

文章编号: 0253-2239(2006)05-0707-6

# Cl<sup>-</sup> 离子修饰 Ce<sup>3+</sup> 掺杂 SiO<sub>2</sub> 材料发光峰的蓝移\*

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:** 采用溶胶-凝胶技术通过添加 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 制备了掺杂 Ce<sup>3+</sup> 离子的纳米 SiO<sub>2</sub> 材料,进行了不同温度的氯化处理。采用电子能谱、吸收光谱以及荧光光谱对 Cl<sup>-</sup> 离子修饰 Ce<sup>3+</sup> 掺杂 SiO<sub>2</sub> 材料的成分及光学性能进行分析、测试,研究 Cl<sup>-</sup> 离子修饰对掺杂 SiO<sub>2</sub> 材料中 Ce<sup>3+</sup> 离子光学性能的影响。测试结果表明,经过氯化处理不仅可以明显提高 Ce<sup>3+</sup> 离子掺杂 SiO<sub>2</sub> 材料的发光强度,还可以使发光和激发波长产生明显的变化,发光波长由 445 nm 蓝移至 390 nm, 激发波长由 326 nm 蓝移至 290 nm 左右。这种转化具有可逆性,将经氯化处理的样品重新在空气中处理后,发光强度减弱,发光和激发波长也恢复到氯化处理前的位置。

**关键词:** 光学材料; Cl<sup>-</sup> 修饰; Ce<sup>3+</sup> 掺杂; 蓝移; 纳米 SiO<sub>2</sub>

中图分类号: TN304 文献标识码: A

## Blue Shift of Luminescence of Cl<sup>-</sup> Ions-Decorated Ce<sup>3+</sup> -Doped Silica

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:** A Ce<sup>3+</sup>-doped nanoscale SiO<sub>2</sub> material was prepared by sol-gel method through adding Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and the samples were decorated by Cl<sup>-</sup> at different temperatures to study the effect of Cl<sup>-</sup> decoration on the luminescent properties of Ce<sup>3+</sup> in SiO<sub>2</sub>. The components and luminescent properties of Ce<sup>3+</sup> doped SiO<sub>2</sub> after treatment were studied by X-ray photoelectron spectra, absorption pattern and fluorescence spectra. The measurement of luminescence showed that the Cl<sup>-</sup> decoration not only enhanced the intensity of the luminescence of Ce<sup>3+</sup> doped SiO<sub>2</sub> but also shifted the luminescent band to the short wavelength: the wavelength of emission shifted from 445 nm to 390 nm and the excitation from 326 nm to about 290 nm, and this shift was reversible. When the samples were retreated in the air after Cl<sup>-</sup> decoration, the intensity and wavelength of the photoluminescence resumed to the original value before Cl<sup>-</sup> decoration.

**Key words:** optic materials; Cl<sup>-</sup> decoration; Ce<sup>3+</sup> doped SiO<sub>2</sub>; blue shift; nanoscale silica

### 1 引 言

传统 SiO<sub>2</sub> 材料因具有良好的化学稳定性、热稳定性、绝缘性,与硅半导体材料有良好的结合界面,在催化剂载体、介质层、窗口材料及硅基光电子材料等领域得到了广泛的应用<sup>[1,2]</sup>,其中硅基 SiO<sub>2</sub> 是目前在光波导中应用最为广泛的材料之一。通过金属阳离子掺杂改性可以改善 SiO<sub>2</sub> 材料的光学性能并产生新的发光中心。

采用稀土金属、过渡族金属以及其它金属阳离子掺杂改善材料的光学性能,是目前常用的获得各

种发光材料的手段。稀土金属离子具有特殊的电子结构,在新型荧光粉中稀土三基色荧光粉占据了很重要的地位。三价的 Ce<sup>3+</sup> 离子就是其中一种,特殊的电子结构使其在光学材料中作为激活剂得到广泛的应用<sup>[3,4]</sup>。Ce<sup>3+</sup> 离子基态电子结构为 4s<sup>2</sup> p<sup>6</sup> d<sup>10</sup> f<sup>1</sup> 5s<sup>2</sup> p<sup>6</sup>,其激发态电子层结构为 4s<sup>2</sup> p<sup>6</sup> d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup> p<sup>6</sup> d<sup>1</sup>, Ce<sup>3+</sup> 离子的光学吸收起源于 Ce<sup>3+</sup> 离子 4f-5d 电子跃迁,由于 4f 内层电子受基体材料配位场的影响比较小,处于不同基体中的 Ce<sup>3+</sup> 离子往往具有与 Ce<sup>3+</sup> 溶液相似的吸收带。Ce<sup>3+</sup> 离子的荧光发射起

\* 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,安徽宁国人,合肥工业大学博士研究生,主要从事无机材料的研究。

