

硼离子对铕掺杂 SiO₂ 干凝胶发光性能的影响^{*}

胡晓云^{1,2,*}, 樊君³, 白晋涛¹, 仁兆玉¹, 侯洵^{1,4}

(1. 西北大学光子学与光子技术研究所, 陕西 西安 710069; 2. 西北大学物理系, 陕西 西安 710069; 3. 西北大学化工学院, 陕西 西安 710069; 4. 中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学技术国家重点实验室, 陕西 西安 710068)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了 Al 单掺和 B, Al 共掺的 Eu 掺杂 SiO₂ 干凝胶。利用荧光光谱、IR, XRD, DSC, TG/DTG 等技术研究了硼离子、退火温度对样品发光性质的影响。经 500 °C 以上退火处理用 248 nm 激发的样品, 产生 Eu³⁺ 离子⁵D₀→⁷F_J 的特征发射, ⁵D₀→⁷F₁ 的跃迁分裂为两个峰。比较 615 nm 处的发光强度, 掺硼酸样品的发光强度是不加硼酸发光强度的 3.3 倍。这是因为 B 离子的加入, 在材料中形成了 Si—O—B 键, 破坏了对称性, 加强了 Eu³⁺ 的红光发射。当退火温度上升到 850 °C 用 350 nm 激发时, 样品有很强的 Eu²⁺ 蓝光发射, Al 单掺的发射中心在 437 nm 处, 发射半峰宽约为 70 nm, 而 B, Al 共掺样品的发光中心蓝移到 425 nm 处, 单掺样品的蓝光强度几乎是共掺样品强度的 2 倍。这是由于硼酸的加入改变了基质的网络结构, 从而导致单掺和共掺样品发射峰位和强度的改变。

关键词: 硼离子; 溶胶-凝胶法; 发光性质; (Eu³⁺, Eu²⁺, SiO₂) 干凝胶; 稀土

中图分类号: O482.31; O614.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4343(2005)06-0695-05

近年来, 由于固态激光材料及新型发光材料的发展, 采用溶胶-凝胶法制备二氧化硅玻璃发光材料成为研究的热点, 大量的研究工作集中在包括有机染料、稀土离子和过渡金属离子等在内的激活剂掺杂二氧化硅玻璃的光学性质的研究^[1~4]。对稀土掺杂的二氧化硅发光材料, 如何有效地提高其荧光效率, 成为人们关心的一个焦点。本文利用溶胶-凝胶技术制备了 Al 单掺和 B, Al 共掺的 Eu 掺杂 SiO₂ 干凝胶, 利用荧光光谱、IR, XRD, DSC, TG/DTG 等技术研究了硼离子、退火温度对样品发光性质的影响。

1 实验

准确称取一定量的硝酸铕, 硝酸铝加入到已经配制好的加硼酸的 SiO₂ 前驱溶液中, SiO₂ 溶液的摩尔比为: TEOS:EtOH:H₂O=1:2:4, 使得 Eu 的掺杂量为 0.2%, 将混合好的溶液搅拌 2 h, 陈化得溶胶。同时按同样工艺和配比制备不加硼酸掺 Eu 0.2% 的 SiO₂ 溶胶。将陈化好的溶胶先在真空干燥箱中, 在 0.09 MPa 的真空度 50 °C 下干燥 24 h,

研磨。再将 50 °C 退火处理的粉末分别在马福炉中在 300, 500, 650, 850 °C 下退火 2 h, 制得干凝胶。

用日立 F-4500 型荧光分光光度计测量荧光光谱和激发光谱; 用型号为 Compex 102 Multigas, 波长 248 nm, 输出脉宽 30 ns, 1~20 Hz 连续在线可调的 KrF 准分子激光器(Lambdaphysik 公司)作激发光源, 用美国太平洋公司生产的 2000 型光谱仪进行发射光谱的测量; 对凝胶粉末的红外光谱特征谱带分析, 采取 KBr 压片法, 用型号为 EQUINOX55 的红外光谱仪, 对样品在波长 3999.64~399.193 cm⁻¹ 范围内进行红外扫描获得样品的红外光吸收图谱; 样品的差示扫描量热(DSC)及热重和微分热重(TG/DTG)分析采用美国 TA 公司 Q600-SDT 型热分析仪。操作条件为: 样品量在 2 mg 左右, 气氛为流动氮气, 气速为 150 ml·min⁻¹, 采用 2.5, 5, 10, 15 °C·min⁻¹ 的升温速率从室温升至 1200 °C。用日本理学 D/max-3C 改进型自动 X 射线衍射仪分析干凝胶的晶相结构。

