

Cu²⁺ 对掺 Pb²⁺ 的 -BaB₂O₄ 纳米材料 发光特性的影响

Effect of Cu²⁺ on Photoluminescence Characteristics of
Pb²⁺-doped -BaB₂O₄ Nanoparticles

邹文国^{1,2}, 杨忠森¹, 吕孟凯¹, 顾 锋¹, 王淑芬¹

(1 山东大学 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100;

2 山东轻工业学院, 济南 250014)

ZOU Wen-guo^{1,2}, YANG Zhong-sen¹, L Meng-kai¹, GU Feng¹, WANG Shu-fen¹

(1 State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China;

2 Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250014, China)

摘要: 采用共沉淀法合成了掺杂 Cu²⁺, Pb²⁺ 的 -BaB₂O₄ 纳米材料, 通过激发光谱和发射光谱研究了其发光性质, 并探讨了 Cu²⁺ 对 Pb²⁺ 发光性能的影响。在 -BaB₂O₄: Pb²⁺ 的发射光谱中观察到位于 630nm 的强而稳定的发射峰。由于 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 在 -BaB₂O₄ 中形成复合发光中心, Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 共掺样品的发射光谱与 Pb²⁺ 单独样品的发射光谱有很大的不同, Pb²⁺ 在 -BaB₂O₄: Cu²⁺, Pb²⁺ 中的发光强度显著增强。

关键词: -BaB₂O₄ 纳米材料; 发光; Pb²⁺ 和 Cu²⁺

中图分类号: TB383 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005)09-0019-03

Abstract: Pb²⁺-doped and Cu²⁺, Pb²⁺ co-doped beta barium borate (-BaB₂O₄) nanoparticles were prepared by co-precipitation method. The photoluminescence spectra of the doped samples were investigated. A relatively strong and stable visible-light emission band of Pb²⁺-doped -BaB₂O₄ sample centered at about 630nm was observed originating from the Pb²⁺-related charge-transfer transition. Because of the role of the composite center of Cu²⁺ and Pb²⁺, the photoluminescence spectra of the co-doped sample are dramatically different from that of the Pb²⁺-doped sample and the luminescence intensities of the -BaB₂O₄: Pb²⁺ have been greatly enhanced.

Key words: -BaB₂O₄ nanoparticle; luminescence; Pb²⁺ and Cu²⁺

硼酸盐化合物种类繁多, 结构类型丰富, 为新材料的探索提供了十分有利的条件^[1,2]。-BaB₂O₄ 晶体是一种优良的非线性光学晶体, 它具有较宽的透光和匹配范围、较高的损伤阈值以及较大的二次谐波系数, 因而通常被认为是优秀的紫外倍频材料^[3], 但是关于掺杂金属离子的 -BaB₂O₄ 发光性质的研究却相对较少, 特别是材料颗粒尺寸在纳米尺寸范围内的发光。

Pb²⁺ 是无机发光材料中一种非常重要的激活离子, Pb²⁺ 的外层价电子的跃迁使 Pb²⁺ 和晶体场环境间产生强烈的相互作用, 在过去的几十年中, Pb²⁺ 离子在碳酸盐、硫酸盐和硼酸盐等基质中的发光已得到广泛研究^[4,5]。Cu²⁺ 是一种关键的过渡金属离子, 能够产生蓝、绿和橙色的发射光, 此外, Cu²⁺ 离子对于许多金属离子而言是一种非常有效的敏化剂, 有的学者在 Cu²⁺ 离子和其他金属离子共同掺杂的基质中观察到了发光强度被增强的现象^[6]。为了研制新型发光材

料, 本工作采用共沉淀法制备了 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 共掺的 -BaB₂O₄ 的纳米材料, 研究了 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 共掺的 -BaB₂O₄ 纳米材料的光谱性质, 探讨了 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 在 -BaB₂O₄ 中的发光机理。

1 实验部分

合成 -BaB₂O₄ 纳米材料所用试剂有 Ba(NO₃)₂, Na₄B₄O₇·10H₂O, Pb(AC)₂ 溶液和 CuCl₂ 溶液。0.02mol 的 Ba(NO₃)₂ 和 0.01mol 的 Na₄B₄O₇·10H₂O 被分别溶解于去离子水中, 准确量取一定量的 Pb(AC)₂ 溶液(0.02M)和 CuCl₂ 溶液(0.02M)加入 Ba(NO₃)₂ 溶液中搅拌 15min 使之混合均匀, 然后将混合物滴加到 50 的 Na₄B₄O₇·10H₂O 溶液中并搅拌 30min。过滤后, 沉淀物用蒸馏水清洗三次后在 85℃ 下烘干 6h, 研磨后将其以 10℃/min 的升温速率加热

