

文章编号:1004-4213(2010)09-1547-6

纳米二氧化钛的制备及 Eu^{3+} 掺杂发光研究*

刘国敬^{1a,2}, 胡晓云^{1a,†}, 潘静^{1a}, 张德恺^{1a}, 叶岩溪^{1a}, 闫志云^{1a}, 樊君^{1b}, 李飞³

(1 西北大学 a. 物理系; b. 化工学院, 西安 710069)

(2 中国人民解放军 68242 部队, 宁夏 吴忠 751601)

(3 通信指挥学院 2 系, 武汉 430010)

摘要:以钛酸四丁酯为前驱物,采用溶胶-凝胶法制备了四种不同配方 Eu^{3+} 掺杂的 TiO_2 纳米晶. 利用扫描电镜(SEM)、EDS 能谱、光致发光光谱对样品的形貌、成份及性能进行了表征. 研究了退火温度、稀土 Eu^{3+} 离子掺杂摩尔分数、溶剂乙醇量等对发光性能的影响,并对其发光机理进行了探讨. 结果表明:稀土 Eu^{3+} 掺杂 TiO_2 纳米晶样品,掺杂均匀、颗粒大约在 30~80 nm;从 EDS 能谱分析可得 Ti:O 原子个数比并不是按化学计量 TiO_2 满足 1:2,这是因为在 TiO_2 中形成的是 Ti-O-Ti 键, Eu^{3+} 离子很可能取代了 Ti^{4+} 离子,同时又形成了氧空位,表明稀土 Eu^{3+} 离子进入 TiO_2 晶格中;样品的主发射峰在 614 nm($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$)处发光最强,且在 593 nm($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$)处出现了属于磁偶极跃迁的发射峰,制备 $\text{Eu}^{3+} : \text{TiO}_2$ 纳米晶的组分、退火温度、溶剂乙醇的量不同,发射光谱的强度也不同.

关键词:纳米晶;稀土掺杂;溶胶-凝胶技术;能量传递;晶格

中图分类号:O484.4

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20103909.1547

0 引言

纳米 TiO_2 具有优良的光学和化学稳定性,在光电材料、光催化和光学薄膜材料等方面有潜在的应用前景^[1]. 稀土离子特有的 4f 电子结构,发射出的光具有荧光效率高、单色性好等优点,而被广泛应用在各种显示器件、光通讯、照明、医学、核物理和军事等领域^[2]. 利用 sol-gel 法制备的稀土离子掺杂 TiO_2 纳米发光材料,可以集合 TiO_2 和稀土离子各自的优良性能,如自清洁性,发光量度和色纯度高,而且合成方法简单、成本低、掺杂均匀. sol-gel 法具有室温操作、液态混合、能达到分子水平均匀掺杂等优点,在制备材料方面具有明显的优势^[3]. 如 Pushpal Ghosh^[4] 和 Q. G. Zeng^[5] 分别制备了 $\text{Eu}^{3+}/\text{TiO}_2$ 纳米材料,得出 Eu^{3+} 离子在 TiO_2 基质中发光性能良好,但未详细指出制备工艺对其影响. 本文利用 sol-gel 法制备出的 Eu^{3+} 掺杂 TiO_2 纳米晶,主要研究了溶剂乙醇量、退火温度对纳米晶发光强度的影响,得到了最佳工艺条件.

1 实验部分

1.1 样品的制备

第一种配方反应物摩尔比为钛酸四丁酯:异丙醇:乙酸:水=1:4:4:2^[6],然后加入不同量的硝酸铕,制备过程将钛酸四丁酯、乙酸、异丙醇混合后(所得 A 溶液)搅拌 30 min,将水、另一部分乙酸、异丙醇混合后(所得 B 溶液)搅拌 30 min,然后将 B 溶液逐滴滴加到 A 溶液中(12 滴/分钟),混合搅拌 1 h 后加入硝酸铕,再搅拌 3 h,所得溶胶陈化 24 h 后即得到 $\text{Eu}^{3+} : \text{TiO}_2$ 的干溶胶. 反应中 CH_3COOH 既作为整合剂又作为酸催化剂,对于稳定溶胶均匀性及控制钛酸丁酯的水解速率有着重要的影响. 第二种配方的反应物摩尔比为钛酸四丁酯:乙醇:水:二乙醇胺=1:26.5:1:1,加入不同量的硝酸铕;按第二种配方试着降低乙醇的比例,分别为 1:20:1:1 和 1:10:1:1. 乙醇作为溶剂对溶胶凝胶合成过程的影响是通过烷基的取代反应或其他基团的取代络合反应等而产生的. 利用以上不同配方制得掺杂不同浓度稀土 $\text{Eu}^{3+} : \text{TiO}_2$ 的溶胶,静置陈化 24 h 后放入 50 °C 的真空干燥箱干燥,所得到的固体再进行研磨即得到纳米粉末,利用马弗炉进行不同温度的退火.

