

# Preparation and Luminescent Properties of Eu<sup>3+</sup> Doped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Nanocomposites

Meijuan Lian, Jiehui Chen, Xin Yang, Xujie Zhang, Tingting Wang, Wei Li\*

College of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou Fujian  
Email: fjutlw@163.com

Received: Mar. 5<sup>th</sup>, 2019; accepted: Mar. 20<sup>th</sup>, 2019; published: Mar. 28<sup>th</sup>, 2019

## Abstract

Eu<sup>3+</sup> (0.1%, 0.3%, 0.5%, 1%, 3%) doped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> phosphor was synthesized by a sol-gel method. The surface morphology and structural characteristics of the material were investigated systematically by DSC thermal analysis, XRD, FTIR and FESEM, and the luminescence properties of the material were analyzed by PL. The results show that the sample begins to crystallize at 400°C. After heat treatment at 1000°C, the apatite structure of crystal Gd<sub>9.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> is formed in the amorphous matrix. Different structures of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> crystals were formed at 1250°C. A broad emission peak at 612 nm was obtained in the phosphor emission spectrum due to the red emission band due to the transition of <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> of Eu<sup>3+</sup>. Under the heat treatment condition of 1250°C, the strongest emission peak is obtained, which is located at 585 nm and belongs to the energy level change of <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>. Furthermore, the luminescent properties are the best, when Eu<sup>3+</sup> concentration is 1%.

## Keywords

Eu<sup>3+</sup>, Fluorescence Properties, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

# Eu<sup>3+</sup> 掺杂 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 纳米复合材料制备与荧光性能研究

练美娟, 陈杰辉, 杨鑫, 张旭杰, 王亭亭, 李巍\*

福建工程学院, 材料科学与工程学院, 福建 福州  
Email: fjutlw@163.com

收稿日期: 2019年3月5日; 录用日期: 2019年3月20日; 发布日期: 2019年3月28日

\*通讯作者。

文章引用: 练美娟, 陈杰辉, 杨鑫, 张旭杰, 王亭亭, 李巍. Eu<sup>3+</sup> 掺杂 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 纳米复合材料制备与荧光性能研究[J]. 材料科学, 2019, 9(3): 280-288. DOI: 10.12677/ms.2019.93037

## 摘要

采用溶胶-凝胶法制备了不同浓度 $\text{Eu}^{3+}$  (0.1%, 0.3%, 0.5%, 1%, 3%)掺杂的 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 纳米复合材料。通过热分析法(DSC-TG)、X射线粉末衍射(XRD)、傅里叶转换红外光谱(FTIR)和场发射扫描电子显微镜(FESEM)等方法分析材料的表面形貌和结构特征,并用荧光光谱仪(PL)分析材料的发光性能。结果表明:样品在 $400^\circ\text{C}$ 开始生成结晶,在 $1000^\circ\text{C}$ 热处理后在非晶基体中形成了磷灰石结构的晶体 $\text{Gd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ,在 $1250^\circ\text{C}$ 生成不同结构的 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 晶体。发射光谱中得到在 $612\text{ nm}$ 处得到一个较宽的发射峰,是由于 $\text{Eu}^{3+}$ 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁造成的红光发射带。在 $1250^\circ\text{C}$ 热处理条件下,得到最强发射光峰位于 $585\text{ nm}$ ,属于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的能级变化,且当 $\text{Eu}^{3+}$ 离子掺杂浓度达到1%时发光性能最好。

## 关键词

铕离子, 荧光性能, 氧化钷

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

发光材料已广泛应用于生活中的方方面面,而在无数的发光材料研究中稀土离子由于其具有特殊的4f电子轨道[1],可以进行多种能级跃,在光学领域上发光度纯、发射光波长区域广,广泛应用于光电器件等领域中。随着科技的进步,白光LED得到大量研究和应用,目前LED的发光性能和寿命都远高于传统材料,使稀土荧光照明领域的应用得到巨大的飞跃,但白光LED还有很多缺陷以及局限性,因此研究新型硅酸盐系荧光粉的制备与光学性能对白光LED的制备有巨大的发展前景。随着人们对稀土发光材料的研究深入发现,材料的发光性能不仅与基体有关还与材料的形貌,大小有关[2]。因此通过不同方法制备特殊形貌要求也更为严格[3]。稀土元素由于电子跃迁情况不同就会发出不同波长的光[4],稀土离子的发光范围可以从紫外光区域到红外光区域的各种波长。 $\text{Eu}^{3+}$ 作为重要的掺杂稀土离子,使用广泛,具有优良发光性能,主要发射红光,故本实验选择主要对 $\text{Eu}^{3+}$ 进行研究讨论。