E-mail: xuguqing@163.com

收稿日期: 2005-06-02; 收到修改稿日期: 2005-08-10

源于  $5d-4f$  的光学跃迁,处于激发态的  $5d$  电子层为最外层电子,其能级受到周围环境的强烈影响,不同基体中的  $Ce^{3+}$  离子的  $5d-4f$  电子跃迁产生的光发射波长往往很不相同,并且一般具有宽带结构,同一基体中  $Ce^{3+}$  离子周围配位场的改变也有可能对  $Ce^{3+}$  离子的光发射产生明显的影响。

目前采用过渡族金属和稀土金属阳离子掺杂  $SiO_2$  玻璃或纳米粉体改善其光学性能已有研究<sup>[5,6]</sup>,但未见有关阴离子修饰对阳离子离子掺杂  $SiO_2$  材料光学性能影响的报道。本文通过气氛控制的方法对  $Ce^{3+}$  离子掺杂纳米  $SiO_2$  材料进行  $Cl^-$  离子修饰,研究阴离子修饰配位场对  $Ce^{3+}$  离子发光强度及发光波长的影响。

## 2 实 验

将无水乙醇、蒸馏水、正硅酸乙酯 (TEOS, 化学纯) 按体积比 3:2:1 混合,用恒温磁力搅拌器搅拌均匀,滴入催化剂 (乙醇稀释的 HCl),用 pHS-25 型数显 pH 计准确调整溶液 pH 值至 2。在搅拌的过程中加入按比例称量好的  $Ce(NO_3)_3$  ( $Ce^{3+}$  离子的摩尔分数为 0.001),室温搅拌约半小时后,转入培养皿中,在恒温干燥箱中  $60\text{ }^\circ\text{C}$  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,装入干燥皿中备用。实验制备了  $Ce^{3+}$  掺杂浓度为 0.001 的  $SiO_2$  样品及未掺杂  $SiO_2$  样品。

氯源由  $NH_4Cl$  高温下热分解提供,首先将样品进行  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  保温 2 h 热处理,冷却后装入直径为 10 mm 的石英管中并加入少量的  $NH_4Cl$ ,抽真空 (气压小于  $10^2\text{ Pa}$ ) 后,将石英管管口熔融密封。将密封好的样品进行  $800\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$  保温 10 h 的热处理,处理完毕后对样品进行  $300\text{ }^\circ\text{C}$  保温 1 h 的热处理,以除去样品中残留的  $NH_4Cl$ 。

样品的颗粒尺寸采用 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;样品的红外吸收光谱采用 MAGNA-IR 750 型傅立叶变换红外光谱仪测量,测量范围为  $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ,最高分辨率为  $0.1\text{ cm}^{-1}$ 。在 ESCAAB MK II 型 X 射线光电子能谱仪上对氯化处理的  $Ce^{3+}$  掺杂  $SiO_2$  样品进行了 X 射线光电子能谱学 (XPS) 研究,采用铝-镁双阳极 X 射线源,分析室的气压小于  $2\times 10^{-8}\text{ Pa}$ ;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;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,测量激发光谱时,设定某一发射波

长作为监测波长,以发光强度随激发波长的变化做出激发光谱;发光光谱则以某一激发光作用下发光强度随发光波长的变化作出,激发源为氙灯 (波长范围  $200\sim 930\text{ nm}$ ,光谱分辨力小于  $1.5\text{ nm}$ )。

## 3 实验结果

### 3.1 样品的形貌结构及成分

图 1 为放大倍数为 10 万倍下  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧的未掺杂  $SiO_2$  样品的颗粒形貌。其颗粒大致为球形,一次颗粒尺寸大约在  $20\sim 30\text{ nm}$  之间,并且样品中存在较为明显的团聚。由于掺杂的  $Ce^{3+}$  浓度较低,基本不对  $SiO_2$  颗粒尺寸产生影响, $Ce^{3+}$  掺杂的样品也具有大致相同的颗粒形貌。

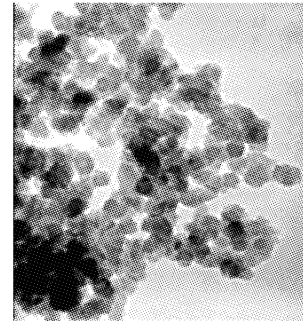


图 1 未掺杂样品的颗粒形貌

Fig. 1 TEM view of un-doped silica

图 2 为经  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  保温 2 h 热处理的  $Ce^{3+}$  掺杂  $SiO_2$  样品的红外吸收光谱图。两最强红外吸收峰分别为  $1100\text{ cm}^{-1}$  左右的 Si—O—Si 键的伸缩振动峰和  $480\text{ cm}^{-1}$  的 Si—O—Si 键的弯曲振动峰。 $800\text{ cm}^{-1}$  左右吸收峰由  $SiO_4$  四面体的振动产生, $3420\text{ cm}^{-1}$  吸收峰和  $1630\text{ cm}^{-1}$  吸收峰分别表示了 O—H 伸缩振动和弯曲振动峰。该红外光谱显示样品为  $SiO_2$  样品,并有少量的 OH 基团的残存。由于  $Ce^{3+}$  离子的掺杂浓度太低,红外光谱仪无法探测其相应的的红外吸收。

