

纳米 $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ 及其 SiO_2 气凝胶介孔组装体的制备与光致发光^{*}

叶长辉, 姚连增^{**}, 郭辰, 牟季美, 石刚

(中国科学技术大学材料科学与工程系 合肥 230026)

摘要: 采用尿素溶胶法合成 $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ 纳米粉,用超临界干燥技术制备了 $n - (Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3/SiO_2$ 气凝胶介孔组装体。结果表明,当 $Y^{3+} + Eu^{3+} = 20:1$,均相反应时间为4 h,且经680℃、4h灼烧热处理后得到的 $n - (Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ 中,光致发光强度最大(发光峰位于612 nm),以Si与2Y摩尔比为17的 $n - (Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3/SiO_2$ 气凝胶介孔组装体,经同样条件热处理后,光致发光强度达不到 $n - (Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ 的红光发射强度,而且峰位出现红移(发光峰在616 nm)。对产生上述发光强度减弱和峰位红移现象进行讨论。

关键词: 气凝胶;介孔组装体;超临界干燥技术;光致发光

中图分类号: O614.33+7, O754, O657.39

文献标识码: A

1 前言

在传统的发光材料中,稀土化合物与半导体材料一样占有十分重要的地位。但就目前对纳米发光材料性质的研究而言,人们将注意力更多地集中在纳米半导体材料上^[1-5]。如研究它的激子发光机制、量子限域效应以及缺陷能级、杂质能级对发光的影响等。稀土化合物与半导体发光材料是发光机制截然不同的两种荧光材料,材料的超微粒化,必然同样会对稀土化合物的性能产生影响,对于它们的研究理应引起人们的注意力^[6]。

本文在纳米尺度上制备出 $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ 荧光粉,并进一步将它与介孔材料 SiO_2 气凝胶组装,研究了介孔组装体的发光特性,解释了基质因素对发光特性的影响。

2 实验部分

2.1 $n - Y_2O_3Eu^{3+}$ 粉体的制备

将 Y_2O_3 (4 mol/L)、 Eu_2O_3 (4 mol/L)分别用浓 HNO_3 (65%~68%)溶解,制成 $Y(NO_3)_3$ 和 $Eu(NO_3)_3$ 溶液,按一定比例混合(取摩尔比分别为 $Y^{3+} + Eu^{3+} = 10:1, 20:1, 30:1$),用氨水调节pH=6-7,加入过量脲溶液,充分混合均匀后置于80℃烘箱内均相反应4 h,然后在冰水溶液中淬冷,即可得到白色溶胶或沉淀,经离心分离与烘干后得到 $(Y, Eu)OHCO_3 \cdot H_2O$ 白色粉末^[7]。粉未经680℃、4 h灼烧热处理,得到 $n - Y_2O_3Eu^{3+}$ 样品。

^{*} 国家自然科学基金资助项目(19974041)和国家重大基础研究-纳米材料和纳米结构项目基金资助(19990645-01)。

^{**} 通讯联系人, yaolz@ustc.edu.cn

收稿日期:1999-11-16;修回日期:2000-02-23。

2.2 $n-(Y_2O_3Eu^{3+})/SiO_2$ 气凝胶介孔组装体的制备

按摩尔比 $Sr(OC_2H_5)_4:EtOH:HNO_3:H_2O = 1.15:60:0.00168$ 的比例配成溶液(A)。按 Y^{3+} 与 Eu^{3+} 的摩尔比为 20:1 的比例用尿素溶液法制成 $n-(Y, Eu)_2O_3$ 乳白色胶体溶液(B)。将胶体溶液(A)与(B)按 Si_2Y 摩尔比为 17、13、11 和 31 四种比例充分搅拌混合。采用与 SiO_2 气凝胶相似的工艺条件^[8] 制备 $n-(Y_2O_3Eu^{3+})/SiO_2$ 气凝胶介孔组装体, 680°C 4 h 退火处理。样品完整性和透明性均满足要求。

2.3 仪器与测试

X 射线衍射(XRD): 日产 D/MAX- γ A 型转靶 X 射线衍射仪。工作电流 100 mA, 电压 40 kV, $CuK\alpha$ 靶, 粉末样品, 扫描范围 $20^\circ-70^\circ$, 扫描速度 $5^\circ/\text{min}$ 。

发射光谱: 日产 850 型紫外可见分光光度计, 经校正, 激发波长 240 nm, 滤波片 F290, 样品厚度 12 mm。

超临界干燥: 干燥介质为 EtOH, 工作条件: $T_c = 270^\circ\text{C}$, $P_c = 11.1 \text{ MPa}$, 用干 N_2 预加压和冲扫。

