

稀土 Eu^{3+} 掺杂纳米 $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 发光材料的制备和发光性质的研究

王喜贵, 齐霞, 薄素玲, 娜米拉

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-凝胶法制备了稀土 Eu^{3+} 掺杂于不同比例的纳米 $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 复合体系, 研究了基质中钛、硅摩尔配比对发光性能的影响。样品的 FTIR 谱图显示: 纳米复合氧化物 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 之间发生了键合作用, 形成了 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 键; TEM 显示样品的颗粒大小约为 35 nm, 是具有一定的单分散性的球形颗粒; XRD 和 SAED 结果表明, 样品退火至 700 °C 后仍为单一的锐钛矿相, 这说明微量硅的加入对二氧化钛的锐钛矿相有热稳定的作用。当微量的 Si^{4+} 进入 TiO_2 的晶格, 取代部分 Ti^{4+} 的位置时, 形成了结构等电子陷阱。通过对样品的激发光谱、发射光谱分析, 发现这种结构有利于将基质吸收的能量传递到发光中心, 使 Eu^{3+} 的 465 nm 处 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 激发效率最高, 成为最灵敏的激发线。

关键词 纳米 $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 颗粒; 溶胶-凝胶法; 发光性能; Eu^{3+}

中图分类号: O614.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)05-1193-04

引言

由于纳米发光材料表现出了与体材料不同的光谱学性质、高的分辨率、宽频带强吸收等特性, 使得稀土离子掺杂的纳米发光材料近年来成为了人们关注的热门研究领域。稀土 Eu^{3+} 的结构为 $4f^6$, 荧光性质比较活泼, 发光色纯度高, 发光强度大, 激发态的寿命也足够长, 因此, Eu^{3+} 成为红光发光材料研究的主要对象。由于氧化物一般具有良好的化学稳定性、机械性能和低的膨胀系数而成为优选的基质材料, 但有关复合纳米氧化物 $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 为基质的发光材料报道并不常见。

本文在酸催化条件下制备了稀土 Eu^{3+} 掺杂的纳米 $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 发光材料, 与体相材料对比发现, 该材料具有色纯度高、发光性能良好的特点, 使其具有潜在的应用价值。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

正硅酸四乙酯 (TEOS), 分析纯, SiO_2 含量不低于 28%; 钛酸丁酯 (TBOT) 化学纯; 无水乙醇 (EtOH), 分析纯; 醋酸 (HAc), 分析纯; $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EuCl_3 溶液由 Eu_2O_3 直接

称重后, 用 1:1 的盐酸溶解, 除去盐酸后配制而成。

红外光谱为美国 Nicolet 公司 6700 型 FTIR, 扫描次数 32 次, 分辨率 4 cm^{-1} , KBr 压片法。荧光光谱仪为日本日立公司 F4500 型 Fluorescence Spectrophotometer, 150 W 的 Xe 灯作为激发源, 光电倍增管电压 400 V。差热热重仪为岛津公司 DTG 60H, 升温速度为 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。X 射线粉末衍射仪 (D8 Advance 型, Bruker Germany 射线源为 $\text{CuK}\alpha$, 辐射波长为 1.5406 \AA , 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 $10^\circ \sim 70^\circ$)。透射电镜为德国 Zeiss 公司 Supra 55 型仪器, 加速电压 200 kV。

1.2 样品制备

实验中采取统一配方: $n_{\text{Ti}^{4+}} : n_{\text{Si}^{4+}} : n_{\text{HAc}} : n_{\text{EtOH}} = 1 : 4 : 1 : 2 : 15$ 。首先在烧杯中加入一半定量体积的无水乙醇, 再依次加入计算量的 HAc, TBOT, TEOS, 磁力搅拌混和均匀形成 A 溶液; 在另一烧杯中将计算量的水、 EuCl_3 溶液加入另一半体积的无水乙醇中, 并用盐酸酸化, 磁力搅拌均匀形成溶液 B。将 B 溶液在剧烈搅拌下逐滴滴入到 A 溶液中, 滴加完毕后继续搅拌直至溶液具有强粘性不能搅拌时停止搅拌, 将所得样品自然晾干, 得 $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 凝胶。再将所得的凝胶研磨后于所需温度退火处理。溶液中各组分的配比根据实验需要进行配制。

收稿日期: 2010-07-16, 修订日期: 2010-10-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20161001), 内蒙古自治区自然科学基金项目 (200508010206) 和内蒙古师范大学科研基金项目 (ZRYB09004) 资助