* 国家自然科学基金(20876125)和西北大学研究生创新教育项目(08YSY02、09YJC27)资助

† Tel:029-8830367 Email:hxy3275@nwu.edu.cn

收稿日期:2010-01-07

修回日期:2010-03-29

1.2 样品测试

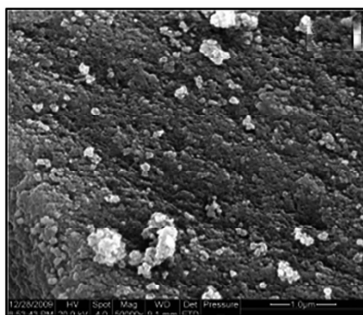
采用 Quanta 400FEG 热场发射环境扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 对样品的表面结构进行了表征, EDS 能谱对样品的元素含量进行了分析; 样品的激发和发射光谱用 F-7000 型荧光分光光度计 (日本日立公司) 测量, 以 150 W 氙灯为光源, 其激发波长和发射波长范围介于 220~800 nm, 反应时间为 0.002 s.

2 结果分析及讨论

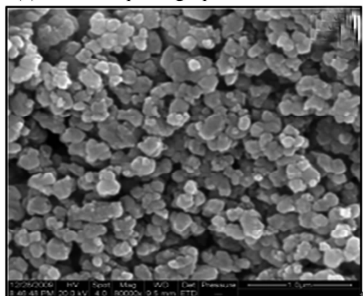
2.1 微观结构分析

2.1.1 SEM 分析

图 1(a) 是按第一种配方制得 Eu^{3+} 摩尔分数为 0.5% 的 $\text{Eu}^{3+} : \text{TiO}_2$ 纳米晶, 退火 700 °C 时 SEM 图 (放大 80 000 倍, 比例尺为 1 μm), 从图中可以看到颗粒有明显的团聚现象, 所有颗粒均聚集在一起. 图 1(b) 给出了按第二种配方 (1 : 20 : 1 : 1) 制得 Eu^{3+} 摩尔分数为 0.5% 的 $\text{Eu}^{3+} : \text{TiO}_2$ 纳米晶退火 700 °C 时的 SEM 图 (放大 80 000 倍, 比例尺为 1 μm), 从图中可以看出样品的颗粒基本上规则, 有轻微团聚现象. 由样品发光性质实验可知: (b) 图中样品发光强度大于 (a) 图样品发光强度, 这很可能是因为 (b) 图样品颗粒均匀, 团聚较少, 而 (a) 图中颗粒团聚较严重. 颗粒团聚很可能是因为制备 $\text{Eu}^{3+} : \text{TiO}_2$ 纳米晶时所用原料不同导致的, 第二种配方中乙二醇胺在形成凝胶的过程中有可能很好抑制了颗粒的团聚, 而冰乙酸没有很好抑制颗粒团聚.



(a) The SEM photograph of formula one



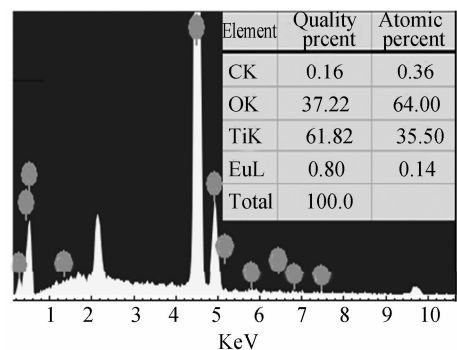
(b) The SEM photograph of formula two (1:20:1:1)

图 1 700 °C 退火处理 $\text{Eu}^{3+} : \text{TiO}_2$ 纳米粉末扫描电镜 (SEM) 图

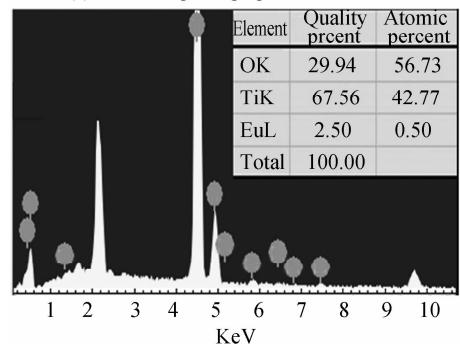
Fig. 1 The SEM photograph of $\text{Eu}^{3+} : \text{TiO}_2$ nano-powder annealed at 700 °C