3 结果与讨论

3.1 Y^{3+} 与 Eu^{3+} 摩尔比对发光的影响

保持均相反应时间(4 h)和灼烧热处理(680°C, 4 h)条件不变, 不同 Y^{3+} 与 Eu^{3+} 摩尔比对发光的影响及 TEM 照片如图 1、2 所示。当 Y^{3+} 与 Eu^{3+} 的摩尔比为 20:1 时, 平均粒径为 16.3 nm, 发光最强, 而摩尔比为 30:1 时, 平均粒径为 11.8 nm, 发光最弱; 当摩尔比为 10:1 时, 平均粒径为 12.9 nm, 其发光强度介于两者之间。有两方面的原因造成了发光强度随粒径减小而下降。首先, 发光材料对光辐射的有效吸收由吸收系数(μ)和散射系数(δ)的比值而定, 而散射系数 δ 与颗粒的平均直径 \bar{d} 又有如下关系^[9]:

$$\ln \delta = \ln R - \ln \bar{d} + 0.5 \ln^2 \sigma$$

其中, R 为常数; σ 为颗粒正态分布展宽的标准偏差。因此, 纳米粒子的粒径越小, 对光的散射就越大, 有效吸收减小而造成发光效率降低; 另一方面, 随粒径的减小, 比表面积增大, 表面具有的大量缺陷和不饱和键将导致发光淬灭的发生。实验表明, Y^{3+} 与 Eu^{3+} 的摩尔比为

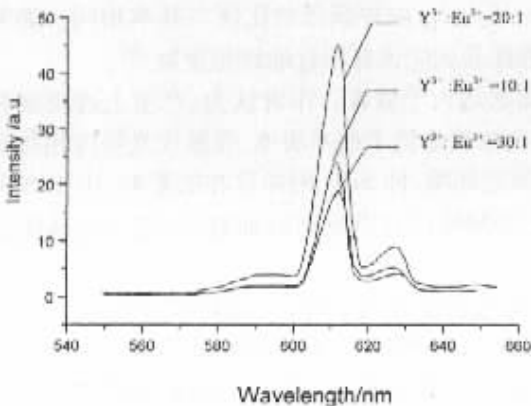


图 1 Y^{3+} 与 Eu^{3+} 不同摩尔比对发光的影响

Fig. 1 The influence of various molar ratio of $Y^{3+}:Eu^{3+}$ on the luminescence intensity

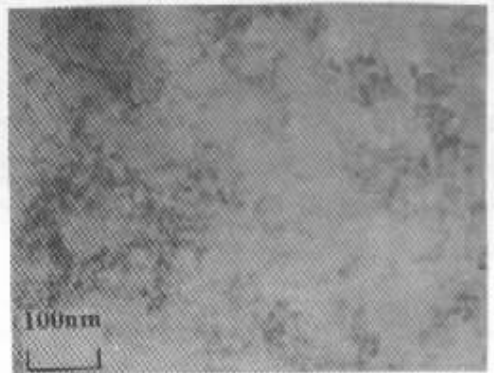


图 2 在 680°C 4 h 下制备的 $n-$

$(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ 的 TEM 图像

Fig. 2 TEM micrograph of $n-(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ prepared at 680°C 4h

201 应为最佳配比。

3.2 $n-(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3/SiO_2$ 气凝胶介孔组装体的光致发光

SiO_2 是宽禁带 (9 eV) 绝缘体材料, 其发光的激发阈值大约为 155 nm (8 eV), 所以当选用 240 nm (5.2 eV) 为激发光源时, 可以认为不会出现 SiO_2 的本征发光。

当对不同摩尔比的介孔组装体进行发射光谱测试后发现, 当 Si 与 2Y 的摩尔比为 1:7 时, 其发光最强, 而摩尔比为 31 时, 发光最弱。如图 3 所示。

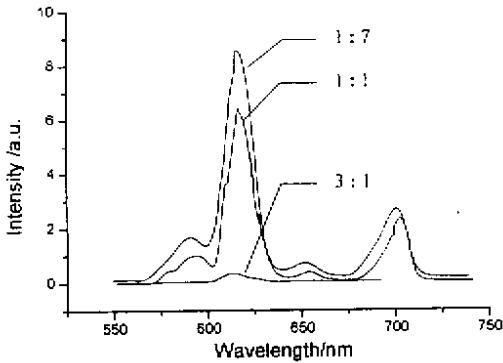


图 3 含 $Si2Y$ 不同摩尔比的 $n-(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3/SiO_2$ 气凝胶组装体的荧光发射谱

Fig. 3 The photoluminescence spectra of $n-(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3/SiO_2$ aerogel assemblies with various molar ratio of $Si2Y$

