

激光与光电子学进展

介孔 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃中自由基羰基末端缺陷的
白色光致发光性能研究陈蓓曦^{1*}, 刘欣²¹西北工业大学伦敦玛丽女王大学工程学院, 陕西 西安 710072²中国航空工业集团公司洛阳电光设备研究所, 河南 洛阳 471000

摘要 制备具有强发光性、高稳定性、低毒性的白色光致发光块体玻璃对 LED 显示技术的进步具有重要意义。本文利用溶胶凝胶法制备了不同组分的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}x\text{SiO}_2$ 块体干凝胶, 在约 500 °C 烧结的过程中, 玻璃表现出强烈的白色可见光致发光宽峰, 该宽峰来自孔表面的自由基羰基末端缺陷, 并且其发光强度与自由基缺陷的浓度和发光强度有明显关系。

关键词 材料; 光致发光; 缺陷发光; 白光发射; 介孔玻璃

中图分类号 O436 文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP221138

Study on White Photoluminescence Properties of Radical Carbonyl-Terminations Defects in Mesoporous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ GlassChen Beixi^{1*}, Liu Xin²¹Queen Mary University of London Engineering School, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, Shaanxi, China;²Luoyang Institute of Electro-Optical Equipment, AVIC, Luoyang 471000, Henan, China

Abstract The preparation of block glass with characteristics such as strong white emission photoluminescence, high stability, and low toxicity is of great significance to the progress of LED display technology. In this study, we prepared $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}x\text{SiO}_2$ block xerogels of different components using the sol-gel method. During sintering at about 500 °C, the glass exhibits a strong white visible photoluminescence wide peak due to the radical carbonyl-terminations defects from the pore surface, and the luminous intensity is obviously related with the concentration and luminous intensity of radical defects.

Key words materials; photoluminescence; defect luminescence; white light emission; mesoporous glass

1 引言

汞蒸气等离子体的紫外光在大多数市场上销售的灯具中通常被用作激发源, 然而, 使用汞蒸气的紫外灯在后续被处理时会造成环境污染^[1]。因此, 开发能够将长波紫外光转化为可见光的荧光材料, 将有助于取代目前在荧光灯中填充的高毒性的低压汞蒸气, 并产生比其更高的转换效率。典型的强发光性荧光粉包括昂贵的或对环境有毒的金属元素, 如银、镉、铊、稀土元素^[2-3]以及制备工艺较为复杂的量子点^[4]。另一方面, 由于荧光粉材料在制备成为器件的过程中会经过熔融再成型的过程, 耗时耗能。基于这些原因, 迫切需要一类稳定、高效、毒性较小、一步可控成

型的光致发光材料。

过去几年的研究发现, 氧化硅和氧化铝纳米结构的发光特性和发射强度强烈依赖于制备过程中引入的内在结构缺陷和外部环境的影响, 通过掺杂可以有效地调节和控制^[1]。目前, 为了实现增强和稳定的发光, 各种材料被纳入氧化硅和氧化铝的基体中, 如硅纳米晶体、碳纳米复合材料、氧化锌、氧化铝、氧化锡和各种稀土元素^[5]。

本文制备了一种基于溶胶凝胶法制备的具有白光发射的块体 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃, 主要因其介孔表面自由基羰基末端缺陷 ($\equiv\text{Si}(\text{Al})\text{-O-C}=\text{O}$) 导致白光发射的特性^[1], 在约 392 nm 的长波紫外光激发下表现出强烈的可见光致发光带, 发光峰中心约为 535 nm, 具

收稿日期: 2022-03-29; 修回日期: 2022-06-12; 录用日期: 2022-06-30; 网络首发日期: 2022-07-10

通信作者: *chenbeixi@mail.nwpu.edu.cn

有较高的发光强度。除此之外,这种介孔玻璃仅由二氧化硅、氧化铝和少量碳构成,对环境友好。因此,进一步研究这些环保的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}x\text{SiO}_2$ 纳米材料的缺陷光致发光性能具有重要意义。