制备稀土荧光粉的主要方法有喷雾热解法、均相沉淀法、高温固相法、燃烧合成法、水热法和溶胶-凝胶法[5]。而溶胶-凝胶法较为安全、方便、简单,所以我们采用溶胶-凝胶法制备硅酸盐系红色荧光粉,并研究其显微结构以及发光性能。

## 2. 实验材料及方法

$\text{Eu}^{3+}$ 掺杂 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 纳米复合材料的制备原材料有无水乙醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、正硅酸四乙酯(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、硝酸(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、硝酸铕(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、DMF(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、六水硝酸钷(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、六水硝酸铕(分析纯,阿拉丁化学试剂有限公司)。首先量取13 mL正硅酸四乙酯、87 mL无水乙醇,混合搅拌,滴入5 mL的DMF,然后加入硝酸调节pH值为2~3,均匀的混合,在磁力搅拌器上搅拌30 min,获得A溶液。量取不同量(0.1%, 0.3%, 0.5%, 1%, 3% mol)的六水硝酸铕,以及0.0267 mol的六水硝酸钷,量取100 mL去离子水与六水硝酸铕与六水硝酸钷混合,放在磁力

搅拌器上搅拌溶解，搅拌至硝酸盐完全溶解后继续搅拌 10 min，获得 B 溶液。

将得到 B 溶液缓慢的滴入 A 溶液，再次过程中边滴边搅。继续在磁力搅拌器上搅拌 4 h，然后用保鲜膜封好静置 12 h，再放入鼓风式烘箱以 60℃ 烘干 48 h，直到得到干凝胶。然后分别对干凝胶分成 5 份，进行热处理，以 5℃/min 的升温速率，在不同温度下(700℃, 800℃, 900℃, 1000℃, 1250℃)的烧结炉中进行烧结，升温至所需温度后保温 8 h，随炉冷却至室温后取出。

采用德国耐驰公司生产的 STA449F3 型同步热分析仪来测出物质在干凝胶状态下物体在相同程序升温体系下与参比物的温度差或温度与时间的关系。空气氛围，0℃~1000℃，升温速度为 5℃/min。采用德国 Bruker D8-advance CuK $\alpha$  靶 X 射线粉末衍射仪，Ni 滤波，扫描速率为 4°/min，2 $\theta$  角为 10°到 80°，步长为 0.02。采用美国 Thermo 公司生产的 NICOLET6700 型傅立叶红外光谱分析仪(波数范围为 400~4000  $\text{cm}^{-1}$ ，分辨率 1  $\text{cm}^{-1}$ )测定分子的吸收光谱。采用美国 FEI 公司生产的 NOVA SEM 450 扫描电子显微镜观察玻璃表面形貌。采用英国爱丁堡公司生产的 FLS980 荧光光谱仪在室温下测定，得到样品的荧光激发光谱和荧光发射光谱。激发光源是 393 nm 的高强度 LED，测试样品是固体粉末样品。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. DSC 热分析

图 1 所示的是 0.1%Eu<sup>3+</sup>掺杂的样品在烘箱中经过 60℃ 烘干后得到的干凝胶所得到的差热和热重(DSC/TG)曲线。由图可知，TG 表明样品从室温到 365℃，样品失重达到 50%以上，说明是干凝胶中的其他物质分解导致样品质量快速降低。此后样品重量损失趋于平缓。根据 DSC 曲线这表示在 250℃ 出现峰谷此时物质可能为干凝胶中结晶水分解吸热而出现的吸热峰，在 300℃ 到 380℃ 之间存在的吸热峰为干凝胶中添加的有机物物质和硝酸物分解导致，从 400℃ 开始到 800℃ 出现峰，因此可以说明没有新的晶体生成，试验中选取 700℃ 以后温度的进行热处理。确定样品的热处理工艺为保温 8 h。

