

# B 离子对 SiO<sub>2</sub> 基质凝胶中 Eu<sup>3+</sup> 特征光谱的加强作用\*

胡晓云<sup>1,2</sup> 樊 君<sup>3</sup> 李 婷<sup>2</sup> 张德恺<sup>2</sup> 白晋涛<sup>1</sup> 仁兆玉<sup>1</sup> 侯 洵<sup>1,4</sup>

(1 西北大学光子学与光子技术研究所,西安 710069)

(2 西北大学物理系,西安 710069)

(3 西北大学化工学院,西安 710069)

(4 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)

**摘 要** 使用正硅酸乙酯、硼酸和硝酸铝为前驱体,硝酸铈为掺杂剂,以溶胶-凝胶法制备了 Eu 单掺和 Eu、B 共掺的 SiO<sub>2</sub> 干凝胶,并成功地在钠钙玻璃上制备了光洁度很好的掺杂 SiO<sub>2</sub> 多层薄膜. 利用荧光光谱、红外光谱(IR)、X 射线衍射(XRD)等技术研究了 B 离子、退火温度对样品发光性能的影响. 荧光光谱显示发光体能产生很强的红色发光,经 500℃ 以上退火处理,产生 6 条谱带,分别归属于 Eu<sup>3+</sup> 的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J=0, 1, 2, 3, 4) 的电子跃迁,<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> 的跃迁分裂为两个峰. 实验结果表明,B 离子的加入,由于在材料中形成了 Si-O-B 键,使 Eu<sup>3+</sup> 的配位环境的对称性降低,加强了 Eu<sup>3+</sup> 的红光发射. 退火处理改变了材料的网络结构,降低了水和羟基的含量有助于提高发光强度,但退火温度太高(850℃),发生了荧光猝灭效应,源于稀土离子发生位置迁移形成的团簇. XRD 测试结果显示材料是非晶态的.

**关键词** 硼离子;溶胶-凝胶法;稀土;发光性质;SiO<sub>2</sub> 基质

**中图分类号** O482.31 **文献标识码** A

## 0 引言

溶胶-凝胶法是近几十年来发展起来的制备各种光功能材料的有效方法<sup>[1,2]</sup>,它具有室温操作,液态混合,能达到分子水平均匀掺杂等优点,为制备掺杂均匀的光学材料提供了一条有用的途径. 近年来,由于固态激光材料及新型发光材料的发展,采用溶胶-凝胶法制备二氧化硅玻璃发光材料成为研究的热点,大量的研究工作集中在包括有机染料、稀土离子和过渡金属离子等在内的激活剂掺杂的二氧化硅玻璃的光学性质的研究上<sup>[3,4]</sup>. 对稀土掺杂的二氧化硅发光材料,如何有效地提高其荧光效率,成为人们关心的一个焦点. 本文利用溶胶-凝胶法制备了 Eu 单掺和 Eu、B 共掺的 SiO<sub>2</sub> 干凝胶,并成功地在钠钙玻璃上制备出了光洁度很好的掺杂 SiO<sub>2</sub> 多层薄膜. 首次报道了 B 离子对掺 Eu 硅基材料 SiO<sub>2</sub> 发光性质的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

正硅酸乙酯 (TEOS, AR), 乙醇 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, AR), 硝酸铈 (Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 99.99%), 硝酸铝

(Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, AR), 硼酸 (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, AR).

准确称取一定量的硝酸铈,硝酸铝加入到已经配制好的加硼酸的 SiO<sub>2</sub> 溶液中, SiO<sub>2</sub> 溶液的摩尔比为: TEOS: EtOH: H<sub>2</sub>O=1: 2: 4, 使得 Eu 的掺杂量为 0.2%, 0.5%, 将混合好的溶液搅拌 2h, 陈化得溶胶. 同时按同样工艺和配比制备不加硼酸的 Eu 的掺杂量为 0.2%, 0.5% 的 SiO<sub>2</sub> 溶胶.

将陈化好的溶胶先在真空干燥箱中, 在 0.09 MPa 的真空度下, 50℃ 干燥 24h, 研磨. 再将 50℃ 退火处理的粉末在马福炉中以 50℃/30 min 的升温速率分别在 300℃, 500℃, 650℃, 850℃ 下退火 2 h, 制得干凝胶.