2.1.2 EDS 能谱分析

图 2(a) 给出了第一种配方制得 $\text{Eu}^{3+} : \text{TiO}_2$ 纳米晶退火 700 °C 时的 EDS 能谱, 在 TiO_2 晶体结构中, 形成的是个网状结构, 每个 Ti^{4+} 离子被一个八面体的 O^{2-} 离子所包围, 每个 Ti^{4+} 周围有 6 个 O^{2-} 离子, 形成 TiO_6 八面体. 从 EDS 能谱中可以看到出现了 Eu 的特征峰, 这说明在配制 TiO_2 溶胶的过程中的确实现了稀土 Eu^{3+} 离子掺杂. 从图 2(a) 中可以看出 Ti : O 原子个数比并不是按化学计量 TiO_2 满足 1 : 2, 这是因为在 TiO_2 中形成的是 Ti-O-Ti 键, Eu^{3+} 离子取代了 Ti^{4+} 离子, 可能形成了氧空位所导致的^[7]. 图 2(b) 是按第二种配方制得 $\text{Eu}^{3+} : \text{TiO}_2$ 纳米晶退火 700 °C 时的 EDS 能谱, 从 (a)、(b) 两图中可以看到 EDS 图谱特征峰大致相同, 由元素成分分析可知, 两配方中的稀土 Eu^{3+} 离子的含量不同, 这与在形成 TiO_2 晶体时原料不同, 所形成的网络不同导致的. 图 (a) 中还含有少量的碳元素, 这是由于晶体的结构不同, 在退火过程中碳元素没有完全燃烧释放出来.



(a) The EDS photograph of formula one



(b) The EDS photograph of formula two (1:20:1:1)

图 2 700 °C 退火处理样品 $\text{Eu}^{3+} : \text{TiO}_2$ 纳米粉末的 EDS 图谱

Fig. 2 The EDS photograph of $\text{Eu}^{3+} : \text{TiO}_2$ nano-powder annealed at 700 °C

2.2 发光性质

2.2.1 Eu^{3+} 掺杂 TiO_2 纳米晶发光特性研究

按 1 : 20 : 1 : 1 配方加入硝酸铕制得掺杂 Eu^{3+} 离子摩尔分数为 0.5% 的 TiO_2 纳米晶, 分别退火 500 °C、600 °C、700 °C、800 °C 后并保温 2 h, 为了

获得激发波长和发射波长变化的关系,对样品进行三维扫描,得样品的三维等高线谱如图3(a)。

由图3(a)可知:样品在614 nm处明显发光,所对应的激发波长分别为530、464、416、395 nm,且当激发波长 $\lambda_{ex}=464$ nm时,纳米晶在614 nm发光较强.通常Eu³⁺离子位于395 nm处的灵敏激发峰没有出现,而464 nm处的特征激发峰出现,这是因为395 nm处的特征激发峰刚好处于电荷内,被电荷迁移带所掩盖,从而使464 nm特征激发波长表现为相对灵敏的激发波长^[8],530、464、416、395 nm分别对应稀土Eu³⁺离子的能级⁷F₀⁵D₁、⁷F₀⁵D₂、⁷F₀⁵D₃、⁷F₀⁵L₆的跃迁. $\lambda_{ex}=464$ nm对退火700 °C的Eu³⁺:TiO₂纳米晶进行激发得发射光谱图3(b)。

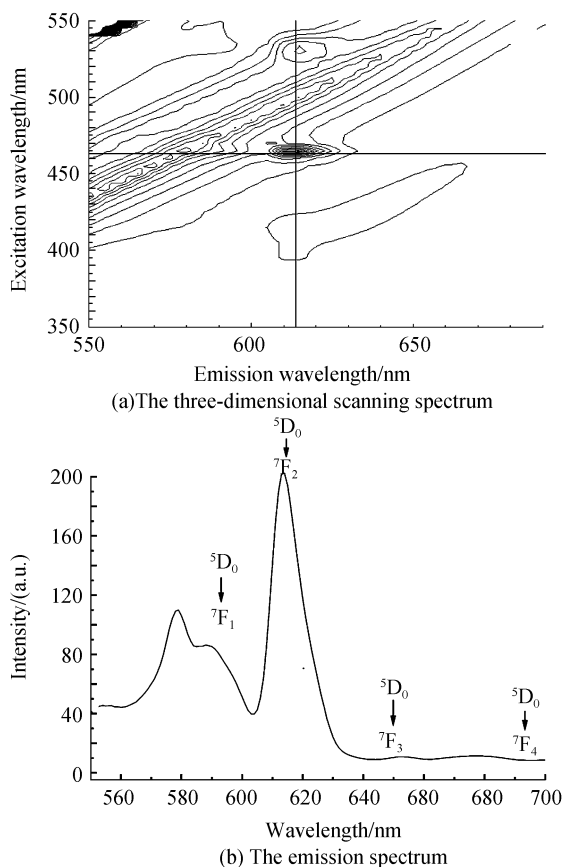


图3 退火700 °C Eu³⁺:TiO₂纳米粉末的光谱
Fig. 3 The spectrum of TiO₂:Eu³⁺ nanopowder annealed at 700 °C

