

斛兵博士文丛

HUBING BOSHI WENCONG

合肥工业大学研究生科技创新基金资助出版

改性氧化硅基发光材料 及其发光机理研究

著 徐光青 ○ 导师 郑志祥

合肥工业大学出版社

合肥工业大学研究生科技创新基金资助出版

改性氧化硅基发光材料 及其发光机理研究

著 徐光青

导师

郑志祥



合肥工业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

改性氧化硅基发光材料及其发光机理研究/徐光青著. —合肥:合肥工业大学出版社,2008.12

(斛兵博士文丛)

ISBN 978-7-81093-864-8

I. 改… II. 徐… III. ①改性—氧化硅—发光材料—研究②改性—氧化硅—发光理论—研究 IV. 0613.72 TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 195308 号

改性氧化硅基发光材料及其发光机理研究

徐光青 著 策划编辑 马国锋 责任编辑 权 怡

出 版	合肥工业大学出版社	版 次	2008年12月第1版
地 址	合肥市屯溪路193号	印 次	2008年12月第1次印刷
邮 编	230009	开 本	710毫米×1000毫米 1/16
电 话	总编室:0551—2903038 发行部:0551—2903198	印 张	8.5
网 址	www.hfutpress.com.cn	字 数	128千字
E-mail	press@hfutpress.com.cn	印 刷	合肥现代印务有限公司
		发 行	全国新华书店

ISBN 978-7-81093-864-8

定价:28.00元

如果有影响阅读的印装质量问题,请与出版社发行部联系调换。

《斛兵博士文丛》出版委员会学术委员会

主任委员：徐枏巍

副主任委员：陈心昭 赵 韩

委 员（按姓氏笔画为序）：

史铁钧 刘全坤 陈心昭

张崇巍 杨伯源 费业泰

赵 韩 钟玉海 徐枏巍

出版编辑委员会

主任委员：吴玉程 马国锋

委 员：朱 红 王其东 高 隽

孟宪余 王 磊 李军鹏

黄 飞 权 怡

出版说明

为贯彻教育部《关于实施研究生教育创新计划 加强研究生创新能力培养 进一步提高培养质量的若干意见》(教研〔2005〕1号)文件精神,培养研究生创新意识、创新能力,提高研究生培养质量,合肥工业大学设立了研究生科技创新基金,以支持和资助研究生的教育创新活动,为创新人才的成长创造条件。学校领导高度重视研究生教育创新,出版的《斛兵博士文丛》就是创新基金资助的项目之一。

《斛兵博士文丛》入选的博士学位论文是合肥工业大学2007年度部分优秀的博士学位论文。为提高学位论文的出版质量,《斛兵博士文丛》以注重创新为出版原则,充分展示我校博士研究生在基础与应用研究方面的成绩。

《斛兵博士文丛》的出版,得到了校学位委员会、学术委员会和有关专家的大力支持,也得到了研究生导师和研究生的热情支持,我们谨此表示感谢,希望今后能继续得到他们的支持与帮助。

我们力求把这项工作做好,但由于学识水平有限,书中难免存在不足之处,敬请读者给予批评指正。

合肥工业大学研究生学位论文出版编辑委员会

2008年12月

总 序

当今世界科学技术突飞猛进，知识经济飞速发展，以经济和科技为基础的综合国力的竞争日趋激烈。而科技的竞争、经济的竞争乃至综合国力的竞争，归根结底是人才的竞争。面对新的形势、新的要求，党中央先后作出了实施“科教兴国”、“人才强国”战略和走自主创新道路，建设创新型国家的重大决策。胡锦涛同志在党的十七大报告中又提出，建设人力资源强国和创新型国家是我国全面夺取建设小康社会新胜利的两大新目标。高等学校是国家创新体系的重要组成部分，肩负着培养自主创新型人才的历史使命。研究生教育处于高等教育的最高层次，是国家培养高层次创新型人才的主要渠道。研究生，特别是博士研究生的科研工作，一般处于本学科的前沿，具有一定的创造性。为鼓励广大研究生，特别是博士研究生选择具有重大意义的科技前沿课题进行研究，进一步提高研究生的创新意识、创新精神、创新能力，激励、调动我校博士研究生及其指导教师进一步重视提高博士学位论文质量和争创优秀博士学位论文的主动性和积极性，展示我校博士研究生的学术水平，为他们的尽快成才搭建平台，学校经过精心策划，编辑出版了《斛兵博士文丛》。

此次入选《斛兵博士文丛》的论著，均为2007年毕业并获得博士学位的博士研究生学位论文，是在广泛动员、严格把关的基础上，根据质量第一、公平公开、规范评审的原则认真遴选出来的。同时这些论著注重坚持基础研究与应用研究并举，是兼顾