作者简介: 王喜贵, 1963 年生, 内蒙古师范大学化学与环境科学学院教授 e-mail: wangxg@imnu.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 为 700 °C 退火处理后, Eu^{3+} 掺杂纳米氧化物 SiO_2 (TiO_2 或 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$) 的 FTIR 谱图(复合氧化物中钛、硅的摩尔比为 9:1)。以 TiO_2 为基质的谱图中, 在 400~900 cm^{-1} 范围内, 以 592.1 cm^{-1} 为中心有一宽吸收峰为 Ti—O 键的特征吸收峰^[1]。以 SiO_2 为基质的谱图中, 在 1 080.3 cm^{-1} 处的吸收峰是由 O—Si—O 的反对称伸缩振动引起的^[2], 809.3 cm^{-1} 处吸收峰是由 O—Si—O 的对称伸缩振动峰; 467.2 cm^{-1} 处吸收峰是 O—Si—O 的弯曲振动峰^[3]。在以复合氧化物为基质的样品中, 除了具有 SiO_2 的特征吸收峰外, 在 935.53 cm^{-1} 出现一新的吸收峰为 Ti—O—Si 键的特征吸收峰^[4]。这说明, 复合氧化物 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 之间发生了键合作用。

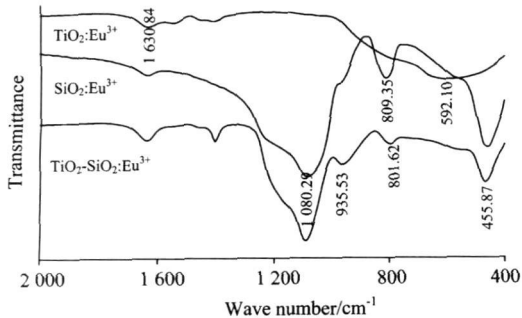


Fig 1 Infrared spectra of samples

2.2 XRD 谱图分析

图 2 为不同退火温度下的样品 $\text{TiO}_2(x)\text{-SiO}_2(10-x)$: Eu^{3+} ($x=9$) X 射线衍射图, 图中 a, b, c, d, e (图中标示) 各衍射图分别为未经退火、300、500、700 和 900 °C 退火后的谱图。由图可知, 随着退火温度的升高, 衍射峰的强度逐渐加强, 半峰宽逐渐变小, 说明样品随着退火温度的上升, 结晶程度逐渐在完善, 样品的晶粒度逐渐在变大。但没有发现衍射峰位置的变化, 说明样品的晶型没有发生改变。对衍射峰进行标识, 测得与 TiO_2 的 JCPDS 卡的第 D020387 号主峰吻合, 样品出现锐钛矿相的特征衍射峰, 空间群为 $I4_1/a$, 其中

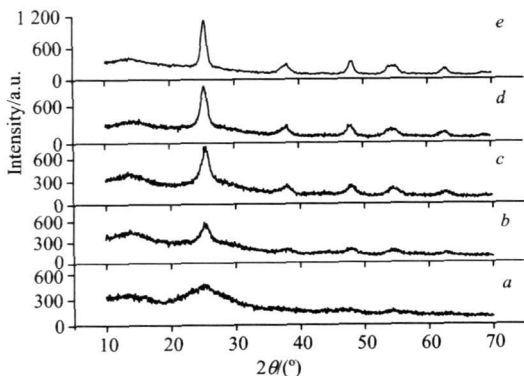


Fig 2 XRD pattern of Eu^{3+} doped in nanomaterials $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ at different annealing temperature

衍射角 $2\theta = 25.4^\circ, 37.7^\circ$ 和 48.18° , 分别属于锐钛矿相的 (101), (004), (200) 晶面的衍射峰。

根据 X 射线线宽法, 运用 Scherrer 公式: $d = K\lambda/\beta\cos\theta$ ($K=0.89, \lambda=0.154\text{ nm}$), 求得不同退火温度下的复合材料的晶粒粒径(取锐钛矿相的 101 晶面计算)分别为: 14.74 nm (300 °C), 18.97 nm (500 °C), 28.32 nm (700 °C) 和 41.24 nm (900 °C)。

