

钨-硅基红色荧光粉的制备 及其能量传递

白春英^① 刘瑞华 李霞^a

(呼伦贝尔学院生命科学与化学学院 内蒙古呼伦贝尔市海拉尔区学府路 83 号 021008)

^a(内蒙古科技大学稀土学院 内蒙古包头市昆区阿尔丁大街 7 号 014010)

摘要 通过溶胶-凝胶技术制备了以稀土离子 Eu^{3+} 为激活剂的硅基发光材料, 并考察了 Na_2WO_4 的掺入对体系发光性能的影响。主要通过研究三维荧光光谱, 荧光激发光谱和发射光谱, 分析探讨了 Na_2WO_4 的掺入对发光中心 Eu^{3+} 发光性质的影响, 结果发现, 三维荧光光谱高斯图像充分表明了 Na_2WO_4 的掺入有效地提高了 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 特征跃迁。用荧光激发光谱图和发射光谱图进一步详细的表征了基质和 Eu^{3+} 的 $f \rightarrow f$ 跃迁及其强度变化情况。通过能级图、位形坐标图和敏化过程示意图等理论对这个影响的原因进行了进一步的说明和探讨。结果表明, $\text{O} \rightarrow \text{W}$ 的电荷迁移带吸收了大量的能量, 并有效地将能量传递给 Eu^{3+} , 促使发光中心的发光强度增大。但由于 Na_2WO_4 的掺入还增加了硅基质的能量吸收而使整体材料的发光效率下降。

关键词 溶胶-凝胶法; 发光性能; 能量传递

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)05-2357-05

1 引言

稀土离子掺杂的各种光学玻璃正在光通讯、上转换激光、发光及非线性光学等领域中受到充分重视和应用^[1,2]。其中, 红色发光材料几乎都被稀土离子 Eu^{3+} 占据了市场, 关于 Eu^{3+} 的研究一直是发光领域研究的热点话题。通过改变基质或掺杂离子提高发光材料的发光性能是提高发光性能的有效方法。

由于稀土离子 Eu^{3+} 的 $f \rightarrow f$ 跃迁受 $5s, 5p$ 满壳层电子的屏蔽, 可以在硅基中成为独立的发光中心。本文利用此优点, 把 Eu^{3+} 优越的发光性能与溶胶-凝胶方法制备光学材料的优点结合起来, 制备了掺 Eu^{3+} 的硅基发光材料。并通过掺入掺杂离子改变原发光材料的发光性能。利用三维荧光光谱图, 结合能级图、位形坐标图和敏化过程示意图对其发光过程中的能量传递进行了进一步的探讨。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

正硅酸乙酯 (TEOS, AR); 无水乙醇 (AR); $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液 (分析纯); $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EuCl_3 溶液由 Eu_2O_3 ($\geq 99.99\%$, 包头稀土研究院) 直接称重后, 用 1:1 的盐酸溶解, 除去盐酸后配制而成; $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2WO_4 溶液。实验用水为蒸馏水。

① 联系人, 手机: (0) 13191303710; E-mail: bcy137@126.com

作者简介: 白春英 (1980—), 女 (蒙古族), 内蒙古通辽市人, 讲师, 硕士, 主要从事无机化学教学及光谱性能研究工作。

收稿日期: 2010-10-28; 接受日期: 2010-12-17

F-4500 型荧光光谱仪(日本日立公司),以 150W 的 Xe 灯作为激发源,入射和出射狭缝均为 5.0nm,三维荧光光谱和发射激发光谱的扫描速度分别为 $30000\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $240\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$,光电倍增管电压 400V。

2.2 实验方法

在 100mL 烧杯中依次加入 5.0mL 正硅酸乙酯、5.0mL 无水乙醇、5.0mL 的 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液、1.4mL 的 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2WO_4 溶液、3.1mL 蒸馏水和 0.5mL 的 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EuCl_3 溶液。混合溶液在磁力搅拌器上搅拌 20min,制成透明均匀的溶胶,放入培养皿中,在室温(约 20°C)放置,使正硅酸乙酯充分水解,变成凝胶,将样品研磨成粉末后在 800°C 退火处理 4h。

