

文章编号: 1000-7032(2012)06-0601-05

Eu^{3+} 掺杂 $\text{BaO-TiO}_2\text{-3SiO}_2$ 发光材料的制备与发光性质

李晶晶, 王喜贵*

(内蒙古师范大学化学与环境科学学院 功能材料物理与化学自治区重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010022)

摘要: 采用溶胶-凝胶法在室温下制备了以 $\text{BaO-TiO}_2\text{-3SiO}_2$ 为基质的稀土 Eu^{3+} 掺杂的发光材料, 各材料的量比为 $n(\text{Ba}):n(\text{Ti}):n(\text{Si}):n(\text{Eu}) = 1:1:3:x$ 。通过 DTA-TG、IR、XRD、激发和发射光谱对材料的结构和发光性能进行了分析。DTA-TG 测试表明, 样品在 $50 \sim 400$ °C 之间出现明显失重现象, 说明在此过程中凝胶中的吸附水、乙醇、醋酸等物质发生了脱附释放。IR 光谱显示, 制备的样品中主要存在 Ti—O—Si 和 O—Si—O 键。XRD 测试证明, 材料属于非晶态。激发和发射光谱图显示, 材料制备的最佳退火温度为 800 °C, Eu^{3+} 的最佳掺杂比例为 $x(\text{Eu}) = 5.75 \times 10^{-3}$ 。在 612 nm 监测波长下, 测得的最佳激发波长为紫外光 395 nm 和可见光 465 nm, 即在 395 nm 和 465 nm 光激发下, 材料发射的红光单色性好且强度基本相同。

关键词: 溶胶-凝胶法; $\text{BaO-TiO}_2\text{-3SiO}_2$; Eu^{3+} ; 发光材料

中图分类号: O644.19

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20123306.0601

Preparation and Luminescent Properties of Eu^{3+} -doped Luminescent Materials $\text{BaO-TiO}_2\text{-3SiO}_2$

LI Jing-jing, WANG Xi-gui*

(Key Laboratory for Physics and Chemistry of Functional Materials, College of Chemistry and Environment Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China)

* Corresponding Author, E-mail: wangxg@imnu.edu.cn

Abstract: Eu^{3+} doped $\text{BaO-TiO}_2\text{-3SiO}_2$ luminescent materials have been synthesized by Sol-gel method, the molar ratio of this fluorescence materials is $n(\text{Ba}):n(\text{Ti}):n(\text{Si}):n(\text{Eu}) = 1:1:3:x$. The crystal structure and the luminescent properties of the samples are measured and characterized by using the method of DTA-TG, IR, powder XRD and excitation and emission spectra, respectively. The DTA-TG analysis shows that the weightlessness is obvious in the temperature range of $50 \sim 400$ °C, and this phenomenon corresponds to the loss of dissociated water, ethanol and acetic acid. The IR spectra shows that the samples are mostly composed of the Ti—O—Si and O—Si—O bonds. Powder XRD analysis indicates that the samples are non-crystal material. The excitation and emission spectra show that the best annealing temperature is 800 °C for preparing material and the optimum Eu^{3+} doping molar ratio is $x(\text{Eu}) = 5.75 \times 10^{-3}$. It also shows that the best excitation lights are the ultraviolet light with the wavelength of 395 nm and the visible light with the wavelength of 465 nm when the wavelength of the monitoring light is 612 nm, that is to say, the monochromaticity and the luminescent intensity of red light excited from the samples are optimum and basically the same when the wavelengths of the excitation lights are 395 nm and 465 nm, respectively.

收稿日期: 2012-02-12; 修订日期: 2012-04-26

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金(2010MS0205); 内蒙古师范大学科研创新基金(CXJJS10041, ZRYB09004); 国家自然科学基金(20161001)资助项目

作者简介: 李晶晶(1985-), 女, 内蒙古赤峰人, 主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: jj2985@163.com