用预处理过的洁净钠钙玻璃作基底, 采取浸渍提拉法制膜, 提拉速度为 1 mm/s, 室温下空气中放置 15~20 min 后, 再放入马福炉中进行退火处理, 在 40~45 min 内使炉中温度缓慢升高到所需的温度, 在此温度下保温 1 h, 自然冷却至室温, 重复以上操作可得到不同层数的均匀牢固的多层薄膜.

### 1.2 样品表征与测试

用型号为 Compex 102 Multigas, 波长 248 nm, 输出脉宽 30 ns, 1~20 Hz 连续在线可调的 KrF 准分子激光器 (Lambdaphysik 公司) 作激发光源, 用美国太平洋公司生产的 2000 型光谱仪进行发射光谱的测量; 对凝胶粉末的红外光谱特征谱带分析, 采取 KBr 压片法, 用型号为 EQUINOX55 的红外光谱仪, 对样品在波长 3999.64~399.193 cm<sup>-1</sup> 的范围

\*国家自然科学基金主任基金项目(10247007), 陕西省科技厅科技攻关项目(2004k05-G26)

Tel: 029-88373275 Email: hxy3275@nwu.edu.cn

收稿日期: 2005-02-24

之内进行红外扫描获得样品的红外光吸收图谱;用日本理学 D/max-3C 改进型自动 X 射线衍射仪分析干凝胶的晶相结构.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 基质掺杂体系最佳制备温度的确定

对不同退火温度掺 Eu0.2% 加硼酸干凝胶的发光光谱进行了研究. 制得的样品在普通紫外灯照射下在暗室能产生较强的荧光, 不同退火温度的样品在紫外灯下的颜色分别为: 50℃ (没光), 300℃ (黄色), 500℃ (黄色稍有粉色), 650℃ (浅粉红色), 850℃ (浅粉色带紫).

样品在 248 nm 激光激发下的发射光谱显示 Eu<sup>3+</sup> 的特征发射光谱. 经 850℃ 退火处理, 产生 6 条谱带, 如图 1, 位置分别是 576 nm (中等强), 588 nm (中等强), 597 nm (中等强), 618 nm (很强), 650 nm (很弱), 700 nm (较弱), 与 Eu<sup>3+</sup> 离子的能级图相对应. 六条谱带的跃迁分别归属于 576 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ), 588 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ), 597 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ), 618 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ), 650 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ ), 700 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ )<sup>[3]</sup>. 很显然, 其中  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  的跃迁强度大于  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  的跃迁强度, 证明在制备的掺 Eu 的硅基材料 SiO<sub>2</sub> 体系中 Eu<sup>3+</sup> 的格位是处于非对称中心场的<sup>[5]</sup>. 588 nm 和 597 nm 处的峰同时对应于  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  的跃迁, 说明  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  的跃迁分裂为两个峰, 两个峰的强度都属于中等强度, 这和参考文献[3]一致, 而文献[6]报道在 P-Si 体系中 Eu<sup>3+</sup> 的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  跃迁没有发生分裂, 但在 P-Ti 体系中却分裂为三个峰.

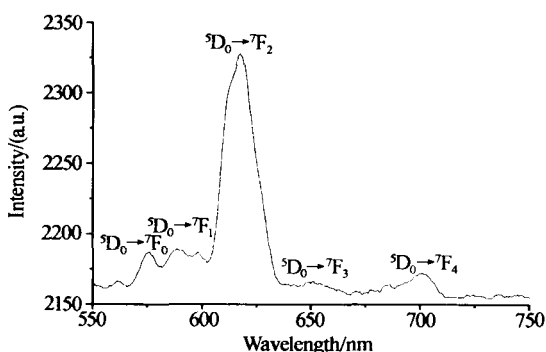


图 1 850℃ 退火处理干凝胶的发射光谱  
Fig. 1 Fluorescent emission spectra of xerogel sample doped with Eu0.2% at 850℃ annealing temperature

图 2 是不同退火温度掺 Eu 0.2% 加硼酸干凝胶的发射光谱图. 从图中可看出 500℃, 650℃, 850℃ 退火样品中 Eu<sup>3+</sup> 的特征谱线的位置基本一致, 而且都有 6 条谱带. 在室温情况下, 6 条谱带中 618 nm 谱带的跃迁几率最大, 所以产生红色荧光.  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  的跃迁经 650℃ 退火处理的光强最

大, 相对光强为 1389a. u., 而 300℃ 退火的光强最弱, 相对光强为 64a. u., 经 650℃ 处理在 615 nm 处的光强是 300℃ 光强的 21 倍还多.