2.3 粒子的 TEM 分析

图 3 中, (A) 和 (a) 分别为未经退火处理的 Eu^{3+} 掺杂纳米复合氧化物 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (钛硅摩尔比为 9:1) 颗粒的透射电镜图及电子衍射图, (B) 和 (b) 分别为 700 °C 退火后 Eu^{3+} 掺杂纳米复合氧化物 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 样品的透射电镜图及电子衍射图。由图可以看出, 未经退火处理的样品颗粒大小不均匀且有一定的团聚现象, 且在样品的颗粒周围可以看到棉絮状物质, 可能是反应过程中剩余的有机物及水份。而样品经过退火处理后, 颗粒周围棉絮状物质已经消失, 且颗粒的形貌大小均一, 有了一定的分散性, 但退火后, 颗粒的尺寸明显增大, 平均粒径为 30 nm 左右。这与 XRD 计算的晶粒度的大小相比, 其值略微偏大。未经退火处理样品的电子衍射图仅看到了一个衍射环; 而经退火处理后, 可以看到多个衍射环, 说明样品的结晶已经完善。样品未经退火处理时, XRD 射线衍射谱图只出现一个宽化的衍射峰, 而 700 °C 退火处理后样品呈现出 TiO_2 的锐钛矿相结构。

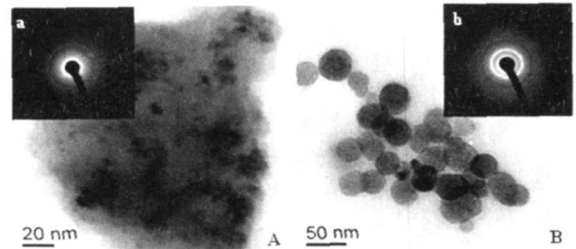


Fig 3 TEM images of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles materials with its SAED patterns

2.4 样品的结构分析

通过样品的 FTIR 谱图分析, 基质中 TiO_2 与 SiO_2 之间发生了键合作用。当基质中 TiO_2 含量较高时, 微量掺入的 Si^{4+} (半径 0.042 nm) 进入到 TiO_2 的晶格中, 取代了部分 Ti^{4+} 的位置, 形成了 Ti—O—Si 结构。由于 Si 原子与所替代的 Ti 原子的电负性和原子半径不同, 就会在局域造成对电子或空穴的吸引作用, 被引进的 Si 原子的电子亲和势 (1.385 eV) 大于替代的 Ti 原子的电子亲和势 (0.079 eV), 所以形成结构等电子陷阱。这样, 当样品受激发时, 电子陷阱就容易捕获 TiO_2 导带中的电子, 又依靠库仑力的作用去吸引价带中的空穴, 形成一个束缚激子, 从而产生束缚激子的复合发光, 这能够提高材料的发光效率^[5]。

2.5 样品的光致发光性能

2.5.1 激发谱图分析

图 4 为以 612 nm 为监测波长, 测得的 Eu^{3+} 掺杂 $\text{TiO}_2(x)\text{-SiO}_2(10-x)$, ($x=9$) 纳米发光材料于 700 °C 退火处理

后的激发光谱图。由于纳米级 TiO_2 界面严重欠氧^[6], 不利于 O^{2-} 的电荷迁移, 所以激发光谱中在 260~300 nm 处的宽化吸收峰 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的电荷迁移(CT)带非常微弱^[7]。

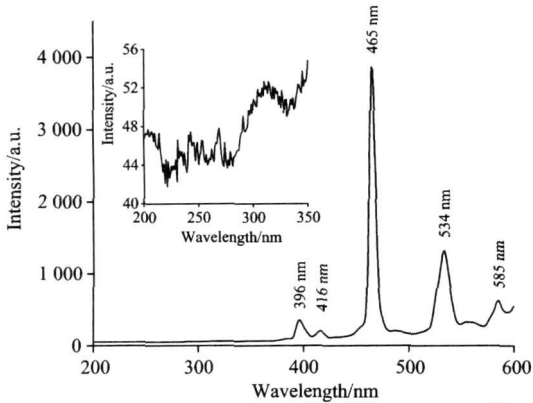


Fig 4 The excitation spectra of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$

在纳米材料中 Eu^{3+} 的 465 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$) 跃迁吸收强度远远高于 396 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$) 跃迁吸收, 这与体相材料 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 恰好相反^[8,9]。对此现象的解释有两点: ①在纳米尺度下, TiO_2 微晶表面/界面存在大量的缺陷和氧空位, 在 469 nm 处产生宽且强的氧空位发光峰^[10](见图 5), 这与 Eu^{3+} 的 465 nm 处 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 跃迁吸收有很大重叠, 能够进行能量传递^[11]。②在复合氧化物中存在结构等电子陷阱, 能够产生结构等电子陷阱激子的复合发光, 这也可能与 Eu^{3+} 的 465 nm 处 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 跃迁吸收有很大的重叠。因此, 在纳米材料中, 波长为 465 nm 激发效率最高, 代替了通常的 396 nm 成为最灵敏的激发线。这样激发源的波长就从紫外光区扩展到可见光区。其他的峰都对应于稀土离子 Eu^{3+} 的 $f-f$ 跃迁。

