

文章编号: 0253-2239(2005)08-1081-6

溶胶-凝胶法制备 Ce^{3+} 掺杂纳米 SiO_2 材料 光致发光研究*

徐光青 郑治祥 汤文明 刘君武 吕 珺 王建民 吴玉程

(合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009)

摘要: 通过溶胶-凝胶技术制备了掺杂 Ce^{3+} 离子的纳米 SiO_2 材料, 并经较低温度下煅烧, 研究其光致发光 (PL) 性能。X 射线衍射 (XRD) 及透射电子显微镜 (TEM) 测试结果表明该纳米材料具有非晶态结构, 颗粒尺寸为 20~30 nm。对其光致发光谱的测定显示: 经 450 °C 低温煅烧, 未掺杂 SiO_2 样品的光致发光谱明显为多峰的宽带结构, 而微量 Ce^{3+} 掺杂的样品在 230 nm 激发下存在着唯一的一个很强的、主峰位于 346 nm 左右的紫外发光峰, 与未掺杂 SiO_2 及 Cu^{2+} 掺杂 SiO_2 样品的比较表明该发光峰并非常见的 Ce^{3+} 离子的 $d-f$ 跃迁产生的特征发光带, 而是起源于 SiO_2 中的某种本征缺陷中心。通过不同煅烧温度以及不同 Ce^{3+} 离子掺杂量对 346 nm 发光峰强度的影响, 讨论该发光峰起源可能的结构模型。

关键词: 光学材料; Ce^{3+} 掺杂 SiO_2 ; 溶胶-凝胶技术; 纳米 SiO_2

中图分类号: TN304 文献标识码: A

Photoluminescence Studies of Nanometer Ce^{3+} -Doped SiO_2 Synthesized by Sol-Gel Method

Xu Guangqing Zheng Zhixiang Tang Wenming Liu Junwu Lü Jun
Wang Jianmin Wu Yucheng

(Department of Material Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

Abstract: Nanometer Ce^{3+} -doped SiO_2 was prepared by sol-gel method, and its photoluminescent property was studied. The structure of samples was found to be amorphous with powder size between 20 and 30 nm determined by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM) techniques. The photoluminescence spectrum of the Ce^{3+} -doped SiO_2 annealed at 450 °C shows a very strong UV luminescence band at 346 nm under 230 nm excitation. A wide band with multiple peaks was also observed under the excitation of 380 nm. Compared with the Cu^{2+} -doped and undoped silica a conclusion can be drawn that the UV luminescence band at 346 nm is originated from the natural defect of silica but not the characteristic luminescence of $d-f$ transition of Ce^{3+} . Based on the relationship of 346 nm band emission intensity with the heat treatment temperature and the concentration of Ce^{3+} ions in SiO_2 , the structure model of the 346 nm band was discussed.

Key words: optical materials; Ce^{3+} -doped SiO_2 ; sol-gel method; nanometer silica

1 引 言

SiO_2 材料具有 8.8 eV 的光学带隙, 一直被认为是一种光学惰性材料, 是不发光的。但随着光信息技术的发展越来越多的研究表明, SiO_2 网络结构中存在的各种缺陷具有良好的发光性能^[1~3]。Skuja^[1] 的研究表明 1.9 eV 红色发光中心起源于网络结构中的某种氧过剩型缺陷, 缺氧型缺陷则一般

被认为产生了 3.1 eV 和 4.2 eV 两发光带^[2,3]。这些具有高效发光的缺陷中心的存在使得 SiO_2 有可能成为一种重要的发光材料。粉体纳米 SiO_2 材料具有良好的使用特性, 将其掺杂在塑料、橡胶、涂料、有机玻璃及高性能陶瓷中可明显地改善其抗紫外辐射、耐磨、耐高温性能。对纳米 SiO_2 材料光学性能的研究有望进一步扩展其应用范围。