由图3(b)可知:700 °C退火后样品在614 nm处红光发光强度最强且远大于其它波长光强度,这说明TiO₂掺杂稀土Eu³⁺离子的纳米材料有很好的单色性.在614 nm处发射峰是由于能级⁵D₀→⁷F₂的跃迁,属于电偶极跃迁^[9];在593 nm处的发射峰是由能级⁵D₀→⁷F₁跃迁,属于磁偶极跃迁.发射峰主要在614 nm处,由此得纳米晶发射是以电偶极跃迁为主,Eu³⁺离子在晶体中主要处于非对称中心的位置^[10,6].图中出现了三个过渡带,过渡带出现在

近590、650和700 nm纳米处,分别对应⁵D₀→⁷F_J(J=0~4)能级的跃迁。

2.2.2 Eu掺杂摩尔分数不同对纳米晶发射光谱强度的影响

选配方1:4:4:2制得掺杂稀土Eu³⁺的摩尔分数分别为0.3%、0.5%、0.8%、1%,用464 nm波长的光对退火700 °C的Eu³⁺:TiO₂纳米晶的进行激发,得不同摩尔分数的Eu³⁺掺杂TiO₂发射光谱如图4。

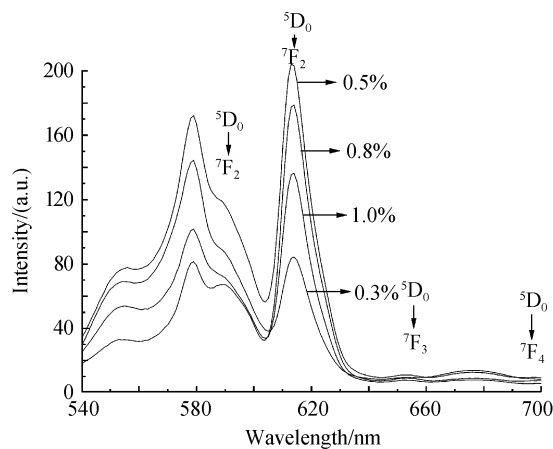


图4 不同摩尔分数Eu³⁺:TiO₂纳米晶的发射光谱
(在700 °C退火)

Fig. 4 The PL spectra of TiO₂ nanopowder doped with different molar fraction of Eu³⁺ annealed at 700 °C

由图可知:摩尔分数为0.5%的Eu³⁺:TiO₂纳米晶在614 nm处的相对发光强度最大,随着稀土Eu³⁺离子摩尔分数增加红光发射强度先增强后减弱。

TiO₂晶体是八面体结构晶体,形成的是Ti-O-Ti键,Ti⁴⁺离子半径(0.064 nm)小于Eu³⁺半径(0.095 nm),在形成晶体的过程中,Eu³⁺离子进入TiO₂晶体取代了部分的Ti⁴⁺,形成了Ti-O-Eu键,导致了晶格体积的膨胀,Eu³⁺:TiO₂晶体网状结构发生了畸变^[11].Eu³⁺离子在614 nm处的红光发射是由于能级⁵D₀→⁷F₂的跃迁,Eu³⁺离子中很多能级均存在着跃迁,离子的激发和发射光谱段有一部分的重叠,所以Eu³⁺离子之间存在着能量的传递.当Eu³⁺离子摩尔分数较小时,离子与离子之间距离相对较远,传递的能量较少,所以发光相对较弱.当Eu³⁺离子的摩尔分数增加时,离子之间距离相对靠近,传递能量增加,所以发射的强度增加^[12-13].但当离子的摩尔分数继续增加时,Eu³⁺离子的距离进一步增加,离子能量之间的传递速率也增加,并且超过了离子的发射速率,晶格的畸变也在继续扩大,同样也会影响Eu³⁺离子的发光强度.Eu³⁺离子摩尔分数为0.3%时,这时Eu³⁺离子之间的距离相对较

远,所以发光相对较弱,增加到 0.5%时,离子之间的距离相对靠近,发光强度增强.但随着 Eu^{3+} 离子摩尔分数继续增加,晶格的畸变扩大,而且 Eu^{3+} 离子之间能量的传递速率超过了其发射速率,所以在 614 nm 处发光相对强度反而会减弱.

