

溶胶 - 凝胶法制备掺 Sm^{3+} 的 SiO_2 玻璃的结构及发光性能*

王喜贵**, 吴红英

(内蒙古师范大学化学系, 呼和浩特 010022)

谢大毅, 翁诗甫, 吴瑾光

(北京大学化学与分子工程学院, 稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京 100871)

摘要: 利用溶胶 - 凝胶技术制备了掺不同量 Sm^{3+} 和不同退火温度下的 SiO_2 凝胶和玻璃, 通过三维荧光光谱、激发光谱、发射光谱的测试, 确定了 Sm^{3+} 在 SiO_2 凝胶玻璃中的最佳激发波长为 360 nm, 最强发射波长为 610 nm, 激发光谱的峰位置在 360、393、464 nm 处, 发射光谱的峰位置在 578、591、595、610、732 nm 处, 分别归属于 $^4\text{G}_{5/2} - ^6\text{H}_{5/2}$ 、 $^4\text{G}_{5/2} - ^6\text{H}_{7/2}$ 、 $^4\text{G}_{5/2} - ^6\text{H}_{11/2}$ 跃迁, 并证明当掺杂量达到 1.15% 时, Sm^{3+} 的发光最强, 当 Sm^{3+} 的掺杂量超过 1.15% 时, 发生浓度猝灭效应。

关键词: 稀土; 溶胶 - 凝胶法; 掺 Sm^{3+} 的 SiO_2 玻璃

中图分类号: O614.33 **文献标识码:** A

1 前言

掺稀土离子的 SiO_2 玻璃是一类具有独特的电磁学性质、光学性质及催化性质的无机材料, 因此, 许多化学家、物理学家和材料学家都把研究重点投向这一领域。溶胶 - 凝胶法是制备掺杂均匀的 SiO_2 玻璃的一种十分合适的方法, 因其具有温和的反应条件和灵活多样的操作方式, 所以在制备光学材料方面显示出巨大的潜力^[1-3], 而且掺稀土光学材料主要集中于掺 Tb^{3+} ^[4]、 Eu^{3+} ^[5,6]、 Er^{3+} ^[7,8]、 Dy^{3+} ^[9]、 Nd^{3+} ^[10]、 Yb^{3+} ^[11] 等稀土离子上, 对于掺 Sm^{3+} 的研究较少, 郭凤瑜等研究了 Sm^{3+} 在 REBO_3 ($\text{RE} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$) 三种基质中的发光性质, 指出基质不同 Sm^{3+} 的发光性质及浓度猝灭机理也不相同^[12], 孙献亭等利用溶胶 - 凝胶法制备了以 Al_2O_3 为基质的掺 Sm^{3+} 的复合物, 并研究了 Sm^{3+} 的发光性质^[13]。本文是利用溶胶 - 凝胶技术, 制备了掺 Sm^{3+} 的 SiO_2 玻璃, 并研究了在 SiO_2 基质中 Sm^{3+} 的发光性质与凝胶玻璃结构之间的关系。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

正硅酸乙酯 (TEOS)、乙醇均为分析纯, 硝酸为优级纯, 配成 pH = 1 的水溶液, 水为蒸馏水。直接称取 1.7436 g 的 Sm_2O_3 (含量 $\geq 99.9\%$), 用 1 : 1 的盐酸溶解, 除去盐酸后, 溶于蒸馏

* 国家重点基础研究发展规划项目 (G1998061311) 资助项目, 内蒙古自治区科委重大项目资助课题, 内蒙古师范大学和北京大学合作项目。

** 通讯联系人, Email: wangxigui@21cn.com

收稿日期: 2001 - 01 - 04; 修回日期: 2001 - 04 - 23。

水,定容到 100 mL,配制成 0.10 mol/L SmCl_3 水溶液。

红外光谱用 Nicolet 公司 Magna 750 型傅立叶变换红外光谱仪测定。电子吸收光谱用岛津公司的 UV-3100 型 UV-VIS-NIR RECORDING SPECTROPHOTOMETER 测定。荧光光谱仪为日本日立公司 F-4500 型 Fluorescence Spectrophotometer,使用 390 nm 滤光片,入射和出射狭缝均为 5 nm,扫描速度 240 nm/min,光电倍增管电压 400 V。