2 结果与讨论

* 收稿日期: 2005-01-14; 修订日期: 2005-06-26

基金项目: 陕西省科技厅科技攻关项目 (2004K05-G26)

作者简介: 胡晓云 (1959-), 女, 陕西西安人, 博士, 副教授; 研究方向: 溶胶-凝胶光学

* 通讯联系人 (E-mail: hxy3275@nwu.edu.cn)

2.1 发光性质

2.1.1 退火温度对发光性质的影响 对不同退火温度掺 Eu 0.2% 加硼酸干凝胶的发光光谱进行了研究。

图 1 是不同退火温度掺 Eu 0.2% 加硼酸干凝胶的发射光谱图。样品在 248 nm 激光激发下的发射光谱显示 Eu^{3+} 的特征光谱。经 650 °C 退火处理, 样品的发射谱带分别位于 576 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$), 588 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$), 597 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$), 615 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), 653 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$), 700 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$)^[4]。很显然, 其中 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的跃迁强度大于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的跃迁强度, 证明在掺 Eu 的硅基材料 SiO_2 体系中 Eu^{3+} 的格位是处于非对称中心场的^[5]。588 和 597 nm 处的峰同时对应于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的跃迁, 说明在制备的硅基材料 SiO_2 体系中, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的跃迁分裂为两个峰, 这和参考文献[4]一致。

从图 1 中可看出, 500, 650, 850 °C 退火样品中 Eu^{3+} 的特征谱线的位置基本一致。经 650 °C 退火处理的光强最大, 而 300 °C 退火的光强最弱, 650 °C 处理样品在 615 nm 处的光强是 300 °C 光强的 21 倍还多。在 50 °C 退火的样品中, Eu^{3+} 发光极弱, 检测不到, 此时材料处于凝胶状态, 含有大量的水和有机物, 它们的存在对 Eu^{3+} 的发光有猝灭作用。从 300 °C 开始 Eu^{3+} 的发光开始增加, 但增加比较缓慢, 此时处于除水和除有机物的过程。随着水和有机物的除去, Eu^{3+} 的发光逐渐增强, 从 400 ~ 650 °C 是凝胶向玻璃转变的关键时刻, 此时 Eu^{3+} 的发光强度明显增强, 红外光谱显示形成了 Si—O—B 键(909, 671 cm^{-1} 附近)。当温度进一步升高(到 850 °C)时, Eu^{3+} 的发光强度明显减弱, 这可能与两方面的原因有关: 一方面经高温退火处理的样品有一部分 Eu^{3+} 还原成了 Eu^{2+} ; 另一方面可能与退火温度太高改变了基质的网络结构, 产生非辐射跃迁的几率增加有关^[6]。 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4$) 的跃迁对退火温度有很大的依赖关系, 300 °C 退火处理的样品没有 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 的跃迁辐射, 且 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的跃迁没有发生分裂, Eu^{3+} 的特征谱线只有 4 条, 分别在 590 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$), 615 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), 650 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$) 和 698 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$) 处。经 500 °C 退火处理, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的跃迁分裂为两个

峰, 一条为中等强度 588 nm 和一条弱的肩峰状 597 nm (相对强度之比为 0.80), 而在 850 °C 退火处理中, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的跃迁分裂为很明显的两个峰, 而且强弱相近(相对强度之比为 0.94)。可见 Eu^{3+} 的发光依赖于它所处的基质结构, 但主要影响的是 Eu^{3+} 的发光强度和各跃迁的分裂程度, 对主峰的位置影响不大, 如弱的磁偶极跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 和强的电偶极跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, 在各种基质中都存在^[4]。

2.1.2 B 离子对 Eu^{3+} 发光性质的影响 图 2 是单掺 Al 和共掺 B, Al 干凝胶在 500 °C 退火下的发射光谱图, 比较 615 nm 处的发光强度, 可以看出, 掺硼酸样品的发光强度是不加硼酸发光强度的 3.3 倍。可见, 硼酸对 Eu^{3+} 离子的特征光谱有加强作用。

2.1.3 B 离子对 Eu^{2+} 发光性质的影响 图 3(a) 和(b)分别是 Al 单掺和 B, Al 共掺干凝胶经 850 °C 热处理样品的激发光谱(420 nm 监控)和发射光谱(350 nm 激发)。从图 3(a)中可以看出, 当以 420 nm 作为监控波长时, 激发光谱在 250 ~ 400 nm 范围内出现很大的宽激发带, 在 260 和 310 nm 左右