2.2.3 不同退火温度对发射光谱强度的影响

按 1:20:1:1 配方加入硝酸铈制得摩尔分数 0.5% 掺杂 Eu^{3+} 的纳米粉末,分别退火 500 °C、600 °C、700 °C、800 °C 并保温 2 h,用波长为 464 nm 的光进行激发,得纳米晶发射光谱在 614 nm 处的发光的相对强度随退火温度的关系如图 5.

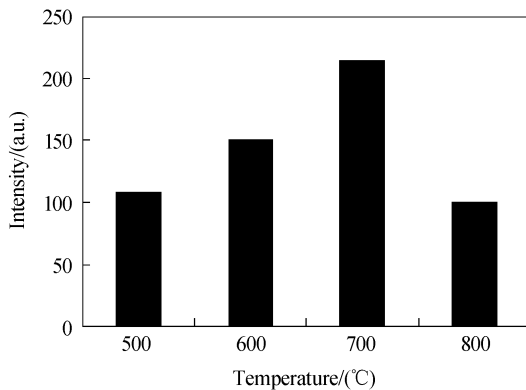


图 5 不同退火温度下的 614 nm 处相对发光强度
Fig. 5 The relative emission intensity at 614 nm of the samples annealed at different temperature

由图 5 可知:614 nm 处的发光随退火温度先升高后降低,在 700 °C 退火时达到最大.这可能是因为随着温度的升高水分不断的蒸发,经 500 °C 退火后样品很可能还含有部分的水分或者乙醇,在反应过程中-OH 存在着振动,很大程度上抑制了样品在 614 nm 处的发光.随着退火温度的升高,乙醇中的羟基由于缩聚反应的不进行而减少,所以相对强度随温度的升高而升高^[14].当退火温度达到 700 °C 时纳米晶所形成晶相主要是锐钛矿相,这时样品全部结晶且结构完整,作为 Eu^{3+} 离子的发光基质是最佳的.随着退火温度的升高到 800 °C 时,纳米晶发光强度骤然降低,这是因为纳米晶的晶相由锐钛矿相大部分变为金红石相,且网格收缩、体积减小,从而导致了单位体积内 Eu^{3+} 离子摩尔分数的升高,能级 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁所产生荧光强度的降低,甚至有可能在晶格缩小时导致晶格畸变,影响其晶体的发光^[15].

2.2.4 溶剂对纳米晶发射光谱强度的影响

按不同配方 1:10:1:1、1:20:1:1 和 1:26.5:1:1 并掺杂摩尔分数为 0.5% 的硝酸铈制得 $\text{Eu}^{3+}:\text{TiO}_2$ 的纳米晶,分别退火 500 °C、600 °C、700 °C、800 °C 保温 2 h,用波长为 464 nm 的光对样品进行激发所得到纳米晶发射光谱,然后对其在

614 nm 处的发光相对强度随退火温度的变化做成折线图,如图 6.

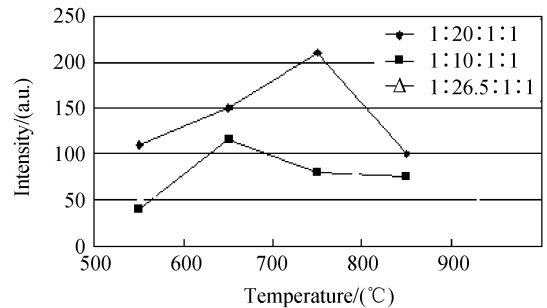


图 6 不同配方下摩尔分数为 0.5% $\text{Eu}^{3+}:\text{TiO}_2$ 纳米晶的发射光谱强度随退火温度的变化

Fig. 6 The influence of annealing temperature on the PL intensity of Nano- $\text{TiO}_2:0.5\%\text{Eu}^{3+}$ prepared at different formulas

由图可知:掺杂 Eu^{3+} 离子的摩尔分数相同,配方 1:20:1:1 制得纳米晶经过 700 °C 退火后在 614 nm 处相对发光强度大于其它两种配方;配方 1:10:1:1 的纳米晶经过 600 °C 退火发光强度最大;配方 1:26.5:1:1 纳米晶经 800 °C 退火后相对发光强度最大.