* 合肥工业大学中青年创新基金资助课题。

作者简介: 徐光青(1979~), 男, 安徽人, 合肥工业大学博士研究生, 主要从事无机材料研究。E-mail: xuguqing@163.com

收稿日期: 2004-08-10; 收到修改稿日期: 2004-12-27

溶胶-凝胶技术具有反应温度较低、纯度高及易于掺杂的优点,在纳米粉体材料的制备中得到了广泛的应用。许多稀土金属离子都具有高效的发光,在新型荧光粉中稀土三基色荧光粉占据了很重要的地位。 Ce^{3+} 是一种重要的稀土掺杂离子,它的激发和发射都属于 $4f-5d$ 的电偶极允许跃迁,为高效的宽带吸收和发射^[4,5]。由于 Ce^{3+} 的 $5d$ 层电子强烈地受到周围环境的影响,故处于不同基体中 Ce^{3+} 离子 $5d$ 到 $4f$ 跃迁产生的发光峰位置变化较大,并表现出宽带结构。在 SrS 晶体中测得的 Ce^{3+} 发光波长为 480 nm 和 530 nm^[6],范文慧等^[6]认为,在 CaS 晶体中 560 nm 发光与 Ce^{3+} 的 $5d(^2T_{2g})-4f(^2F_{7/2})$ 跃迁相对应^[6]。 Ce^{3+} 经常作为共激活离子对发光中心起敏化作用,并被用来促进各种激光系统中稀土元素的发光跃迁^[7]。

本实验通过溶胶-凝胶方法制备不同浓度 Ce^{3+} 离子掺杂及未掺杂的纳米 SiO_2 ,在其光致发光谱中存在唯一的一个强度较大的波长为 346 nm 的发光峰。该发光峰波长与常见的一个 Ce^{3+} 发光波长 (340~360 nm) 相接近^[6],但对本实验结果的综合分析却表明,掺杂 Ce^{3+} 离子的纳米 SiO_2 样品中出现的这种 346 nm 发光峰却并非起源于 Ce^{3+} 离子的特征发光,而是起源于纳米 SiO_2 基体的某种缺陷。

2 实 验

2.1 材料的制备

制备 Ce^{3+} 掺杂的 SiO_2 纳米材料样品所用试剂主要为正硅酸乙酯 (TEOS, 化学纯)、无水乙醇 (EtOH, 化学纯)、 $Ce(NO_3)_3$ 、蒸馏水,催化剂选用 HCl (乙醇稀释)。制备过程如下:将无水乙醇、蒸馏水、TEOS 按体积比 3:2:1 混合,并用 78HW-1 恒温磁力搅拌器搅拌均匀,滴入乙醇稀释的 HCl,用 pHS-25 型数显 pH 计准确调整溶液 pH 值至 2,并在搅拌的过程中加入按比例称量好的 $Ce(NO_3)_3$,室温搅拌约 0.5 h 后,转入培养皿中, HG202-3A 型恒温干燥箱中 60 °C 保温 40 h 可完全形成凝胶,再经 2~3 天烘干后,研磨并过 300 目筛,450 °C 煅烧即可得所需样品。实验制备 Ce^{3+} 摩尔分数分别为 0.1%、0.07%、0.04%、0.01% (下文浓度皆指摩尔分数) 四种成分的掺杂纳米 SiO_2 材料及未掺杂纳米 SiO_2 材料样品。

2.2 性能测试

样品的结构采用 D/max- γ B 旋转阳极 X 射线衍射仪测定。颗粒尺寸由 H-800 透射电子显微镜直接观察法测量。测量之前样品在乙醇中进行超声

波分散。采用 UV-240 型紫外分光光度计测量样品吸收光谱,粉体样品采用反射法测量。红外光谱采用 MAGNA-IR 750 型傅里叶变换红外光谱仪测量,测量范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,最高分辨力为 0.1 cm^{-1} 。在 ESCAAB MK II 型 X 射线光电子能谱仪上对 Ce^{3+} 掺杂 SiO_2 样品进行了 XPS 研究,采用铝/镁双阳极 X 射线源,实验过程中分析室的真空度优于 $2 \times 10^{-10} \text{ mbar}$ 。采用 HITACHI 850 型荧光分光光度计测量样品的激发光谱和发射光谱,激发源为氙灯 (波长范围 200~930 nm,光谱分辨力小于 1.5 nm),测试样品采用粉体直接压制而成并尽量缩短样品在空气中暴露时间,从而减少纳米颗粒吸附空气中的水分对样品发光性能产生的影响。

3 实验结果及讨论

3.1 Ce^{3+} 掺杂纳米 SiO_2 样品的结构及颗粒尺寸

由图 1 可见,掺杂 0.07% Ce^{3+} 样品在 450 °C 煅烧下的 X 射线衍射图是一个位于 $2\theta = 23^\circ$ 左右的漫散峰,表明该样品具有非晶态结构。其他样品的结构与该样品的类似,均为非晶态结构。