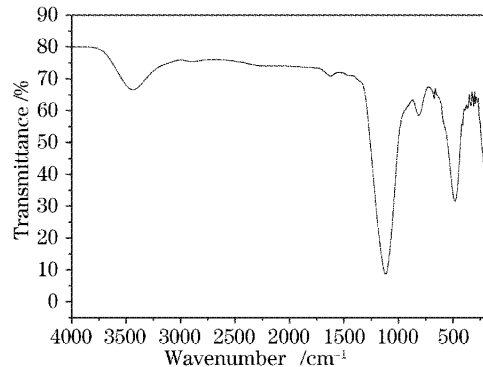


图 2  $Ce^{3+}$  离子掺杂样品红外吸收光谱

Fig. 2 IR spectrum of  $Ce^{3+}$  doped silica

图 3 为不同温度处理的  $\text{Ce}^{3+}$  离子掺杂样品与  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  溶液、 $\text{CeO}_2$  晶体吸收光谱的比较。从图中可以看出  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  溶液的最大吸收峰位于 252 nm 左右,并且在 320 nm 左右也具有明显的吸收峰。 $\text{CeO}_2$  在整个 200~400 nm 紫外区域都具有很强的宽带吸收,最大吸收的波长大致位于 265 nm。经过 450 °C 低温处理的样品与  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  溶液吸收光谱十分相近,在 252 nm 左右存在强的吸收峰,而 320 nm 吸收峰表现的不是很明显。处理温度上升到 1000 °C,吸收峰最大值基本位于 265 nm 左右,吸收明显加强,并且吸收峰出现宽化基本分辨不出 320 nm 吸收峰。从图中可以看出不同温度煅烧的  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂  $\text{SiO}_2$  样品除了 250~265 nm 之间的强吸收外,395 nm 左右还存在着明显的吸收,该吸收与纯  $\text{SiO}_2$  样品中存在的 395 nm 吸收峰相一致,源自纳米  $\text{SiO}_2$  基体本身缺陷中心。

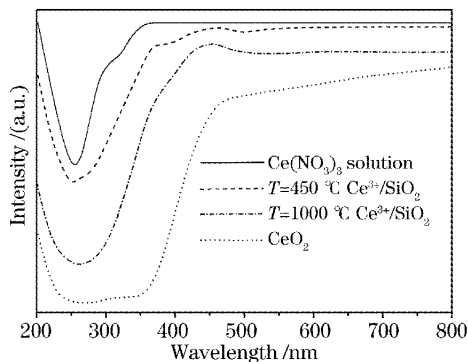


图 3 不同温度处理  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂  $\text{SiO}_2$  样品与  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  溶液及  $\text{CeO}_2$  吸收光谱的比较

Fig. 3 Comparison of absorption patterns of  $\text{Ce}^{3+}$  doped silica at different temperatures with  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  solution and  $\text{CeO}_2$

图 4 所示为  $\text{Ce}^{3+}$  离子掺杂  $\text{SiO}_2$  样品在空气中

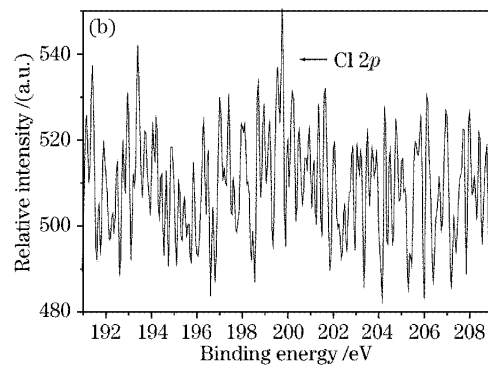
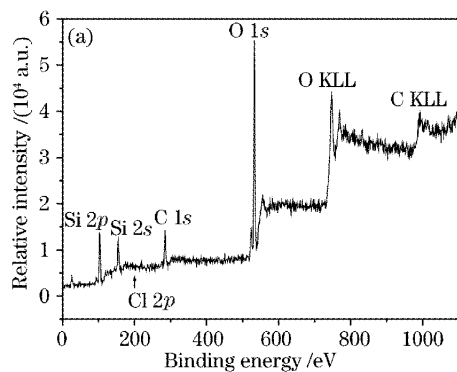


