

溶胶凝胶法制备 Er^{3+} - Yb^{3+} 共掺纳米 SiO_2 粉

徐庆安^{1,2,4} 禹 忠^{1,2,3} 韦 玮^{2,3} 侯 洵^{1,2}

- (1. 中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学技术国家重点实验室, 西安 710068;
2. 西安交通大学信息光子技术省重点实验室, 西安 710049; 3. 复旦大学先进功能材料研究所,
上海 200433; 4. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要 利用溶胶-凝胶法合成了 Er_2O_3 - Yb_2O_3 - SiO_2 纳米二氧化硅(SiO_2)粉。 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 直接加入有机酸催化的 TEOS 反应溶液中, 凝胶后经过 $700\sim 900^\circ\text{C}$, 得到 Er^{3+} - Yb^{3+} 共掺纳米 SiO_2 粉。样品经过红外光谱、XRD、TEM 等分析, 结果表明, 纳米粉的粒径受有机酸比例和处理温度的影响。在室温 PL 谱上, 样品可观察到较强的 1530nm 荧光, 同时铽的引入对掺铒 SiO_2 纳米粉在 $1.54\mu\text{m}$ 的荧光发射有增强作用。

关键词 溶胶-凝胶法, SiO_2 纳米粉, 光致发光谱

Er_2O_3 - SiO_2 and Er_2O_3 - Yb_2O_3 - SiO_2 nanocomposite materials synthesized by sol-gel method

Xu Qing'an^{1,2,4} Yu Zhong^{1,2,3} Wei Wei^{2,3} Hou Xun^{1,2}

- (1. State Key Laboratory of Transient Optics Technology, Xi'an Institute of Optics & Precision Mechanics, the Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710068; 2. Key Laboratory of Photonics Technology for Information, Shaanxi Province, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049;
3. Institute of advanced materials, Fudan University, Shanghai 200433; 4. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract Er_2O_3 - SiO_2 and Er_2O_3 - Yb_2O_3 - SiO_2 nanocomposite photoluminescence materials were synthesized by sol-gel method. The Er^{3+} and Yb^{3+} were directly added in TEOS solution with organic acid catalyzer, and after the gels were annealed between 700°C and 900°C , the Er_2O_3 - Yb_2O_3 - SiO_2 nanocomposite powder were gotten. The diameter of the powder were in the range of $70\sim 360\text{nm}$. The final solid products were characterized by IR spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and Transmission Electron Microscope (TEM). The results showed that the formation of nanoparticles is significantly influenced by proportions of acids and annealing temperatures. The samples exhibited obviously room-temperature photoluminescence phenomena, and the sample containing a high concentration of Yb_2O_3 showed a strong photoluminescence efficiency at 1530nm .

Key words sol-gel method, silica nanocomposite powder, photoluminescence spectrum

在聚合物波导器件中, 加入稀土配合物可有效地实现对光信号的放大作用。但由于稀土配合物中含有 C-H 和 O-H 键, 对稀土离子有淬灭作用, 对光信号

有较强的吸收损耗。人们对掺稀土氧化硅材料进行了长时间的研究, 由于稀土材料与氧化硅材料相溶性非常好, 有较长的荧光寿命, 这些材料可制作掺铒光纤放大

基金项目: 国家自然科学基金(59983001); 河南省杰出人才基金(0421001500); 教育部博士点基金(20030698008)

作者简介: 徐庆安(1975-), 男, 博士生。

侯洵, 男, 教授, 中国科学院院士。

器、掺铒光纤放大器等,并已实现商业化^[1,2]。

二氧化硅(SiO_2)材料不能直接分散在聚合物中,但是当氧化硅的粒径足够小时,由于尺度效应就可以均匀稳定的分散,且呈周期性分散在聚合物中^[3]。目前人们对于稀土纳米离子的研究工作刚刚起步,主要采用离子注入法进行掺稀土纳米氧化硅材料的研究,但这种方法只能制备有限的纳米材料,且易造成材料的成分不均匀^[4]。本实验拟采用溶胶-凝胶法制备掺铒纳米粒子材料,此法可实现铒掺杂浓度均匀,同时提高材料制备效率。

1 实验部分

1.1 主要原材料

掺铒纳米粒子材料制备采用溶胶-凝胶法。由于在碱性环境下,稀土离子易产生沉淀,不能均匀分散在溶胶中,所以本实验采用酸催化制备溶胶。所选试剂有:硝酸铒($\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 分析纯, Aldrich)、硝酸镱($\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 分析纯, Aldrich)、正硅酸乙酯(TEOS AR, 西安化学试剂厂)、无水乙醇(EtOH AR, 沈阳化学试剂厂)、醋酸(AR, 西安化学试剂厂)、柠檬酸(AR, 西安化学试剂厂)、去离子水、乙二醇(AR, 西安化学试剂厂)、硅烷偶联剂 KH-560(AR, 南京曙光化工集团有限公司)。