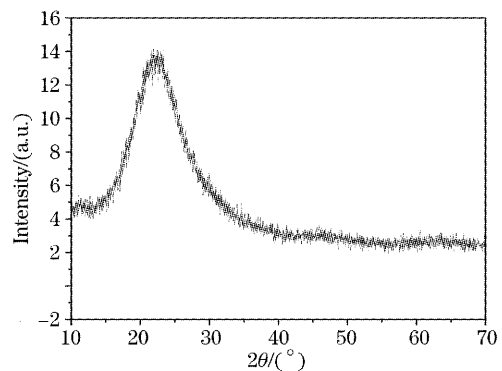


图 1 掺杂样品的 X 射线衍射图谱 (Ce^{3+} 0.07%)

Fig. 1 XRD pattern of the sample (Ce^{3+} 0.07%)

图 2 为放大 10 万倍下掺杂 0.07% Ce^{3+} 样品的

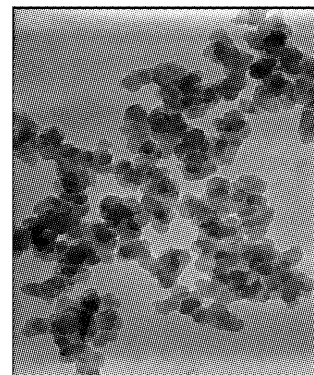


图 2 掺杂样品的颗粒形貌 (Ce^{3+} 0.07%)

Fig. 2 TEM view of the sample (Ce^{3+} 0.07%)

颗粒形貌。其一次颗粒尺寸大约在 20~30 nm 之间。其他样品也具有与该样品大致相同的颗粒尺寸。

3.2 Ce^{3+} 掺杂纳米 SiO_2 样品的吸收光谱、红外光谱及光电子能谱

图 3 所示为 Ce^{3+} 掺杂摩尔分数分别为 0.01%、0.04%、0.07% 和 0.1% 的掺杂纳米 SiO_2 样品以及 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液的吸收光谱。从 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液的吸收光谱中可以看出 Ce^{3+} 在紫外区域主要有两个吸收峰,一个是位于 250 nm 左右的强吸收峰,另一个为位于 297 nm 左右的弱吸收峰。不同浓度 Ce^{3+} 掺杂的纳米 SiO_2 样品中也同样存在着 250 nm 左右强吸收带,并且随着 Ce^{3+} 离子含量的增加该吸收峰的强度相应增大,由此可以看出掺杂样品在 450 °C 温度的煅烧下主要存在三价的铈离子。除 250 nm 吸收峰外四种样品分别在 400 nm 和 500 nm 左右出现有较明显的吸收峰,该吸收峰由样品中 SiO_2 基体的缺陷中心形成。

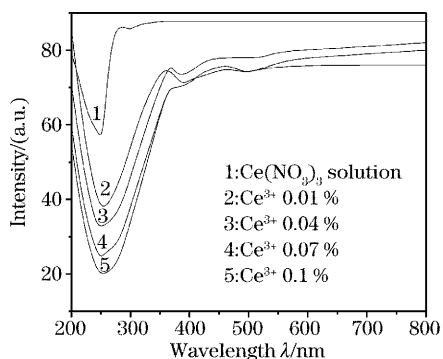


图 3 不同 Ce^{3+} 掺杂量样品及 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液吸收光谱比较

Fig. 3 Comparison of absorption spectra of Ce^{3+} -doped silica and $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ solution

图 4 为经 450 °C 温度处理的 Ce^{3+} 掺杂 SiO_2 样品

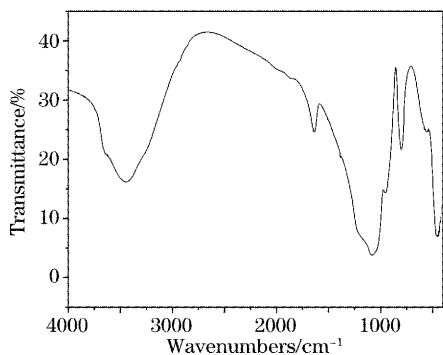


图 4 掺杂样品的红外吸收光谱(Ce^{3+} 0.07%)

Fig. 4 IR spectrum of Ce^{3+} -doped silica (Ce^{3+} 0.07%)