图 5 经 800 °C 氯化处理  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂  $\text{SiO}_2$  样品的 X 射线光电子能谱(XPS)。(a)总谱,(b)Cl 2p 电子放大谱  
Fig. 5 X-ray photoelectron spectrum of  $\text{Ce}^{3+}$  doped silica decorated by  $\text{Cl}^-$  at 800 °C. (a) Survey spectrum; (b)  $\text{Cl}^-$  2p enlarged pattern

1000 °C 热处理与经 800 °C 氯化处理样品吸收光谱的比较。由此可见,经过氯化处理样品虽然在 265 nm 左右还存在明显的吸收峰,但相对于空气中处理样品 265 nm 的强吸收峰有明显的减弱,主要吸收峰波长为位于 300~320 nm 之间的宽带吸收。

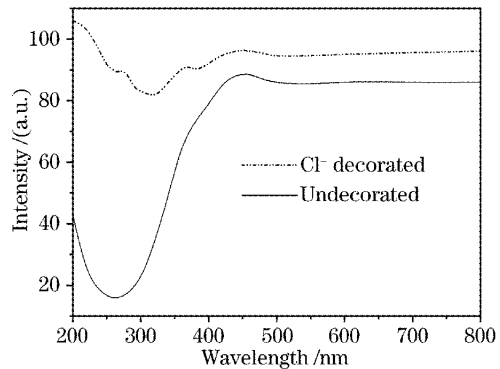


图 4 经 800 °C 氯化处理  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂  $\text{SiO}_2$  样品与空气中 1000 °C 处理样品吸收光谱的比较

Fig. 4 Comparison of absorption patterns of  $\text{Ce}^{3+}$  doped silica sample decorated by  $\text{Cl}^-$  at 800 °C with that treated in the air at 1000 °C

图 5 为  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂  $\text{SiO}_2$  经 800 °C 氯化处理后样品的电子能谱:图 5(a)为总图,图 5(b)为 Cl 2p 电子能谱放大图。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。Cl<sup>-</sup> 的 2p 电子跃迁出现在 200 eV 处,该峰在未经氯化处理的样品中是没有出现的。电子能谱检测 Cl 与 Si 的比大致为 0.01。本实验的电子能谱中没有观察到  $\text{Ce}^{3+}$  离子,主要是因为浓度太小,达不到电子能谱对  $\text{Ce}^{3+}$  离子的检测下限。

## 2.2 样品的光致发光性能

图 6(a)为空气中 1000 °C 保温 2 h 的  $Ce^{3+}$  掺杂  $SiO_2$  样品的发光及激发光谱图。其发光谱为最大值位于 445 nm 左右的宽带结构,最大激发峰位于 326 nm。分别经过 800 °C、900 °C 和 1000 °C 温度氯化处理 10 h 的  $Ce^{3+}$  离子掺杂  $SiO_2$  样品的激发和发光谱示于图 6(b)中。只经过 1000 °C 空气中煅烧而未经氯化处理的样品中只存在一个较弱的 326 nm 激发下波长为 445 nm 的宽发光带,而经过不同温度的氯化处理后,样品发光强度明显增大,其中当氯

化处理温度为 900 °C 时强度增大近二十倍,并且发光峰和激发峰明显出现蓝移。氯化处理温度为 800 °C 时样品在波长为 320 nm 激发光作用下产生波长为 402 nm 的光发射,发光波长较未处理样品蓝移 40 nm;当样品在 900 °C 温度下氯化处理时发光峰进一步蓝移至 396 nm 左右,并且激发峰波长也发生较大的变化,由 326 nm 蓝移至 290 nm;继续提高氯化处理温度至 1000 °C,发光强度略有降低,但发光峰波长依然稳定在 396 nm,激发峰波长处于 290 nm。

