呈现强的激发峰。经不同退火温度处理的薄膜的发射光谱如图4所示,经900℃热处理的样品出现了3条谱线分别是518nm(⁵D₂→⁷F₃),620nm,667nm(⁵D₀→⁷F₃)。主峰位于620nm,归属于Eu³⁺的⁵D₀→⁷F₂超灵敏跃迁,说明Eu³⁺处于偏离反演中心的格位,属于电偶极跃迁,可推测Eu³⁺离子在对称性较低的配位环境中。在图4中出现了在一般基质环境中很难见到的双峰结构(620nm,667nm),两峰强度比较接近。以相同溶胶制备的干凝胶的发射光谱如图5所示,呈现明显的单峰结构。说明基质溶胶与硅片在热处理过程中充分键合,使得基质环境发生了变化,而这种薄膜的基质环境相对于干凝胶样品的环境更

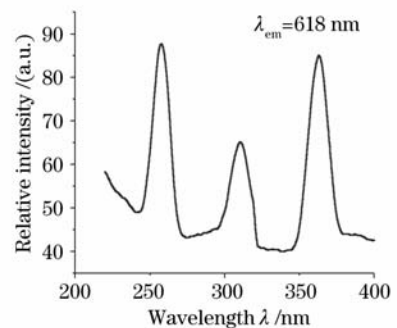


图3 900℃退火处理的薄膜的激发光谱

Fig. 3 900 °C annealing temperature on excitation spectra of film

适宜 667 nm (⁵D₀ → ⁷F₃) 处的光发射, 如果进一步细化工艺条件, 有可能制备出在 667 nm 附近的强红光薄膜样品。

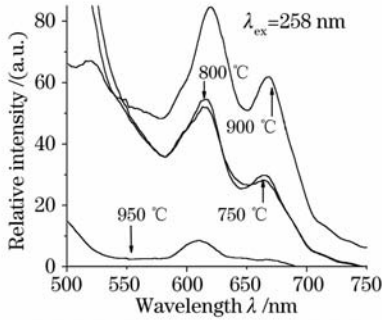


图 4 不同退火温度处理的薄膜的发射光谱
Fig. 4 Influence of annealing temperature on emission spectra of films

从图 4 可以看出, 随着退火温度的增加发光强度先增强后减弱, 经 900 °C 退火处理的样品 ⁵D₀ → ⁷F₂ 发射最强, 而 950 °C 退火处理的样品光强最弱。这可能是由于随着退火温度升高, 非晶 SiO₂ 尺寸不断增大, 缺陷态对电子-空穴载流子俘获的数量迅速减少, 导致 Eu³⁺ 离子所处的配位环境的对称性进一步降低, 不利于光发射。

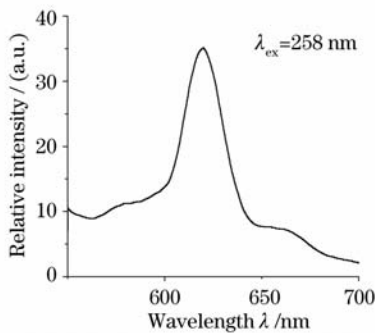


图 5 经 800 °C 退火处理的干凝胶的发射光谱
Fig. 5 800 °C annealing temperature on emission spectra of xerogels

3.3 掺杂浓度对发光性能的影响

图 6 是不同 Eu³⁺ 掺杂浓度的 SiO₂ 薄膜的发射光谱, 可以看出, 随着掺杂浓度的变化谱线的峰位出现了移动。随着掺杂浓度的增加发射强度先增强后减弱, 出现了浓度猝灭现象。随着掺杂量的变化谱线出现了红移和蓝移现象(相对于掺杂原子数分数为 0.3%)。当掺杂原子数分数为 0.4% 时主峰蓝移了 10 nm, 随着掺杂原子数分数继续增大到 0.5% 谱线出现红移大约 4 nm。这可能是由于 Eu³⁺ 离子浓度的变化, 改变了 Eu³⁺ - O²⁻ 间的距离, 在相同紫外光激发下 O²⁻ 外层的电子迁移到 Eu³⁺ 4f 轨道上

的能量变化, 使得谱线位置出现了移动^[13]。当掺杂原子数分数为 0.4% 时, Eu³⁺ - O²⁻ 间的距离变短, 紫外光激发下 O²⁻ 外层的电子迁移到 Eu³⁺ 4f 轨道上的能量升高, 导致谱线蓝移。当掺杂原子数分数为 0.5% 时, Eu³⁺ 间的位置靠近, 经高温热处理稀土离子更易发生位置迁移形成团簇, Eu³⁺ - O²⁻ 间的距离变长, 紫外光激发下 O²⁻ 外层的电子迁移到 Eu³⁺ 4f 轨道上的能量降低, 导致谱线红移。

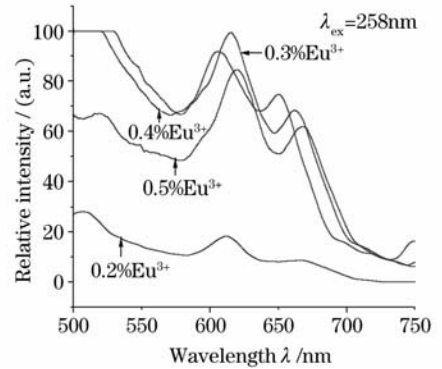


图 6 不同掺杂浓度 900 °C 热处理样品的发射光谱
Fig. 6 Influence of doping concentration on emission spectra of films