理论价值与实践意义的最新研究成果。可以说，这套《斛兵博士文丛》（第二卷）虽然也可能有这样或那样的不足，但基本反映了我校博士研究生所具有的坚实的理论基础、系统的专门知识，以及较高的学术造诣和分析能力；体现了他们崇尚学术、追求真理、勇于创新的科学精神，实事求是、严谨认真的治学态度，不断进取、追求卓越的学术品格；展现了我校“勤奋、严谨、求实、创新”的校风学风。

建校63年来，学校充分发挥人才培养、科学研究和服务社会的功能，为国家和社会培养了一大批杰出人才，一代又一代的莘莘学子在这里勤奋耕耘、茁壮成长。出版《斛兵博士文丛》也是我校实施研究生教育创新工程、培养研究生创新精神、提高研究生创新能力的一个重要举措。合肥工业大学经过63年的建设和发展，逐步形成自身的办学特色，也取得许多令人瞩目的成就。我们正在不断改善办学条件，逐步完善相关政策，营造有利于高层次创新型人才尽快成长的良好环境，确保学校多出人才、快出人才、出好人才。

我衷心希望广大研究生特别是博士研究生，发扬我校优良的传统、校风、学风，在合肥工业大学自由宽松、开放和谐、充满生机和活力的学术环境中奋发努力、锐意进取、勇于创新，通过自己的辛勤劳动和刻苦钻研写出更好的论文，为进一步提高我校的学术水平、科研创新能力和综合实力作出更大的贡献，努力把学校建设成为国内先进、国际知名的创新型高水平大学。

合肥工业大学校长
教授、博士生导师



二〇〇八年十一月

致 谢

在博士学位论文即将完成之际,谨向我的导师——郑治祥教授表示衷心的感谢!五年来,导师对我的悉心关怀和学位论文上的精心指导,使我不但在科研能力上取得了长足的进步,而且在对科学的追求和奉献方面也得到了熏陶。郑教授渊博的学识,求真务实、严谨治学的态度和为人师表的作风给我留下了深刻的印象,并受益终身。

吴玉程教授在我平时的研究工作和论文的撰写过程中都给予了很多的支持和帮助。中国科学院固体物理研究所李广海研究员,对论文提出了许多建设性意见,并进行了仔细修改;实验室的汤文明教授、吕珺副教授、刘君武副教授和王建民副教授,不仅在平时的实验研究过程中,而且在生活上也给予了我多方面的关心和帮助,在此,表示诚挚的谢意!

特别需要提出的是,本论文得以顺利完成,与实验室内许多同学的通力合作是分不开的。实验室内良好的合作气氛给我完成论文提供了很大的帮助,其中的部分工作是在大家共同努力下完成的。汪冬梅、李猛、封娜、邢晓洁、汤志鸣、杨新宇和陈雯雯等同学对我的论文工作都提供了极大的帮助。在此表示深深地感谢!

徐光青

2006年6月

摘要

SiO₂具有良好的化学稳定性和热稳定性,与硅半导体材料良好的界面结合,在催化剂载体、介质层材料以及硅基光电子材料等领域具有广泛的应用。进一步研究光学性能,发现 SiO₂中存在着多种具有强紫外吸收及良好发光性能的光活性缺陷中心,这使得 SiO₂在光学领域具有良好的应用前景。通过阳离子掺杂及阴离子修饰可获得具有良好发光性能的氧化硅基发光材料,对其发光机理的研究不仅具有重要的理论意义,而且具有重要的应用价值。

本文首先采用溶胶-凝胶法制备了未掺杂的纳米 SiO₂,对不同温度、气氛下热处理后材料的光致发光性能进行了研究。实验结果表明,较低热处理温度下未掺杂纳米 SiO₂中主要存在发光峰值位于 344nm 紫外发光,而经高温下 H₂气氛中热处理的纳米 SiO₂在 385nm 和 400nm 处存在强烈发光,并在长波方向存在一系列发光峰。在稳定溶胶-凝胶法制备纳米 SiO₂的基础上,通过化学掺杂手段制备 Cu²⁺和 Ce³⁺离子掺杂的纳米 SiO₂,分析了掺杂纳米 SiO₂的光吸收和光致发光性能。不同的 Cu²⁺和 Ce³⁺离子掺杂浓度可显著改变 344nm 紫外发光峰的强度,较低的掺杂浓度可增强发光,较高的掺杂浓度则降低发光强度甚至产生发光淬灭。除了 344nm 发光外,Ce³⁺离子掺杂纳米 SiO₂中还存在低温热处理条件下的 355nm 发光带和高温热处理条件下的 450nm 宽带发光,这两个发光带皆起源于处于不同微结构中的 Ce³⁺离子的 5d-4f 电子跃迁。

