

(Li,Ca,A)₂SiO₄:Eu,Bi 发光体的合成 和发光性能的研究(A = Al,Y,La,Gd)

李彬

田一光

(吉林大学材料科学系,长春 130023) (沈阳化工学院精细化工系,沈阳 110021)

孟继武

(中国科学院长春物理研究所,长春 130022)

为了寻找新的发光基质材料,用高温固相反应合成了(Li,Ca,A)₂SiO₄:Eu,Bi 系列发光体(A = Al,Y,La,Gd)。通过激发光谱和发射光谱的测试,首次在碱土金属硅酸盐体系中研究了Al, Y, La, Gd 等三价金属离子对 Bi³⁺、Eu³⁺发光特性和 Bi³⁺敏化 Eu³⁺发光性能的影响,得到了良好的基质组成。实验结果表明,基质中适当含量的 Gd³⁺可大幅度提高 Eu³⁺的发光强度,使⁵D₀-⁷F₂ 发射强度增加 6 倍。Bi³⁺对 Eu³⁺有很好的敏化作用,以 A = Gd 或 Al 时较好,对⁵D₀-⁷F₁ 辐射跃迁的敏化效果尤为突出。

关键词: 无机材料 光致发光 硅酸盐

引言

在许多基质中, Bi³⁺对 Eu³⁺具有很强的敏化作用^(1,2), 基质中的 Gd³⁺组分能增强这种敏化的效果,使 Eu³⁺的发光效率得到很大提高^(3,4)。我们已经发现在 Ca₂SiO₄:Eu,Bi 中 Bi³⁺对 Eu³⁺也有较好的敏化作用⁽⁵⁾, 并且 Gd³⁺在 Ca₂SiO₄ 基质中也能促进 Bi³⁺对 Eu³⁺的敏化⁽⁶⁾。为了寻找新的发光基质材料,我们在研制 Eu³⁺、Tb³⁺等离子激活的碱土金属硅酸盐发光材料工作的基础上^(7,8), 用高温固相反应首次合成了(Li,Ca,A)₂SiO₄:Eu,Bi(A = Al,Y,La,Gd)系列发光体,研究了不同三价金属离子对 Bi³⁺、Eu³⁺的发光特性和 Bi³⁺对 Eu³⁺的敏化效果的影响,得到了良好的基质组成和一些规律性结果。

实验

本工作以 CaCO₃、Li₂CO₃、Al₂O₃、SiO₂、Bi₂O₃、Y₂(C₂O₄)₃、La₂(C₂O₄)₃、Gd₂(C₂O₄)₃ 和 Eu₂(C₂O₄)₃ 为合成原料。其中 CaCO₃、Li₂CO₃、Bi₂O₃ 按以前工作相同方法制备^(6,7,8); Al₂O₃ 是由 AlCl₃·6H₂O (AR)溶于二次去离子水后用 NH₃·H₂O (AR) 制成含水氧化铝,用前于 900℃ 灼烧 4 小时制得; SiO₂ 是将光谱纯 H₂SiO₃ (上海试剂总厂, 99.99%) 在 900℃ 分解 4 小时制得; 各稀土草酸盐是分别将 Eu₂O₃ (99.999%)、Y₂O₃ (99.997%)、La₂O₃ (99.95%)、Gd₂O₃ (99.95%) 溶于 HNO₃ (G.R.) 和 H₂O₂ (G.R.) 混合液中,然后用 H₂C₂O₄ (光谱纯,北京化工厂) 溶液沉淀成草酸盐而制得。在制备中经化学法或分级沉淀法提纯。

按所需的摩尔比定量称取各原料试剂,在玛瑙研钵中研细混匀,装入氧化铝刚玉坩埚中,在 950℃ 恒温 4 小时,烧成二次,然后将试样粉碎并过 220 目筛。用日立 F-4000 型荧光

分光光度计测试各发光体的激发光谱和发射光谱,以相对强度为指标。

结果与讨论

一. Gd^{3+} 对 Eu^{3+} 、 Bi^{3+} 发光特性的影响和最佳基质组成的确定

首先,固定 Eu^{3+} 和 Bi^{3+} 的掺杂量(摩尔分数),在 $(Li,Ca,Gd)_2SiO_4:Eu,Bi$ 中改变 Gd^{3+} 的含量(加入与三价金属离子相同摩尔的 Li^+ 以补偿电荷),以寻找最佳基质组成。当用 393nm 紫外线(图 1)激发时,随着 Gd^{3+} 含量在 0.01~1.00mol 范围内增加, Eu^{3+} 的发射逐渐增强,其中 ${}^5D_0-{}^7F_2$ 红光发射(图 2, 614nm)增加较快。当 Gd^{3+} 含量达到 0.10mol 时, Eu^{3+} 的发光以橙色(586nm)为主变为以红色为主。当 Gd^{3+} 含量从 0.40mol 进一步增加到 0.50mol 时, Eu^{3+} 的发射强度出现了突跃,614nm 的发射强度(相对值)从 19.25 增加到 109.20 变化幅度为 5.7 倍(图 2, a, c)。这一突跃对提高 Eu^{3+} 激活发光材料的发光强度和红光单色性很有意义。另外,从图 1 所示的激发光谱中可以看出,465nm 吸收线有可观的强度(这是不常见的)。表示在蓝色光的激发下,也可产生发光。