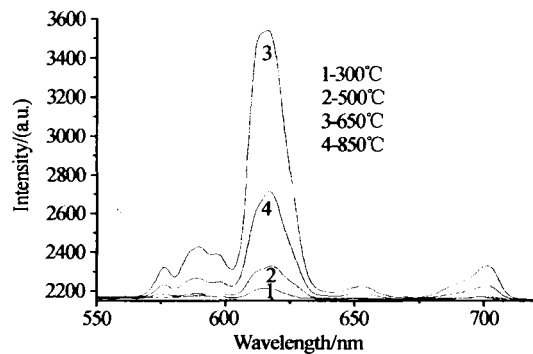


图 2 不同退火温度的干凝胶的发射光谱  
Fig. 2 Fluorescent emission spectra of xerogels at different annealing temperature

图 3 显示的是掺 Eu 0.2% 加硼酸干凝胶 Eu<sup>3+</sup> 各谱线的发光强度与退火温度的关系, 从图中可以看出, 各谱线的发光强度随退火温度的变化规律基本一致, 在 50℃ ~ 650℃ 范围内发光强度随退火温度的增加而加强, 但当温度上升到 850℃ 时发光强度反而降低. 在 50℃ 退火的样品中, Eu<sup>3+</sup> 发光极弱, 检测不到, 此时材料处于凝胶状态, 含有大量的水和有机物, 它们的存在对 Eu<sup>3+</sup> 的发光有猝灭作用. 从 300℃ 开始 Eu<sup>3+</sup> 的发光开始增加, 但增加比较缓慢, 此时处于除水和除有机物的过程. 随着水和有机物的除去, Eu<sup>3+</sup> 的发光逐渐增强, 从 400 ~ 650℃ 是凝胶向玻璃转变的关键时刻, 此时 Eu<sup>3+</sup> 的发光强度明显增强, 红外光谱显示形成了 Si-O-B 键

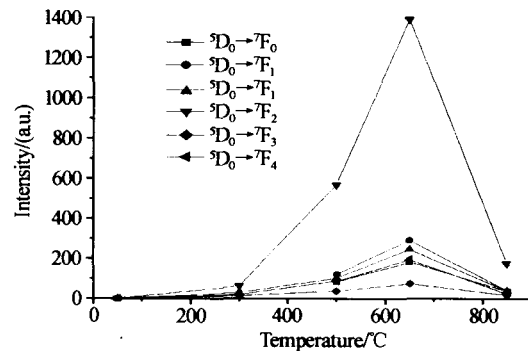


图 3 荧光强度和退火温度的关系  
Fig. 3 Relation of luminescent intensity and annealing temperature

(909 cm<sup>-1</sup>, 671 cm<sup>-1</sup> 附近)<sup>[7]</sup>, 当温度进一步升高 (到 850℃) 时, Eu<sup>3+</sup> 的发光强度明显减弱, 可见此时发生了荧光猝灭效应. 这是因为热处理除了能够增加凝胶的密度和降低猝灭中心以外, 还有一个重要的效果就是刺激玻璃网络中格子的松动和离子的迁移. 稀土离子的尺寸在 0.099 ~ 0.113 nm, 大于 Si<sup>4+</sup> (0.04 nm) 的尺寸. 稀土离子在 SiO<sub>2</sub> 玻璃中的

溶解度是非常有限的. 在热处理的过程中稀土离子可能发生位置迁移形成团簇<sup>[8]</sup>, 这可能使得基质中  $\text{Eu}^{3+}$  离子的浓度增高, 有利于发光强度的加强(比如  $500^\circ\text{C}$  以上样品), 当  $\text{Eu}^{3+}$  浓度增加时不同位置上  $\text{Eu}^{3+}$  的相互作用增强, 产生多极-多极相互作用, 而  $\text{Eu}^{3+}$  浓度高到能量传递几率超过发射几率时, 那么, 激发能就会通过位置迁移而消耗掉<sup>[9]</sup>, 进一步将引起荧光猝灭(比如  $850^\circ\text{C}$  以上样品).