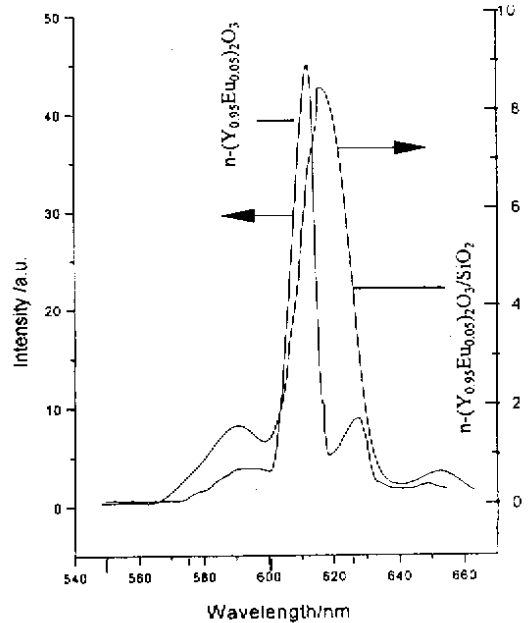


图 4 介孔基质材料对发光的影响

Fig. 4 The influence of meso-porous matrix on photoluminescence

将同样组分的纳米粉体材料与介孔组装体材料相比较, 即可明显地看到介孔固体材料的存在对发光性质的影响。图 4 中, 曲线 a、b 分别表示 $n-(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ 和 $n-(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3/SiO_2$ 气凝胶组装体样品的荧光发射谱。比较会发现, 两者除了发射峰的形状基本相同外, 两个样品中 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1(S_6)$ 和 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2(C_2)$ 两种跃迁的比例亦基本相同。如果发光仅仅决定于 Y 晶格对 Eu^{3+} 的影响, 那么两种样品就应该有相近的红光发射^[10]。

事实并非如此, 就 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 发射而言, 前者却远远大于后者。作者认为, 产生上述现象有如下两个原因: 首先, 在介孔组装体中, 发光中心的浓度远低于纳米块体, 导致发光强度相对减弱; 其次, 稀土离子 Eu^{3+} 的发光受到了发光中心周边环境, 即 SiO_2 网络存在的影响, 由于 SiO_2 网络晶格场的存在, Eu^{3+} 的部分发光能量或由于在网络内往返反射时而耗散, 或是被基质晶格吸收, 而以热能的形式损失。

图 4 还表明, 样品 b 与样品 a 相比较, 不仅发光强度大大下降, 而且峰位还出现了红移 (612→616 nm)。XRD 分析结果表明 (如图 5 所示) 经 680°C、4 h 热处理后的得到的 $n-(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3/SiO_2$ 气凝胶介孔组装体样品为晶态。这说明 Eu 进入 Y 的晶格形成了 $n-(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ 晶粒, 分布于连续的非晶 SiO_2 网络结构内 (如图 6 TEM 图像所示)。热处理过程可以使分布在 SiO_2 气凝胶网络孔洞中的局域晶粒相互碰撞而形成颗粒相对较大的团簇^[11], 量子尺寸的增大将使量子限域效应减弱, 最终导致荧光发射峰产生相对红移。

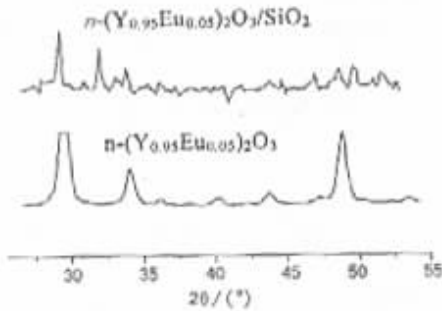


图5 (a) $n-(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3/SiO_2$ 气凝胶组装体及(b) $n-(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ 粉体的 XRD 谱
Fig. 5 The X-ray diffraction patterns of $n-(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3/SiO_2$ aerogel assembly and (b) $n-(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ particles

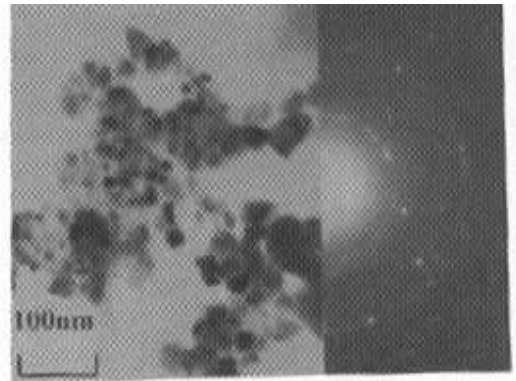


图6 $n-(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3/SiO_2$ 气凝胶组装体的 TEM 图像
Fig. 6 TEM micrograph of $n-(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3/SiO_2$ aerogel assembly

