



Eu³⁺掺杂 SiO₂-B₂O₃-NaF 玻璃的制备及发光性质

王喜贵^{*1} 吴红英¹ 赵斯琴¹ 翁诗甫² 吴瑾光²

(¹ 内蒙古师范大学化学系, 呼和浩特 010022)

(² 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)

关键词: Eu³⁺ 发光性质 SiO₂-B₂O₃-NaF 玻璃
分类号: O613.72 O614.33*8

随着高容量和高速度的信息技术的发展, 电子学和微电子学的应用在这方面受到一定的限制。由于光子的传播速度比电子快得多, 光的频率比电磁波高得多, 为提高传播速度和载波密度, 信息的载体由电子转到光子是发展的必然趋势。近年来, 随着光纤通讯、上转换发光和激光、非线性光学等光电子学的迅速发展, 高性能的光学玻璃成为人们瞩目的研究课题之一。由于稀土离子特殊的 4f 电子内壳层结构, 稀土离子的吸收和发射光谱覆盖了从紫外到红外光谱很宽的范围, 这是半导体材料和其他光电材料所无法比拟的^[1,2]。将稀土离子掺杂到玻璃中, 将大大改善玻璃的发光性能, 提高光电转换速度^[3], 因此稀土离子掺杂的玻璃及其光学性能的研究受到人们的关注。目前, 以掺杂稀土离子为主的熔融石英玻璃纤维激光器和氧化物纤维激光器及掺杂稀土离子存储玻璃的研究是光学玻璃的热点之一^[4,5]。

溶胶-凝胶法最大的优点是反应在室温下溶液中进行, 组分在分子状态下混合均匀, 能制备掺杂十分均匀的固体材料^[6]。所以, 我们利用溶胶-凝胶法制备了以 SiO₂-B₂O₃-NaF 为基质的掺杂 Eu³⁺ 的发光材料, 并研究了它的发光性质。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Eu₂O₃ (≥99.9%, 包头稀土研究院), 用 1:1 的盐

酸溶解, 除去盐酸后配成 0.10 mol·L⁻¹ 的 EuCl₃ 溶液, NaF (A.R., 上海试剂三厂) 配成 0.10 mol·L⁻¹ 溶液, 硼酸 H₃BO₃ (GP, 天津市化学试剂三厂) 配成 0.50 mol·L⁻¹ 溶液, 正硅酸乙酯 (A.R., 北京化工厂), 乙醇 (A.R.), 硝酸 (A.R.) 配成 pH=1 的水溶液。

红外光谱用 Nicolet 公司 Magna 750 型傅立叶变换红外光谱仪测定, 采用 Nic-plan IR Microscope 显微红外测试, 扫描次数 128 次, 分辨率 4 cm⁻¹。荧光光谱采用 F-4500 型荧光光谱仪 (日本日立公司) 测定, 使用 390 nm 滤光片, 入射和出射狭缝为 5 nm, 扫描速率 240 nm·min⁻¹, 光电倍增管电压 400 V。X-射线衍射采用日本理光 Rigaku 型 D/max-2000 测定, CuKα。透射电镜采用 HITACHI H800 Electron Microscope。

1.2 Eu³⁺掺杂的 SiO₂-B₂O₃-NaF 玻璃的制备

按实验配比, 依次加入正硅酸乙酯 (5.00 mL)、0.50 mol·L⁻¹ H₃BO₃ (7.61 mL)、0.10 mol·L⁻¹ NaF (3.11 mL)、pH=1 HNO₃ 溶液 (5.00 mL)、0.10 mol·L⁻¹ EuCl₃ 溶液和乙醇, 总体积为 25.00 mL。混合搅拌 0.5 h, 制成透明均匀的溶胶, 放入培养皿中, 在室温 (约 15 °C) 放置 24 h 变成透明的凝胶, 然后按下述条件进行退火处理: 50 °C, 0.07 MPa, 24 h; 100 °C, 0.07 MPa, 20 h; 200 °C, 10 h; 300 °C, 5 h; 400 °C, 3 h; 500 °C, 2 h; 600 °C, 1 h; 800 °C, 1 h。退火处理后制成了透明的玻璃。按实验配比其组成为 SiO₂:B₂O₃:NaF=100:10:1