通过三种配方可以得知:只有一个溶剂乙醇的量不同,当乙醇的量增加时,退火温度到 800 °C 发光效果好,当乙醇的量减少时温度只需达到 600 °C 发光效果就好,而且这两个强度均没有 1:20:1:1 配方达到的相对发光强度大.在配制溶胶的过程中,钛酸丁酯的水解速度非常快,乙醇在反应过程中对钛酸丁酯起到分散的作用,增大其流动性,反应分子间的碰撞几率降低,反应速度减慢.乙醇不但抑制水解反应,还会发生酯醇解反应,所以随着乙醇量的增加,凝胶时间延长.另外,如果乙醇的量过多,使钛酸丁酯的摩尔分数较低,而且使反应过程中形成的钛酸丁酯水解的单体很难接触,交联成链的可能性进一步减小,因此聚合反应速度会很慢,成胶的时间长,甚至很难成胶^[16].溶胶-凝胶法制备的 $\text{Eu}^{3+}:\text{TiO}_2$ 纳米晶是网络结构,当乙醇的含量较少时,这时钛酸丁酯的摩尔分数高,水解速度较快,羟基团的摩尔分数较高,形成溶胶的时间较短,形成的网络相对较稠密,这时 Eu^{3+} 离子的摩尔分数相对较高.随着乙醇比例的提高,水解速度变慢,水解反应与酯化反应达到一个最佳的速度,此时形成的网络晶体最佳.当乙醇的量进一步增加,反应分子间碰撞的几率减小,反应时间增长,不利于溶胶的形成,且 Eu^{3+} 离子摩尔分数相对降低, Eu^{3+} 离子抑制 TiO_2 纳米晶由无定形向锐钛矿的转变,未掺杂稀土离子的纳米晶经退火 550 °C 后则为锐钛矿,但掺杂 Eu^{3+} 离子的纳米晶退火 650 °C 时仍为无定形,退火 700 °C 后的

晶型大部分为锐钛矿^[17,1],锐钛矿相为很好的发光基质^[18].按 1:10:1:1 配方制的纳米晶,由于溶剂乙醇的量少,形成的网络稠密, Eu^{3+} 离子的摩尔分数相对较高,经过退火 600 °C 时发光较好,由于 Eu^{3+} 离子抑制晶相的转变,如果这时继续升高退火温度,格位的对称性发生很大的变化,体积大幅度减小,局部 Eu^{3+} 离子的摩尔分数会进一步增加,有可能导致荧光发射的猝灭,所以 600 °C 时就出现发光强度的最大值.按 1:26.5:1:1 的配方制的掺杂 Eu^{3+} : TiO_2 纳米晶,由于乙醇的量较多,形成的网络比较稀疏且网格较大,必须经过一定的温度使晶格体积减小,局部 Eu^{3+} 离子摩尔分数增加,所以在退火 700 °C 以上才能发光最好.

2.2.5 不同配方对纳米晶发射光谱强度的影响

按四种配方(a)~(d)制备样品,反应物的摩尔比分别为:(a)钛酸四丁酯:异丙醇:乙酸:水=1:4:4:2;(b)钛酸四丁酯:乙醇:水:二乙醇胺=1:26.5:1:1;(c)钛酸四丁酯:乙醇:水:二乙醇胺=1:20:1:1;(d)钛酸四丁酯:乙醇:水:二乙醇胺=1:10:1:1,然后掺杂 Eu^{3+} 离子的摩尔分数为 0.5% 的样品,并退火 700 °C,对四种样品用 464 nm 波长的光进行激发所得到的发射光谱如图 7.

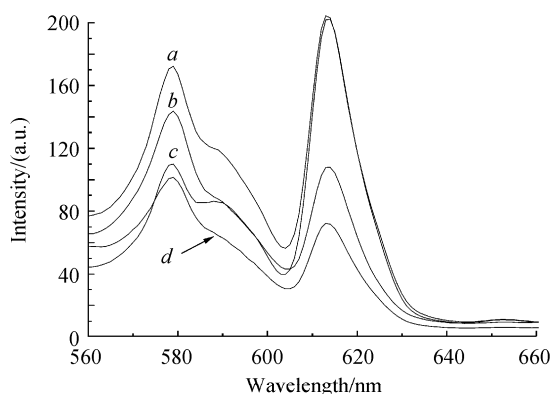


图 7 不同原料及配比对 Eu^{3+} : TiO_2 纳米晶发射光谱的影响

Fig.7 The influence of different formulas on the emission spectra of sample Eu^{3+} : TiO_2

从图中可以看到不同的配方以及原料的不同,纳米晶的发射光谱在 614 nm 处的红光发射的相对强度不同,这是因为在采用不同的原料在制备 Eu^{3+} : TiO_2 纳米晶的过程中, TiO_2 溶胶-凝胶形成的反应不同,从而导致 TiO_2 网络结构很有可能不同,相同浓度的稀土 Eu^{3+} 之间得距离不同,影响了 Eu^{3+} 的发光强度.