由图5可见, $n-(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3/SiO_2$ 气凝胶组装体系中, $n-(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ 的粒径 ($d = 25.1 \text{ nm}$) 虽然大于 $n-(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ 粉体的粒径 ($d = 16.3 \text{ nm}$), 但其发光强度却低于后者 (见图4)。这表明在组装体系中, 发光强度将主要取决于发光中心的周边环境, 而粒径对发光强度的影响退化为次要因素。同时, 由于超临界干燥工艺的特殊性, 必然会在气凝胶样品的各种表面上形成诸如氧空位、硅悬键和各种不饱和键等大量缺陷。这些缺陷的存在无疑对属于复合发光中心机制的发光材料而言是有益的^[12]。由此可以推测, 介孔组装体使光致发光增强只对缺陷发光 (如电子与空穴复合发光, 色心发光等) 有效, 因为介孔固体与纳米颗粒组装成的介孔组装体, 使量子限域进一步增强, 空穴约束纳米电子形成激子的几率大大提高, 激子的大量复合使发光加强。而当与属于电子跃迁发光的材料组装时, 介孔组装体虽然可以减少发光的浓度淬灭, 但主要还是使发光能量在介孔内多次反射或被介质吸收, 最终导致发光强度降低。

4 结 论

1. 采用尿素溶胶法合成高效纳米荧光材料 $Y_2O_3Eu^{3+}$, 结果表明, $Y^{3+} + Eu^{3+} = 20:1$ 均相反应时间 4 h, 680°C 4 h 灼烧热处理后得到的 $n-(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ 纳米粉体, 光致发光最强。
2. 以 Si 与 $2Y$ 的摩尔比为 17 配料, 采用超临界干燥技术得到的纳米介孔组装体, 在该系列材料中发光最强, 但仍低于 $n-(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ 的发光强度。
3. 发光中心的周边环境以及介孔组装体中发光中心浓度低、发光能量在介孔中的往返散射和发光能量被介孔组装体所吸收是造成上述发光强度降低的主要原因。

参 考 文 献

- [1] Littau K A, Szajowski P J, Muller A J, et al. . *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**: 1224
- [2] Masumoto Y, Kaamura T, Era K. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**: 225
- [3] Gnanassi M, Piveteau L, Saviot L. et al. . *Appl. Phys. B.*, 1995, **61**: 17
- [4] Ohtsuka S, Koyama T, Tsunetome K. et al. . *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**: 2953
- [5] Canham L T. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**: 1046
- [6] Ennen H, Scheider J, Pomeranke G. et al. . *Appl. Phys. Lett.*, 1983, **43**: 943

- [7] Pei Yihui (裴轶慧), Liu Xingren (刘行仁). *Chin. J. Luminescence* (发光学报), 1996 , **17** : 52
- [8] Yao Lianzeng (姚连增), Li Xiaomao (李小毛), Cai Weili (蔡维理). *et al. . J. Chin. Ceramic Society* (硅酸盐学报), 1998 , **26** : 319
- [9] Butler K H. *Fluorescent Lamp Phosphors Technology and Theory* , The Pennsylvania State University Press , 1980 : 90
- [10] Koebler U. *Z. Physik.* , 1972 , **250** : 217
- [11] Zhou Bin (周斌), Wang Jue (王珏), Shen Jun (沈军), *et al. . Acta Physica Sinica* (物理学报), 1997 ,
- [12] Mo C M , Li Y H , Liu Y S. *J. Appl. Phys.* , 1998 , **83** : 4389

Preparation and Photoluminescence of $n - (Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ and $n - (Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ Particles/ SiO_2 Aerogel Assemblies^{*}

Ye Changhui , Yao Lianzeng , Guo Chen , Mou Jimei^{**} , Shi Gang

(*Department of Materials Science and Engineering ,
 University of Science and Technology of China , Hefei 230026*)

Abstract Nanostructured $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ was synthesized through urea sol method , and $n - (Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ Particles/ SiO_2 aerogel assemblies were prepared by supercritical drying technique. The experimental results showed that we could achieve the maximum luminescence intensity by carefully choosing our optimal experimental conditions. When the molar ratio of Y^{3+} to Eu^{3+} equals 20:1 , homogenous reaction for 4h , then under 680°C , 4h annealing , the luminescence intensity of $n - (Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ was the maximum. In $n - (Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3/SiO_2$ aerogel assemblies , annealing under the same conditions , when the molar ratio of Si to 2Y equals 17 , the luminescence intensity of the assembly is the strongest , but it was still weaker than the luminescence intensity of $n - (Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$. And the phenomena of the luminescence intensity decrement of the assemblies against the nano - bulks and the red shift of the luminescence peaks were discussed.

Key words Aerogels , Meso - porous assemblies , Supercritical drying , Photoluminescence

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(19974041) , National Major project for Fundamental Research - Nanomaterials and Nanostructure(19990645 - 01) .

** To whom correspondence should be addressed , Email : yaolz@ustc.edu.cn