到 800 并保温 40min 后得到样品。

X 射线衍射谱(XRD)用 D/MAX-A 型 X 射线衍射仪测定,利用 NEXVS FT-IR 670 型红外光谱分析仪测试了样品的红外光谱,样品的激发光谱和发射光谱均在 Hitachi M-850 型荧光分光光度仪上进行测试,所有的测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

图 1 为 Cu^{2+} , Pb^{2+} 共掺 $-\text{BaB}_2\text{O}_4$ 的 X 射线衍射图,样品的衍射峰与 JCPDS 标准衍射卡(38-222)的 $-\text{BaB}_2\text{O}_4$ 符合得很好,未发现 BaO , B_2O_3 , CuO 和 PbO 等可能出现的杂质相,说明了样品的纯度很高。根据 Debye-Scherrer 公式可以估算出所得产物的颗粒大约在 45nm 左右。

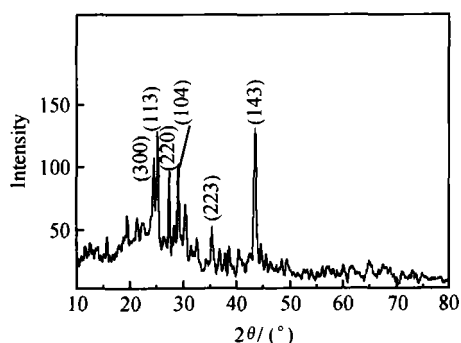


图 1 Cu^{2+} , Pb^{2+} 共掺样品的 X 射线衍射图(800)

Fig. 1 XRD pattern of Cu^{2+} and Pb^{2+} co-doped sample (heat-treated at 800)

图 2 是 $-\text{BaB}_2\text{O}_4$ 室温下在 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 范围内的红外光谱,其中 3420cm^{-1} 处的宽吸收峰是由于 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动造成的,位于 721cm^{-1} 处的强吸收峰说明了 B_3O_6 基团的存在, $1300\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰属于 BO_3 基团的振动吸收峰, BO_3 基团在 $-\text{BaB}_2\text{O}_4$

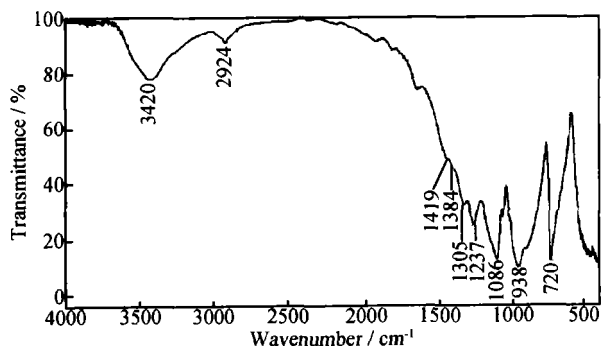


图 2 Cu^{2+} , Pb^{2+} 共掺样品的红外光谱

Fig. 2 The FT-IR spectrum of $-\text{BaB}_2\text{O}_4$ sample

BaB_2O_4 晶体内是 B_3O_6 的结构单元之一,从而说明 $-\text{BaB}_2\text{O}_4$ 晶体结构中含有典型的 B_3O_6 基团,其他吸收峰属于 $\text{B}-\text{O}$ 的面内弯曲振动吸收峰或面外弯曲吸收峰。