Key words: Sol-gel method; BaO-TiO₂-3SiO₂: Eu³⁺; luminescent materials

1 引 言

稀土元素具有独特的 4f 亚层电子结构,这使其具有十分丰富的光学、电学、磁学等性质^[1-2]。在镧系金属离子中, Eu³⁺ 是发光性能比较好的稀土离子,它能发射单色性好、量子效率高的红色荧光^[3],已成为白光 LED 器件中红、绿、蓝三基色中发红光的主要材料之一^[4-5]。Eu³⁺ 的发光强度、荧光寿命、发射峰宽窄等性质受基质材料的影响很大^[6],研究其在不同基质材料中的发光性质是稀土发光材料研究的热点之一。TiO₂-SiO₂ 杂化材料是一种优良的基质材料,具有良好的化学稳定性和机械性能、低的热膨胀系数和较高的折光指数^[7]。在 BaO 晶体中,多余的 Ba 会形成点缺陷,以氧缺位的形式存在,导致其呈现较为复杂的多谱带特征^[8]。本文把 Eu³⁺ 的优越发光性能、TiO₂-SiO₂ 作为基质材料的优点和 BaO 的多谱带特征结合起来,采用溶胶-凝胶方法制备了掺 Eu³⁺ 的 BaO-TiO₂-3SiO₂ 发光材料,并利用 DTA-TG、IR、XRD 和荧光光谱研究了材料的结构和发光性质。

2 实 验

2.1 试剂与设备

正硅酸乙酯(Ethyl silicate),分析纯, SiO₂ 含量不低于 28.0%, 国药集团化学试剂有限公司;

钛酸丁酯(Tetrabutyl titanate),化学纯,含量不少于 98.0%,天津市光复精细化工研究所;乙酸钡(Barium acetate dehydrate),分析纯,天津市北联精细化学品开发有限公司;无水乙醇(Ethanol absolute),分析纯,含量不少于 99.7%,天津市北联精细化学品开发有限公司;30% 过氧化氢(Hydrogen peroxide),分析纯,北京北化精细化学品有限责任公司;氧化铕(Dieuropium trioxide),含量不少于 99.999%,包头稀土研究院。

TG-DTG 采用岛津公司的 DTG-60H 差热-热重仪测试,升温速度为 5 °C/min。红外光谱采用美国 Nicolet 公司的 6700 型 FT-IR 以 KBr 压片法测试,扫描次数为 32 次,分辨率为 4 cm⁻¹。荧光光谱采用日本日立公司的 F-4500 型 Fluorescence Spectrophotometer 测试,以 150 W 的 Xe 灯作为激发源,光电倍增管的电压为 400 V,扫描速度为 1 200 nm · min⁻¹,入出射狭缝为 5.0 nm。XRD 谱采用 D8-Advance 型 X 射线粉末衍射仪测试,射线源为 Cu K α ,辐射波长为 0.154 06 nm,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描范围为 20° ~ 75°。

2.2 样品制备

实验中采用的各材料的量比为 $n(\text{Ba}):n(\text{Ti}):n(\text{Si}):n(\text{Eu}) = 1:1:3:x$ 。根据表 1 的实验配比,分别依次加入无水乙醇、钛酸丁酯、0.10 mol/L 的盐酸溶液、正硅酸乙酯、0.50 mol/L 的乙酸钡溶液和 0.10 mol/L 的 EuCl₃,控制总体积为 30.00 mL,

表 1 不同掺杂浓度 Eu³⁺ 的实验配比

Table 1 Doping concentration of different experimental of Eu³⁺

	1	2	3	4	5	6	7
0.50 mol/L 乙酸钡溶液/mL	17.40	17.40	17.40	17.40	17.40	17.40	17.40
0.10 mol/L EuCl ₃ 溶液/mL	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80
0.10 mol/L 盐酸溶液/mL	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
正硅酸乙酯/mL	5.70	5.70	5.70	5.70	5.70	5.70	5.70
无水乙醇/mL	1.70	1.60	1.50	1.40	1.30	1.20	1.10
钛酸丁酯/mL	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
$x(\text{Eu})/(10^{-3})$	2.30	3.45	4.60	5.75	6.90	8.05	9.20

$\text{pH} = 1 \sim 2$ 。将溶液搅拌,混合均匀,制成溶胶,移至培养皿中,在室温(约 $10\text{ }^\circ\text{C}$)放置 48 h。待正硅酸乙酯及钛酸丁酯充分水解并形成凝胶后,研磨粉碎,再进行退火处理,退火温度分别为 $200, 400, 500, 600, 700, 800, 900\text{ }^\circ\text{C}$,退火时间为 2 h,制成掺 Eu^{3+} 的 $\text{BaO-TiO}_2\text{-3SiO}_2$ 材料。