的红外光谱图。两最强红外吸收峰分别为 1100 cm^{-1} 左右的 Si—O—Si 键的伸缩振动峰和 480 cm^{-1} 的 Si—O—Si 键的弯曲振动峰。 800 cm^{-1} 左右吸收峰由 SiO_4 四面体的振动产生, 3420 cm^{-1} 吸收峰和 1630 cm^{-1} 吸收峰分别表示了 O—H 伸缩振动和弯曲振动峰。该红外光谱显示出按上述实验过程制备的样品为 SiO_2 样品,并有 O—H 基的残存。

由于 Ce^{3+} 离子的掺杂浓度太低,红外光谱仪无法探测其产生的红外吸收,所成红外光谱中未出现与其相关的吸收。

图 5 显示为 Ce^{3+} 离子掺杂量为 1% SiO_2 样品经 $T=450 \text{ °C}$ 温度煅烧后的 X 射线光电子能谱,图 5(a) 为总谱,图 5(b) 为 Ce 3d 电子能谱部分放大图。103 eV 和 154 eV 结合能分别由 Si 的 2p 电子和 2s 电子跃迁形成,285 eV 峰对应着 C 的 1s 电子,533 eV 为 O 的 1s 电子能量,位于 747 eV 和 995 eV 的峰分别为 O 和 C 的俄歇电子能级。在 884 eV 左右的较小的峰与 Ce 离子的 3d 电子能级相对应,但与 Ce^{4+} 离子标准能谱有所区别,应是由样品中 Ce^{3+} 离子形成。

根据样品的吸收光谱、红外光谱及光电子能谱

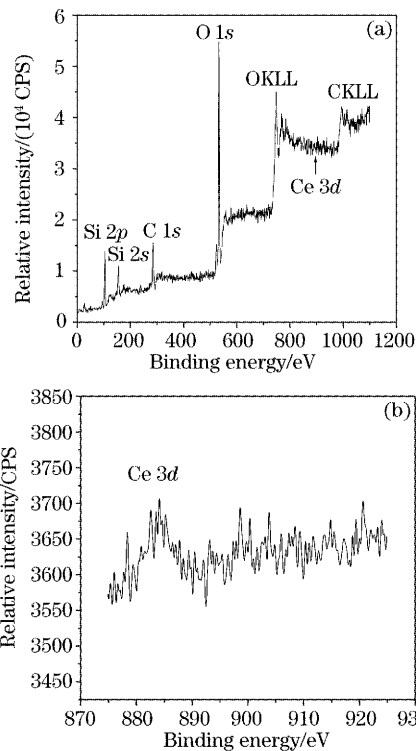


图 5 Ce^{3+} 掺杂 SiO_2 样品的 X 射线光电子能谱 ($\text{Ce} 1\% T=450 \text{ °C}$)。 (a) 总谱, (b) Ce 3d 电子放大谱

Fig. 5 XPS spectrum of Ce^{3+} -doped silica ($\text{Ce} 1\% T=450 \text{ °C}$). (a) Survey spectrum, (b) Ce 3d enlarged spectrum

分析可以看出经 450 °C 温度煅烧 Ce 离子主要以三价存在,并且样品中残存有 O—H 基团。

3.2 Ce³⁺ 掺杂纳米 SiO₂ 样品的光致发光谱

图 6 为掺杂 0.1% Ce³⁺ SiO₂ 样品的激发光谱和发光光谱。从中可以看出激发光谱存在两个峰:一个为波长 210 nm 左右的锐峰,另一个为波长 380 nm 左右的宽峰。在以 210 nm 和 380 nm 激发的发光谱中同时存在着波长 550~600 nm 的宽峰,这个宽峰可能来自于 Ce³⁺ 掺杂形成的某种缺陷。本实验中除宽带的宽峰之外,在 210 nm 激发的光谱中还出现了波长为 346 nm 和 500 nm 的发光峰。而在 380 nm 激发的发光谱中出现了波长为 450 nm 和 500 nm 的发光峰。对比未掺杂的 SiO₂ 样品的发光峰(图 7),可以看出这三个发光峰均来自于 SiO₂ 的本征缺陷发光。

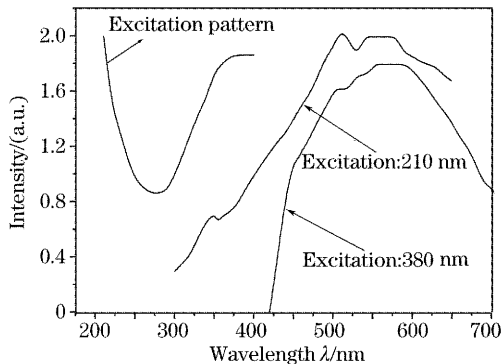


图 6 掺杂样品的激发谱和光致发光谱(Ce³⁺ 0.1%, 激发谱由 568 nm 的光发射监测)