3 结果与讨论

3.1 发光性质

三维荧光法是近二十多年发展起来的一门新的荧光分析技术,它是将荧光强度表示为激发波长、发射波长两个变量的函数。这种技术能够获得激发波长(λ_{ex})与发射波长(λ_{em})同时变化的荧光强度信息。要对化合物进行光谱识别,只有三维荧光光谱才能描述完整的荧光信息^[3]。目前这种方法已经应用在污水和有机物的荧光物质定量测定等很多领域。本文采用三维荧光分析法对 Eu^{3+} 单掺杂和与 Na_2WO_4 共掺杂的材料的激发发射性能进行了全面的了解,见图 1, 2 所示。

图 1 为稀土离子 Eu^{3+} 作为发光中心的硅基发光材料,从图中可以看出在 $\lambda_{\text{em}} = 612\text{nm}$ 处为 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 发射峰(如图中标出)和基质的吸收峰。而且可以对应的找出材料的最佳激发波长。图 2 为 Eu^{3+} 和 Na_2WO_4 共掺杂的硅基发光材料,图中明显的展示了 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 发射峰有明显的增强。且发现 Na_2WO_4 的掺入不仅有利于发光中心的能量吸收,自身也吸收能量,增强了基质区域的能量吸收。

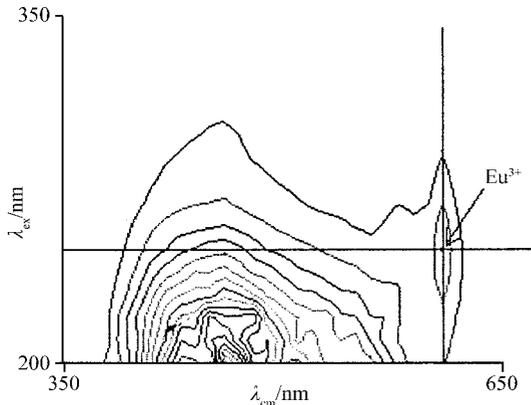


图 1 单掺杂 Eu^{3+} 的硅基发光材料的三维荧光光谱图

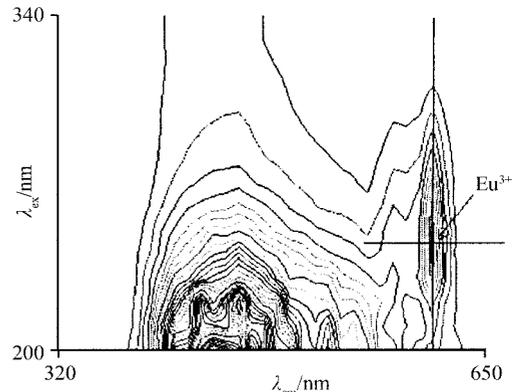


图 2 掺 Eu^{3+} 和 Na_2WO_4 共掺杂的硅基发光材料的三维荧光光谱图

图 3 为 Eu^{3+} 和 Na_2WO_4 共掺杂的硅基发光材料在 612nm 激发波长下的发射光谱图。从图中可以看到各种跃迁的强度,其对应的跃迁如表 1 所示。低波段的发射归属于掺杂离子中 $\text{O} \rightarrow \text{W}$ 的电荷迁移带。强且宽的发射说明了掺杂离子有很强的吸收能量的能力。发光中心离子 Eu^{3+} 发射的跃迁中以 392.8nm 处的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 为最强。其他窄峰对应于稀土离子 Eu^{3+} 的 ${}^7F_J \rightarrow {}^5D_{J'}$ ($J = 0, 2$ 和 $J' = 0-7$) 跃迁。宇称禁阻的 $f \rightarrow f$ 跃迁的谱线都比较窄。