3 结果与讨论

3.1 Eu^{3+} 掺杂 $\text{BaO-TiO}_2\text{-3SiO}_2$ 材料的结构

3.1.1 DTA-TG 谱图

图 1 为 $x(\text{Eu}) = 5.75 \times 10^{-3}$ 的 $\text{BaO-TiO}_2\text{-3SiO}_2$ 发光材料的差热-热重谱图。从图中可以看出,由于凝胶中的吸附水、乙醇、醋酸等物质的脱附释放而引起热重曲线在 $50 \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 之间出现失重现象。在差热曲线 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 左右有一个吸收峰,是样品中的水分蒸发或其他易挥发物质的挥发引起的;在 $425\text{ }^\circ\text{C}$ 有一个放热峰,说明此时样品中的乙酸钡碳化分解或者晶态发生转变;在 $425\text{ }^\circ\text{C}$ 以后差热曲线再没有出现吸热峰和放热峰,热重曲线保持平衡,没有失重现象出现。

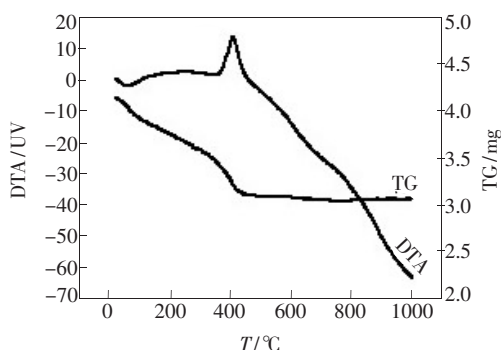


图 1 Eu^{3+} 掺杂 $\text{BaO-TiO}_2\text{-3SiO}_2$ 的 DTA-TG 谱图

Fig. 1 DTA-TG spectra of $\text{BaO-TiO}_2\text{-3SiO}_2\text{:Eu}^{3+}$

3.1.2 IR 谱图

图 2 为 $x(\text{Eu}) = 5.75 \times 10^{-3}$ 的 $\text{BaO-TiO}_2\text{-3SiO}_2$ 发光材料经 $400, 800\text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理后的红外光谱图。从图中可见, $400\text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理后的样品在 $3670 \sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 处有 O—H 的伸缩振动峰, 1384 cm^{-1} 处有 C—H 的弯曲振动峰,说明在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理的样品中还存在水和乙醇等有机物,这与差热-热重分析结果基本一致。 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理的样品在 954 cm^{-1} 处出现 Ti—O—Si 的伸缩振动吸收峰,且 Ti—O—Si 键的形成使 O—Si—O (1039 cm^{-1}) 键发生明显的蓝移 (1043 cm^{-1})^[9]。

吸收峰的蓝移主要是由于材料粒径的细化引起晶粒内应力增加和介电局域效应共同作用^[10],促使材料表面效应增大,电场强度分布不均匀,材料结构发生变化。这证明 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理后, TiO_2 与 SiO_2 之间发生了键合作用。

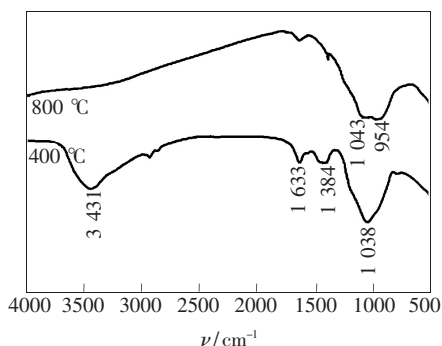


图 2 Eu^{3+} 掺杂 $\text{BaO-TiO}_2\text{-3SiO}_2$ 的红外光谱图

Fig. 2 IR spectra of $\text{BaO-TiO}_2\text{-3SiO}_2\text{:Eu}^{3+}$

3.1.3 X 射线衍射谱图

图 3 为 $x(\text{Eu}) = 5.75 \times 10^{-3}$ 的 $\text{BaO-TiO}_2\text{-3SiO}_2$ 发光材料在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理后的 X 射线粉末衍射谱图。从图中可见,在 $20^\circ \sim 40^\circ$ 出现一宽峰,为非晶态 SiO_2 的特征峰。图中没有出现 BaO, TiO_2 的晶体衍射峰。掺入 Eu^{3+} 并改变 Eu^{3+} 的掺杂量, XRD 谱图没有发生改变,表明 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{BaO-TiO}_2\text{-3SiO}_2$ 发光材料主要以非晶态存在。