Fig. 6 PLE and PL spectra of the doped sample (Ce³⁺ 0.1%, monitored with wavelength of 568 nm)

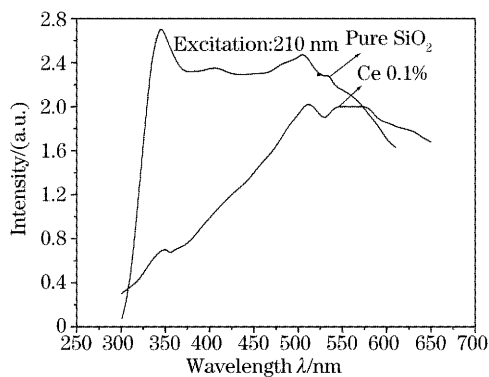


图 7 未掺杂 SiO₂ 和掺杂 0.1% Ce³⁺ SiO₂ 样品的光致发光谱(210 nm 激发)

Fig. 7 PL spectra of undoped SiO₂ and 0.1% Ce³⁺-doped SiO₂ samples (210 nm excitation)

将掺杂 0.1% Ce³⁺ SiO₂ 样品与未掺杂 SiO₂ 样品的在 210 nm 激发下的发光谱进行比较(图 7),可看出,在两种样品中都存在着波长为 346 nm 和 500 nm

左右的发光峰。在未掺杂 SiO₂ 样品中二者的强度相差不多,而在掺杂 0.1% Ce³⁺ 的 SiO₂ 样品中 346 nm 发光峰的强度却大大减弱,同时出现了波长从 560 nm 到 600 nm 发光峰。这可能是由于 0.1% Ce³⁺ 的掺杂消除了某些缺陷,同时也产生了一些新的缺陷,正是这些新的缺陷产生了 560~600 nm 的宽带发射。这也是 210 nm 激发下掺杂 0.1% Ce³⁺ SiO₂ 样品的 346 nm 峰比未掺杂 SiO₂ 中的 346 nm 峰强度低的原因。

Ce³⁺ 的掺杂量对 SiO₂ 样品 346 nm 发光峰的强度有着很大的影响(图 8)。在以 230 nm 激发下掺杂 0.01%、0.04%、0.07% Ce³⁺ 的 SiO₂ 样品的光致发光谱中都只存在着强度很高的波长为 346 nm 的紫外发光峰,半高宽约为 45 nm。掺杂样品中 346 nm 发光峰的强度均比纯样品的高出数倍,掺杂 0.04% Ce³⁺ 的样品发光最强,其强度甚至高出纯样品 7 倍。

不同 Ce³⁺ 掺杂量 SiO₂ 样品的光致发光谱显示:掺杂量超过 0.1% 的样品与低于 0.1% 样品的发光明显不同,前者为多峰的宽带结构,强度较低;而后者只有一个主峰位于 346 nm 左右的强发光峰。这表明 Ce³⁺ 不同浓度的掺杂对 SiO₂ 的缺陷结构有着明显的影响。

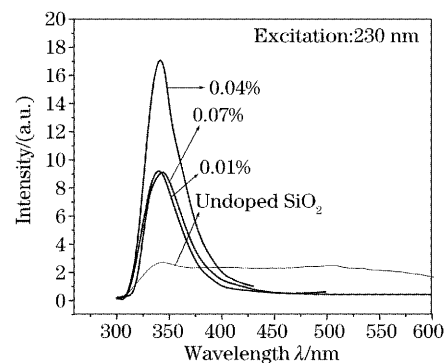


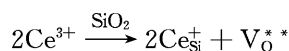
图 8 不同 Ce³⁺ 掺杂量与未掺杂 SiO₂ 样品的 346 nm 发光谱的比较(230 nm 激发)

Fig. 8 Comparison of 346 nm photoluminescence between Ce³⁺-doped and undoped silica (230 nm excitation)