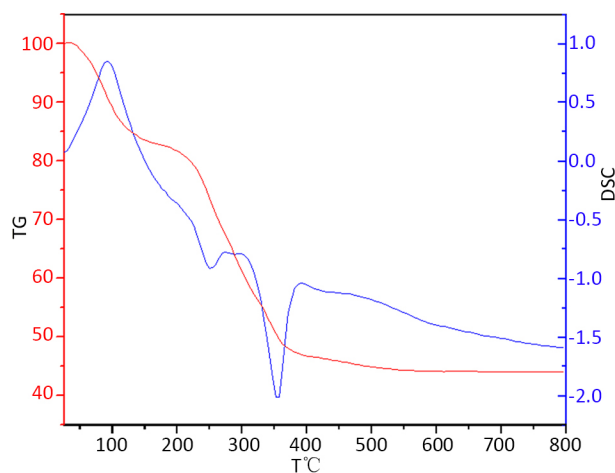


Figure 1. Differential thermal and thermogravimetric curves of xerogels

图 1. 干凝胶差热和热重(DSC/TG)曲线

#### 3.2. XRD 分析

图 2 是不同热处理温度下的 XRD 谱图，图中可看出热处理温度在 700℃、800℃、900℃ 的样品只有一个较宽的衍射峰，中心位于  $2\theta = 30^\circ$  处，是一个典型的非晶态 SiO<sub>2</sub> 基础的衍射峰，表明没有晶体生成，而在 1000℃ 烧结温度下，非晶态峰上出现了晶相衍射峰，表明晶相已经生成。

通过样品在不同温度(700℃, 800℃, 900℃, 1000℃, 1250℃)下保温 8 h, 根据 XRD 的谱图可以得知荧光粉掺杂的  $\text{Eu}^{3+}$  在 1000℃ 烧结温度下得到出现明显的晶化峰。据 XRD 测定结果与 PDF 卡片如图 3 对比, 通过比较 PDF 卡片样品在 1000℃ 时形成以  $\text{Gd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  的磷灰石结构晶体, 同时含有部分不确定晶体的结构的  $\text{SiO}_2$  与  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  晶体。当样品被加热到 1250℃ 以后磷灰石结构的  $\text{Gd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  晶相发生转变, 通过比较 PDF 卡片进行物相分析, 结果为多种晶体混合, 主要成分为  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  与  $\text{SiO}_2$ 。

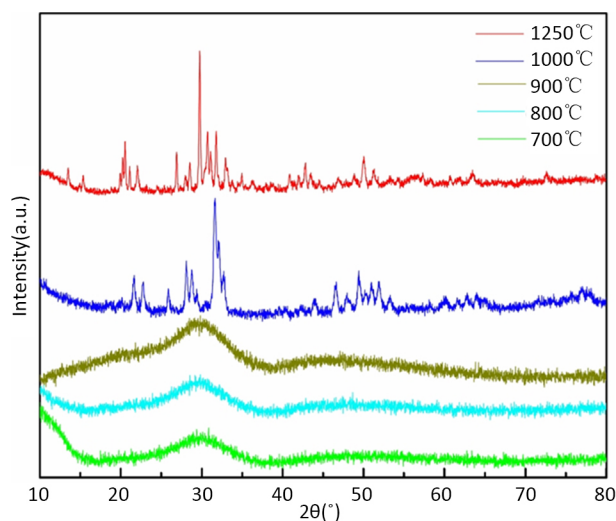


Figure 2.  $\text{Eu}^{3+}$ : $\text{Gd}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  XRD Spectra at different temperatures  
图 2. 不同温度下  $\text{Eu}^{3+}$ : $\text{Gd}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  XRD 谱图