2 实验部分

2.1 样品制备

室温下以正硅酸四乙酯 (TEOS) 为硅源、乳酸铝 (Aluminum L-lactate) 为铝源、乙醇及正己烷为溶剂利用溶胶凝胶方法制备出本文实验所用的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}x\text{SiO}_2$ ($x=9, 11, 13$) 材料。具体合成步骤为:均匀混合 TEOS 及溶剂作为溶液 1,加入一定摩尔浓度的乳酸铝于水中作为溶液 2,两溶液搅拌至溶解;将混合均匀的溶液 1 滴加至溶液 2 中进行水解,搅拌至溶液澄清;停止搅拌将形成的溶胶陈化数小时,将溶胶转移至 40°C (于一天内数次少量升温至 120°C) 干燥箱密切观察样品形态;将干燥后形成的块体干凝胶放入马弗炉中加热至 500°C ,随炉冷却,即可得到具有白光发射的块体 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}x\text{SiO}_2$ 玻璃。

2.2 样品表征

利用 Edinburgh FLS1000 型稳态瞬态荧光光谱仪对材料的激发和发射光谱以及荧光衰减曲线进行测量分析。利用 X 射线衍射对材料是否存在结晶相以及对非晶态情况进行测量分析。利用 Shimadzu IRAffinity-1S 型傅里叶变换红外吸收光谱仪 (FTIR) 对材料的自由基羰基末端缺陷相关的 C 和 O 组分和键合结构进行分析。

3 结果与讨论

表 1 为本文所使用的样品含量及配比,通过固定 Si 源的含量制备了 $x=9, 11, 13$ 的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}x\text{SiO}_2$ 玻璃样

表 1 $x=9, 11, 13$ 的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}x\text{SiO}_2$ 玻璃样品中的组分情况
Table 1 Elemental atomic concentrations in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}x\text{SiO}_2$ ($x=9, 11, 13$) glass samples

	TEOS / mL	EtOH / mL	Hexane / mL	Aluminum lactate / g	H_2O / mL
Al/Si=1/9	2	4	2	0.2990	6
Al/Si=1/11	2	4	2	0.2464	6
Al/Si=1/13	2	4	2	0.2101	6

品供实验研究。

当干凝胶高温煅烧后,观测到了在 365 nm 长波紫外激发下的白光发射。对此,首先找到了最佳激发波长及白光发射的峰值波长。从图 1(a) 可以发现,在样品的激发光谱中, 392 nm 处形成了一个尖锐的峰,归一化处理,通过对不同组分 ($x=9, 11, 13$) 分别测试,峰位并未改变,可见不同组分下制备的白光发射是基于同一发光中心形成的。使用 392 nm 长波紫外光激发,得到了三种组分玻璃的光致发光谱图,如图 1(b) 所示,可发现具有白光发射的玻璃在激发下具有可见光范围内的宽峰,其中发光中心所在峰位为 535 nm 。除此之外,在 Al/Si 的比值增大的过程中,可以明显看出发光强度的增长,本文认为是由于乳酸铝的含量上升导致干凝胶中乳酸根的含量上升,在煅烧的过程中形成的自由基羰基末端缺陷 ($\text{Si}(\text{Al})\text{-O-C}\cdot\text{=O}$) 浓度上升所导致的。将 Al/Si=1/9 的玻璃样品分别在 $400, 500, 600^\circ\text{C}$ 下进行热处理,进行光致发光性能测试,如图 1(c) 所示,可发现样品在 500°C 下热处理后随炉冷却可得到发光强度最大的玻璃样品,其中 400°C 下处理的样品在可见光下并不透明,与温度较低样品中形成的颗粒碳单质有关, 600°C 下处理的样品发光强度降低,与样品中自由基羰基末端缺陷烧蚀后浓度减少有关。