在 SiO₂ 玻璃和气凝胶本征发光中存在着 E' 中心所对应的 214 nm(5.8 eV)吸收带,非桥氧孔穴中心(NBOHC)对应的 653 nm(1.9 eV)红光发射和 260 nm(4.8 eV)的吸收带,缺氧中心(ODCs)所产生的 248 nm(5.0 eV)吸收带和 460 nm(2.7 eV)、400 nm(3.1 eV)、290 nm(4.3 eV)光致发光带^[10],但对本实验中纳米 SiO₂ 中紫外激发所产生的 346 nm 的强发光带报道却不是很多。Tanabe 等人在中子辐照的 SiO₂ 玻璃中观察到了 340 nm 的发光

带,他们认为该发光带对辐射浓度的依赖性与其 450 nm 发光带很相似,并认为该带起源于与 450 nm 发光带相同氧空位中心^[11]。Reisfeld 等^[12]在 Ce^{3+} 掺杂 SiO_2 凝胶玻璃中观察到发光峰波长为 360 nm 和 450 nm,并将其归因于 Ce^{3+} 离子 $d-f$ 跃迁产生的光发射。Zhao 等^[13]在热生长 SiO_2 薄膜中注入 N,并在 284 nm 的光激发下发现较强的 330 nm 发光峰,认为该发光峰与 N 的存在有直接的关系。本实验中未进行掺杂的纯 SiO_2 样品中也存在着明显的 346 nm 光致发光峰, Ce^{3+} 离子的加入只是改变了其强度而对其波长基本上没有产生影响,因此可以认定 346 nm 紫外发光峰起源于 SiO_2 的本征缺陷,并且有可能与 Tanabe 所观察到的 340 nm 紫外发光峰具有相同的起源,即某种氧空位缺陷中心。

当 Ce^{3+} 离子进入 SiO_2 网络占据 Si^{4+} 的位置带一等效负电荷,根据电荷的平衡可形成一氧空位:



可能正是这种氧空位中心产生 346 nm 紫外发光峰。一般认为 SiO_2 玻璃中的氧空位中心可以产生 460 nm(2.7 eV)、400 nm(3.1 eV)、290 nm(4.3 eV) 光致发光带^[8],在本实验未掺杂 SiO_2 样品光致发光谱中存在的 360 nm 到 470 nm 之间的一个宽带平台可以认为是 400 nm 和 460 nm 宽带发光峰叠加的结果,而 290 nm 的紫外发光峰由于仪器发光探测范围($\lambda \geq 300$ nm)的限制无法在光致发光谱中显示出来。346 nm 紫外发光峰的出现可能是 OH 基团与氧空位中心共同作用的结果。本实验采用溶胶凝胶发光制备 Ce^{3+} 掺杂纳米 SiO_2 ,并且烧结温度较低($T=450$ °C),样品中大量存在 OH 基团,通常以 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ 的形式存在。当一个氧空位最邻近的 Si 上配位的 O 原子被 OH 基团所取代形成 $\begin{matrix} \text{OH} \\ | \\ \equiv\text{Si}\cdots\text{Si}\equiv \\ | \\ \text{OH} \end{matrix}$ 、 $\begin{matrix} \text{OH} \\ | \\ -\text{Si}\cdots\text{Si}\equiv \\ | \\ \text{OH} \end{matrix}$ 等变体时,OH 的存在对氧空位的能级结构产生影响,形成 346 nm 紫外发光峰。

当 Ce^{3+} 离子掺杂量较低时,随着掺杂量的增加, V_O^{*} 增加从而提高材料的发光强度。但是进一步增加 Ce^{3+} 浓度,材料中缺陷浓度的增加使得缺陷之间发生相互作用,形成复合缺陷 $[\text{Ce}_{\text{Si}}^+, \text{V}_\text{O}^{*}]$,从而降低 346 nm 紫外发光峰的强度,甚至引起发光浓度猝灭。

图 9 所示为掺杂 Ce^{3+} 0.01%、0.04% 和 0.07% Ce^{3+} 的 SiO_2 样品在 350 nm 激发下的发光谱,该发光谱具有明显的双峰结构,一个为波长在 450~500 nm 的宽发光带,该宽发光带由若干个强度相差不大的峰(450 nm、470 nm 和 500 nm)叠加