2.2 掺 Sm^{3+} 的 SiO_2 玻璃的制备

按表 1 的实验配比,依次加入正硅酸乙酯 (TEOS) 5.0 mL,乙醇 5.0 mL, 0.10 mol/L SmCl_3 溶液 0.2~2.0 mL,蒸馏水 4.8~3.0 mL, pH = 1 的稀 HNO_3 溶液 5.0 mL,控制溶液总体积为 20.00 mL,搅拌,混合均匀,制成溶胶,放入培养皿中,在室温下,使正硅酸乙酯充分水解,变成凝胶,然后进行退火处理,条件是: 50 °C, 5 h; 100 °C, 2 h; 150 °C, 1 h; 200 °C, 0.5 h; 250 °C, 0.5 h; 300 °C, 20 min; 500 °C, 15 min; 800 °C, 10 min。

表 1 不同掺杂浓度 Sm^{3+} 的实验配比
Table 1 Prescription of the solutions with different Sm^{3+} -doped concentration

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
TEOS/mL	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
0.10mol/L SmCl_3 /mL	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.20	1.40	1.60	1.80	2.00
Distilled water/mL	4.80	4.60	4.40	4.20	4.00	3.80	3.60	3.40	3.20	3.00
Ethanol/mL	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
pH = 1 HNO_3 /mL	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
Total volume/mL	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Sm‰	2.30	4.60	6.90	9.30	11.5	13.8	16.1	18.4	20.5	23.0

3 结果与讨论

3.1 三维荧光光谱

为了确定掺 Sm^{3+} 的 SiO_2 玻璃材料的最佳激发波长和最强发射波长,测定了三维荧光光谱(见图 1),图中 A 为三维荧光光谱,横坐标表示发射光谱波长变化范围,纵坐标表示激发光

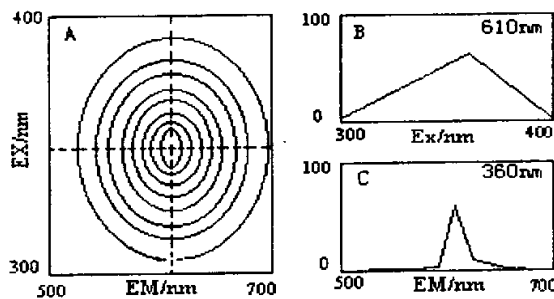


图 1 掺 Sm^{3+} 的 SiO_2 玻璃材料的三维荧光光谱

Fig. 1 Three-dimensional fluorescence spectra of Sm^{3+} -doped SiO_2 materials

谱波长变化范围,中间圆圈表示荧光强度,其中心表示荧光强度的最强点,此点对应的横坐标即为最强发射波长,对应的纵坐标为最佳激发波长,表示在此波长下的光激发,能得到最强的荧光。图1B为三维荧光光谱的分解图,固定发射波长为610 nm,确定激发波长与荧光强度之间的关系。图1C也是三维荧光光谱的分解图,固定激发波长为360 nm,确定发射波长与荧光强度之间的关系。通过三维荧光光谱的测试,确定了掺 Sm^{3+} 的 SiO_2 玻璃材料在360 nm光的激发下,能在610 nm处产生荧光强度最强的荧光光谱。

3.2 激发光谱和发射光谱

800 °C退火处理的、 Sm^{3+} 掺杂量不同的样品的激发光谱比较相似,其主要差别是,当 Sm^{3+} 的掺杂量小于0.69%时,只能观察到360 nm处宽而强的谱带,而393、464 nm的谱带不明显;当 Sm^{3+} 的掺杂量大于0.69%时,393、464 nm的谱带基本能观察清楚(图2)。对应的发射光谱也十分相似(图3),只是 Sm^{3+} 的掺杂量不同,荧光强度稍有差别,当掺杂量达1.15%时, Sm^{3+} 的荧光强度最强,再增加 Sm^{3+} 的掺杂量,荧光强度反而降低,发生浓度猝灭作用。发射光谱主要产生5个峰,位置分别是578、591、595、610、732 nm,其中610 nm的峰最强,其余的峰较弱,而591 nm的峰是595 nm的一个肩峰。不同退火温度下制备的 Sm^{3+} 的掺杂量为1.15%的 SiO_2 凝胶和玻璃的发射光谱显示,随着退火温度的升高,其发光强度增强,当退火温度达到500 °C以上时,发光强度趋于稳定,再增高退火温度,对发光强度影响不大。