Gd^{3+} 含量达到 0.06mol 以后, Eu^{3+} 发射的激发光谱中开始出现 Bi^{3+} 的吸收带,最大峰值位于 265nm(图 1a),随着 Gd^{3+} 含量继续增加到 0.50mol,该吸收带逐渐增至最强,同时峰值移到了 285nm,并且出现了 Gd^{3+} 的特征谱线(277nm, 311nm, 图 1b)。研究结果表明,随着 Gd^{3+} 含量的增加,发光体的晶体结构发生了不同程度的变化,这是造成 Bi^{3+} 吸收带位移和 Eu^{3+} 发光增强的原因之一(另文讨论),对比图 2a 和图 2b 可以看出,当 Gd^{3+} 含量为 0.40mol 时,用 265nm 激发 Bi^{3+} ,可以使 Eu^{3+} 的主要发射强度分别增加 1.8 倍(${}^5D_0-{}^7F_2$)和 6.8 倍(${}^5D_0-{}^7F_1$)。由此得出,在基质中增加了 Gd^{3+} 确实促进了 Bi^{3+} 对 Eu^{3+} 的敏化作用,增强了 Eu^{3+} 的特征发光,有利于短紫外线能量的利用。由于 ${}^5D_0-{}^7F_1$ 跃迁发射来自于具有反演对称中心位置的 Eu^{3+} 离子^(1,2),因此 Bi^{3+} 对 Eu^{3+} 的敏化作用主要体现在向处于具有反演对称中心位置的 Eu^{3+} 离子传递能量。 Gd^{3+} 的含量也影响 Bi^{3+} 对 Eu^{3+} 的敏化效果。当 Gd^{3+} 为 0.30mol 时, Bi^{3+} 对 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0-{}^7F_1$ 跃迁发射敏化效果最好,而当 Gd^{3+} 为 0.50mol 时,激发 Bi^{3+} 得到的 Eu^{3+} 发射强度比值(${}^5D_0-{}^7F_2/{}^5D_0-{}^7F_1$)最大(图 3, 图 4)。由以上实验结果得出, Gd^{3+} 含量为 0.50mol 时 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0-{}^7F_2$ 跃迁发射最强, Bi^{3+} 对 Eu^{3+} 敏化效果也使 ${}^5D_0-{}^7F_2$ 突然增强,故基质最佳组成为 $Li_{0.5}CaGd_{0.5}SiO_4$ 。

二. Al,Y,La,Gd 对 Eu^{3+} 和 Bi^{3+} 发光特性的影响

Bi^{3+} 和 Eu^{3+} 的发光特性受基质的组成和晶体结构的影响^(1,9)。在 Al,Y,Gd,La 这些三价金属离子中,虽然只有 Gd^{3+} 离子具有传输能量所需的可利用能级,但它们的半径不同,这必然造成掺杂离子配位环境的改变,从而影响 Bi^{3+} 和 Eu^{3+} 的发光特性。因此,我们以 $Li_{0.5}CaA_{0.5}SiO_4:Eu,Bi$ 为基质组成,分别合成了 $A=Al,Y,La,Gd$ 各试样,得到如下结果。在 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0-{}^7F_2$ 发射对应的激发光谱中, Eu^{3+} 的特征激发线除了强度外,其峰位和数目无大变化(图 5),但 Bi^{3+} 的吸收带的位置和相对强度明显不同并可与 Eu^{3+} 的电荷转移跃迁带(c.t.)明显区别开。随着 $A(III)$ 离子半径的增大, Bi^{3+} 吸收带发生红移,反映了 Bi^{3+} 离子基态和激发态之间的能级差逐渐减小,晶体场强渐弱。激发 Bi^{3+} 离子都产生了 Eu^{3+} 的特征发射,其强度以 $A=Al$ 或 Gd 较高,同时也产生不同程度的 Bi^{3+} 发射,这表明 Bi^{3+} 未能将能量全部传递给 Eu^{3+} 离子。

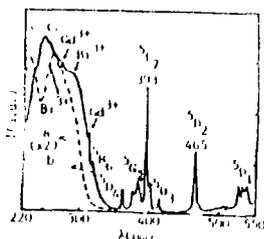


图 1 激发光谱

Fig.1 Excitation spectra of the Eu³⁺ emission in Li_xCa_{2-2x}Gd_{x-y}SiO₄:Eu,Bi_x λ_{em} = 614nm a-x = 0.40mol, b-x = 0.50mol

图 2 发射光谱

Fig.2 Emission spectrum of Li_xCa_{2-2x}Gd_{x-y}SiO₄:Eu,Bi_x a-x = 0.40mol, λ_{em} = 393nm b-x = 0.40mol, λ_{em} = 265nm c-x = 0.50mol, λ_{em} = 393nm