1.2 测试方法

(1)FT-IR。掺铒纳米粒子材料的红外光谱采用 KBr 压片,在美国 Nicole 公司的 Alpha Centauri 傅里叶变换红外光谱仪 FT-IR 重复扫描 20 次。

(2)热分析。掺铒纳米粒子材料的 DTA 和 TGA 曲线用美国 TA 公司的 TA2000 型热分析仪,在 N_2 保护下,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

(3)XRD。利用 RigakuD/maxr 公司的 X 射线衍射仪(XRD)分析微晶玻璃的晶相。

(4)拉曼光谱。在 Renshaw 公司生产的 MKI-2000 显微共焦拉曼光谱仪上完成的。其激发光波长为 633nm。拉曼光谱是通过 50 倍的物镜收集 30s 获得的。横向纵向分辨率为 $1\sim 2\mu\text{m}$,光谱分辨率为 2cm^{-1} ;短焦镜头为 50 倍,数值孔径为 0.75,为避免烧坏样品,激光功率被调控在约 0.1mW。

(5)UV-vis 吸收光谱。采用 Hitachi340 紫外-可见分光光度计测试, $280\sim 850\text{nm}$,光谱分辨 1nm。

(6)光致发光谱利用美国 SPEC 公司生产的 F111AI 型荧光光谱分析仪,测量了晶体的荧光光谱,光谱分辨 1nm。

1.3 制备工艺

首先将硝酸铒(3.590g, 0.01mol)和柠檬酸按摩尔比 1:1 溶解于无水乙醇中制成 10%乙醇溶液,然后将硝酸铒(0.353g, 0.001mol)溶解在乙醇溶液中。按照摩尔比(1:4:4)向乙醇溶液中逐滴加入正硅酸乙酯、醋酸和水,并快速搅拌;滴加完毕后再滴加一定量的乙二醇以及硅烷偶联剂。常温水解 24h 后得均匀透明溶胶,静置凝胶 24h 并在 80°C 下恒温烘干得到相应的干凝胶,然后在有氧环境下进行热处理,得到相应的微粉红色 $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ 共掺 SiO_2 纳米粉末。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

据 $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ 共掺 SiO_2 干凝胶和 700°C 烧结后的样品的红外光谱 FT-IR(图略)分析,干凝胶的 FT-IR 曲线, 3400cm^{-1} 附近的吸收带是 -OH 键的伸展振动引起的,与结构中含有 -OH 结构基团和游离水相关; 1632cm^{-1} 附近的吸收带是 -OH 弯曲振动引起的, 1384cm^{-1} 处的吸收是由硝基振动引起, 2986cm^{-1} 、 1535cm^{-1} 和 637cm^{-1} 处的吸收带是 -CH 伸展振动引起的。经过 700°C 处理后,以上各峰基本消失。 1082cm^{-1} 、 797cm^{-1} 和 460cm^{-1} 附近的吸收带是 Si-O-Si 振动引起的。 Si-O 键(1097cm^{-1} 和 801cm^{-1})随温度升高逐渐增强且向左移动,证明网络状 SiO_2 逐步的形成。 460cm^{-1} 的 Si-O-Si 弯曲振动吸收峰,峰强随着热处理温度升高逐渐增强, 941cm^{-1} 的吸收是 Si-OH 键的振动,所以在热处理羟基峰位明显消失后,峰位向左移动并和 Si-O 键振动峰位合并使后者宽化,从另一方面同样也证明网络状 SiO_2 的形成。

2.2 XPS 分析

为了对 $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ 共掺 SiO_2 纳米粉元素成分分析,对其进行了 X 射线光电子能谱全扫描(图略),谱线中各元素峰位经过 C_{1s} (结合能 284.6eV)作为标准对其进行校对。在掺 Er^{3+} 纳米粉中有 O 的 2s 峰位于 24eV 处, O 的 1s 峰位于 532eV , Si 的 2p 峰位于 104eV , Si 的 2s 峰位于 149eV 和 Er 的 $4d_{1/2}$ 峰位于 173.4eV ,证明掺 Er^{3+} 纳米粉中含有 Er、Si、O 三种元素;在掺 $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ 纳米粉末表面除了上述元素外,发现 Yb 的 $2d_{1/2}$ 的结合能 195eV ,证明其中含有 Er、Yb、Si、O 四种元素。

2.3 粒度分析

不同催化剂类型和处理温度对 Er³⁺-Yb³⁺ 共掺 SiO₂ 粒径的影响见表 1 所示, Er³⁺-Yb³⁺ 共掺 SiO₂ 粒径利用激光粒度仪测量。

表 1 催化剂类型和处理温度对 Er³⁺-Yb³⁺ 共掺 SiO₂ 粒径的影响

处理温度/℃	醋酸	醋酸+柠檬酸
700	178	70
800	266	137
900	290	170

当对干凝胶处理温度升高时, Er³⁺-Yb³⁺ 共掺 SiO₂ 粒径也会升高。单纯采用醋酸进行凝胶处理, 所得纳米粒子直径明显大于醋酸+柠檬酸进行凝胶处理所得粒子, 这可能是由于柠檬酸处理后的干凝胶为多孔结构; 并且热处理过程中柠檬酸燃烧速度平缓, 容易得到纳米粒子。当醋酸进行凝胶经过 900℃ 处理 0.5h, 粒径达到 290nm, 与文献报道相近。柠檬酸凝胶经过热处理后, 纳米粒子粒径降低为 170nm。