3 结论

样品掺杂均匀,颗粒尺寸大约在 30~80 nm,由

于 Eu^{3+} 离子进入 TiO_2 网络结构,形成 Ti-O-Eu 键,导致了晶格的畸变.稀土掺杂 Eu^{3+} : TiO_2 纳米晶中稀土离子存在最佳的摩尔分数,这个最佳的摩尔分数与配方有关;配方不同、组分不同,形成的溶胶不同,所以 Eu^{3+} 离子的最佳摩尔分数也不同.这一结论将为以后继续在提高发光强度方面的研究打下基础.利用溶胶-凝胶法制备 Eu^{3+} 掺杂 TiO_2 纳米晶过程中,溶剂乙醇量对荧光的发射有重要影响,随乙醇量的增多,使样品发光最强的退火温度也随着升高.

参考文献

- [1] ZHANG Jin. Research luminescence properties of rare earth doped TiO_2 nano-powder ware preparation by sol-gel method [D]. Xi'an: Northwest University, 2007.
张锦.溶胶-凝胶法制备稀土掺杂二氧化钛基质纳米发光材料的研究[D].西安:西北大学,2007.
- [2] HU Xiao-yun, FAN Jun, LI Ting, *et al.* Enhanced emission from Eu^{3+} in B ions doped sol-gel SiO_2 phosphors[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(9): 1341-1344.
胡晓云,樊君,李婷,等.B 离子对 SiO_2 基质凝胶中 Eu^{3+} 特征光谱的加强作用[J].光子学报,2005,**34**(9):1341-1344.
- [3] SHI P, NG W F, WONG M H, *et al.* Improvement of corrosion resistance of pure magnesium in hanks' solution by microarc oxidation with sol-gel TiO_2 sealing[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **469**(2): 286-292.
- [4] ZENG Q G, DING Z J, ZHANG Z M. Synthesis, structure and optical properties of $\text{Eu}^{3+}/\text{TiO}_2$ nanocrystals at room temperature[J]. *Journal of Luminescence*, 2006, **118**(2): 301-307.
- [5] CHOWDHURY P S, GHOSH P, PATRA A. Study of photophysical properties of capped CdS nanocrystals [J]. *Journal of Luminescence*, 2007, **124**(2): 327-332.
- [6] CONDE-GALLARDO A, GARCIA-ROCHA M, PALOMINO R, *et al.* Photoluminescence properties of Tb^{3+} and Eu^{3+} ions hosted in TiO_2 matrix[J]. *Appl Surf Sci*, 2003, **212-213**(15): 583-588.
- [7] PENG Bing, LIU Li-qiang, QI Sa-ren, *et al.* Preparation and characterization of N-doped TiO_2 nano-powder with visible light photocatalytic activity [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2009, **40**(4): 945-949.
彭兵,刘立强,齐萨仁,等.具有可见光光催化活性 N 掺杂纳米二氧化钛的制备和表征[J].中南大学学报(自然科学版),2009,**40**(4):945-949.
- [8] HUANG Chang-qing, SUN Ting, ZHAO Bao-ping, *et al.* Synthesis and fluorescence properties of $\text{Eu}(\text{TTFA})_3$ -doped colloidal SiO_2 microspheres[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(3): 378-380.
黄昌清,孙婷,赵保平,等. $\text{Eu}(\text{TTFA})_3$ 掺杂 SiO_2 胶体球的制备与荧光光谱特性[J].光子学报,2006,**35**(3):378-380.
- [9] PENG Ai-hua, XIE Er-qing, JIA Chang-wen, *et al.* Photoluminescence properties of TiO_2 : Eu^{3+} thin films deposited on different substrates[J]. *Mater Lett*, 2005, **59**(29-30): 3866-3869.
- [10] CHEN Ye, CAI Wei-min, YU Ying-ning, *et al.* Preparation and fluorescence properties of TiO_2 : Eu nano-materials[J]. *Journal of Rare Earths*, 2003, **21**(1): 26-30.
- [11] ZHAO Si-qi, GUO Min, ZHANG Mei, *et al.* Study on preparation of Eu^{3+} doped titania nano crystals and photoluminescence property [J]. *Journal of Materials*