$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $j=0, 1, 2, 3, 4$ ) 的跃迁对退火温度有很大的依赖关系. 在热处理凝胶中, 较高温度形成的团簇也可能改变  $\text{Eu}^{3+}$  的格位环境的对称性<sup>[8]</sup>.  $300^\circ\text{C}$  退火处理的样品没有  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^5\text{F}_0$  的跃迁辐射, 且  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  的跃迁没有发生分裂, 当温度上升到  $500^\circ\text{C}$  时, 出现了  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^5\text{F}_0$  的跃迁. 经  $500^\circ\text{C}$ ,  $650^\circ\text{C}$  退火处理,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  的跃迁劈裂为两个峰, 一条为中等强度  $588\text{ nm}$  和一条很弱的肩峰状  $597\text{ nm}$ , 而在  $850^\circ\text{C}$  退火处理中,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  的跃迁劈裂为很明显的两个峰, 而且强弱相近.  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  的跃迁劈裂, 可能是由于势场作用造成  $^7\text{F}_1$  能级的劈裂<sup>[10]</sup>. 所以样品的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  的跃迁分裂荧光光谱图说明, 经较高温度热处理 ( $500^\circ\text{C}$  以上) 的样品相对于低温处理样品中  $\text{Eu}^{3+}$  处在一个有较高对称性的环境中. 根据量子力学的跃迁选律,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  原属禁戒跃迁, 但当  $\text{Eu}^{3+}$  处于低对称性环境(即处于  $C_2, C_n$  和  $C_{nh}$  十种点群对称格位)时, 出现  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  发射. 当温度上升到  $500^\circ\text{C}$  时, 开始出现  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  跃迁发射, 这暗示着随着退火温度的升高  $\text{Eu}^{3+}$  配位环境的对称性降低.  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  的电偶极跃迁属于奇偶禁戒跃迁, 对环境特别敏感, 只有当格位环境被破坏和对称性较低时方能产生. 在高温基质中,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  跃迁的存在和超灵敏  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  跃迁为主的荧光光谱, 说明  $\text{Eu}^{3+}$  被定位在一个有较低对称性的格位环境中.

可见, 退火温度主要影响的是  $\text{Eu}^{3+}$  的发光强度和各跃迁的分裂程度, 对主峰的位置影响不大, 如弱的磁偶极跃迁  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  和强的电偶极跃迁  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , 在各种基质中都存在<sup>[3]</sup>. 这是因为  $\text{Eu}^{3+}$  的特征发射谱是由  $4f-4f(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j)$  的跃迁产生的, 而  $f$  轨道的电子是被外面的电子很好的屏蔽起来的, 所以, 发射光谱的位置很难被外面的因素影响, 比如, 成分, 结构, 温度, 晶场等.

## 2.2 共掺 B 离子对 $\text{Eu}^{3+}$ 发光的增强效应

图 4 是单掺 Eu 和共掺 Eu, B 干凝胶在  $500^\circ\text{C}$  退火下的发射光谱图, 比较  $618\text{ nm}$  处的发光强度, 可以

看出, 共掺  $\text{Eu}(0.2\%)$ 、B 的发光最强 ( $568\text{ a. u.}$ ), 单掺  $\text{Eu}(0.5\%)$  的发光较弱 ( $496\text{ a. u.}$ ), 单掺  $\text{Eu}(0.2\%)$  的发光最弱 ( $171\text{ a. u.}$ ). 同样 Eu 掺杂浓度 ( $0.2\%$ ) 加硼酸的发光强度是不加硼酸发光强度的 3.3 倍. 不同 Eu 掺杂浓度 ( $0.2\%$ 、 $0.5\%$ ) 进行比较, 加硼酸 ( $\text{Eu}0.2\%$ ) 的发光强度比不加硼酸 ( $\text{Eu}0.5\%$ ) 的发光强度还强. 而图 5 是掺  $\text{Eu}0.2\%$  和  $\text{Eu}0.5\%$  加硼酸经  $500^\circ\text{C}$  退火处理 9 层薄膜的光谱图, 从图中可以看出掺  $\text{Eu}0.5\%$  的薄膜发光强度明显强于掺  $\text{Eu}0.2\%$  的薄膜. 可见, 硼酸对  $\text{Eu}^{3+}$  离子的特征光谱有加强作用.