### 3.3. 场发射扫描镜分析

图 4 为 1000℃ 保温 8 h 后得到的  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂荧光粉的场发射扫描电镜图。从图中可以看出, 样品已有结晶结构, 与 XRD 检测结果相符。随着保温温度的升高, 1250℃ 条件下保温 8 h 后的荧光粉图, 从图 6 中可以看出生成晶体, 结合 XRD 分析的结果可以看出图中形状不同的晶块为不同的结晶。在图 5 的能谱图中, 分析得到 1000℃ 烧结下生成的晶体中含有 Gd、O、Si 元素, 其中 Si 与 O 元素的含量最高, 符合磷灰石晶体结构中 Si、O 元素组成情况。

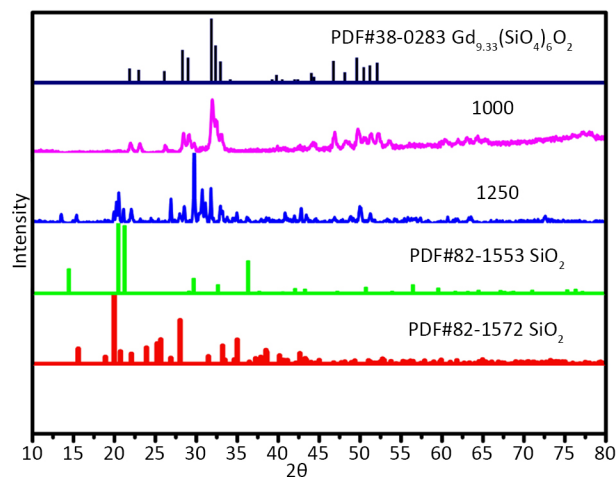
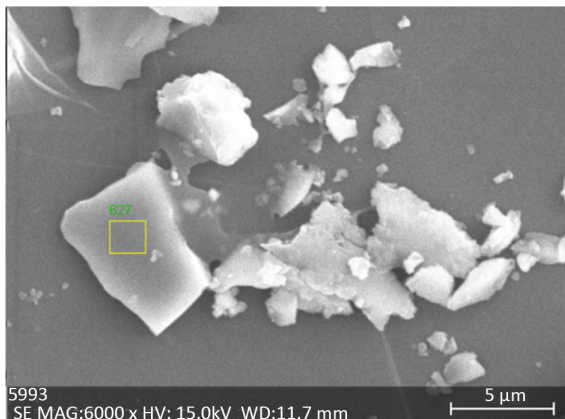
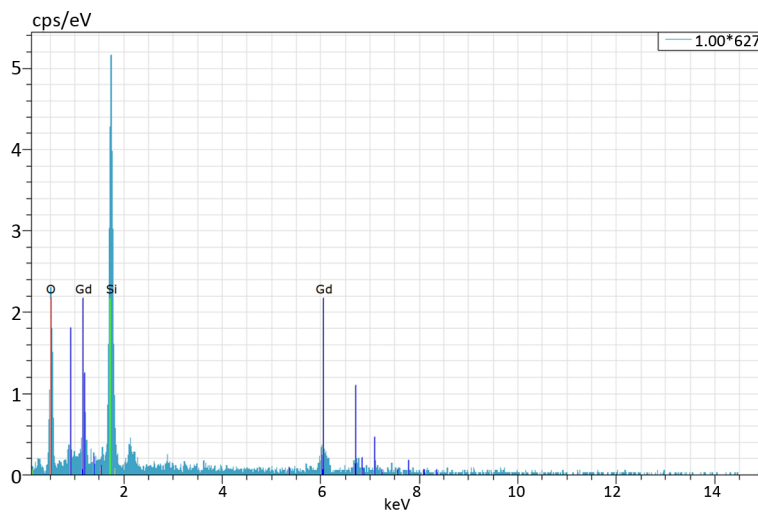