收稿日期: 2003-08-05。收修改稿日期: 2003-12-08。

国家重点基础研究发展规划资助项目 (No.G1998061311), 国家自然科学基金资助项目 (No.20161001, No.200235), 内蒙古自治区自然科学基金资助项目 (No.20010901-14), 内蒙古师范大学和北京大学合作项目 (No.)。

* 通讯联系人。E-mail: wangxigui@21cn.com or wangxg@imnu.edu.cn

第一作者: 王喜贵, 男, 39 岁, 硕士, 教授, 研究方向: 稀土发光材料。

(质量比), Eu^{3+} 的掺杂量 ($\text{Eu} \times 10^3$, 质量分数) 分别为 4.17, 8.34, 12.51, 16.68, 20.85, 25.02, 29.19, 33.36, 37.53, 用于发光性质的研究。

2 结果与讨论

2.1 发光性质

我们对不同退火温度下的 Eu^{3+} 的掺杂量为 37.53×10^{-3} (质量分数) 的 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ 凝胶和玻璃的激发光谱和发射光谱进行了研究。在 15 °C 得到的凝胶的激发光谱如图 1(A₁), 在 349 nm 和 393 nm 产生较弱的激发峰, 对应的在 365 nm 紫外光激发下其发射谱图在 591 nm 和 615 nm 处产生很弱的峰, 如图 1(B) 一样, 只是强度很弱, 此时的样品在紫外光下, 观察不到荧光。50 °C 退火处理得到的样品的激发光谱如图 1(A₂), 在 316 nm、360 nm、383 nm 和 393 nm 处有峰, 其中 393 nm 处的峰显著加强; 其发射谱图如图 1(B) 一样, 在 591 nm 和 615 nm 处有峰, 但强度都很弱, 其中 615 nm 处的峰强有较大增加, 而 591 nm 处峰强变化不大, 二者强度差别较大, 此时在紫外灯下仍然观察不到荧光。100 °C、200 °C、300 °C、400 °C 退火处理得到的样品, 其激发光谱很相似如图 1(A₃) 所示, 它们都在 275~380 nm 的范围内存在宽峰, 在 393 nm 处的峰的强度随退火温度的升高而逐渐增强; 它们的发射光谱也十分相似如图 1(B), 在 591 nm 和 615 nm 处有峰, 且峰的强度随退火温度的增加大幅递增, 特别是 591 nm 处的峰强增加较大, 在紫外灯下可观察到荧光, 荧光的颜色由红色变为粉红色。500 °C、600 °C、800 °C 退火处理得到的样品, 其激发光谱十分相似如图 1(A₄), 在 316 nm、360 nm、383 nm、393 nm 和 413 nm 处有激发峰, 但峰强逐渐减弱; 它们对应的发射光谱亦十分相似如图 1(B), 在 591 nm 和 615 nm 处的发射峰的强度也逐渐减弱, 紫外灯下观察到的荧光光强渐渐变弱。

通过对样品不同退火温度下产品的发射光谱的分析, 可以看到, Eu^{3+} 主要产生其特征谱线, 在 591 nm 和 615 nm 处有发射峰, 分别对应于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$ 和 $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ 跃迁, 比较两个跃迁产生的峰的强度发现其强度相差不大, 比值接近 1:1, 已有的研究表明^[7, 8], Eu^{3+} 在其他基质中 591 nm 和 615 nm 处的峰强相差较大, 比值一般在 1:3 以上, 与我们制备的 Eu^{3+} 在 SiO_2 基质^[9]中和 Eu^{3+} 在 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 基质^[10]中 Eu^{3+} 的发光进行比较发现, 在 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ 中, Eu^{3+} 的 591 nm