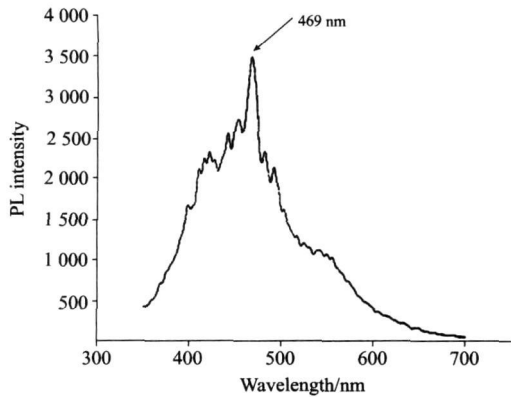


Fig 5 PL spectrum of pure TiO_2

2.5.2 发射谱图分析

图 6 为 700 °C 退火下, 分别以 396 和 465 nm 作为激发波长, 测得的掺杂 Eu^{3+} 的 $\text{TiO}_2(x)\text{-SiO}_2(10-x)$, ($x=9$) 纳米发光材料的发射光谱图。图中测得的发射峰为稀土离子 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0, 1, 2$) 的跃迁, 其中以 613 nm 处的 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 电偶极跃迁强度最大, 而 590 nm 处 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 的磁偶极跃迁次之。根据选择定则, 这种 $\Delta l=0$ 的电偶极跃迁原属于禁戒的, 但图中这种跃迁却比较强, 是由于 $4f$

组态与相反对称的组态 g 或 d 发生混合, 或对称性偏离反演中心, 使原属禁戒的 $f-f$ 跃迁变为允许^[12]。图中 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (613 0 nm) 电偶极跃迁强度远大于 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (590 0 nm) 磁偶极跃迁强度, 表明 Eu^{3+} 处于非对称场格位中心结构中^[13]。图中 577 nm 处的肩峰归于稀土离子 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 跃迁, 通常用 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 跃迁的峰的数目来决定样品的发光中心的个数^[14], 图中看出 577 nm 处的发光峰没有劈裂, 说明稀土 Eu^{3+} 在纳米 $\text{TiO}_2(x)\text{-SiO}_2(10-x)$, ($x=9$) 发光材料中只形成一个发光中心。

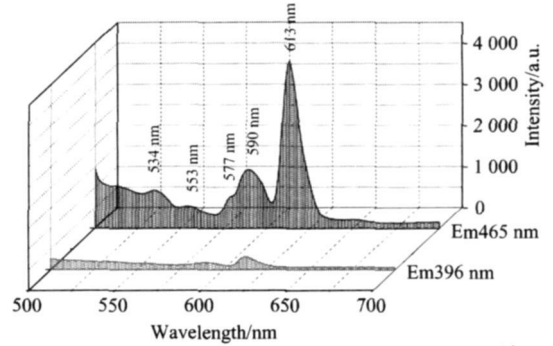


Fig 6 The emission spectra of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$

由图可以看到, 用可见光区 $\lambda_{ex}=465$ nm 波长激发样品要比用紫外光区 $\lambda_{ex}=396$ nm 激发, 发光强度强很多, 二者强度之比约为 12 85:1。这就能够间接的证明, 基质样品中的结构等电子陷阱、纳米氧化物的表面态结构确实能够有效的吸收可见光 465 nm 的能量, 再传递到发光中心, 极大的加强 Eu^{3+} 的特征发射峰, 使样品发射出较高色纯度的红光。

2.5.3 基质中钛、硅摩尔比对比发光性能的影响

图 7 为 465 nm 波长激发下测得的 Eu^{3+} 掺杂样品 $\text{TiO}_2(x)\text{-SiO}_2(10-x)$, ($x=1, 3, 5, 7, 9, 10$) 的发射光谱图, 退火温度为 700 °C。在图中, 可看到随着样品中钛含量的增加, Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (612 nm) 电偶极跃迁的发光强度逐渐增强。而以纯二氧化钛为基质的样品, 发光强度又有所降低, 这就说明, 样品中的结构等电子陷阱、纳米 TiO_2 表面的氧空位的存在有助于提高样品的发光性能。另外, 对于纯纳米 TiO_2 基质体系而言, 700 °C 退火处理后, 样品转化为金红石相, 而复合氧化物仍为锐钛矿相, 金红石相的格位对称性较锐钛矿会发生较大的变化, 体积大幅度收缩、密度增大、空隙率