Figure 3. 1000°C, 1250°C XRD Spectra  
图 3. 1000°C、1250°C XRD 谱图



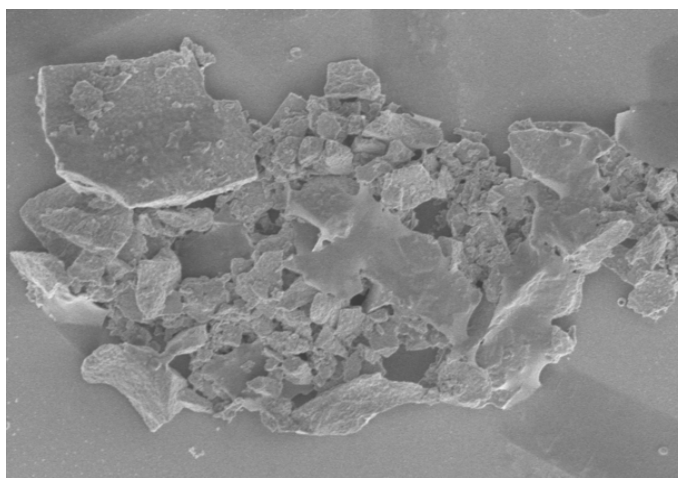
**Figure 4.**  $\text{Eu}^{3+}$  doped phosphors prepared after holding at  $1000^\circ\text{C}$  for 8 h

**图 4.**  $1000^\circ\text{C}$ 保温 8 h 后得到的  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的荧光粉



**Figure 5.** EDS Diagram of  $\text{Eu}^{3+}$  doped Phosphor at  $1000^\circ\text{C}$  for 8 h

**图 5.**  $1000^\circ\text{C}$ 保温 8 h  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂荧光粉 EDS 图



**Figure 6.**  $\text{Eu}^{3+}$  doped phosphors prepared after holding at  $1250^\circ\text{C}$  for 8 h

**图 6.**  $1250^\circ\text{C}$ 保温 8 h  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂荧光粉图

### 3.4. 傅里叶红外光谱分析

根据 XRD 结果分析 1000℃ 时生成  $\text{Gd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  结构, 因此分析 1000℃ 的红外吸收谱线, 有三个主要吸收带, 如图 7 所示。此图为 1000℃ 热处理温度下得到的傅立叶红外光谱图。由图可以看出在 3500  $\text{cm}^{-1}$  处有一个强而宽的吸收峰为的羟基的震动模式有关, 1090  $\text{cm}^{-1}$  左右的震动归因于  $\text{SiO}_4^{2-}$  基团的存在。由于 Si-O-Si 键的存在, 导致了在 970  $\text{cm}^{-1}$  处左右的吸收带宽而强是由于它的不对称的伸缩振动。461  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收带归属于 O-Si-O 键的弯曲振动, 说明了硅酸盐的存在。