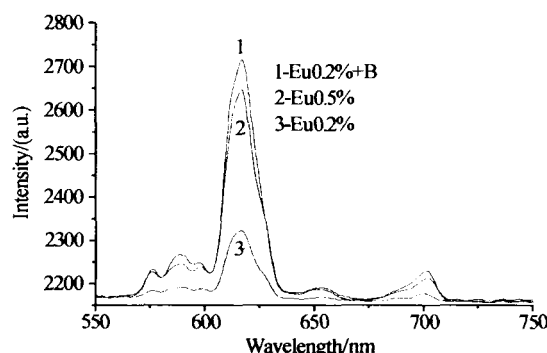


图 4 单掺 Eu 和共掺 Eu, B 干凝胶的发射光谱  
Fig. 4 Emission spectra of xerogels single doped with Eu and co-doped with Eu and B

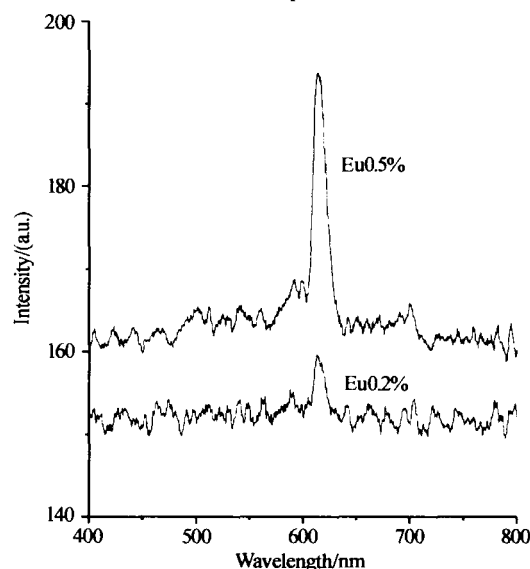


图 5 不同掺杂 Eu 浓度的共掺薄膜的发射光谱  
Fig. 5 Emission spectra of Eu, B co-doped films

## 2.3 干凝胶结构和退火温度对 $\text{Eu}^{3+}$ 发光的影响

利用 XRD 对经  $850^\circ\text{C}$  热处理的  $\text{Eu}(0.2\%)$ 、B 共掺杂  $\text{SiO}_2$  凝胶进行分析显示, 只在  $22.2^\circ$  处有一个衍射峰, 说明样品是无定形的, 同时也表明在掺杂浓度范围内  $\text{Eu}^{3+}$  并未形成其它的相, 还是以  $\text{Eu}^{3+}$  离子形式存在.

为了研究  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的  $\text{SiO}_2$  干凝胶在热处理过