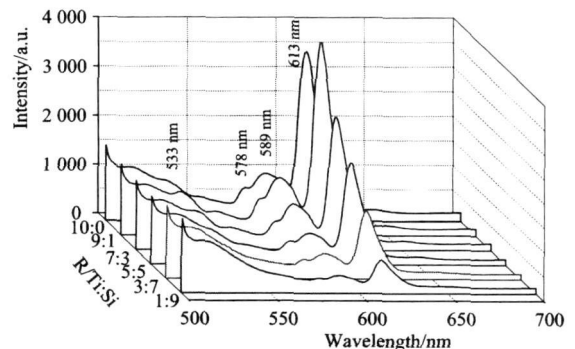


Fig 7 The emission spectra of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ with different proportion of Ti/Si

降低, 这些因素会造成 Eu^{3+} 的局部浓度大量升高, 引起一定程度上的浓度猝灭效应, 也能降低材料的发光强度。

微量的 Si^{4+} 进入 TiO_2 的晶格, 取代部分 Ti^{4+} 的位置形成等电子结构缺陷; 此外纳米 TiO_2 作为主体基质材料时, 存在与 Eu^{3+} 的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 跃迁吸收有很大重叠的氧空位发光峰, 这些结构不但有助于将基质吸收的能量传递到发光中心, 提高样品的发光强度, 还能够改变样品的激发波长, 这对发光来说是非常有利的。

3 结 论

稀土 Eu^{3+} 掺杂 $\text{TiO}_2(x)\text{-SiO}_2(10-x)$, ($x=9$) 材料中,

References

- [1] LI Yu, HAN Zhaorang(李玉, 韩兆让). Chemical Research(化学研究), 2007, 18(1): 19.
- [2] Fu X A, Qutubuddin S. Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 179: 65.
- [3] Bhargawa R N, Gallagher D, Welker T. Lumin., 1994, 60& 61(3): 275.
- [4] Hafedh K, Francois F. J. Catal., 1997, 171(2): 420.
- [5] XU Xurong, SU Mianzeng(徐叙稼, 苏勉曾). Luminescence & Luminescence Material(发光学与发光材料). Beijing: Chemistry Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2004.
- [6] YUAN Zhihao, ZHANG Lide(袁志好, 张立德). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 1999, 20(7): 1007.
- [7] KANG Ming, LIU Jun, SUN Rong, et al(康明, 刘军, 孙蓉, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2010, 30(1): 225.
- [8] YAO Yingzheng, ZHANG Ling, WU Qing(姚英政, 张玲, 伍青). Journal of Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报), 2005, 23(4): 509.
- [9] You Hongpeng, Nogami Masayuki. J. Phys. Chem. B, 2004, 108(32): 12003.
- [10] YU Haihu, YU Dingshan, ZHOU Lingde, et al(余海湖, 余丁山, 周灵德, 等). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2006, 27: 239.
- [11] SUN Jiayue, DU Haiyan, HU Werrxiang(孙家跃, 杜海燕, 胡文祥). Solid Luminescence Materials(固体发光材料). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2003.
- [12] ZHENG Ziqiao, LI Hongying(郑子樵, 李红英). Rare Earth Function Materials(稀土功能材料). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2003.
- [13] Kodaira Claudia A, Brito Hermi F, Felinto Maria Claudia F C. Journal of Solid State Chemistry, 2003, 171: 401.
- [14] GUO Nan, GUO Kun, ZOU Haifeng, et al(郭楠, 郭坤, 邹海峰, 等). Journal of Jilin University: Sci. Ed. (吉林大学学报·理学版), 2009, 49(2): 367.

Preparation and Luminescence Properties of Nanomaterials $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Doped with Eu^{3+}

WANG Xirui, QI Xia, BO Strling, NA Mrla

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

Abstract In the present paper, the samples of nanomaterials $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ with different proportion of Ti/Si were prepared with the soft gel method, and influence of the proportion of Ti/Si on the luminescence properties of samples have was studied. The structure of the samples was examined by FTIR, indicating that the compound TiO_2 and SiO_2 reacted, forming the new chemical bond of Ti-O-Si. The TEM of samples show that $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ are sphericity nanoparticles with monodispersion and uniform size of 35 nm. The samples were still anatase phase after annealing at 900 °C, which was studied by XRD and SAED, suggesting that the bond of Ti-O-Si was conducive to the stability of anatase phase. There will be isoelectronic trap as Si^{4+} enters the TiO_2 lattice replacing some of the Ti^{4+} position, and this structure is conducive to transferring energy and improving the transition of $\text{Eu}^{3+} ({}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2)$, which were found by excitation and emission spectra.

Keywords Nanoparticles $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$; Soft gel method; Luminescence properties; Eu^{3+}

(Received Jul. 16, 2010; accepted Oct. 16, 2010)