而成。一方面,450 nm 发光峰有可能起源于 SiO_2 的本征发光,450 nm 发光峰由 SiO_2 网络结构中典型的氧空位缺陷($\equiv\text{Si}\cdot\text{Si}\equiv$)中心的三重态与单态间的跃迁产生^[10,14,15],另一方面, Ce^{3+} 发光峰也可能出现在 400~450 nm 之间,故对该发光带的归属需做进一步的研究。另一个为 590 nm 的黄光带,在掺杂 0.1 Ce^{3+} 的 SiO_2 样品 380 nm 激发的光致发光谱中也存在类似的宽带发光,并且以 568 nm 作为监测波长得到的激发光谱在 350~400 nm 之间为宽带激发(见图 5),所以可以确定该 590 nm 黄光带与掺杂 0.1% Ce^{3+} 的 SiO_2 样品 380 nm 激发下的 560~600 nm 宽带发光相同,起源于同一种发光中心。如图 6 所示,590 nm 的黄光带强度随着 Ce^{3+} 含量的降低而降低,当 Ce^{3+} 的掺杂量降至 0.01% 时该峰基本消失。可以认为波长为 590 nm 的光致发光带起源于 Ce^{3+} 掺杂所引起的某种缺陷发光中心。

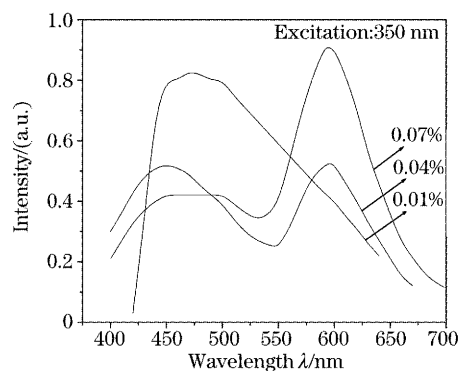


图 9 不同 Ce^{3+} 掺杂量样品 350 nm 激发的光致发光谱
Fig. 9 Photoluminescence spectra of Ce^{3+} -doped silica excited at 350 nm

对比未掺杂 SiO_2 样品与掺杂 Ce^{3+} 离子的 SiO_2 样品在以 230 nm 激发下的发光谱(图 8),未掺杂样品中除了 346 nm 强发光峰之外还存在波长为 500 nm 左右的发光峰,而后这个发光峰在不同 Ce^{3+} 掺杂量的样品中却都消失。这可能是因为掺杂离子占据了这两个发光峰对应的 SiO_2 本征缺陷中心,从而消除了 500 nm 发光峰。图 8 中 350 nm 激发下随着 Ce^{3+} 浓度的增加,590 nm 带强度增大,而 450~500 nm 的宽带强度下降,也从另一个方面证实了这一点。

为了证明 346 nm 峰的存在与掺杂离子的种类无关,本实验制备了掺杂 0.1%、0.07% Cu^{2+} 的 SiO_2 样品,结果显示在 220 nm 激发下也产生了很明显的 340 nm 左右的发光峰,强度高于纯样品中相同位置的发光峰(图 10),说明在掺杂 Ce^{3+} 离子 SiO_2 样品中观察到的 346 nm 紫外发光峰与掺杂离子的种类没有关

系。

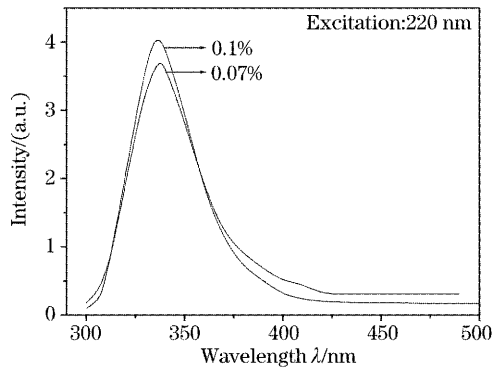


图 10 微量 Cu 掺杂 SiO₂ 光致发光谱(220 nm 激发)
Fig. 10 Photoluminescence spectra of Cu-doped silica
(220 nm excitation)

4 结 论

通过溶胶-凝胶法制备了 Ce³⁺ 掺杂的 SiO₂ 纳米粉体材料,并对样品结构及光致发光谱进行研究。

1) 样品的结构为非晶态并残存 OH 基团,一次颗粒尺寸约为 20~30 nm 之间,样品中的 Ce 以三价形式存在。

2) 掺杂 0.1% Ce³⁺ SiO₂ 样品的光致发光谱中存在着较弱的 346 nm 发光峰和 590 nm 左右的宽峰。掺杂 0.01%、0.04% 和 0.07% Ce³⁺ 的 SiO₂ 样品光致发光谱中只存在一个强度很高的波长为 346 nm 发光峰,半峰全宽约为 45 nm。