程中的结构变化,测量了掺 Eu0.2%加硼酸 SiO<sub>2</sub> 干凝胶在各种退火温度下的 IR 光谱,结果显示在图 6. 在经 50℃ 热处理的红外光谱图中,3421.04 cm<sup>-1</sup> 和 1644.83 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰分别是 -OH 基团伸缩振动和 H-O-H 链之间的弯曲振动引起的,与游离水(毛细孔水和表面吸附水)及结构水有关<sup>[11]</sup>; 1417.45 cm<sup>-1</sup> 的峰是 BO<sub>3</sub> 的伸缩振动引起的; 1078.84 cm<sup>-1</sup>, 795.32 cm<sup>-1</sup>, 450.42 cm<sup>-1</sup> 的峰来自于 Si-O-Si 键的伸缩振动和弯曲振动<sup>[12,13]</sup>; 952.70 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰归结于 Si-OH 反对称伸缩振动; 而 1193.53 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是 C-O 键的伸缩振动, 639.59 cm<sup>-1</sup> 是 CH 键的变形振动, 547.17 cm<sup>-1</sup> 是 C-CO-C 的面内弯曲振动<sup>[14]</sup>, 这表明在 50℃ 退火处理的样品中含有大量的有机物, 到 300℃, 材料中的这些有机物已完全除去. 随着热处理温度的升高, 位于 1078.84 cm<sup>-1</sup>, 795.32 cm<sup>-1</sup> 的峰向长波方向移动, Si-O-Si 带的吸收峰(1080 cm<sup>-1</sup>, 800 cm<sup>-1</sup>, 450 cm<sup>-1</sup> 附近) 变得较强(50℃~650℃ 增强, 850℃ 和 50℃ 一样), 水的吸收峰(3421 cm<sup>-1</sup>, 1644 cm<sup>-1</sup> 附近) 变得越来越弱. 这些差异表明, 退火温度改变了网络结构, 随着退火温度的升高, 样品中羟基和水的含量减少. 650℃ 退火处理的样品中已经观察不到结构水的振动吸收(1640 cm<sup>-1</sup> 附近), 只有很弱的游离水(3424 cm<sup>-1</sup> 处) 的吸收, 说明结构水已完全除去, 而 650℃ 时 Eu<sup>3+</sup> 的发光明显增强, 说明水对 Eu<sup>3+</sup> 的发光有猝灭作用. 另外, 由于羟基对荧光具有猝灭效应, 所以羟基含量降低也有助于提高发光强度.

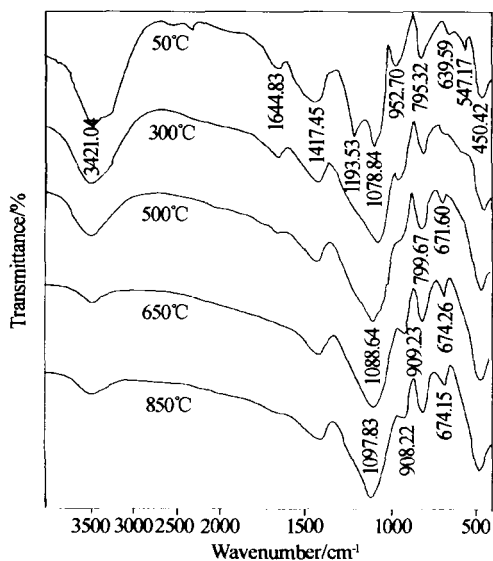


图 6 不同退火温度干凝胶的红外光谱  
Fig. 6 IR spectra of the xerogels at different annealing temperature

500℃退火处理样品的红外光谱已发生了变化,

950 cm<sup>-1</sup>附近的 Si-OH 反对称伸缩振动吸收峰消失, 在 671.60 cm<sup>-1</sup>处多了一个 Si-O-B 的对称伸缩振动, 到 650℃ 时, 在 909.23 cm<sup>-1</sup>处又产生了一个新的吸收峰, 是 Si-O-B 的反对称伸缩振动引起的. 表明在 500℃ 以上退火温度下, B 参与到了 Si-O 网络中, 即可能由 Si-OH 转变为 Si-O-B<sup>[6]</sup>, 使 Eu<sup>3+</sup> 的配位环境的对称性降低, 处于偏离反演中心的位置. 这时 Eu<sup>3+</sup> 的 4f 电子组态中混入了相反宇称的组态, 使场中的宇称选择规则放宽, <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> 电偶极跃迁强度随之增加. 此时荧光光谱显示 Eu<sup>3+</sup> 的发光明显增强, 说明 B 参与到 Si-O 网络中, 破坏了原来的网络结构, 对 Eu<sup>3+</sup> 的发光有利.

图 7 中, a 和 b 是 500℃ 处理的掺 Eu0.2% 的单掺 Eu 和 Eu, B 共掺样品的红外光谱图, 共掺光谱图除了在 1407.79 cm<sup>-1</sup> 处多了 BO<sub>3</sub> 的伸缩振动吸收峰外, 在 671.60 cm<sup>-1</sup> 处还多了 Si-O-B 的对称伸缩振动, 而且共掺样品的发光强度明显强于单掺的发光强度, 说明硼酸的加入对 Eu<sup>3+</sup> 的发光有增强作用.