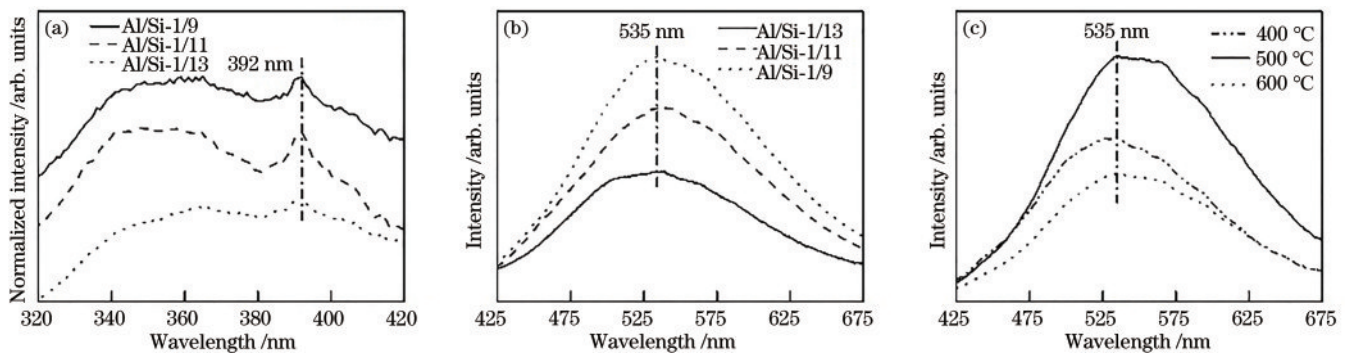


图 1 不同组分下 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}x\text{SiO}_2$ 玻璃的光谱图。(a) 激发光谱图; (b) 光致发光 (PL) 光谱图; (c) Al/Si=1/9 时玻璃在不同烧结温度下的发光光谱图

Fig. 1 Spectrograms of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}x\text{SiO}_2$ glass with different components. (a) Excitation spectrogram; (b) photoluminescence (PL) spectrogram; (c) luminescent spectra of glass at different sintering temperatures when Al/Si=1/9

为研究玻璃白色光致发光的来源,本文分析了在不同烧结温度下的 Al/Si=1/9 的玻璃的 FTIR 图谱,主要探明在玻璃中有机组分的键合方式。如图 2 所

示,可以观察到三个主要的吸收峰, 2800 cm^{-1} 对应于 C—H 键的伸缩振动吸收峰^[6], 1621 cm^{-1} 和 1365 cm^{-1} 分别对应于 C=O 键和 C—O 的伸缩振动吸收峰。通过

对干凝胶(25 °C)、500 °C和800 °C下煅烧的玻璃谱图进行分析,可以得出,随着热处理温度的升高,对应的与自由基羰基末端缺陷($\equiv\text{Si}(\text{Al})-\text{O}-\text{C}=\text{O}$)相关的自由基团吸收峰强度逐渐减弱,其中800 °C热处理下的玻璃在紫外光激发下肉眼已无法观察到白光发射,未经过热处理的干凝胶由于未形成自由基缺陷,也无法观察到相应的白光发射。

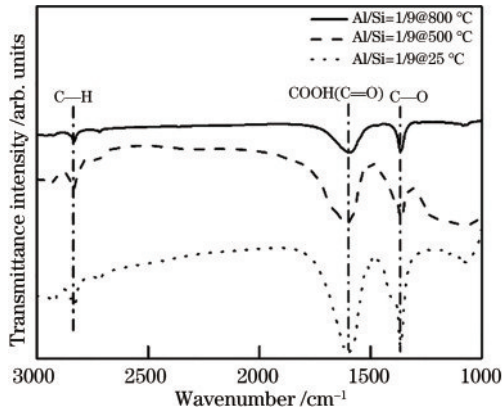


图2 不同热处理温度下 $\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{SiO}_2$ 玻璃的FTIR谱图
Fig. 2 FTIR spectra of $\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{SiO}_2$ glass at different heat treatment temperatures