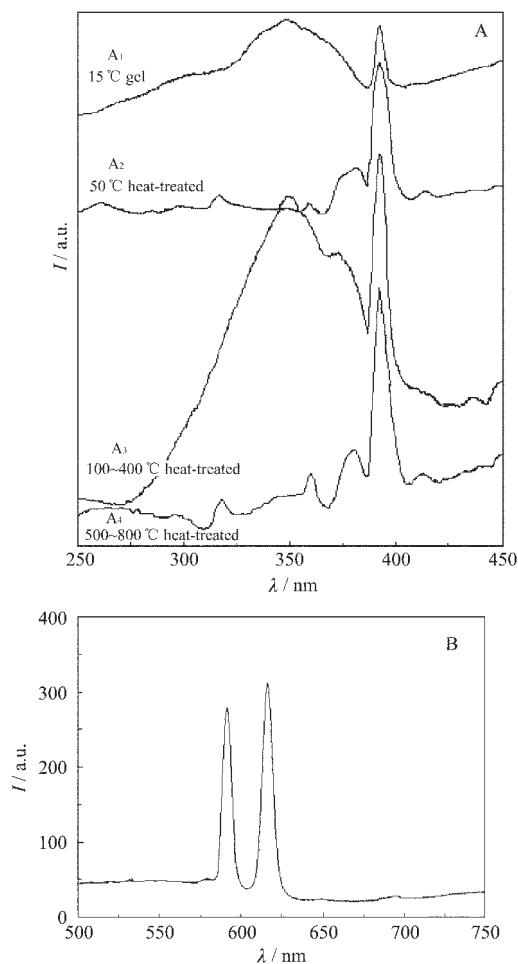


图1 不同退火温度下掺 Eu^{3+} 的 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ 样品的荧光激发(A)和发射(B)光谱

Fig.1 Fluorescent excitation (A) and emission (B) spectra of $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ samples doped with Eu^{3+} by heat-treated at various temperatures

处的峰强明显增加, 这说明 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ 基质对 $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$ 跃迁 (591 nm) 的敏化作用很强, 且远远强于对 $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ 跃迁 (615 nm) 的敏化作用。由于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$ 的磁偶极跃迁发射橙光 (591 nm), 故 Eu^{3+} 在 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ 中所发射的荧光不是 $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁发射的红光, 而是它们的混合光——粉红光。

分析不同退火温度下样品的激发光谱, 可以发现, 100 °C、200 °C、300 °C 和 400 °C 退火处理的样品在 275~380 nm 范围内存在较强的宽峰, 它们对应的发射光谱的特征峰亦很强。这一宽的吸收峰是 $\text{O}^{2-}\text{-Eu}^{3+}$ 之间的电荷迁移所形成的 CT 带, 它增强了 O^{2-} 与 Eu^{3+} 间的能量传递, 从而加大了发光强度, 其激发峰来自 Eu^{3+} 的 $f\text{-}f$ 激发跃迁。500 °C、600 °C、800 °C 退

火处理的样品的激发光谱不存在这一范围的宽峰,没有形成 CT 带,它们对应的发射光谱的特征峰强度逐渐减弱。在激发光谱中,393 nm 处都有很强的峰,这是 Eu³⁺在复合氧化物中与邻近的 O²⁻和次邻近的 Na 形成的 O²⁻-Eu³⁺-Na 结构,O²⁻的电子从已充满的 2p 轨道迁移到 Eu³⁺离子的 4f⁶壳层中而产生的电荷迁移带。

15~50 ℃退火处理的样品还处于凝胶状态,水和有机物的含量均较多,它们的存在对 Eu³⁺的发光有猝灭作用,所以,此时观察不到 Eu³⁺的荧光。从 100 ℃开始,可观察到 Eu³⁺有较弱的发光,这是样品除去水和有机物的阶段。随着温度的升高,水和有机物不断除去,且从此温度开始,样品中 O²⁻-Eu³⁺间的电荷迁移形成 CT 带,它增强了 O²⁻与 Eu³⁺间的能量传递,因而使 Eu³⁺的发光显著增强,并且在 400 ℃达到了最强。随着退火温度的继续升高,从 500 ℃开始,原已形成的 CT 带消失,并且由于所制备的样品产生的非辐射跃迁的几率增加,Eu³⁺的发光强度反而降低。图 2 所示为 Eu³⁺的发光强度与退火温度的关系。