对于 Eu³⁺ 的 ⁵D₀ 和 ⁵D₂ 激发态能级的辐射跃迁, 随着 Eu³⁺ 掺杂浓度的增加, ⁵D₀ → ⁷F₂ 跃迁的发射强度和 ⁵D₂ → ⁷F₃ 跃迁的发射强度先增加后减弱。这可能是由于 Eu³⁺ 浓度增加导致发光中心增多, 但是随着掺杂浓度的增加, Eu³⁺ 间的位置靠近, 从而使离子间的能量传递加剧, 使部分激发能通过基质网格迁移而消耗掉了, 导致发光强度的下降^[14]。

4 结 论

用溶胶-凝胶法制得的掺 Eu³⁺ 薄膜样品, 在 258 nm 光激发下在 620 nm, 667 nm 处有比较少见的双峰红光发射, 而 620 nm 处的光发射最强, 说明 Eu³⁺ 离子处在对称性较低的配位环境中。退火处理温度对样品的发射光谱影响很大, 经 900 °C 退火处理的样品发射强度达到最大。且随着掺杂浓度的变化, 改变了 Eu³⁺ - O²⁻ 间的距离, 在相同紫外光激发下 O²⁻ 外层的电子迁移到 Eu³⁺ 4f 轨道上的能量变化, 使得谱线位置出现了移动。

参 考 文 献

- Hu Yuanrong, Wang Lige, Li Guoqing *et al.*. Structure and properties of Ti-doped WO₃ films prepared by magnetron sputtering method[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(3): 559~562
- 胡远荣, 王丽阁, 李国卿 等. 磁控溅射法制备钛掺杂 WO₃ 薄膜结

- 构和性能的研究[J]. 光学学报, 2007, **27**(3): 559~562
- 2 Yang Zhiping, Liu Yufeng, Wang Liwei *et al.*. Luminescence properties of the single white emitting phosphor Eu^{2+} , Mn^{2+} co-doped $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ * [J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, **56**(1): 0546~0550
- 3 Miura N, Kawanishi M, Matsumoto H *et al.*. High luminance blue-emitting BaAl_2Si_4 :Eu thin-film electroluminescent devices [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, (Part 2), 1999, **38**(IIB): 1291~1292
- 4 An Baoti, Gong Menglian, Ye Jianqing *et al.*. Synthesis and fluorescence of novel conjugated europium complex[J]. *J. Rare Earths*, 2003, **5**(21): 514~518
- 5 Wang Yanzhi, Zheng Wili, Fan Zhengxiu *et al.*. Analysis for accurately fitting the refractive index of SiO_2 thin film [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(5): 760~763
王胭脂, 张伟丽, 范正修 等. SiO_2 薄膜折射率的准确拟合分析 [J]. 中国激光, 2008, **35**(5): 760~763
- 6 Song Chunfeng, Yang Ping, Lü Mengkai *et al.*. Effect of preparation technology parameters on the photoluminescence properties of silica xerogel[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2003, (2): 89~92
宋春风, 杨 萍, 吕孟凯 等. 制备工艺条件对 SiO_2 干凝胶发光性质的影响[J]. 硅酸盐通报, 2003, (2): 89~92
- 7 M. Ohta, M. Yasuda, M. Takami. Thermoluminescence properties of SiO_2 :Al, Eu[J]. *J. Alloys and Compounds*, 2000, **303~304**: 320~324
- 8 Luo Wenxiong, Huang Shihua, You Fangtian *et al.*. The luminescent properties of YBO_3 : Eu^{3+} nanocrystal [J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, **56**(3): 1765~1769
罗文雄, 黄世华, 由芳田 等. YBO_3 : Eu^{3+} 纳米晶发光特性[J]. 物理学报, 2007, **56**(3): 1765~1769
- 9 Zhang Ping, Li Lingxia, Xu Mingxia. A red luminescence nanocrystallite of $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$: Eu^{2+} new morphology and luminescence properties [J]. *Chinese J. Inorganic Chemistry*, 2007, **23**(9): 1679~1682
张 平, 李玲霞, 徐明霞. $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$: Eu^{2+} 红色纳米晶的新型形貌与发光性能的研究[J]. 无机化学学报, 2007, **23**(9): 1679~1682
- 10 Yunfeng Ding, Hui Min, Xibin Yu. New Eu-doped phosphor prepared by sol-gel process[J]. *Materials Lett.*, 2004, **58**: 413~416
- 11 A. Biswas, C. S. Friend, G. S. Maciel *et al.*. Optical properties of europium doped gels during densification [J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 2000, **261**: 9~14
- 12 Hu Xiaoyun, Fan Jun, Bai Jintao *et al.*. Enhanced emission of Eu^{3+} in boron ions doped sol-gel SiO_2 phosphors[J]. *J. Chinese Rare Earth Societ*, 2005, **23**(6): 695~699
胡晓云, 樊 君, 白晋涛 等. 硼离子对 Eu 掺杂 SiO_2 干凝胶发光性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2005, **23**(6): 695~699
- 13 Fu Shiliu, Yin Tao, Chai Fei. Solid state reaction mechanism and luminescence of Eu^{3+} doped Ca_2SnO_4 phosphor[J]. *J. Inorganic Materials*, 2007, **22**(4): 647~651
符史流, 尹 涛, 柴 飞. Ca_2SnO_4 : Eu^{3+} 的固相反应形成机理及发光性质研究[J]. 无机材料学报, 2007, **22**(4): 647~651
- 14 Chen Zhe, Xie Hong, Yan Youwei. Influence of Eu^{2+} content on the spectral characteristics of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu^{2+} phosphor[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, **27**(4): 657~659
陈 哲, 谢 鸿, 严有为. Eu^{2+} 掺杂浓度对 BAM 光谱特性的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, **27**(4): 657~659