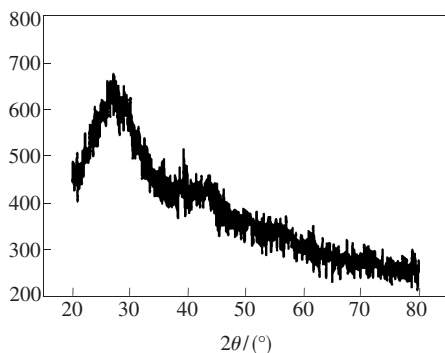


图 3 Eu^{3+} 掺杂 $\text{BaO-TiO}_2\text{-3SiO}_2$ 的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 X-ray spectra of $\text{BaO-TiO}_2\text{-3SiO}_2\text{:Eu}^{3+}$

3.2 Eu^{3+} 掺杂 $\text{BaO-TiO}_2\text{-3SiO}_2$ 材料的发光性质

3.2.1 激发光谱

图 4 为 $x(\text{Eu}) = 5.75 \times 10^{-3}$ 的 $\text{BaO-TiO}_2\text{-3SiO}_2$ 发光材料在 612 nm 监测波长下的激发光谱。从图中可见,位于 $250 \sim 350\text{ nm}$ 处有一个弱的宽化吸收峰,为 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的电荷迁移 (CT)

带,这是由于 O^{2-} 的电子从已充满的 $2p$ 轨道迁移到 Eu^{3+} 的 $4f^6$ 壳层中而产生的^[11]。因为 $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ 的 CT 带是允许跃迁,所以通常形成宽的吸收峰;而其他 $f-f$ 跃迁由于外层的 $5s$ 和 $5p$ 电子屏蔽,产生类线性激发峰。图中 362, 382, 395, 414, 465 nm 处的峰分别对应于 Eu^{3+} 的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ 、 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$ 、 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 、 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ 和 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 跃迁^[12], 其中紫外光区 395 nm 和可见光区 465 nm 两峰最强且强度基本相同,由此推测,既可以选择 395 nm 的紫外光也可以选择 465 nm 的可见光作为最佳激发光。

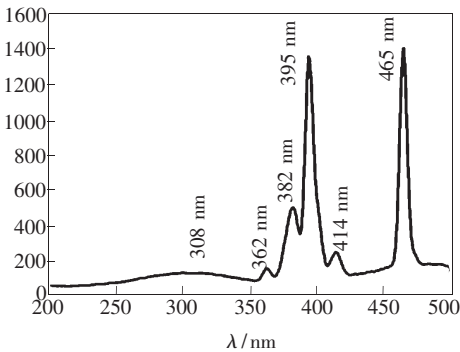


图 4 Eu^{3+} 掺杂 $BaO-TiO_2-3SiO_2$ 的激发图谱

Fig. 4 Excitation spectrum of $BaO-TiO_2-3SiO_2:Eu^{3+}$

3.2.2 发射光谱

图 5 为 $x(Eu) = 5.75 \times 10^{-3}$ 的 $BaO-TiO_2-3SiO_2$ 发光材料经 $800^\circ C$ 退火处理,分别以 308, 395, 465 nm 作为激发波长测得的发射光谱图。从图中可见,不同激发波长下得到的谱峰位置没有变化。其中 577 nm 处的肩峰归属于 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 跃迁,通常用 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 跃迁峰的数目来决定样品发光中心的个数,从图中可以看出样品的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 跃迁峰没有劈裂,表明 Eu^{3+} 在 $BaO-TiO_2-3SiO_2$ 发光材料中只形成了一个发光中心^[13]。588 nm 处的峰归属于 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 的磁偶极跃迁,位于橙光区。612 nm 处的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^5F_2$ 电偶极跃迁属于红光区,在所有发光峰中最强。