由于 Ce³⁺离子的 5d 激发态很容易受到基体环境的影响,本文采用化学

共掺杂和气氛控制的手段对 Ce^{3+} 离子掺杂纳米 SiO_2 进行 S^{2-} 、 Cl^- 和 F^- 离子掺杂。发现阴离子可明显改变材料的发光波长和发光强度,其中经 900°C 氯化处理, Ce^{3+} 离子掺杂纳米 SiO_2 的发光峰由 445nm 偏移至 390nm ,强度增加近 20 倍,并且这种发光波长和强度的变化具有可逆性。

关键词:纳米 SiO_2 ;光致发光;阳离子掺杂;阴离子修饰

ABSTRACT

Silica was widely used in the field of catalyzer carrier, medium material, and buffer layer for silicon-based photoelectronic materials due to its excellent chemical and thermal stabilities, as well as its good combination with silicon. Many studies on the optical property of silica have shown that there are many optic-active defect centers with excellent UV absorption and luminescence in silica. It is significant and important to further study the luminescence property and luminescence mechanism of silica-based materials modified with various cation and anion dopants.

The nano-sized silica was synthesized by Sol-Gel method, and the luminescence properties of silica samples heat-treated under different temperatures and in different ambients were examined. It was found that there is a luminescence band at 344nm after being heat-treated under lower temperature. There are two luminescence bands with a long tail toward the direction of long wavelength in the silica sample heat-treated in H₂ ambient under higher temperature. On the base of stable preparation of nano-sized silica, Cu²⁺ and Ce³⁺ cations were chemically doped into silica nano-particles, and their optical absorption and luminescence properties were analyzed. The intensity of luminescence band at 344nm changes with the concentration of doping ions. The luminescent intensity increases with increasing concentration when the concentration of doping ions is low, but the intensity decreases and even disappears with large doping concentrations. Besides the luminescence band at 344nm, the luminescence bands at 355nm and 445nm exist in the Ce³⁺ ions doped silica nano-particles heat-treated under

different temperatures. Those two luminescence bands originate from the 5d-4f transitions of Ce^{3+} ions located in different micro-structures.

The activated 5d electron sits in the outer shell, and is much easier to be influenced by ligand fields. The Ce^{3+} ions doped silica samples were further decorated with S^{2-} , Cl^- and F^- anions by both chemical co-doping and controlled ambient methods. The decoration of those anions obviously changes clearly the wavelength and intensity of luminescence. Especially the luminescence band of Ce^{3+} doped silica decorated by Cl^- ion shifts from 445nm to 390nm and the intensity is 20 times greater than the original one. This alteration of luminescent wavelength and intensity is reversible.

Key Words: nano-sized silica; photoluminescence; cation doping; anion decoration

目 录

出版说明	(001)
总序	(001)
致谢	(001)
摘要	(001)
第 1 章 绪论	(001)
1.1 新材料的发展概况	(001)
1.2 纳米 SiO ₂ 及其应用	(002)
1.2.1 SiO ₂ 材料的结构	(002)
1.2.2 纳米 SiO ₂ 的应用	(003)
1.3 发光材料概述	(004)
1.3.1 发光的定义及分类	(004)
1.3.2 发光材料的应用	(007)
1.3.3 阳离子掺杂发光材料的发光机理	(008)
1.4 SiO ₂ 材料光活性缺陷中心及其光学性能	(010)
1.4.1 富氧型缺陷中心	(010)
1.4.2 缺氧型缺陷中心	(013)
1.4.3 阳离子掺杂对 SiO ₂ 材料缺陷中心的影响	(017)
1.5 本论文研究目的、意义和内容	(019)
1.5.1 论文研究的目的和意义	(019)
1.5.2 主要研究内容	(019)

参考文献	(020)
第2章 纳米 SiO₂ 的制备、掺杂处理和性能表征	(026)
2.1 纳米 SiO ₂ 制备概述	(026)
2.1.1 气相法	(026)
2.1.2 液相法	(027)
2.2 掺杂改性纳米 SiO ₂ 的溶胶-凝胶法制备工艺	(030)
2.2.1 实验原料	(030)
2.2.2 制备工艺	(031)
2.3 掺杂改性 SiO ₂ 的性能表征	(033)
2.3.1 X 射线衍射分析(XRD)分析	(033)
2.3.2 透射电镜(TEM)分析	(033)
2.3.3 X 射线光电子能谱(XPS)分析	(033)
2.3.4 红外吸收光谱(IR)分析	(034)
2.3.5 紫外-可见吸收光谱分析	(034)
2.3.6 光致发光谱(PL)分析	(035)
2.4 本论文研究使用的主要仪器设备	(035)
参考文献	(036)
第3章 热处理对纳米 SiO₂ 光学性能的影响	(038)
3.1 引言	(038)
3.2 实验材料与方法	(038)
3.3 纳米 SiO ₂ 的表征	(039)
3.4 纳米 SiO ₂ 的光致发光性能	(043)
3.4.1 空气中热处理对纳米 SiO ₂ 光致发光性能 的影响	(043)
3.4.2 H ₂ 气氛中热处理对纳米 SiO ₂ 光致发光 性能的影响	(044)
3.5 讨论	(048)
3.6 本章小结	(050)