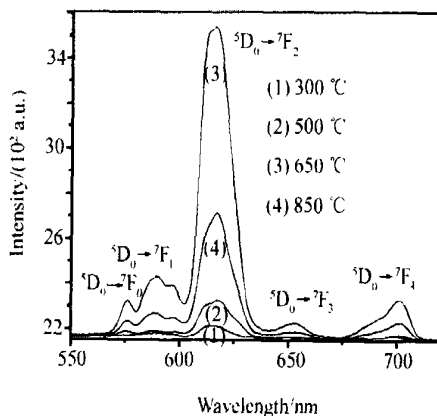


图 1 不同退火温度下干凝胶的发射光谱

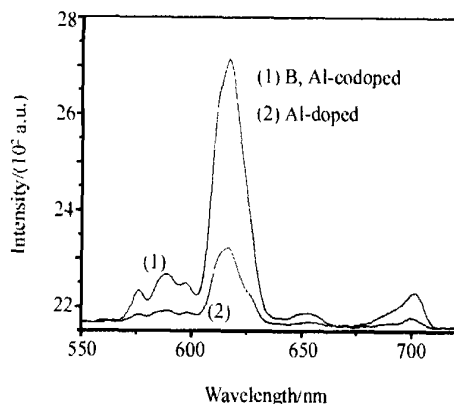


图 2 单掺 Al 和共掺 B, Al 干凝胶的发射光谱

有两个强的激发带，分别对应于 Eu^{2+} 的 $4f \rightarrow 5d$ (T_2)与 $4f \rightarrow 5d$ (E_g)吸收跃迁，属宇称允许的电偶极跃迁，振子强度大^[7]。共掺 Al, B 样品与单掺 Al 样品比较， $4f \rightarrow 5d$ (T_2)与 $4f \rightarrow 5d$ (E_g)的跃迁主峰分别由 261, 307 nm 红移至 266, 320 nm，而单掺样品的跃迁强度明显强于共掺样品，且共掺样品中的 $4f \rightarrow 5d$ (T_2)明显很弱。从图 3(b)中看出，Al 单掺和 B, Al 共掺样品的发射光谱在蓝紫区均有宽带发射，单掺的发射中心在 437 nm 处，发射半峰宽约为 70 nm，而共掺样品的发射中心蓝移到 425 nm 处，发射半峰宽变为 79 nm。

图 3 说明 Al 单掺和 B, Al 共掺样品经热处理后都发生了 Eu^{3+} 的还原，掺杂的 Eu^{3+} 转化成了 Eu^{2+} 。掺杂铝的存在改变了硅基质中稀土离子周围的结构，由于铝原子是三价，所以铝氧四面体中有一个氧原子的价电子没有得到中和，我们认为铝的结合降低了硅的碱性度，增加了 Eu^{3+} 周围铝氧四面体中氧原子的电子贡献能力，进一步促使

Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+} ^[8]。一般认为，掺 Eu 样品的蓝光发射主要是由于 Eu^{2+} 离子 $4f-5d$ 跃迁引起，基质环境的变化，会导致发光性能的变化^[9]。因此，当 H_3BO_3 加入时， BO_3^- 与 AlO_4^- 阴离子基团共用电子对方式不同，从而使整个阴离子基团的相对电负性不同。我们认为可能在 B, Al 共掺样品中整个阴离子基团与 Eu^{2+} 离子的共价程度减弱，引起了 $4f-5d$ 之间的发射峰能量增加、波长变短，使得 Eu^{2+} 离子的发射峰蓝移。但具体的作用过程和机制目前不是很清楚，还有待于进一步研究。

比较图中单掺 Al 和 Al, B 共掺干凝胶的发射光谱知，单掺干凝胶仅仅只有一个蓝光的宽带发射，而共掺样品除了蓝光的宽带发射之外，还有两个 Eu^{3+} 离子的发射带分别位于 594 nm 和 622 nm 处，单掺样品的蓝光强度几乎是共掺样品强度的 2 倍，说明在单掺样品中 Eu^{3+} 离子几乎完全还原成 Eu^{2+} 离子，而在共掺样品中只有部分 Eu^{3+} 离子还原为 Eu^{2+} 离子，进一步说明 B 离子对蓝光有减弱作用。单掺和共掺样品发射峰位和强度的改变，暗示着 B 离子的加入对样品的发光性质产生了影响。