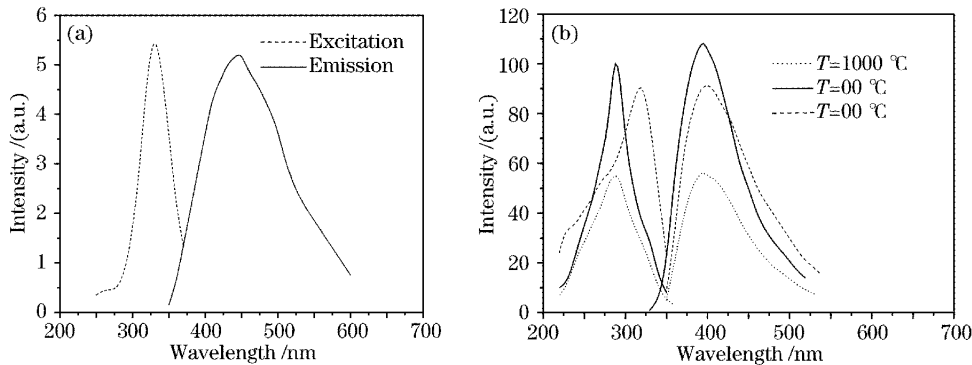


图 6 (a)经空气中 1000 °C 处理,(b)不同温度氯化处理  $Ce^{3+}$  掺杂  $SiO_2$  样品的激发和发光光谱

Fig. 6 Excitation and luminescence patterns of (a)  $Ce^{3+}$  doped silica treated in the air at 1000 °C, (b)  $Ce^{3+}$  doped silica decorated by  $Cl^-$  at different temperatures

为了进一步研究样品波长移动与  $Cl^-$  修饰之间的关系,将经过 1000 °C 热处理的  $Ce^{3+}$  离子掺杂样品进行 800 °C 无氯的真空处理(热处理条件同氯化处理),所测光谱如图 7 所示。其相对于空气中 1000 °C 热处理样品的发光强度有明显的增大,但发光峰的波长没有发生任何变化,仍为 445 nm 左右的宽带光发射。

图 8 所示为将经过氯化处理样品重新放在空气中进行 1000 °C 的高温煅烧后的激发和发光谱。该

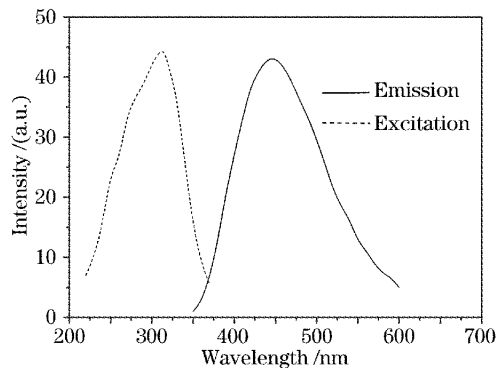


图 7 经真空处理  $Ce^{3+}$  掺杂  $SiO_2$  样品的激发和发光谱

Fig. 7 Excitation and luminescence patterns of  $Ce^{3+}$  doped silica treated in vacuum

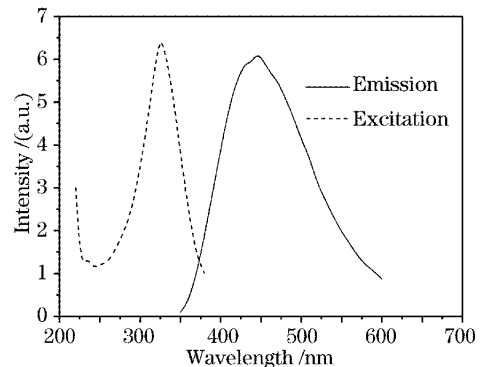


图 8 经 800 °C 氯化处理的  $Ce^{3+}$  掺杂  $SiO_2$  样品在空气中 1000 °C 煅烧后的激发和发光谱

Fig. 8 Excitation and luminescence patterns of  $Ce^{3+}$  doped silica retreated in the air at 1000 °C after being decorated by  $Cl^-$  at 800 °C

谱图表明,空气中的煅烧使得样品的发光强度发生可逆性降低,并且发光波长重新漂移到 445 nm,最大激发峰波长也恢复到 326 nm 左右,基本与未进行氯化处理的样品相同[见图 6(a)]。

## 4 讨 论

$Ce^{3+}$  离子具有良好的发光性能主要源自于其

特殊的电子结构, 5d-4f 电子层间的跃迁为允许的直接跃迁, 从而具有较大的振荡强度。由于 5d 电子层位于外壳层, 强烈地受到配位场的影响, 处于不同的基体中的 Ce<sup>3+</sup> 离子具有明显不同的发光性能, 同一基体中如果配位场发生变化也会对 Ce<sup>3+</sup> 离子的光学性能产生明显的改变。处于溶液中的 Ce<sup>3+</sup> 离子可以产生 243 nm、260 nm 以及 305 nm 激发下的 360 nm 左右的弱荧光发射。在本实验低温煅烧条件下的 Ce<sup>3+</sup> 离子掺杂纳米 SiO<sub>2</sub> 研究中也观察到了 252 nm 激发下的 357 nm 强荧光发射, 并且发射强度随着处理温度的升高明显降低。处于其它基体中的 Ce<sup>3+</sup> 离子的发光如表 1 所示。从表中可以看出处于不同基体中的 Ce<sup>3+</sup> 离子激发和发光波长都有很大的变化。另外 Ce<sup>3+</sup> 离子在 SiO<sub>2</sub> 玻璃、薄膜和纳米粉体等基体中也会因为其配位场的不同而具有不同的发光波长。由于 SiO<sub>2</sub> 纳米粉体具有极大的比表面积, 大量的 Ce<sup>3+</sup> 离子位于 SiO<sub>2</sub> 粒子的表面上, 表面上复杂的缺陷结构将使 Ce<sup>3+</sup> 离子的微观环境产生差异, 从而使掺杂样品的发光表现为宽带结构。