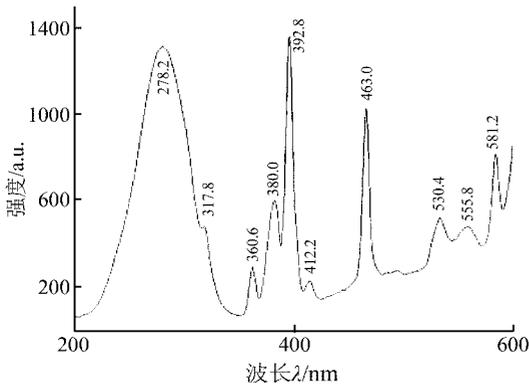


图 3 Eu^{3+} 和 Na_2WO_4 共掺杂的硅基发光材料的激发光谱图(检测波长 612nm)

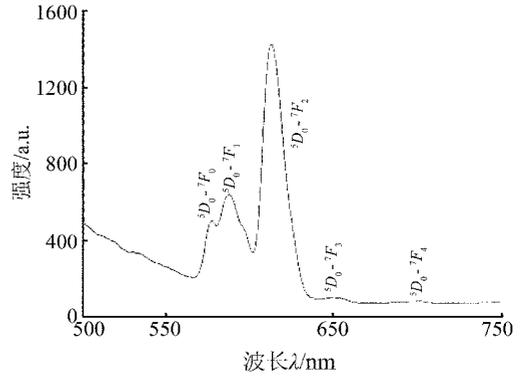


图 4 Eu^{3+} 和 Na_2WO_4 共掺杂的硅基发光材料的发射光谱图(激发波长 393nm)

表 1 Eu^{3+} 和 Na_2WO_4 共掺杂的硅基发光材料在 612nm 激发下的发射光谱图(图 3)对应的跃迁

跃迁	波长 (nm)	发光强度 (a. u.)
$\text{O} \rightarrow \text{W}$	278.2	1325
$\text{O} \rightarrow {}^5\text{L}_3$	317.8	478.1
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$	360.6	291.0
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7, {}^5\text{G}_2$	380.0	608.2
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$	392.8	1398
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$	412.2	243.0
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$	463.0	1038
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$	530.4	534.2
${}^7\text{F}_2 \rightarrow {}^5\text{D}_1$	555.8	491.3
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$	581.2	827.6

图 4 为稀土离子 Eu^{3+} 和 Na_2WO_4 共掺杂的硅基发光材料的激发光谱图,为了更好地观察稀土离子光子发射状况, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J (J=0, 1, 2, 3, 4)$ 跃迁的对应情况已在图中标出。测试中选择 Eu^{3+} 吸收最好的 393nm 为激发波长。

3.2 能量传递分析

3.2.1 能量传递理论

从 Eu^{3+} 和 Na_2WO_4 共掺杂的硅基发光材料在 612nm 的监测波长下的激发光谱图 3 可以看出:在低波数区的 278.2nm 处有一个强且宽的吸收带主要归属于 $\text{O} \rightarrow \text{W}$ 的电荷迁移带。从整体能量的角度来讲, WO_4^{2-} 的吸收带吸收了大部分能量。而其他跃迁全部归属于稀土离子 Eu^{3+} 的 $f \rightarrow f$ 跃迁,其中以 392.8nm 处的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 跃迁最强。

结合以上三维荧光光谱图和激发发射光谱图的研究可以发现, Na_2WO_4 的掺杂对材料的发光性能的影响主要有两点:(1) Na_2WO_4 有较强的吸收激发能的能力,体现在三维荧光光谱图中低波区比较密集的“指纹”,同时在激发光谱的 278.2nm 处宽峰也得到了证明。(2) Na_2WO_4 将吸收后能量有效的传递给了激活剂 Eu^{3+} ,促使其发光性能有显著的增加,这样的结论来自于图 1,2 对照后的三维光谱图的 612nm 处的增加。本文通过对 Na_2WO_4 和稀土离子 Eu^{3+} 的能量匹配^[4],进一步证实了推断的正确性,如图 5 所示。