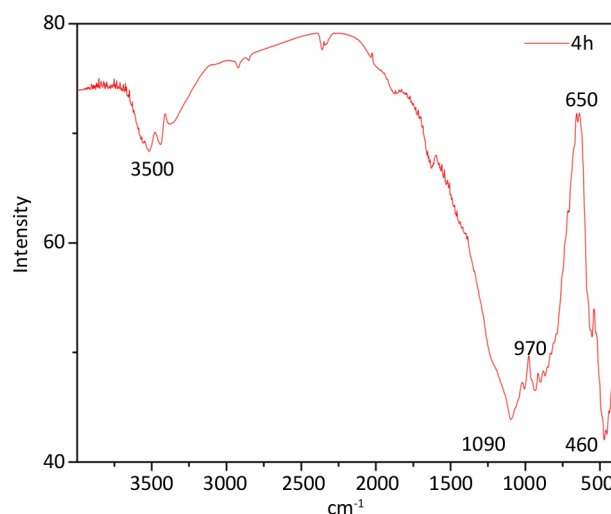


Figure 7. Fourier transform infrared spectroscopy of sintered samples at 1000℃

图 7. 1000℃ 烧结样品的傅里叶红外光谱图

### 3.5. PL 荧光光谱分析

图 8 为样品在 700℃ 烧结温度条件下的 1% mol  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的荧光粉的发射光谱图。荧光粉在 393 nm 激发下在 612 nm 处得到较宽的衍射峰。将温度继续上升为 900℃、1000℃ 和 1250℃, 在图 9 的 900℃ 处理条件下 1% mol  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的荧光粉的发射光谱图。发射光强度在 612 nm 处明显增强。图 10 显示出 1000℃ 烧结条件下 1% mol  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的荧光粉的发射光谱图。在波长 612 nm 处出现劈裂峰说明有  $\text{Eu}^{3+}$  进入到晶体的晶格中。在图 11 的 1250℃ 热处理温度中, 1% mol  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的荧光粉在 588 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ) 与 618 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ) 处出现明显的劈裂峰, 且发射波长从 590→585 nm、612→620 nm 处说明有较多一部分的  $\text{Eu}^{3+}$  进入晶格中, 最强的发射波长变为 586 nm。

根据图 12 不同温度处理条件下的最强峰激发光谱图可以看出, 在热处理温度为 1250℃ 时, 发射光的强度 3 倍增长, 且最强发射波长为 585 nm, 1250℃ 以下的荧光粉的发射波长与强度并没有太大差别, 说明在  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  中  $\text{Eu}^{3+}$  进入晶格中对温度的依赖。

由于在 1000℃ 热处理条件下, 样品出现了磷灰石结构的  $\text{Gd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  荧光粉, 磷灰石结构的荧光粉具有优良发光性能, 因此对 1000℃ 条件下不同  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度荧光粉进行分析。从图 13 中可以看出在 3% 浓度下所得到的发射光强度发光谱波长最大, 依次降低的是 1%、0.5%、0.3% 和 0.1%。随着浓度的降低发射光强度也逐渐降低, 3% 处得到的最佳的激发光图, 说明随着  $\text{Eu}^{3+}$  离子浓度的增加发光性能也随之增强, 这种效果在 1% 前非常明显过 1% 后效果下降, 说明掺杂溶度已经饱和, 继续掺杂会出现荧光淬灭效应。



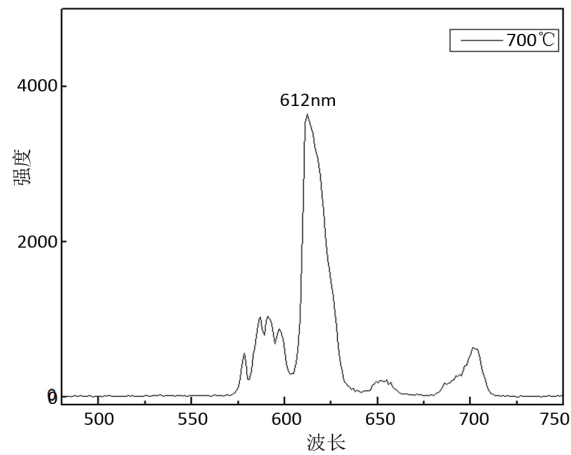


Figure 8. 1%  $\text{Eu}^{3+}$  doped phosphor emission spectrum at 700°C heat treatment temperature

图 8. 700°C 热处理温度下 1%  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂荧光粉发射光谱

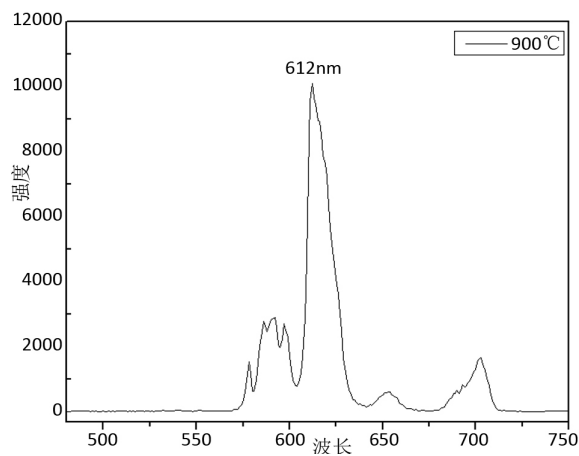


Figure 9. 1%  $\text{Eu}^{3+}$  doped phosphor emission spectrum at 900°C heat treatment temperature

图 9. 900°C 热处理温度下 1%  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂荧光粉发射光谱