参考文献	(051)
第 4 章 Cu²⁺ 离子掺杂纳米 SiO₂ 的光学性能	(053)
4.1 引言	(053)
4.2 实验材料与方法	(054)
4.3 Cu ²⁺ 离子掺杂纳米 SiO ₂ 光学性能	(054)
4.3.1 空气中热处理 Cu ²⁺ 离子掺杂纳米 SiO ₂ 光致发光性能	(054)
4.3.2 Ar 气氛中热处理 Cu ²⁺ 离子掺杂纳米 SiO ₂ 的光学性能	(057)
4.3.3 H ₂ 气氛中热处理 Cu ²⁺ 离子掺杂纳米 SiO ₂ 的光致发光性能	(059)
4.4 本章小结	(060)
参考文献	(061)
第 5 章 Ce³⁺ 离子掺杂纳米 SiO₂ 的光学性能	(063)
5.1 引言	(063)
5.2 实验材料与方法	(065)
5.3 实验结果	(065)
5.3.1 Ce ³⁺ 离子掺杂纳米 SiO ₂ 的 X 射线光 电子能谱	(065)
5.3.2 溶液中 Ce ³⁺ 离子光吸收及光致发光性能	(066)
5.3.3 Ce ³⁺ 离子掺杂纳米 SiO ₂ 的光吸收性能	(067)
5.3.4 Ce ³⁺ 离子掺杂纳米 SiO ₂ 光致发光性能	(069)
5.4 本章小结	(080)
参考文献	(081)
第 6 章 阴离子对 Ce³⁺ 掺杂纳米 SiO₂ 发光性能的影响	(084)
6.1 引言	(084)
6.2 S ²⁻ 离子对 Ce ³⁺ 掺杂纳米 SiO ₂ 光学性能的影响	(086)

6.2.1 材料的制备及性能测试	(086)
6.2.2 实验结果及分析	(087)
6.3 Cl ⁻ 离子对 Ce ³⁺ 掺杂纳米 SiO ₂ 光学性能的影响	(095)
6.3.1 材料的制备及性能测试	(095)
6.3.2 实验结果及分析	(096)
6.4 F ⁻ 离子对 Ce ³⁺ 掺杂纳米 SiO ₂ 光学性能的影响	(103)
6.4.1 材料的制备及性能测试	(103)
6.4.2 F ⁻ 、Ce ³⁺ 离子共掺杂纳米 SiO ₂ 光学性能	(103)
6.5 本章小结	(110)
参考文献	(111)
第7章 全文总结	(113)
攻读博士学位期间的研究成果	(116)

第 1 章 绪 论

1.1 新材料发展概况

材料是人类社会征服自然和改造自然,赖以生存和发展的物质基础,是人类社会发展的重要里程碑。在人类即将进入知识经济的新时代,材料与能源、信息并列为现代科学技术的三大支柱,其作用和意义显得尤为重要。20世纪80年代以来,一场以高技术为中心的新技术革命在欧美地区和日本等国兴起,并迅速波及世界各国和地区,而新型材料被认为是新技术革命的主要标志之一。

新材料在发展高技术、改造和提升传统产业、增强综合国力和国防实力方面起着重要的作用,世界各发达国家都非常重视信息材料、新能源材料、生物医用材料、纳米材料与技术、超导材料与技术等新材料的发展。我国正在积极跟踪世界高新技术革命的进程,制定了“863”高新技术发展规划,并把新材料定为我国高新技术规划的7个主要研究领域之一,“973计划”进一步把新材料作为重点研究项目,这必将对我国科学技术的进步和国民经济的发展以及综合国力的提高起到极其重要的作用。

经过多年的努力,我国新材料的研究、发展和产业化已经取得了长足的进步,一大批新材料填补了国内空白,其中有些已经进入了国际先进水平的行列。例如在信息材料方面,在“国家半导体照明工程”计划的推动下,我国半导体照明产业发展加速,关键技术取得突破,蓝光功率型LED芯片发光效率达到90lm/W,处于国际先进水平;封装的功率型白光LED发光效率超过30lm/W,达到国际先进水平。在新能源材料方面,我国在高性能锂电池材