3.2.2 发光中心位形坐标图

射跃迁产生强发射(如图 6 中箭头所示)^[5];其中 g 和 e 为基态跃迁到激发态后发射光子的过程。而 CT 表示基质的电荷迁移态,随着掺杂离子的加入,电荷迁移产生了正向移动。从而增大了 CT 到⁷F 的非辐射传递的能量,使发光材料的发光效率降低。

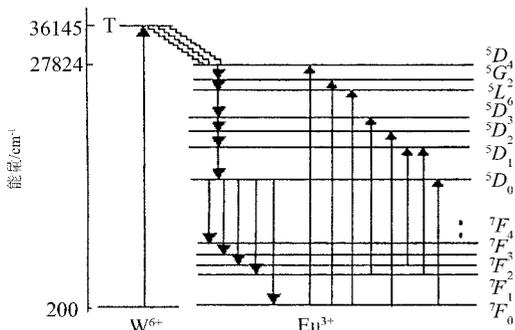


图 5 Eu^{3+} 和 Na_2WO_4 共掺杂的硅基发光材料的能量传递关系示意图

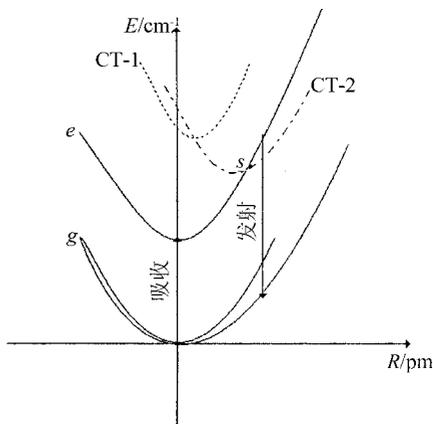


图 6 Eu^{3+} 和 Na_2WO_4 共掺杂的硅基发光材料的位形坐标示意图

g ——基态; e ——激发态; CT-1——不掺杂 Na_2WO_4 时的基质电荷迁移态; CT-2——掺杂 Na_2WO_4 时的基质电荷迁移态; S 点位——CT-2 和激发态的交点。

在硅基材料中电荷迁移激发产生的 Eu^{3+} 发光效率的数量级比在同组成晶体中的小,主要归因于在硅基材料中电荷迁移位形曲线的位移值比在晶体中大,故在硅基材料中电荷迁移态主要向激发态⁵D 支项能级提供粒子^[6]。

结果发现,在 Eu^{3+} 和 Na_2WO_4 共掺杂的硅基发光材料中, Eu^{3+} 的⁵D₀ 能级发射的激发谱包含两部分,一部分是 Eu^{3+} 内壳层的 $4f^6 \rightarrow 4f^6$ 线状跃迁;另一部分是一个低于 300nm 的宽带,是 O^{2-} 到 W^{6+} 的电荷转移带。

3. 2. 3 敏化发光过程

图 7 中,形象的描述了掺入 Na_2WO_4 后,对以稀土离子 Eu^{3+} 作为激活剂的硅基发光材料的发光性能的影响,除了激活剂的吸收能量外,掺杂离子也吸收了大部分能量,并能将能量有效的传递给激活剂离子,但是由于吸收能量的增加,材料的发光效率降低了。