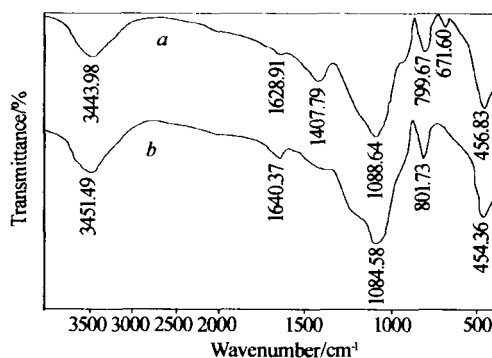


图 7 共掺 a 和单掺 b 干凝胶的红外光谱  
Fig. 7 IR spectra of the xerogels co-doped with Eu, B a and single doped with Eu b

### 3 结论

利用溶胶-凝胶技术制备了 Eu 单掺和 Eu, B 共掺的 SiO<sub>2</sub> 干凝胶及 SiO<sub>2</sub> 薄膜. 发光体产生很强的红色发光, 有 6 条谱带, 分别归属于 Eu<sup>3+</sup> 的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J=0, 1, 2, 3, 4) 的电子跃迁, <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> 的跃迁分裂为两个峰. B 离子的加入, 破坏了网络的对称性, 使荧光强度成倍增加. 热处理除了能够增加凝胶的密度和降低猝灭中心以外, 在热处理的过程中稀土离子可能发生位置迁移形成团簇, 较高温度形成的团簇也可能改变 Eu<sup>3+</sup> 的格位环境的对称性, 进一步改变发光性能. 退火温度主要影响的是 Eu<sup>3+</sup> 的发光强度和各跃迁的分裂程度, 对主峰的位置影响不大. XRD 测试结果显示材料是非晶态的.

## 参考文献

- 1 张德恺,胡晓云,李婷,等.  $\text{TiO}_2$  纳米薄膜微观结构及光学性能研究. 光子学报, 2004, **33**(8):982~985  
Zhang D K, Hu X Y, Li T, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(8):982~985
- 2 王兴军,曹宝胜,雷明凯. Sol-gel 法制备  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  共掺杂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末光致发光特性. 光子学报, 2004, **33**(8):935~938  
Wang X J, Cao B S, Lei M D. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(8):935~938
- 3 王喜贵,吴红英,谢大毅,等. 掺  $\text{Eu}^{3+}$  硅基材料的发光性质. 光谱学与光谱分析, 2002, **22**(2):270~271  
Wang X G, Wu H Y, Xie D T, *et al.* *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2002, **22**(2):270~271
- 4 戴能利,张德宝,胡丽丽,等.  $\text{Er}^{3+}$  单掺及  $\text{Er}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  共掺  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{La}_2\text{O}_3$  玻璃光谱性质研究. 光子学报, 2003, **32**(1):112~116  
Dai N L, Zhang D B, Hu L L, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(1):112~116
- 5 张步新,赵伟明,朱文清,等.  $\text{SiO}_2$  气凝胶薄膜中  $\text{Eu}^{3+}$  离子的跃迁. 无机材料学报, 2000, **15**(4):729~730  
Zhang B H, Zhao W M, Zhu W Q. *et al.* *Journal of Inorganic Materials*, 2000, **15**(4):729~730
- 6 Cao Z C, Burtrand L Lee B I, Willian D, *et al.* Photoluminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  ion doped phosphate ceramics. *Journal of Applied Physics*, 1998, **83**(4):2221~2222
- 7 王喜贵,吴红英,翁诗甫,等. Tb 掺杂  $\text{SiO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ -NaF 玻璃的制备及发光性质. 物理化学学报, 2003, **19**(5):400~401  
Wang X G, Wu H Y, Weng S F, *et al.* *Acta Phys Chim Sin*, 2003, **19**(5):400~401
- 8 Jia W Y, Liu H M, Felofilov S P, *et al.* Spectroscopic study of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped and  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ -codoped  $\text{SiO}_2$  sol-gel glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, **311**(10):13~14
- 9 李璠,李祥生,胡友根. 纳米晶  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$  复合氧化物的合成及发光特性. 光谱学与光谱分析, 2003, **23**(6):1070~1071  
Li F, Li X S, Hu Y G. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2003, **23**(6):1070~1071
- 10 杨志平,郭智,朱胜超,等.  $\text{Eu}^{3+}$  摩尔浓度对  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$  红色长余辉材料光谱的影响. 光谱学与光谱分析, 2004, **24**(12):1507~1509  
Yang Z P, Guo Z, Zhu S C, *et al.* *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2004, **24**(12):1507~1509
- 11 Zhang Q Y, Pita K, Ye W, *et al.* Influence of annealing atmosphere and temperature on photoluminescence of  $\text{Tb}^{3+}$  or  $\text{Eu}^{3+}$ -activated zinc silicate thin film phosphors via sol-gel method. *Chemical Physics Letters*, 2002, **351**(1):165~167
- 12 Qian G D, Wang M Q, Wang M, *et al.* Structural evolution and fluorescence properties of  $\text{Tb}^{3+}$ -doped silica xerogels in the gel to glass conversion. *Journal of Luminescence*, 1997, **75**(7):65~66
- 13 Lin J, Baerner K. Tunable photoluminescence in sol-gel derived silica xerogels. *Materials Letters*, 2000, **46**(11):88~90
- 14 常建华,董绮功. 波谱原理及解析. 北京:科学出版社, 2001. 79~87  
Chang J H, Dong Q G. *Spectrum Principium and Analysis*. Beijing: Science Press, 2001. 79~87