将柠檬酸凝胶处理的 Er³⁺-Yb³⁺ 共掺 SiO₂ 凝胶在 700℃ 热处理 0.5 h 后所得纳米粉均匀分散在乙醇中, 利用激光粒度仪和透射电镜对其进行粒度分布分析, 如图 1 所示, 经激光粒度仪对掺 Er³⁺ 纳米粉末分析后得出, 纳米粉的平均粒径为 70nm, 与 TEM 分析(图略)结果相近, 并且分布比较均匀。

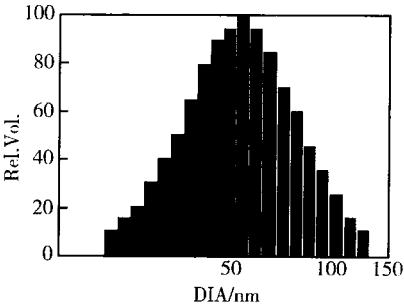


图 1 Er³⁺-Yb³⁺ 共掺二氧化硅纳米粒子粒度分析

2.4 光致发光 (PL) 谱分析

由掺 Er³⁺ 以及 Er³⁺-Yb³⁺ 共掺的纳米粉末 PL 谱图(见图 2)可知, 二者的 PL 峰值都在 1545nm 附近, 并且线形相似, 这和块体以及薄膜材料中得到的 PL 谱图很类似^[5,6]。但由于在 Er³⁺-Yb³⁺ 共掺的纳米粉中, Yb³⁺ 离子吸收截面远远大于 Er³⁺ 离子吸收截面, 能够有效地将泵浦能量有效的传递给相邻的 Er³⁺ 离子, 所以这种材料的 PL 谱强度明显大于掺 Er³⁺ 纳米粉的强度。当二者处理温度低于

600℃ 时没有测到相应的 PL 谱, 可能是由于处理温度比较低的情况下, 纳米粉末中的羟基不能有效的驱除, 造成淬灭。

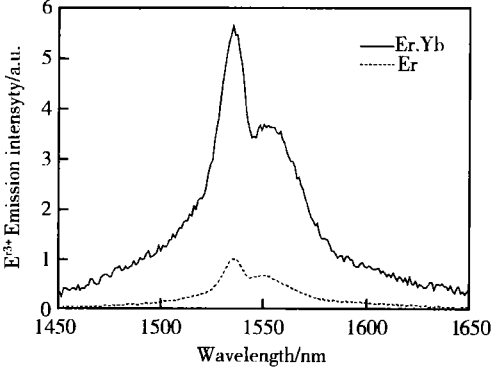


图 2 掺 Er³⁺ 和 Er³⁺-Yb³⁺ 共掺 SiO₂ 纳米粒子 PL 谱图

3 结 论

介绍了一种溶胶-凝胶法制备 Er³⁺-Yb³⁺ 共掺 SiO₂ 纳米粉的工艺方法。利用激光粒度仪和透射电镜对样品的微观形貌进行了表征, 结果表明, 纳米粉颗粒大小可通过控制催化剂种类和处理温度等手段来调整, 纳米粉均为非晶态。在有机酸催化、700℃、30min 的热处理条件下, 可制备出平均粒径为 70nm 的纳米粉。对样品的吸收光谱、红外光谱和光致发光光谱 (PL 谱) 进行了测试, 分析显示, Yb³⁺ 的引入对掺 Er³⁺ SiO₂ 纳米粉在 1.54μm 的荧光发射有增强作用。

参考文献

[1] Taylor N H, Hadjifotiou A. Fibre Optics '90, Apr 24~26 1990 [C]. London, Engl: Publ by Int Soc for Optical Engineering, Bellingham, WA, USA, 1990, 1314 : 64~67

[2] Gambling W A. [J]. Endeavour, 1992, 16(1) : 17~22

[3] Kumar N D, et al. Proceedings of the 1996 MRS Spring Symposium, Apr 8~12 1996[C]. San Francisco, CA, USA: Materials Research Society, Pittsburgh, PA, USA, 1996, 435 : 535~546

[4] Slooff L H, et al. [J]. Applied Physics Letters, 2000, 76 (25) : 3682~3684

[5] White R, et al. Proceedings of the 1996 MRS Spring Symposium, Apr 8~12 1996[C]. San Francisco, CA, USA: Materials Research Society, Pittsburgh, PA, USA, 1996, 422 : 137~142

[6] Gaponenko N V, et al. [J]. Inorganic Materials, 1997, 33(9) : 916