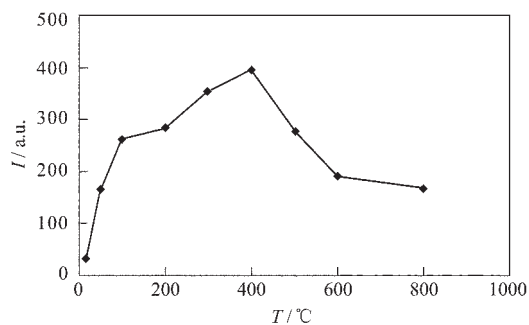


图 2 Eu³⁺的发光强度与退火温度的关系

Fig.2 Relation of luminescent intensity and annealing temperature

Eu³⁺掺杂量与发光强度也有一定的关系,如图 3 所示为 Eu³⁺不同掺杂量的 400 ℃退火样品发光强度与 Eu³⁺掺杂量之间的关系。从图中可以看到,随 Eu³⁺掺杂量的增加,样品的荧光强度逐渐增加,当 Eu³⁺的掺杂量为 29.19×10⁻³(质量分数)时,即加入 2.8 mL 0.10 mol·L⁻¹ EuCl₃ 溶液时,发光达到最强。此后,再增加 Eu³⁺的掺杂量,发光强度反而有所下降,出现了浓度猝灭现象。

2.2 结 构

图 4 所示为不同退火温度样品的红外光谱,各谱带归属为:1390 cm⁻¹ (BO₃ 伸缩振动),1080 cm⁻¹

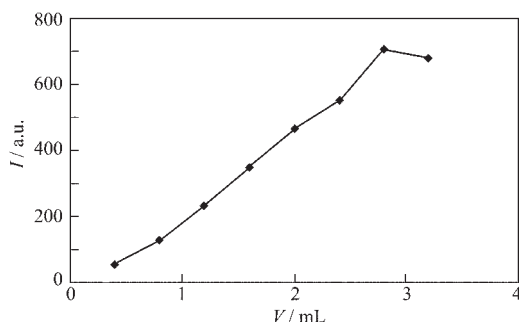


图 3 Eu³⁺掺杂量与发光强度的关系

Fig.3 Relation of luminescent intensity and concentration of Eu³⁺

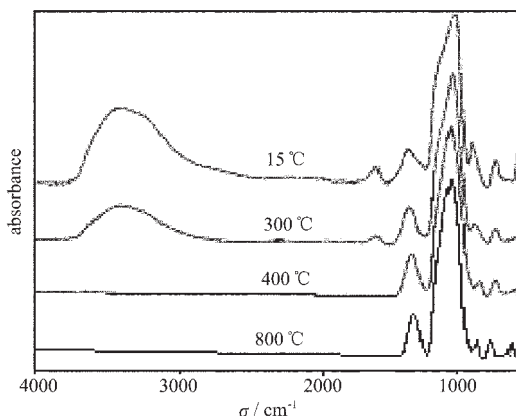


图 4 不同退火温度样品的红外光谱

Fig.4 Infrared vibrational absorption spectra with different temperatures

(O-Si-O 反对称伸缩振动),969 cm⁻¹ (Si-OH 伸缩振动),800 cm⁻¹ (O-Si-O 对称伸缩振动)。从红外光谱可以看出,300 ℃退火处理的样品中,仍然含有水的振动吸收峰(3 396 cm⁻¹,1 636 cm⁻¹),说明水仍然没有除净,此时 Eu³⁺的发光也不很强。400 ℃退火处理的样品中,已经观察不到水的振动吸收峰,即样品中的水份已被除净,此时 Eu³⁺的发光达到了最强。这说明水对 Eu³⁺的发光有猝灭作用。800 ℃退火处理的样品的红外光谱已发生了变化。969 cm⁻¹ 处的 Si-OH 伸缩振动吸收峰消失,在 918 cm⁻¹、676 cm⁻¹ 处产生了新的吸收峰,它们归属于 Si-O-B 的反对称振动和对称振动吸收峰,表明在此温度下,B 参与到 Si-O 网络中,即可能由 Si-OH 转变为 Si-O-B,但此时, Eu³⁺的发光已减弱。

X-射线粉末衍射测试和 TEM 照片都表明,制备的样品处于非晶态。

3 结 论

(1) 通过溶胶-凝胶法制备的掺 Eu^{3+} 的 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ 玻璃, 掺杂量为 29.19×10^{-3} (质量分数) 的试样荧光效果最好, 且以 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理后得到的玻璃荧光效果最佳。 Eu^{3+} 在 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ 基质中存在温度和浓度的猝灭现象。