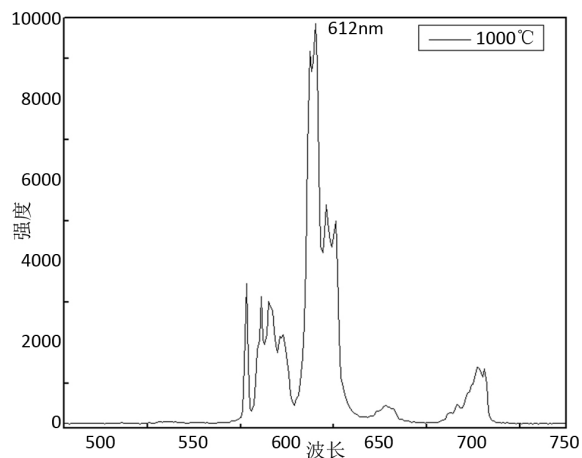
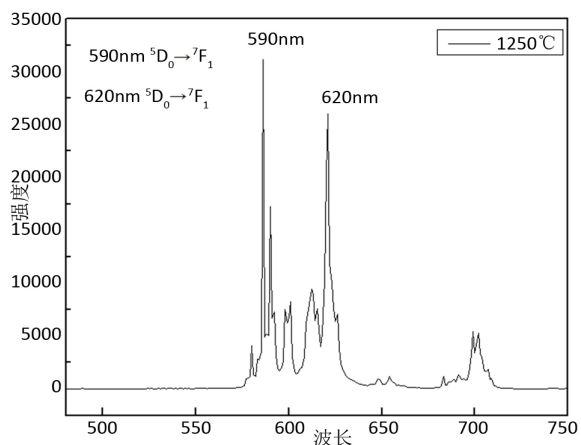


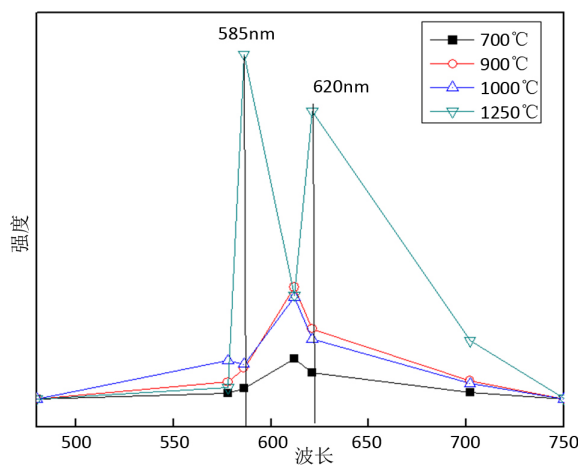
Figure 10. 1%  $\text{Eu}^{3+}$  doped phosphor emission spectrum at 1000°C heat treatment temperature

图 10. 1000°C 热处理温度下 1%  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂荧光粉发射光谱



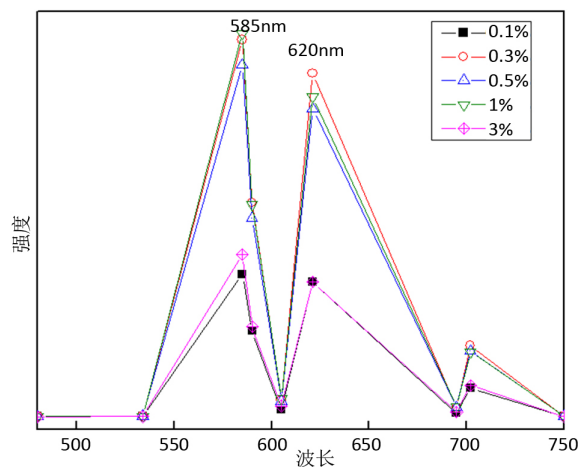
**Figure 11.** 1%  $\text{Eu}^{3+}$  doped phosphor emission spectrum at 1250°C heat treatment temperature