$-\text{BaB}_2\text{O}_4:\text{Pb}^{2+}$ 的激发光谱和发射光谱如图 3 所示($C_{\text{Pb}} = 1\%$)。激发光谱的两个激发峰分别位于 420nm 和 495nm。在 495nm 的光激发下, Pb^{2+} 的发射光谱主要峰值为 630nm,对应于 Pb^{2+} 的电荷转移跃迁。这个测试结果与 Folkerts 等人的报道结果有很大的区别^[7],其在 $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2:\text{Pb}^{2+}$ 中观察到 Pb^{2+} 位于 370nm 的发射峰,而在 $\text{Sr}_4(\text{PO}_4)_2:\text{Pb}^{2+}$ 中则观察到 Pb^{2+} 位于 345nm 的发射峰。从而可以得出, Pb^{2+} 的发光性质与 Pb^{2+} 离子在不同基质中的晶格位置及周围的微观环境有关。基质掺杂 Pb^{2+} 离子后表现出复杂多样的发光特性,当 Pb^{2+} 离子位于晶体的晶格时,通常被称作 D 激发态,也叫做电荷转移能级,据文献报道, Pb^{2+} 离子与基质晶格间的相互作用能够增强 Pb^{2+} 离子 D 能态的发光强度^[8]。 Pb^{2+} 离子碱稀土化合物的发光研究表明, Pb^{2+} 离子在晶体结构中占有的晶格数目越多, D 能态的发光作用越强,此外,基质阳离子的半径对于 D 激发态的发光也是一个关键因素^[9]。在 $-\text{BaB}_2\text{O}_4:\text{Pb}^{2+}$ 中,由于 Ba^{2+} 和 Pb^{2+} 相同的价态和相近的离子半径, Pb^{2+} 离子易取代晶格中的 Ba^{2+} 离子,从而观察到 D 激发态对应的位于 630nm 发射峰,此种情况类似于 Pb^{2+} 在 BaFCl 基质和 Bi^{3+} 在 LaBr 基质的发光现象。

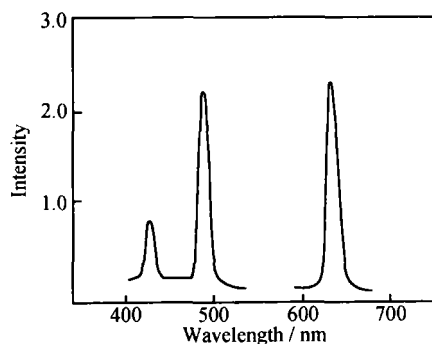


图 3 $-\text{BaB}_2\text{O}_4:\text{Pb}^{2+}$ 的激发光谱和发射光谱

($C_{\text{Pb}} = 1\%$, $\lambda_{\text{ex}} = 495\text{nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 630\text{nm}$)

Fig. 3 Excitation and emission spectra of $-\text{BaB}_2\text{O}_4:\text{Pb}^{2+}$ sample ($C_{\text{Pb}} = 1\%$, $\lambda_{\text{ex}} = 495\text{nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 630\text{nm}$)

Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 共同掺杂的 $-\text{BaB}_2\text{O}_4$ 发射光谱如图 4 所示,从图 4 可以看出, Pb^{2+} 离子在 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 共同掺杂的 $-\text{BaB}_2\text{O}_4$ 发射光谱与 Pb^{2+} 离子在 $-\text{BaB}_2\text{O}_4:\text{Pb}^{2+}$ 的发射光谱有很大的差异,共同掺杂样品的发射峰的强度被增强,当 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的浓度分别为 3% 和 1% 时,共同掺杂样品的发射强度为 Pb^{2+}

离子单独掺杂时的发射强度的 3 倍, 此现象可归结于 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 在 -BaB₂O₄ 纳米颗粒中形成了复合发光中心。Cu²⁺ 离子是一种非常关键的过渡金属离子, 它对于许多稀土离子和过渡金属离子而言是有效的敏化剂。在 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 共同掺杂的 -BaB₂O₄ 样品中, -BaB₂O₄ 基质吸收光子, 电子从价带被激发到导带并被晶体的缺陷吸收, 由于 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 离子复合发光中心的作用, 晶体缺陷重新结合, 从而使更多的空穴被激发, 辐射增加, 从而使 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 共同掺杂样品的发光强度显著增强。

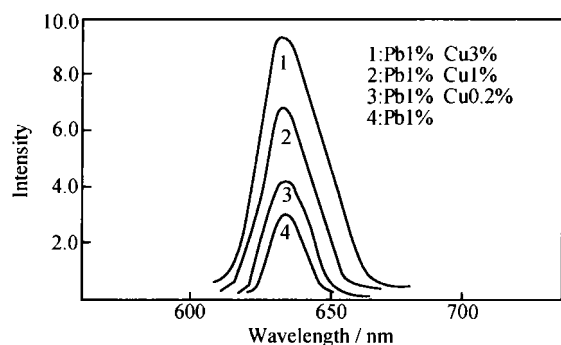


图 4 Cu²⁺ 对 -BaB₂O₄: Pb²⁺ 的发射强度的影响 (λ_{ex} = 495 nm)