2.2 结构分析

利用 XRD 对热处理的 Al, B 共掺杂 SiO₂ 凝胶进行分析显示，所有样品只在 22.2° 处有一个衍射峰，说明样品是无定形的，同时也表明在掺杂浓度范围内 Eu 并未形成其他的相，还是以 Eu 离子形式存在。

图 4 是 B, Al 共掺样品经 50 °C 退火处理后的 DSC, TG/DTG 曲线图。从 DSC 曲线可以看出，在 90 °C 处有一个强的吸热峰，这是水和溶剂中有机成分挥发产生的结果，与 DSC 吸热峰的范围相对

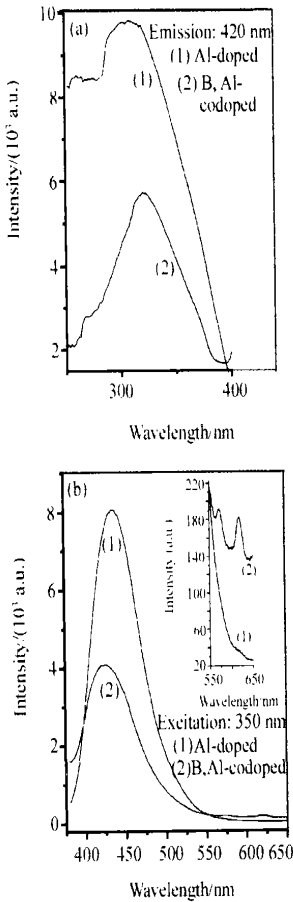


图 3 单掺 Al 和共掺 B, Al 干凝胶经 850 °C 退火样品的激发光谱(a)和发射光谱(b)

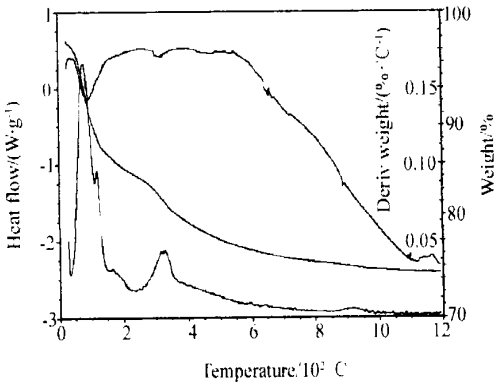


图 4 共掺 B, Al 干凝胶的 DSC, TG/DTG 曲线

应, TG 曲线也显示有明显的重量丢失现象, 热失重的微分曲线 DTG 显示最大失重点温度为 $78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。另外, 在 $313\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处 DSC 曲线有一弱的吸收峰, 而 TG 曲线显示在 $313\sim 942\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内有少量的重量丢失, 这可以认为是羟基和配位水逐渐丧失的结果, DTG 曲线表明最大失重点温度为 $321\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在大于 $942\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的范围内, TG 曲线显示几乎没有重量损失。

为了研究掺杂的 SiO_2 干凝胶在热处理过程中的结构变化, 测量了掺 $\text{Eu}0.2\%$ 加硼酸 SiO_2 干凝胶在各种退火温度下和不加硼酸 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火处理的 IR 光谱, 结果显示在图 5。经 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理的红外光谱图中, 3421 和 1644 cm^{-1} 的吸收峰分别是一 OH 基团伸缩振动和 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 链之间的弯曲振动引起的, 与游离水 (毛细孔水和表面吸附水) 及结构水有关^[10]; 1417 cm^{-1} 峰是 BO_3 的伸缩振动引起的; $1078, 795, 450\text{ cm}^{-1}$ 峰来自于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的伸缩振动和弯曲振动^[11,12]; 952 cm^{-1} 处的吸收峰归结于 $\text{Si}-\text{OH}$ 反对称伸缩振动; 而 1193 cm^{-1} 处的吸收峰是 $\text{C}-\text{O}$ 键的伸缩振动, 639 cm^{-1} 是 CH 键的变形振动, 547 cm^{-1} 是 $\text{C}-\text{CO}-\text{C}$ 的面内弯曲振动^[13], 这表明在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火处理的样品中含有大量的有机物, 到 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 材料中的这些有机物已完全除去。随着热处理温度的升高, 位于 $1078, 795\text{ cm}^{-1}$ 的峰向长波方向移动, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 带的吸收峰 ($1080, 800, 450\text{ cm}^{-1}$ 附近) 变得较强 ($50\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 增强, $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 一样), 水的吸收峰 ($3421,$