通过对 $\text{Al}/\text{Si}=1/9$ 的玻璃进行X射线衍射分析,如图3所示,可以明显看出玻璃的无定形峰,在观测范围内并未存在晶相,可排除碳的相关量子点的存在,从而证明白色光致发光来自乳酸铝带来的自由基羰基末端缺陷发光。

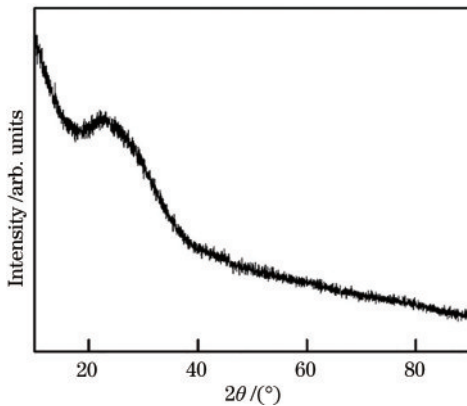


图3 $\text{Al}/\text{Si}=1/9$ 的玻璃的X射线衍射(XRD)谱图
Fig. 3 X-ray diffraction (XRD) spectra of glass with $\text{Al}/\text{Si}=1/9$

4 结 论

通过使用溶胶凝胶法于500 °C热处理下制备了具有强发光性、高稳定性、低毒性等特性的白色光致发光块体玻璃。通过对不同组分、不同温度下形成玻璃的光学性能进行分析,发现随着样品中乳酸根含量的增加,光致发光强度随之增加,这与烧结过程中自由基羰基末端缺陷($\equiv\text{Si}(\text{Al})-\text{O}-\text{C}=\text{O}$)的浓度上升有关。随着样品在不同温度下进行热处理,可发现在500 °C下,玻璃的光致发光强度达到了最大,明显高于400 °C和600 °C下热处理的样品。结合PL图谱、FTIR图谱和XRD图谱,可以判断出自由基羰基末端缺陷($\equiv\text{Si}(\text{Al})-\text{O}-\text{C}=\text{O}$)为白色光致发光块体 $\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{SiO}_2$ 玻璃的发光中心,同时证明了光致发光性能与缺陷浓度、烧结温度密切相关。

参 考 文 献

- [1] Hayakawa T, Hiramitsu A, Nogami M. White light emission from radical carbonyl-terminations in $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ porous glasses with high luminescence quantum efficiencies [J]. Applied Physics Letters, 2003, 82(18): 2975-2977.
- [2] Sokolov I, Volkov D O. Ultrabright fluorescent mesoporous silica particles[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(21): 4247-4250.
- [3] 王震, 谢文青, 豆奥举, 等. 掺铥钬离子碲锗酸盐玻璃2 μm 发光性能研究[J]. 中国激光, 2020, 47(10): 1003004. Wang Z, Xie W Q, Dou A J, et al. 2 μm fluorescence properties of Tm^{3+} and Ho^{3+} ions doped Tellurite-Germanate glass[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(10): 1003004.
- [4] 王伟, 古权, 陈钦鹏, 等. 中红外宽带荧光PbSe量子点掺杂玻璃光纤研究[J]. 中国激光, 2022, 49(1): 0101013. Wang W, Gu Q, Chen Q P, et al. Investigation of PbSe quantum dot-doped glass fibers with broadband mid-infrared emission[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(1): 0101013.
- [5] Tan H B, Ma X L, Fu M X. Preparation of continuous alumina gel fibres by aqueous sol-gel process[J]. Bulletin of Materials Science, 2013, 36(1): 153-156.
- [6] 宋捷, 林圳旭, 张毅, 等. 非晶 SiC_xO_y 薄膜的光致白光发射[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(6): 903-907. Song J, Lin Z X, Zhang Y, et al. Intense white light emission from amorphous silicon oxycarbide film[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2020, 48(6): 903-907.