Fig. 4 The influence of Cu²⁺ on the emission intensity of -BaB₂O₄: Pb²⁺ sample (λ_{ex} = 495 nm)

3 结论

(1) 采用共沉淀法合成了 Cu²⁺, Pb²⁺ 共同掺杂的 -BaB₂O₄ 纳米发光材料, 颗粒尺度为 45nm。

(2) 在 495nm 光的激发下, -BaB₂O₄: Pb²⁺ 发射光谱的主要峰值为 630nm, 对应于 Pb²⁺ 的电荷转移跃迁。

(3) Cu²⁺, Pb²⁺ 共同掺杂的 -BaB₂O₄ 的发射光谱强度被明显增强, 当 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 的浓度分别为 3% 和

1% 时, 其发射强度为 Pb²⁺ 离子单独掺杂时的发射强度的 3 倍, 此现象可归结为 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 在 -BaB₂O₄ 中所形成的复合发光。

参考文献

- [1] FRAGOSO W D, DONEGA C D M, LONGO R L. Luminescence and energy transfer in La₂O₃-Nb₂O₅-B₂O₃: M³⁺ glasses [J]. Journal of Luminescence, 2003, 105: 97- 103.
- [2] DURMANOV S T, KUZMIN O V, KUZMICHEVA G M, et al. Binary rare-earth scandium borates for diode-pumped lasers [J]. Optical Materials, 2001, 18: 243- 284.
- [3] LEONYUK N I. Structural aspects in crystal growth of anhydrous borates [J]. Journal of Crystal Growth, 1997, 174: 301- 307.
- [4] FOLKERTS H F, ZUIDEMA J, BLASSE G. The luminescence of Pb²⁺ in lead compounds with one-dimensional chains [J]. Solid State Communications, 1996, 99(9): 655- 658.
- [5] FOLKERTS H F, BLASSE G. Two types of luminescence from Pb²⁺ in alkaline earth carbonates with the aragonite structure [J]. Journal of Physics Chemical Solids, 1995, 57(3): 303- 306.
- [6] YING P, L M K, XU D, et al. Sensitized luminescence from sol-gel derived SrAl₂O₄ co-doped with Cu²⁺ and Dy³⁺ [J]. Materials Science and Engineering, 2003, 64: 33- 36.
- [7] FOLKERTS H F, ZUIDEMA J, BLASSE G. Different types of s² ion luminescence in compounds with eulytite structure [J]. Chemical Physics Letters, 1996, 249: 59- 63.
- [8] FABENI P, KRASNIKOV A, NIKL M, et al. Stimulated self-trapped exciton emission in CsI: Pb [J]. Solid State Communications, 2003, 126: 665- 669.
- [9] FOLKERTS H F, HAMSTRA M A, BLASSE G. The luminescence of Pb²⁺ in alkaline earth sulfates [J]. Chemical Physics Letters, 1995, 246: 135- 138.

收稿日期: 2004-12-09; 修订日期: 2005-04-08

作者简介: 邹文国(1969-), 男, 博士研究生, 副教授, 主要从事硼酸盐纳米发光材料的研究, 联系地址: 山东轻工业学院(250014)。

(上接第 18 页)

- [4] 刘咏梅, 温保松. PMN-PT 陶瓷材料的微观结构、介电性能及电致伸缩效应的研究 [J]. 无机材料学报, 1994, 9(1): 117- 121.
- [5] PARK J H, KIM B K, PARK S J. Electrostrictive coefficients of 0.9 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1PbTiO₃ relaxor ferroelectric ceramics in the ferroelectricity-dominated temperature range [J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79(2): 430- 434.
- [6] OH J, LEE J, CHO S. Broadening of dielectric constant by a control of compositional fluctuation in (1-x) PMN-xPT system [J]. Ferroelectric, 1994, 158: 241- 246.

- [7] YANG Z P, QU S B, TIAN C S. Effect of excess PbO or MgO and purity of MgO on phase structure and dielectric properties of PMN-PT ceramics prepared by MSS [J]. J Mater Sci Lett, 2000, 19: 1743- 1746.

基金项目: 陕西省自然科学基金资助项目(2000C03)

收稿日期: 2004-09-15; 修订日期: 2005-04-11

作者简介: 杨祖培(1964-), 女, 博士后, 教授, 主要从事新型电子功能材料、压电材料等研究, 联系地址: 陕西省西安市陕西师范大学化学与材料科学学院(710062)。