1644 cm^{-1} 附近) 变得越来越弱。这些差异表明, 退火温度改变了网络结构, 随着退火温度的升高, 样品中羟基和水的含量减少。 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火处理的样品中已经观察不到结构水的振动吸收 (1640 cm^{-1} 附近), 只有很弱的游离水 (3424 cm^{-1} 处) 的吸收, 说明结构水已完全除去, 而 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 Eu^{3+} 的发光明显增强, 说明水对 Eu^{3+} 的发光有猝灭作用。另外, 由于羟基对荧光具有猝灭效应^[14], 所以羟基含量降低也有助于提高发光强度。

$500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火处理样品的红外光谱已发生了变化, 950 cm^{-1} 附近的 $\text{Si}-\text{OH}$ 反对称伸缩振动吸收峰消失, 在 671 cm^{-1} 处多了一个 $\text{Si}-\text{O}-\text{B}$ 的对称伸缩振动, 到 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 在 909 cm^{-1} 处又产生了一个新的吸收峰, 是 $\text{Si}-\text{O}-\text{B}$ 的反对称伸缩振动引起的。表明在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上退火温度下, B 参与到了 $\text{Si}-\text{O}$ 网络中, 即可能由 $\text{Si}-\text{OH}$ 转变为 $\text{Si}-\text{O}-\text{B}$ ^[6]。此时 Eu^{3+} 的发光明显增强, 说明 B 参与到了 $\text{Si}-\text{O}$ 网络中, 破坏了网络的对称性, 对 Eu^{3+} 的发光有利。

比较单掺 Al 和 Al, B 共掺干凝胶经 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火处理的 IR 光谱可以看到, 共掺光谱除了在 1407 cm^{-1} 处多了 BO_3 的伸缩振动吸收峰外, 在 671 cm^{-1} 处还多了 $\text{Si}-\text{O}-\text{B}$ 的对称伸缩振动, 说明硼酸的加入改变了基质的网络结构, 从而导致其发光性能的变化。

3 结 论

因 B 离子的加入, 在材料中形成了 $\text{Si}-\text{O}-\text{B}$ 键, 破坏了网络的对称性, 加强了 Eu^{3+} 的红光发射。当退火温度上升到 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 所得样品用 350 nm 激发时, 产生很强的 Eu^{2+} 蓝光发射。Al 单掺的发射中心在 437 nm 处, 发射半峰宽约为 70 nm , 而 B, Al 共掺样品的发射中心蓝移到 425 nm 处, 发射半峰宽变为 79 nm , 单掺样品的蓝光强度几乎是共掺样品强度的 2 倍。掺杂铝的存在降低了硅的碱性度、增加了 Eu^{3+} 周围铝氧四面体中氧原子的电子贡献能力, 促使 Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+} 。当 H_3BO_3 加入时, BO_3^- 与 AlO_4^- 阴离子基团共用电子对方式不同, 在 B, Al 共掺样品中整个阴离子基团与 Eu^{2+} 离子的共价程度减弱, 引起了 $4f-5d$ 之间的能级间距增加, 使得 Eu^{2+} 离子的发射峰蓝移。

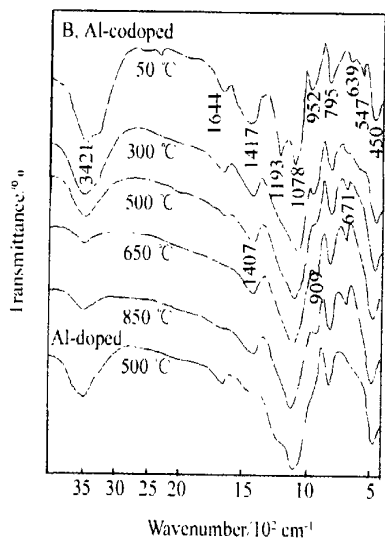


图 5 单掺 Al 和共掺 B, Al 干凝胶的红外光谱

参考文献:

- [1] 翁之望, 郭 范, 谢 谨, 等. Zn₂SiO₄ 基体掺杂稀土离子纳米粉体的制备和光谱特性 [J]. 中国稀土学报, 2002, 20(6): 591.
- [2] Ding Y F, Min H, Yu X B. New Eu-doped phosphor by sol-gel process [J]. Materials Letters, 2004, 58: 413.
- [3] 刘晃清, 王玲玲, 秦伟平. 二氧化锆纳米材料中 Eu³⁺ 的发光性质 [J]. 物理学报, 2004, 53(1): 282.
- [4] 王喜贵, 吴红英, 谢大斌, 等. 掺 Eu³⁺ 硅基材料的发光性质 [J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(2): 270.
- [5] 张步新, 赵伟明, 朱文清, 等. SiO₂ 气凝胶玻璃中 Eu³⁺ 离子的跃迁 [J]. 无机材料学报, 2000, 15(4): 729.
- [6] 王喜贵, 吴红英, 翁诗甫, 等. Tb 掺杂 SiO₂-B₂O₃-NaF 玻璃的制备及发光性质 [J]. 物理化学学报, 2003, 19(5): 400.
- [7] 丁云峰, 余锡宾, 杨仕平, 等. (K, Sr)Cl SiO₂ 复合凝胶的荧光性能 [J]. 中国稀土学报, 2003, 21(6): 722.
- [8] Kamata N, Satoh C, Tosaka K, et al. Blue emission and energy transfer characteristics of Eu-doped sol-gel glasses without post-processing [J]. Non-Cryst. Solids, 2001, 293-295: 598.
- [9] Biswas A, Friend C S, Maciel G S, et al. Optical properties of europium doped gels during densification [J]. Non-Cryst. Solids, 2000, 261: 9.
- [10] 常建华, 董绮功. 波谱原理及解析 [M]. 北京: 科学出版社, 2001. 79.
- [11] Zhang Q Y, Pita K, Ye W, et al. Influence of annealing atmosphere and temperature on photoluminescence of Tb³⁺ or Eu³⁺-activated zinc silicate thin film phosphors via sol-gel method [J]. Chemical Physics Letters, 2002, 351: 165.
- [12] Lin J, Baerner K. Tunable photo-luminescence in sol-gel derived silica xerogels [J]. Materials Letters, 2000, 46: 90.
- [13] Qian G D, Wang M Q, Wang M, et al. Structural evolution and fluorescence properties of Tb³⁺-doped silica xerogels in the gel to glass conversion [J]. Journal of Luminescence, 1997, 75: 65.
- [14] Pope E J A, Mackenzie J D. Nd-doped silica glass I: structural evolutions in the sol-gel state [J]. Non-Cryst. Solids, 1988, 106: 236.

Enhanced Emission of Eu³⁺ in Boron Ions-Doped Sol-Gel SiO₂ Phosphors

Hu Xiaoyun^{1,2*}, Fan Jun³, Bai Jintao¹, Ren Zhaoyu¹, Hou Xun^{1,4} (1. *Institute of Photonics & Photon Technology, Northwest University, Xi'an 710069, China*; 2. *Department of Physics, Northwest University, Xi'an 710069, China*; 3. *Chemical Engineering College, Northwest University, Xi'an 710069, China*; 4. *State Key Laboratory of Transient Optics and Technology, Xi'an Institute of Optics & Precision Mechanics, Academy of Sciences of China, Xi'an 710068, China*)

Abstract: Al-doped and B, Al-codoped silica xerogel was fabricated by sol-gel process. The influence of B ions and annealing temperature on luminescent properties of phosphors were studied by using fluorescence spectrum, X-ray diffraction, DSC, TG/DTG analysis and IR spectrum. The heat treatment has a large effect on the luminescent properties. Under 248 nm excitation, the emission spectrum of samples heated shows characteristic emission peaks of Eu³⁺ ions are, which are due to the transitions of ⁵D₀→⁷F_J (J=0, 1, 2, 3, 4) of Eu³⁺, respectively. The transition of ⁵D₀→⁷F₁ is split into two peaks. When B is introduced to the Eu-

doped samples, the red Eu³⁺ emission is enhanced remarkably. This is mainly associated with the formation of Si—O—B bonds in the luminescent materials and the lowering of network symmetry. When the sample heated up to 850 °C was excited at 350 nm, strong blue Eu²⁺ emission band centered at 437 nm is observed for Al-doped silica xerogel. Compared with Al-doped sample, the blue emission center of B, Al co-doped sample shifts to 425 nm and the intensity becomes weaker. This is due to the modification of network structure by the addition of B ions.

Key words: Boron ions; sol-gel method; luminescent properties; (Eu³⁺, Eu²⁺, SiO₂) xerogel; rare earths