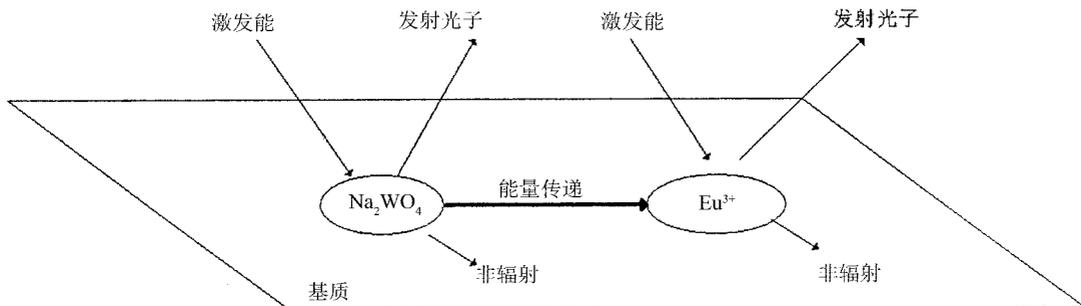


图 7 Eu^{3+} 和 Na_2WO_4 共掺杂的硅基发光材料的 WO_4^{2-} 敏化示意图

4 结论

在硅基掺钨化合物中掺入钨酸钠能有效提高发光材料的发光性能。主要是由于 Na_2WO_4 有很强的吸收激发能的能力, 且其激发态的能级和激活剂激发态能级处于有效传递范围, 故能进行能量传递而有助于发光强度的提高, 但 CT 带到 7F 基态的能量传递, 降低了总体材料的发光效率。

参考文献

- [1] 王晓君, 林海, 刘行仁. Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 掺杂的稀土硼酸盐玻璃的发光性质[J]. 中国稀土学报, 1999, 17(4): 318—321.
- [2] 江东, 胡晓云, 张德恺等. Eu^{3+} 掺杂 SiO_2 纳米基质的发光特性[J]. 发光学报, 2009, 30(2): 247—250.
- [3] 张中太, 张俊英. 无机光致发光材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 65—79.
- [4] 姜代武, 宋博, 杨旭等. Tb^{3+} 掺杂硅酸盐闪烁玻璃发光特性[J]. 发光学报, 2009, 30(3): 363—366.
- [5] 宋宏伟. 稀土掺杂氧化物纳米发光材料研究[J]. 发光学报, 2008, 29(6): 921—936.
- [6] 孙家跃, 杜海燕. 固体发光材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 139—142.

Synthesis and Energy Transfer of Tungsten-Silicon Red Fluorescent Powder by Sol-Gel Method

BAI Chun-Ying LIU Rui-Hua LI Xia^a

(College of Life Science and Chemistry, Hulunbeier University, Hulunbeier, Inner Mongolia 021008, P. R. China)

^a(School of Rare Earth, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou, Inner Mongolia 014010, P. R. China)

Abstract Silica luminescence materials were prepared by sol-gel method with rare ion Eu^{3+} as activator. The effects of doping Na_2WO_4 on luminescence properties were investigated. The luminescence properties of the material were measured by the three dimensional fluorescence, emission and excitation spectra. The doping of Na_2WO_4 improved the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ characteristic transitions of Eu^{3+} remarkably, while the emission and excitation spectra showed the every detailed $f \rightarrow f$ transitions of matrix and Eu^{3+} ion, and variation of intensity. The energy transfer during the activator and WO_4^{2-} were explained by level chart, configuration coordinate diagram and sensitization effect diagram, respectively. The results illustrated that $\text{O} \rightarrow \text{W}$ charge transfer state absorbed the large amount of energy, which was transferred to activator Eu^{3+} effectively, and made the luminescence intensity increase of Eu^{3+} . However, the doping of Na_2WO_4 not only absorb more energy but also invite the silica matrix to get more energy from the exciter, which cause the decrease of luminescence efficiency.

Key words Sol-Gel Method; Luminescence Properties; Energy Transfer

过期《光谱实验室》期刊免费赠送启事

本部尚有一些过期(2007 及以前)的期刊, 凡同行中有需要者均可免费赠送, 但邮费(含包扎费和人工费)自付, 每 6 本(不同卷、期)为 1 个单元, 约重 2.0—2.5kg, 收费(可用邮票支付)20 元。

有意者来信告知收件人姓名及详细地址, 同时将邮票放在信封中挂号寄来。

联系地址: 北京市延庆石河营东街 10 号楼 201 室《光谱实验室》编辑部, 邮政编码: 102100, 电话: (010) 52513126。

《光谱实验室》编辑部