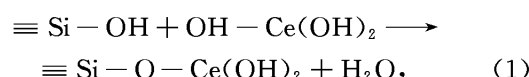
表 1 不同基体中 Ce<sup>3+</sup> 离子的激发及发光光谱  
Table 1 The excitation and emission bands of Ce<sup>3+</sup> ions in different host

Host	Excitation /nm	Emission /nm
LiYSiO <sub>4</sub>	293, 310, 348	410 <sup>[7]</sup>
KCaF <sub>3</sub>	373	408, 438 <sup>[8]</sup>
GdAlO <sub>3</sub>	290	337, 363 <sup>[9]</sup>
Mg <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	295	320, 341, 357 <sup>[10]</sup>
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	345, 441, 478	528 <sup>[11]</sup>
SiO <sub>2</sub>	337, 308	410, 450, 370, 345 <sup>[12]</sup>

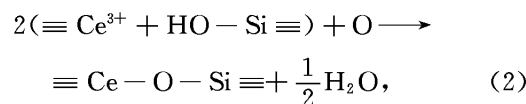
从图 3 中可以看出经过 450 °C 和 1000 °C 煅烧的 Ce<sup>3+</sup> 离子掺杂的 SiO<sub>2</sub> 样品吸收峰整体比较相近, 基本都位于 250~265 nm 之间, 但这两种吸收带的起源是不相同的。450 °C 煅烧的样品的最大吸收位于 252 nm, 与溶液中的 Ce<sup>3+</sup> 离子的吸收基本吻合, 更为重要的是经过 450 °C 煅烧的样品在 252 nm 光激发作用下可以产生明显的位于 257 nm 左右的荧光发射, 该发光峰与溶液中的 Ce<sup>3+</sup> 离子荧光发射基本相似, 将其归结于处于固体中的 Ce<sup>3+</sup> 离子所产生的一种类液态发光。虽然经过 1000 °C 煅烧的样品所具有的 265 nm 强吸收峰与溶液中 Ce<sup>3+</sup> 离子的吸收峰相近, 但是该样品在 265 nm 左右的光激发作用下基本没有观察到任何发光峰, 可以确定经过 450 °C 煅烧的样品 252 nm 吸收峰来自 Ce<sup>3+</sup> 离子的吸收, 而经过 1000 °C 煅烧样品中的 265 nm 吸收峰起源于配体 O 原子与 Ce<sup>4+</sup> 离子之间电荷转

移跃迁所产生的吸收, 但是经 1000 °C 煅烧的样品中依然存在少量的 Ce<sup>3+</sup> 离子, 因为该样品中存在 320 nm 的弱吸收, 在该吸收峰的激发下产生了由 Ce<sup>3+</sup> 离子 5d-4f 跃迁形成的 445 nm 的荧光发射。

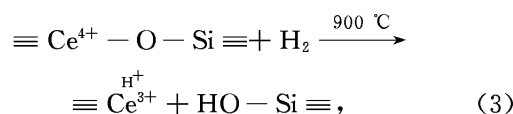
对 Ce<sup>3+</sup> 离子掺杂 SiO<sub>2</sub> 样品进行较低温度下处理时, 经过水解 Ce<sup>3+</sup> 主要以 Ce(OH)<sub>3</sub> 的形式存在, 随着处理温度的升高 Ce(OH)<sub>3</sub> 与基体相互作用, Ce<sup>3+</sup> 离子与 OH 基团的连接就逐渐被与 O 的连接所取代, 反应如下:



在空气环境下进一步升高处理温度, 处于 SiO<sub>2</sub> 基体中的 Ce<sup>3+</sup> 在 OH 基团以及氧气气氛条件下逐渐被氧化:



经过空气中 1000 °C 煅烧的样品中的铈主要以不具有光活性的 Ce<sup>4+</sup> 离子的形式存在, 为提高 Ce<sup>3+</sup> 离子的浓度一般对掺杂样品进行氢气还原处理<sup>[6]</sup>。H<sub>2</sub> 的还原作用可以体现在两个方面, 一是降低样品高温处理过程环境的氧分压, SiO<sub>2</sub> 体系中的 O 要与气氛中的氧分压达到平衡, 就必然会向体系外析氧, 从而达到还原的作用; 另一方面, H<sub>2</sub> 分子在高温条件下很容易向 SiO<sub>2</sub> 基体进行扩散, 并与 SiO<sub>2</sub> 基体内的金属离子产生直接相互作用, 使得其中的 Ce<sup>4+</sup> 离子被还原成 Ce<sup>3+</sup> 离子, 从而提高掺杂样品中具有光活性的 Ce<sup>3+</sup> 离子的含量, 反应如下:



H<sub>2</sub> 还原条件下样品发光强度的增大就产生于与 Ce<sup>4+</sup> 离子的相互作用所形成的被还原的 Ce<sup>3+</sup> 离子, 周围存在一个质子(H<sup>+</sup>), 使 Ce<sup>3+</sup> 离子 5d 电子层能级发生变化, 对其发光波长产生影响。

由图 7 可知, 无氯真空热处理也可以使样品的发光强度产生明显的增强, 但是发光峰的波长没有发生任何变化。这种强度增大的机理可能类同于 H<sub>2</sub> 处理中第一种还原机理, 真空条件下的氧分压大大低于空气中的氧分压, 使得在真空中的处理过程中 SiO<sub>2</sub> 系统向体系外析氧, 从而使得 Ce<sup>4+</sup> 离子在缺氧条件下被还原成 Ce<sup>3+</sup> 离子, 产生发光的增强。不同的是这种被还原的 Ce<sup>3+</sup> 离子周围不存在 H<sub>2</sub> 产生的质子, 故其发光波长没有发生任何变化。

经过氯化处理后,一方面样品的发光强度大幅增加;另一方面发光波长出现明显的蓝移,由处理前的 445 nm 蓝移至 390 nm 左右。Malashkevich 等<sup>[5]</sup>认为处于 SiO<sub>2</sub> 玻璃基体中的 Ce<sup>3+</sup> 主要存在两种发光中心,当 Ce<sup>3+</sup> 离子最近邻的位置上存在一个 Ce<sup>4+</sup> 时, Ce<sup>3+</sup> 离子产生 380 nm 发光;当 Ce<sup>3+</sup> 离子最近邻的为三价的 Ce<sup>3+</sup> 离子时,发光峰位于 450 nm 左右。这种看法不符合本实验中所观察到的现象,445 nm 和 390 nm 发光峰与上述两种发光中心所产生的发光并不对应。因为氯化处理条件下发光强度的急剧增大表明氯化处理可以增加 Ce<sup>3+</sup> 离子的浓度,而 Ce<sup>3+</sup> 离子数目的增加必然对应着 Ce<sup>4+</sup> 离子的减少,也就是说 Ce<sup>3+</sup> 离子周围最近邻位置上存在 Ce<sup>3+</sup> 离子的可能性应该大大增加。那么按照 Malashkevich 的理论,发光峰应该向 450 nm 发生红移,但本实验中并没有出现这种现象,而且氯化处理反而使发光峰从处理前的 445 nm 蓝移至处理后的 390 nm。

电子能谱结果(图 5)显示经氯化处理样品中主要存在 Si、O、C、Cl 等元素、H 元素在电子能谱中无法显示, Ce<sup>3+</sup> 离子则因为浓度太低而探测不到而 C 元素在处理和未处理样品中都存在,这说明 C 元素应该不可能是产生发光峰波长从 445 nm 向 390 nm 蓝移的原因。由于氯化处理的样品都经过了 300 °C 的低温处理以除去样品中残留的 NH<sub>4</sub>Cl,并且在电子能谱中也没有观察到 N 元素的信号,这表明样品中的出现的 Cl<sup>-</sup> 离子的信号并非由残余的 NH<sub>4</sub>Cl 所形成的,而是在高温的条件下与 SiO<sub>2</sub> 基体产生相互作用的 Cl<sup>-</sup> 离子所形成的。Cl<sup>-</sup> 离子与基体的相互作用可对纳米颗粒的表面缺陷结构产生影响,改变 Ce<sup>3+</sup> 离子周围配位场甚至有可能取代部分 Ce—O 键形成 Ce—Cl 键,从而对 Ce<sup>3+</sup> 离子的最外层 5d 电子层的能级产生影响,进而改变其发光波长。当将经过氯化处理的样品重新在空气中进行煅烧时,空气中的 O<sub>2</sub> 的存在又使得样品中的含氧量提高,部分 Ce<sup>3+</sup> 离子被氧化成 Ce<sup>4+</sup> 离子,导致发光强度的减弱。

在高温下的分解真空密封 NH<sub>4</sub>Cl 作为氯源,在高温条件下 NH<sub>4</sub>Cl 的分解存在着平衡状态, Cl<sup>-</sup> 在 SiO<sub>2</sub> 中的扩散也存在稳定的平衡分压,从 900 °C 升高到 1000 °C 并不能进一步提高样品中 Cl<sup>-</sup> 的含量,表现在发光谱中就是发光峰稳定在 390 nm 左右。