## Enhanced Emission From Eu<sup>3+</sup> in B Ions Doped Sol-gel SiO<sub>2</sub> Phosphors

Hu Xiaoyun<sup>1,2</sup>, Fan Jun<sup>3</sup>, Li Ting<sup>2</sup>, Zhang Dekai<sup>2</sup>, Bai Jintao<sup>1</sup>, Ren Zhaoyu<sup>1</sup>, Hou Xun<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> Institute of Photonics & Photon-Technology, and Provincial key Laboratory of Photo electronic Technology, Northwest University, Xi'an 710069

<sup>2</sup> Department of Physics, Northwest University, Xi'an 710069

<sup>3</sup> Chemical Engineering College, Northwest University, Xi'an 710069

<sup>4</sup> State key Laboratory of Transient Optics and Technology, Xi'an institute of Optics & Precision Mechanics, the Academy of Sciences of China, Xi'an 710068

Received date: 2005-02-24

**Abstract** Eu single doped and Eu, B co-doped SiO<sub>2</sub> xerogels and films were prepared by sol-gel process, using tetraethoxy silane, boric acid and aluminium nitrate as precursors, europium nitrate as the dopant. The influence of B ions and annealing temperature on luminescent properties of phosphors has been studied using fluorescence spectrum, X-ray diffraction and IR spectrum. The phosphors showed prominent luminescent in red. When heated up to 500 °C, the emission spectrum showed six characteristic emission peaks, due to the electronic transition of <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 0, 1, 2, 3, 4) for Eu<sup>3+</sup> respectively and the electronic transition of <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> was splitted two peaks. When B ions were introduced to the Eu doped samples, the red Eu<sup>3+</sup> emission was enhanced remarkably. This is because Si-O-B bonds were formed in the luminescent materials, and the symmetry of network was breached. Annealing changed the network structure and reduced the content of -OH and water, which benefits intensity of emission from Eu<sup>3+</sup>. The intensity of emission from Eu<sup>3+</sup> quenches with increasing of annealing (up to 850 °C) for probability during the annealing process, the rare earth ions may migrate and form clusters. The clustering process makes the local concentration of Eu very high and causes serious fluorescence quenching. XRD results show that the phosphor is in amorphous phase.

**Keywords** B ions; Sol-gel method; Rare earths; Luminescent properties; SiO<sub>2</sub>-based



**Hu Xiaoyun** was born on March 14, 1959. She graduated from the Department of Physics, Northwest University in 1983. Now she is an associate professor in the Department of Physics, Northwest University. Currently she has been a Ph. D. candidate in optics at Institute of Photonics & Photon-Technology, and Provincial key Laboratory of Photo electronic Technology, Northwest University. Till now she has published over 30 papers. And her major research fields include quantum optics, nanometer materials, and optical films.