从图中还发现,以 308 nm 紫外光作为激发波长所得的 612 nm 处的红光很弱;而用 395 nm 的紫外光和 465 nm 的可见光作为激发波长得到的 612 nm 红光强度很大且强度基本相同。这说明该材料既可用 395 nm 也可用 465 nm 作为最佳激发波长,因为 465 nm 的可见光是人眼所能感觉到的光,更具有使用价值,所以我们选择 465 nm 为

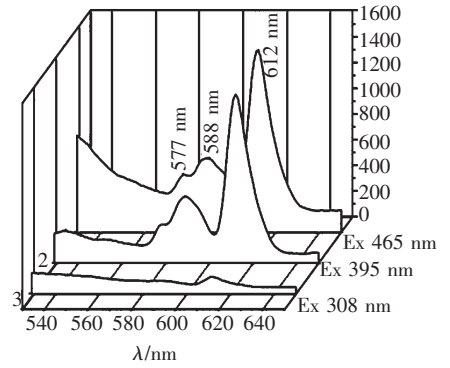


图 5 Eu^{3+} 掺杂 $BaO-TiO_2-3SiO_2$ 的发射谱图

Fig. 5 Emission spectra of $BaO-TiO_2-3SiO_2:Eu^{3+}$

最佳激发波长。

3.2.3 退火温度对发光材料的影响

图 6 为 $x(Eu) = 5.75 \times 10^{-3}$ 的 $BaO-TiO_2-3SiO_2$ 发光材料在不同温度退火处理后,以 465 nm 作为激发波长测得的发射光谱。从图 6 可知,随着退火温度的升高,样品的发光强度逐渐增大; $800^\circ C$ 时, Eu^{3+} 的红光发射强度达到最大;随后继续升温至 $900^\circ C$,样品的发光强度骤减,材料出现温度猝灭。因此,样品的最佳退火温度为 $800^\circ C$ 。

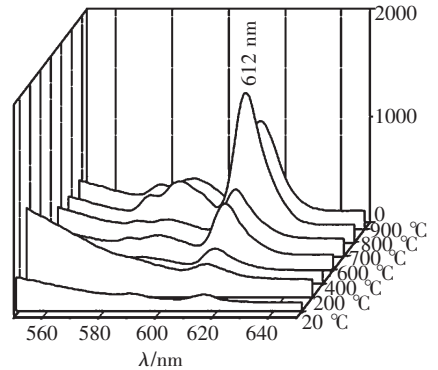


图 6 不同温度下 Eu^{3+} 掺杂 $BaO-TiO_2-3SiO_2$ 的发射光谱图

Fig. 6 Temperature dependent emission spectra of $BaO-TiO_2-3SiO_2:Eu^{3+}$

3.2.4 Eu^{3+} 掺杂量对发光性能的影响

图 7 为不同 Eu^{3+} 掺杂量的 $BaO-TiO_2-3SiO_2$ 发光材料经 $800^\circ C$ 退火处理后,以 465 nm 作为激发波长测得的发射谱图。从图中可知,随着 Eu^{3+} 掺杂量的增加,样品的发光强度逐渐增强;在 $x(Eu) = 5.75 \times 10^{-3}$ 时,红光发射强度达到最大;继续增加 Eu^{3+} 掺杂量,样品的发光强度则逐渐减弱,材料出现浓度猝灭^[14]。因此, Eu^{3+} 最佳掺杂比例为 $x(Eu) = 5.75 \times 10^{-3}$ 。

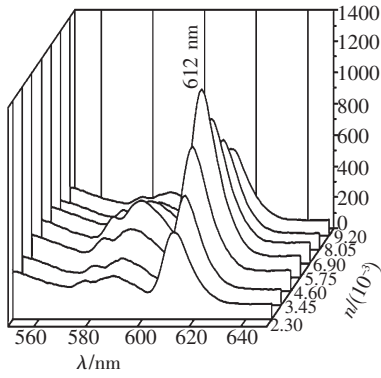


图7 不同 Eu^{3+} 掺杂量的 $\text{BaO-TiO}_2\text{-3SiO}_2$ 的发射光谱图

Fig. 7 Eu^{3+} concentration dependent emission spectra of $\text{BaO-TiO}_2\text{-3SiO}_2\text{:Eu}^{3+}$