## 5 结 论

采用溶胶-凝胶、化学掺杂的方法制备了 Ce<sup>3+</sup>

离子掺杂的纳米 SiO<sub>2</sub> 材料,样品一次颗粒尺寸约为 20~30 nm 之间,经过 1000 °C 高温处理样品中仍然残存少量的 OH 基团;经过空气中 1000 °C 热处理的 Ce<sup>3+</sup> 离子掺杂 SiO<sub>2</sub> 样品主要吸收峰位于 265 nm,在 320 nm 处存在一弱吸收峰,并且在 326 nm 激发下存在的 445 nm 发光,表明样品中主要存在 Ce<sup>4+</sup> 离子,少量存在 Ce<sup>3+</sup> 离子;将样品进行无氯化真空处理后,其 445 nm 发光峰明显增强,并且发光峰波长没有产生任何变化,而经过氯化处理后,发光强度增大的同时产生发光和激发波长明显的蓝移,发光由 445 nm 蓝移至 390 nm 左右。对经过氯化处理的样品再次进行空气 1000 °C 热处理,样品发光降低至氯化处理前的强度,并且发光波长也由氯化处理后的 390 nm 恢复到 445 nm。

## 参 考 文 献

- 1 Lou Lifang, Sheng Zhongyan, Yao Kuihong *et al.*. PECVD deposition and characterization of thick silica film for optical waveguide [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(1): 24~28 (in Chinese)
- 2 娄丽芳,盛钟延,姚奎鸿等. 厚二氧化硅光波导薄膜制备及其特性分析[J]. *光学学报*, 2004, **24**(1): 24~28
- 3 Xu Zuntu, Xu Junying, Yang Guowen *et al.*. InGaAs/GaAs/AlGaAs strained quantum well lasers with window regions fabricated by impurity-free vacancy disordering [J]. *Chin. J. Lasers*, 1998, **A25**(12): 1078~1082 (in Chinese)
- 4 徐遵图,徐俊英,杨国文等. 量子阱无序的窗口结构 InGaAs/GaAs/AlGaAs 量子阱激光器[J]. *中国激光*, 1998, **A25**(12): 1078~1082
- 5 Rao Haibo, Chen Jianbo, Yang Kaiyu *et al.*. Monocrystalline phosphors with red emission [J]. *Acta Optica Sinica*, 1999, **19**(5): 683~688 (in Chinese)
- 6 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
- 7 Chen Xuchun, Dai Fengmei. Optical properties and optical storage [J]. *Acta Optica Sinica*, 1995, **15**(6): 749~752 (in Chinese)
- 8 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
- 9 G. E. Malashkevich, E. N. Poddenezhny, I. M. Melichenko *et al.*. Optical centers of cerium in silica glasses obtained by the sol-gel process [J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 1995, **188**(1~2): 107~117
- 10 G. E. Malashkevich, I. M. Melichenko, E. N. Poddenezhny *et al.*. New optical centers of triply charged cerium ions in silica gel-glasses saturated with hydrogen [J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 1999, **260**: 141~146
- 11 M. J. Knitel, P. Dorenbos, C. M. Combes *et al.*. Luminescence and storage progress of LiYSiO<sub>2</sub>: Ce [J]. *J. Luminescence*, 1996, **69**(6): 325~334
- 12 Z. Mazurak, A. Tatuszna, Ph. Danief. Luminescence properties of Pr<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup> in KcaF<sub>3</sub> single crystals [J]. *J. Luminescence*, 1999, **82**(2): 163~171
- 13 J. W. M. Verweij, M. Th. Cohen-Adad, D. Bouttet *et al.*. Luminescence properties of GdAlO<sub>3</sub>: Ce powders. Dependence on reduction conditions [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **239**(1): 51~55
- 14 V. P. Dotsenko, N. P. Efrushina, I. V. Berezovskaya *et al.*. Luminescence properties of Ce<sup>3+</sup> ions in magnesium fluoroborate Mg<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>F<sub>3</sub> [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, **77**(1): 141~146
- 15 Yonghui Zhou, Jun Lin, Min Yu *et al.*. Synthesis-dependent luminescence properties of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Re<sup>3+</sup> (Re = Ce, Sm, Tb) phosphors [J]. *Materials Letters*, 2002, **56**(5): 628~636
- 16 Renata Reisfeld, Amitava Patra, Gerard Panczer *et al.*. Spectroscopic properties of cerium in sol-gel glasses [J]. *Optical Materials*, 1999, **13**(1): 81~88