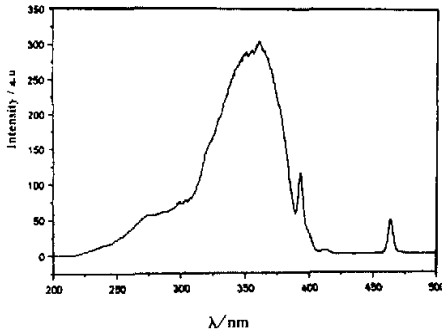


图2 掺 Sm^{3+} 的 SiO_2 玻璃的激发光谱

Fig. 2 Excitation spectrum of Sm^{3+} -doped SiO_2 glass

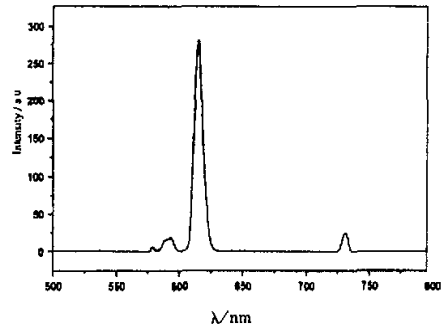


图3 掺 Sm^{3+} 的 SiO_2 玻璃的发射光谱

Fig. 3 Emission spectrum of Sm^{3+} -doped SiO_2 glass

3.3 电子吸收光谱

图4A是 Sm^{3+} 的掺杂量为1.15%时, Sm^{3+} 在 SiO_2 玻璃中的电子吸收光谱,从图4A中可清楚的辨别出 Sm^{3+} 在紫外-可见及红外区的部分跃迁,由于这些跃迁只涉及4f电子在各能级间的跃迁,而4f轨道又被已充满的具有较高量子数的外层轨道所屏蔽,因此受外界的影响较小,所以谱带较窄。与纯 SiO_2 的电子吸收光谱图4B相比,在红外区1364、1404、1898、2214 nm处的吸收峰是 SiO_2 在红外区产生的吸收,其余均为 Sm^{3+} 在 SiO_2 玻璃中产生的吸收光谱,位置分别是341、358、400、1068、1216、1457、1519 nm。

3.4 红外光谱

图5显示的是800 °C退火处理的掺 Sm^{3+} 的 SiO_2 玻璃的红外光谱,其各吸收峰的归属为:1088 cm^{-1} 为Si-O-Si的伸缩振动,801 cm^{-1} 为Si-O-Si的弯曲振动,460 cm^{-1} 为O-Si-

O的弯曲振动,与纯SiO₂的红外光谱比较基本没有变化,即Sm³⁺的掺入对Si-O-Si和O-Si-O基团的振动没有影响或影响不大。

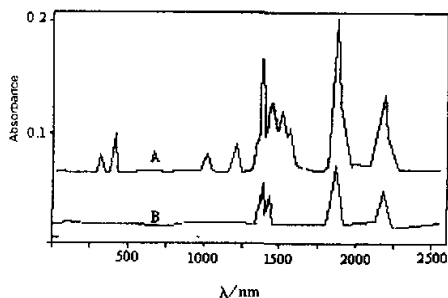


图4 Sm³⁺在SiO₂玻璃中(A)和纯SiO₂中的电子吸收光谱(B)

Fig. 4 Absorption spectra (A) Sm³⁺-doped SiO₂ glass and (B) pure SiO₂

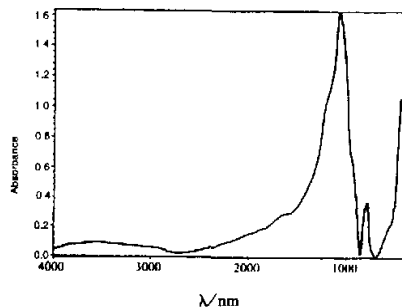


图5 掺Sm³⁺的SiO₂玻璃的红外光谱

Fig. 5 IR spectrum of Sm³⁺-doped SiO₂ glass

4 结 论

1. 用凝胶-溶胶法制备了掺Sm³⁺的SiO₂玻璃,通过三维荧光光谱测试,发现在360 nm光的激发下,在610 nm处产生最强的发射光谱。

2. 在SiO₂玻璃中,当Sm³⁺的掺杂量达到1.15%时,有最强的发射强度,掺杂量超过这一数值,发射强度减弱,产生浓度猝灭效应,且Sm³⁺在SiO₂基质中的发光强度随退火温度的升高而增强,退火温度在500℃以上时,发光强度趋于稳定,再升高退火温度,对发光强度影响不大。