- Engineering, 2008, **25**(4): 211-215.
- 赵斯琴,郭敏,张梅,等. Eu³⁺离子掺杂纳米 TiO₂ 的制备及发光性能的研究[J]. 材料工程, 2008, **25**(4): 211-215.
- [12] YANG Ping, LU Meng-kai, SONG Chun-feng, *et al.* Photoluminescence properties of alkaline metallic ions doped sol-gel silica glasses[J]. *Materials Science and Engineering*, 2002, **90**(2): 99-102.
- [13] GU Mu, QIU Long-qing, LIU Xiao-lin, *et al.* Luminescence properties of Gd₂O₃: Eu³⁺ sol-gel thin films [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, **25**(8): 1190-1194.
- 顾牡,邱隆清,刘小林,等. Gd₂O₃:Eu³⁺溶胶-凝胶薄膜发光特性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, **25**(8): 1190-1194.
- [14] CHANG Shu-lan, ZHOU Zi-yan, GUO Ming-shen, *et al.* Study on synthesis and luminescence of (ZnBaLa)BO₃: Eu³⁺ [J]. *Journal of Molecular Science*, 2001, **17**(4): 242-246.
- 常树岚,周子彦,郭明申,等. (ZnBaLa)BO₃: Eu³⁺的合成与发光的研究[J]. 分子科学学报, 2001, **17**(4): 242-246.
- [15] ZHANG De-kai, HU Xiao-yun, LI Ting, *et al.* Study on the microstructure and the optical capability of the nano-TiO₂ film[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(8): 983-985.
- 张德恺,胡晓云,李婷,等. TiO₂纳米薄膜微观结构及光学性能研究[J]. 光子学报, 2004, **33**(8): 983-985.
- [16] SIRIMANNEA P M, CHENG Yi-bing. Influence of some selected organic molecules on intensity of luminescence of TiO₂: Eu³⁺ electrodes[J]. *Journal of luminescence*, 2009, **129**(5): 563-565.
- [17] ZENG Q G, ZHANG Z M, DING Z J, *et al.* Strong photoluminescence emission of Eu: TiO₂ nanotubes [J]. *Scripta Materialia*, 2007, **57**(10): 897-900.
- [18] CHANG Jia-zhong, LI Min, SHI Heng-zhen. Synthesis, characterization and luminescence properties of novel Eu³⁺ dope aluminosilicate[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, **21**(3): 565-570.
- 常加忠,李敏,石恒真. Eu³⁺掺杂新颖铝硅酸盐的合成、表征及发光特性[J]. 无机材料学报, 2006, **21**(3): 565-570.

Preparation and Luminescence Properties of Eu³⁺ Doped TiO₂ Nano-powder

LIU Guo-jing^{1a,2}, HU Xiao-yun^{1a}, PAN Jing^{1a}, ZHANG De-kai^{1a},
YE Yan-xi^{1a}, YAN Zhi-yun^{1a}, FAN Jun^{1b}, LI Fei³

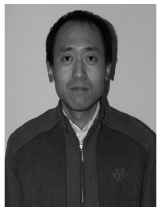
(1 a. Physics Department; b. School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China)

(2 Chinese People's Liberation Army 68242, Wu zhong, Ningxia 751601, China)

(3 The Second Department, Communication Command Academy of PLA, Wuhan 430010, China)

Abstract: Four different formulas of the Eu³⁺ doped TiO₂ nano-crystals are prepared by the sol-gel method, using tetrabutyl titanate as the precursor. The morphology, composition and properties of the luminous samples are characterized by the SEM, EDS and PL spectra. And also the effects and mechanism of annealing temperature, mole fraction of the Eu³⁺ ions doped and the quantity of ethanol on the luminous intensity are analyzed respectively. The results show that the samples are homogeneously doping, and the particle size is about 30~80 nm. The EDS spectra show that the Ti: O atomic ratio is not based on the number of stoichiometric TiO₂ to meet the ratio 1: 2, for the formation of Ti-O-Ti bond in TiO₂, Eu³⁺ is likely to replace the Ti⁴⁺, at the same time the oxygen vacancies is formed, which indicates that the rare earth of Eu³⁺ entered into TiO₂ lattices. The PL spectra of nano-crystal TiO₂: Eu³⁺ show the strongest red emission intensity at 614 nm (⁵D₀ → ⁷F₂), simultaneously, the sample emission peak at 593 nm (⁵D₀ → ⁷F₁), which is classified to the magnetic dipole transition. In addition, annealing temperature and the quantity of ethanol have important effects on the emission intensity.

Key words: Nanocrystalline; Rare earth doped; Sol-gel technology; Energy transfer; Lattice



LIU Guo-jing was born in 1982. Now he is a M. S. degree candidate at Physic Department of Northwest University, and his major research interests focus on luminescent materials.



HU Xiao-yun was born in 1959. She received her Ph. D. degree from Northwest University in 2005. Now she is a professor at Department of Physics of Northwest University, and her research interests focus on rare earth luminescent materials and photocatalytic materials.