**图 11.** 1250°C 热处理温度下 1%  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂荧光粉发射光谱



**Figure 12.** 1%  $\text{Eu}^{3+}$  doped phosphor emission spectrum at different heat treatment temperatures

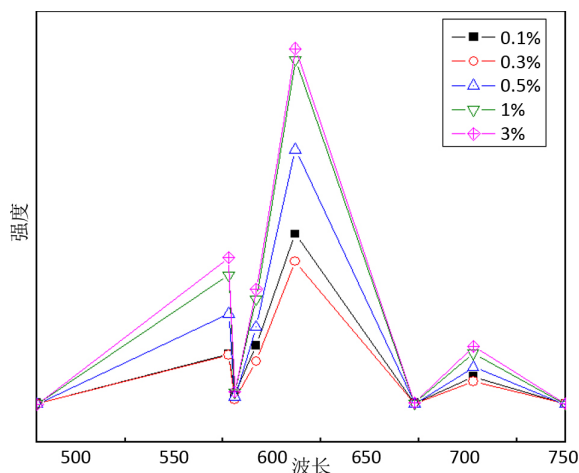
**图 12.** 不同热处理温度下 1%  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂荧光粉发射光谱



**Figure 13.** Fluorescence emission spectra of different concentrations of  $\text{Eu}^{3+}$  doped at 1000°C

**图 13.** 1000°C 热处理下不同浓度  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂荧光发射光谱图





**Figure 14.** Excitation diagram of the highest intensity peak at different concentrations at 1250°C

**图 14.** 1250°C不同浓度最高强度峰激发图

本次实验中对于不同温度热处理条件下的荧光粉,随着热处理温度的上升  $\text{Eu}^{3+}$  在 1250°C 时的发射光强度急剧上升,说明生成的晶体结构中有大量的铕离子进入晶体的晶格中。图 14 为 1250°C 不同  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度的最强发射峰光谱图。当样品发射波长为 585 nm 出现最强峰,在 620 nm 第二强发射峰。但两处强峰的最佳掺杂浓度不同在 585 nm 处的最佳掺杂浓度依次为 1%、0.3%、0.5%、3%、0.1%,在 620 nm 处的最佳掺杂浓度依次为 0.3%、1%、0.5%、3%、1%。随着掺杂浓度的升高,在掺杂浓度到达 3% 时发光强度急剧下降,此时为荧光猝灭效应。因此在 1250°C 热处理条件下  $\text{Eu}^{3+}$  得到最佳的掺杂浓度为 1%。

#### 4. 结论

成功制备了  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  纳米复合材料。经 1000°C 热处理后得到了磷灰石结构。1250°C 热处理后得到了  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  结构。 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  在 1250°C 的较佳的掺杂浓度为 1%。有大量的  $\text{Eu}^{3+}$  进入到晶体晶格中。在激发波长为 393 nm 时在发射波长 585 nm 处出现最强强度峰,荧光发射强度成 3 倍增长,为  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  的能量变化,620 nm 处发生光为  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  的能级变化。

#### 基金项目

福建省大学生创新创业项目(201710388049); 全国大学生创新创业项目(201810388012)。

#### 参考文献

- [1] 梁思思, 尚蒙蒙, 林君. 混合价态  $\text{Eu}^{(2+, +3)}$  离子激活的单一组分发光材料: 设计合成、发光性质及机理[J]. 物理化学学报, 2018, 34(3): 237-246.
- [2] Shi, Y., Dong, C. and Shi, J. (2018) Influence of Different Synthesis Methods on Structure, Morphology and Luminescent Properties of  $\text{BiOCl}:\text{Eu}^{3+}$ , Phosphors and J-O Analysis. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**, 186-194. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7903-5>
- [3] 李巍, 苏晓惠, 吴名冬, 等.  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂铝酸锌微晶玻璃的制备与发光性能研究[J]. 福建工程学院学报, 2017, 15(3): 264-267.
- [4] 张波. 稀土掺杂钒酸盐的控制合成及发光性能研究[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 安徽建筑大学, 2017.
- [5] Chen, D., Xiang, W., Liang, X., et al. (2015) Advances in Transparent Glass-Ceramic Phosphors for White Light-Emitting Diodes: A Review. *Journal of the European Ceramic Society*, **35**, 859-869. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.002>

**知网检索的两种方式：**

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)