4 结 论

采用溶胶-凝胶法制备了 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{BaO-TiO}_2\text{-3SiO}_2$ 发光材料。在液态时掺入 Eu^{3+} , 保证了 Eu^{3+} 掺杂的均匀性, 进而保证了材料发光的均匀性。该材料既可以用 395 nm 也可以用 465 nm 作为最佳激发波长, 测得的发射强度基本相同。材料的最佳制备温度是 800 $^{\circ}\text{C}$, Eu^{3+} 的最佳掺杂比例为 $x(\text{Eu}) = 5.75 \times 10^{-3}$, 此时 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{BaO-TiO}_2\text{-3SiO}_2$ 发光材料能产生强度最大、单色性较好的 Eu^{3+} (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁) 的特征红色发光。

参 考 文 献:

- [1] Wang Wenjing, Chen Qianhuo, Sheng Yu. Study on the preparation of hybrid rare earth luminescent materials by sol-gel method [J]. *J. Xiamen University: Natural Science* (厦门大学学报, 自然科学报), 2011, 50(s1):131-136 (in Chinese).
- [2] Zhuo Fangping, Zhang Wei, Huo Junming, et al. Synthesize and luminescence properties of $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4\text{:RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$) [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(3):239-242 (in Chinese).
- [3] Zhao Siqin, Guo Min, Zhang Mei, et al. Study on preparation Eu^{3+} doped titania nanocrystals and photoluminescence property [J]. *J. Chin. Materials engineering* (材料工程), 2008(10):211-218 (in Chinese).
- [4] Jia Guoxin, Qu Xinghua, Liang Haiyu, et al. Design of the LED light source for color vision measurement [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(1):64-69 (in Chinese).
- [5] Zhang Jinsu, Liang Zuoqiu, Zhong Haiyang, et al. Enhanced red photoluminescence in Eu^{3+} and Bi^{3+} codoped $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ based on UV/blue LEDs excitation [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(12):1210-1215 (in Chinese).
- [6] Yi Zhaoyi, Song Zhiguo, Zhou Dacheng, et al. Preparation and luminescent properties of Eu^{3+} -doped hydroxyapatite [J]. *J. Chin. Ceram. Soc.* (硅酸盐学报), 2011, 39(1):110-113 (in Chinese).
- [7] Yao Yingzheng, Zhang Ling, Wu Qing. Luminescent property of Eu^{3+} doped in $\text{TiO}_2\text{-2SiO}_2$ sol [J]. *J. Chin. Rare Earth Society* (中国稀土学报), 2005, 23(4):509-512 (in Chinese).
- [8] Zhang Gengmin, Wu Quande. Bariumultrafine particles in barium oxide crystal [J]. *Chin. J. Beijing Normal University* (北京师范大学学报), 1997, 33(1):97-103 (in Chinese).
- [9] Kim J S, Kim H E, Park H L, et al. Solid state communications [J]. *Opt. Exp.*, 2004, 132(7):459-463.
- [10] Li Yushan. Phase transformation and infrared absorbcency properties of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ [J]. *Chin. J. Hebei Normal University* (河北师范大学学报), 2009, 23(1):55-57 (in Chinese).
- [11] Shi Pengtu, Shu Wangen. Study on synthesis and luminescent properties of $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ glasses [J]. *J. Chin. Rare Earth* (稀土), 2007, 28(3):34-37 (in Chinese).
- [12] Wang Xigui, Qi Xia, Bao Suling, et al. Preparation and luminescence properties of nanomaterials $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ doped with Eu^{3+} [J]. *Chin. J. Spectrum and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2011, 31(5):1193-1196 (in Chinese).
- [13] Yang Shuijin, Sun Jutang. Synthesis and luminescent properties of Eu^{3+} -doped Li_2WO_4 [J]. *J. Chin. Rare Earth* (稀土), 2004, 25(1):17-19 (in Chinese).
- [14] Ping Yang, Meng Kailu, Chun Fengsong, et al. Photoluminescence properties of alkaline metallic ions doped sol-gel silica glasses [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2002, 90(1-2):99-102.