3. 通过对Sm³⁺在SiO₂基质中的发光性能研究发现,在不同的基质材料中,Sm³⁺的发光性能不同。

参 考 文 献

- [1] Fu Lianshe (符连社), Zhang Hongjie (张洪杰), Shao Hua (邵华), Ni Jiazuan (倪嘉缙). *Chinese Rare Earths* (稀土), 1999, 19: 49
- [2] Zheng Maoping (征茂平), Jin Yanping (金燕萍), Gu Mingyun (顾明元), et al. . *Function Materials* (功能材料), 2000, 31: 127
- [3] Sun Gang (孙纲), Yang Sen (杨森), Zhang Zude (张祖得), et al. . *Chinese Bulletin Chemical* (化学通报), 1990, 11: 45
- [4] Qian Guodong, Wang Minquan, Wang Mang, et al. . *J. Lumin.*, 1997, 75: 63
- [5] Lingdong Sun, Chunhua Yan, Changhui Liu, et al. . *J. All. Comp.*, 1998, 275-277: 234
- [6] Shi Shikao (石士考), Liu Xingren (刘行仁). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1998, 11: 206
- [7] Franzo G, Priolo F, Coffa S, et al. . *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 64: 2235
- [8] Huang Mingju (黄明举), Xu Guoding (徐国定), Zhang Xingtang (张兴堂), et al. . *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, 13: 321
- [9] Nagli L, Bunimovich D, Katzir A, et al. . *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, 217: 208

- [10] Ian M. Thomas, Stephen A Payne, Gary D Wilke. *J. Non - Cryst. Solids*, 1992, **151**: 183
[11] Tadamas Kimura, Yasuhiro Nishida, Akinori Yokoi, *et al.* . *J. Appl. Phys.* , 1998, **82**: 1005
[12] Guo Fengyu (郭凤瑜), Peng Yian (彭夷安). *J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 1993, **19**: 83
[13] Sun Xianting (孙献亭), Yao Lianzeng (姚连增), Mo Jimei (牟季美), *et al.* . *J. Chin. Ceramic Soc.* (硅酸盐学报), 2000, **28**: 472

Study on the Structure and Luminescence Properties of Sm^{3+} - doped SiO_2 Glass Derived from a Sol - gel Process*

Wang Xigui**, Wu Hongying

(Department of Chemistry, Inner Mongolia Normal University, Huhehot 010022)

Xie Datao, Weng Shifu, Wu Jinguang

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Application, Beijing 100871)

Abstract Under different annealing temperature, Sm^{3+} - doped SiO_2 gel and glass were prepared by sol - gel method and three - dimensional fluorescence spectra, excitation spectra and emission spectra of Sm^{3+} in SiO_2 glass were measured. The results showed that the optimum excitation wavelength is 360nm, the strongest emission wavelength is 610nm, the excitation peak position are at 364, 393, 464nm, the emission peak position are at 578, 591, 595, 610, 732nm, which caused from, respectively, $^4G_{5/2} - ^6H_{5/2}$, $^4G_{5/2} - ^6H_{7/2}$, $^4G_{5/2} - ^6H_{11/2}$ transition of Sm^{3+} . The effect of the Sm^{3+} concentration on the emission intensity has been discussed, and the emission intensity of Sm^{3+} became the stronger with increasing the doping concentration. The concentration quenching will occur when concentration of Sm^{3+} exceeds 1.15%.

Key words Rare earths, Sol - gel method, Sm^{3+} - doped SiO_2 glasses

* Project supported by Key Project of Foundation Research of MOST and Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region Science Commission.

** To whom correspondence should be addressed, Email: wangxigui@21cn.com