(2) $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ 基质对 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$ (591 nm) 跃迁的敏化作用强于对 ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ (615 nm) 跃迁的敏化作用, 使二者的峰强比接近 1:1, 从而使 Eu^{3+} 在此基质中发射粉红色荧光。

参 考 文 献

- [1] XIA Jian-Bai(夏建白) *Bandaoti Xuebao (Chinese Journal of Semicinductors)*, **1998**, **19**(5), 321.
- [2] BAO Xi-Mao(鲍希茂), SONG Hai-Zhi(宋海智) *Cailiao Yanjiu Xuebao (Chinese Journal of Materials Research)*, **1997**, **11**(6), 601.
- [3] Županc Mežnar L., Praček B., Ovel B., Bukovec P. *Thin Solid Tilms*, **1998**, **317**, 336.
- [4] Strek W., Deven P., Bednarkiewicz A. *Journal of Luminescence*, **2000**, **87**~**89**, 999.
- [5] Liu Shengli, Su Qiang *Journal of Alloys and Compounds*, **1997**, **255**, 102.
- [6] WANG Xi-Gui(王喜贵), WU Hong-Ying(吴红英), YANG Zhan-Lan(杨展澜), WENG Shi-Fu(翁诗甫), WU Jin-Guang(吴瑾光) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2003**, **19**(2), 219.
- [7] Binnemans K., van Deun R., Görrler-Walrand C., Adam J. L. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1998**, **238**, 11.
- [8] LI Bo(李 博), GU Zhan-Nan(顾镇南), LIN Jian-Hua(林建华), SU Mian-Zeng(苏勉曾) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, **2001**, **22**(1), 1.
- [9] Wang Xigui, Wu Hongying, Xie Datao, Weng Shifu, Wu Jinguang *Journal of Rare Earths*, **2002**, **20**(3), 172.
- [10] WANG Xi-Gui(王喜贵), WU Hong-Ying(吴红英), WENG Shi-Fu(翁诗甫), WU Jin-Guang(吴瑾光) *Zhongguo Xitu Xuebao (Journal of the Chinese Rare Earth Society)*, **2002**, **20**(supplement), 63.

Synthesis and Luminescence Properties of Eu-doped $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ Glass

WANG Xi-Gui^{*1} WU Hong-Ying¹ ZHAO Si-Qin¹ WENG Shi-Fu² WU Jin-Guang²

⁽¹⁾Department of Chemistry, Inner Mongolia Normal University, Huhhot 010022)

⁽²⁾State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Application, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

The Eu-doped $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ glass was prepared by sol-gel process, using tetraethoxy Silicane, boric acid and sodium fluoride as starting materials, $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EuCl_3 solution as the dopant. The luminescent properties of Eu^{3+} doped $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ phosphors were investigated. The phosphors showed prominent luminescence in pink, the strong emission of Eu^{3+} comes from electronic transition of ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$ (591 nm) and ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ (615 nm), which derived from two transition modes of magnetic-dipole and electric-dipole. The peak intensity of 591 nm in $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ matrix is much stronger than it in the other matrixes, it means that $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ has sensitization on the transition of ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$ (Eu^{3+}). If there are broad bands in the range of 275~380 nm in the excitation spectrum of Eu^{3+} -doped $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ glass, the emission peak intensity should be intensified. It is because the electron migration CT band of $\text{O}^{2-}\text{-Eu}^{3+}$. For all Eu^{3+} concentrations used, the investigation found that when the mass of fraction got to 29.19×10^{-3} , the luminescence intensity reached the summit. And there is a phenomenon of concentration quenching. Investigation with the same concentration of Eu^{3+} at different annealed temperature, we found that the sample annealed at $400\text{ }^\circ\text{C}$, the luminescence intensity achieved its maximum value, and Eu^{3+} in this matrix had a phenomenon of temperature quenching. The structural characterization of these luminescent materials was carried by used XRD and TEM. The result showed that the phosphor was in amorphous phase.

Keywords: Eu^{3+} luminescence properties $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ glass