3) 346 nm 发光峰的强度随着 Ce³⁺ 掺杂量的增大而先增强后减弱,直至完全消失。Ce³⁺ 的掺杂只影响 346 nm 发光峰的强度而对其峰位没有产生影响。

4) 346 nm 发光峰起源于纳米 SiO₂ 的本征缺陷,可能为受 OH 基团作用的氧空位缺陷中心。

参 考 文 献

- Linards Skuja. The origin of the intrinsic 1.9 eV luminescence band in glassy SiO₂[J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 1994, **179**: 51~69
- Yuryo Sakurai. The 3.1 eV photoluminescence band in oxygen-deficient silica glass[J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 2000, **271**: 218~223
- A. Anedda, R. Boscaino, M. Cannas *et al.*. Experimental evidence of the composite nature of the 3.1 eV luminescence in natural silica[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1996, **116**: 360~363
- Rao Haibo, Cheng Jianbo, Yang Kaiyu *et al.*. Monocrystalline phosphors with red emission[J]. *Acta Optica Sinica*, 1999, **19**(5): 683~688 (in Chinese)
饶海波,成建波,杨开愚等. 红色显示用单晶荧光体[J]. *光学学报*, 1999, **19**(5): 683~688
- Chen Shuchun, Dai Fengmei. Optical properties and optical storage [J]. *Acta Optica Sinica*, 1995, **15**(6): 749~752 (in Chinese)
陈述春,戴凤妹. 电子俘获材料的光学性质及光存储机制研究 [J]. *光学学报*, 1995, **15**(6): 749~752
- Fan Wenhui, Wang Yongchang, Du Li *et al.*. Optical properties of electron trapping infrared stimulative materials[J]. *Acta Optica Sinica*, 1998, **18**(6): 813~817 (in Chinese)
范永慧,王永昌,杜力等. 一类电子俘获型红外可激发材料光学性能研究[J]. *光学学报*, 1998, **18**(6): 813~817
- Elizabeth R. Rand, Mark B. Smuckler, Eden Go *et al.*. Luminescence studies of cerium (III) incorporated in silica gels prepared using sol-gel methods[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 1995, **233**: 71~77
- Liu Zhuping, Hu Lili, Dai Shixun *et al.*. Effect of Ce³⁺ and Cr³⁺ on the spectroscopy properties of Cr³⁺, Yb³⁺, Er³⁺ co-doped phosphate glasses[J]. *Chin. J. Lasers*, 2004, **31**(9): 1086~1090 (in Chinese)
柳祝平,胡丽丽,戴世勋等. Cr³⁺, Yb³⁺, Er³⁺ 共掺磷酸盐钨玻璃中 Ce³⁺ 和 Cr³⁺ 离子对光谱性质的影响[J]. *中国激光*, 2004, **31**(9): 1086~1090
- Yang Jianhu, Dai Shixun, Hu Lili *et al.*. Influence of Ce³⁺ ions on the spectroscopic properties of Er³⁺-doped tellurite glass[J]. *Chin. J. Lasers*, 2003, **30**(3): 267~270 (in Chinese)
杨建虎,戴世勋,胡丽丽等. Ce³⁺ 离子对 Er³⁺ 碲酸盐玻璃光谱性质的影响[J]. *中国激光*, 2003, **30**(3): 267~270
- Yuryo Sakurai, Kaya Nagasawa. Radial distribution of some defect-related optical absorption and PL bands in silica glasses[J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 2000, **277**: 82~90
- T. Tanabe, M. Fujiwara, T. Iida *et al.*. Neutron-induced luminescence of insulators[J]. *Fusion Engineering and Design*, 1995, **29**: 435~441
- R. Reisfeld, H. Minti, A. Patra *et al.*. Spectroscopic properties of cerium in glasses and their comparison with crystals [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 1998, **54**: 2143~2150
- J. Zhao, Y. H. Yu, D. S. Mao *et al.*. Photoluminescence properties of thermal SiO₂ films implanted by silicon and nitrogen ions[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1999, **148**: 1002~1006
- A. N. Trukhin, M. Goldberg, J. Jansons *et al.*. Silicon dioxide thin film luminescence in comparison with bulk silica[J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 1998, **223**: 114~122
- Yuryo Sakurai, Kaya Nagasawa. Excitation energy dependence of photoluminescence band at 2.7 and 4.3 eV in silica glass at low temperature[J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 2001, **290**: 189~193