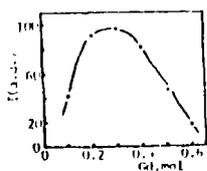
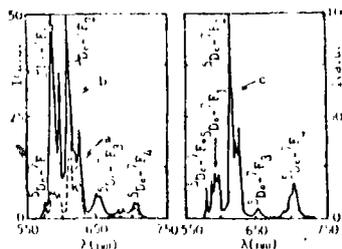


图 3 激发 Bi³⁺时 Gd³⁺含量对 Eu³⁺ 发射强度(588nm)的影响

Fig.3 Emission intensities of Eu³⁺ ion as a function of the Gd³⁺ concentrations in (Li,Ca,Gd)₂SiO₄:Eu,Bi, excitation into Bi³⁺ absorption band

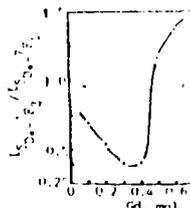


图 4 激发 Bi³⁺时 Gd³⁺含量对 Eu³⁺ 发光强度比的影响

Fig.4 Ratio I_{D₅₋₇F₃} / I_{D₂-F₁} of Eu³⁺ emissions as a function of the Gd³⁺ concentration in (Li,Ca,Gd)₂SiO₄:Eu,Bi

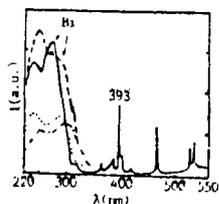


图 5 不同 A 时的激发光谱

Fig.5 Excitation spectra of Li_{0.5}CaA_{0.472}SiO₄:Eu_{0.025}Bi_{0.003} for Eu³⁺ emission

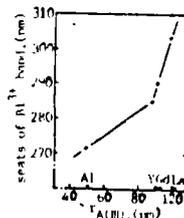


图 6 Bi³⁺吸收带位置与 A(III)半径的关系

Fig.6 Situations of Bi³⁺ band in the excitation spectra of Li_{0.5}CaA_{0.5}SiO₄:Eu,Bi for Eu³⁺ emission

随着 A(III)离子半径的增加, Eu^{3+} 发射谱线的数目增多, 即能级劈裂趋于严重, 各跃迁的相对发射强度逐渐增加(表1), 在 Y, Gd, La 之间更为明显, ${}^5D_0-{}^7F_2$ 发射强度比 ${}^5D_0-{}^7F_1$ 的增加得快。在相同测试条件下 ($\lambda_{\text{ex}} = 395\text{nm}$), A = Gd 时的发射强度是 $\text{Y(V,P)O}_4 : \text{Eu}$ (上海跃龙化工厂, 1987, 8)发光强度的 1.6 倍。

表1 $\text{Li}_{0.5}\text{CaA}_{0.472}\text{SiO}_4 : \text{Eu}_{0.025}\text{Bi}_{0.003}$ 中 Eu^{3+} 的发射谱线及相对强度, $\lambda_{\text{ex}} = 393\text{nm}$

Table 1 Lines and Relative Intensities of Eu^{3+} Emission in $\text{Li}_{0.5}\text{CaA}_{0.472}\text{SiO}_4 : \text{Eu}_{0.025}\text{Bi}_{0.003}$

	${}^5D_0-{}^7F_0$		${}^5D_0-{}^7F_1$			${}^5D_0-{}^7F_2$				${}^5D_0-{}^7F_3$		${}^5D_0-{}^7F_4$		
	578(nm)		588	594	596	611	614	620	625	652	660	685	693	704
Al	—	—	46	21		128	30	—	10	5	—	—	—	15
Y	8		58	65	42	—	168	70	35	13	—	—	30	25
Gd	46		80	133	115	—	460	195	175	20	8	10	40	90
La	42		60	215	176	230	318	442	122	30	15	21	70	140

参 考 文 献

- [1] Blasse, G., *Rev. Inorg. Chem.*, **5**(4), 319(1983).
- [2] Su Qiang, Borthou, C. et al., *J. Lumin.*, **28**, 1(1983).
- [3] Hao Zhiran, Blasse, G., *Mat. Chem. Phys.*, **12**, 257(1985).
- [4] Fu Wentian, Fouassier, C., Hagenmuller, P., *Mat. Res. Bull.*, **22**, 899(1987).
- [5] 李彬, 田一光等, *发光学报*, **10**(2), 110(1989).
- [6] Li Bin, Tian Yiguang, Bai Yubai, *Mat. Res. Bull.*, **24**(8), 961(1989).
- [7] 李彬, 白玉白等, *应用化学*, **1**(3), 1(1984).
- [8] 李彬, 白玉白等, *科学通报*, **30**(3), 186(1985).
- [9] Blasse, G., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Ed. by K.A. Gschneider and L. Eyring, Vol. 4, Chapter 34, p. 237, North-Holland Publishing Co. (1979).

STUDIES ON THE SYNTHESIS AND LUMINESCENCE

PROPERTIES OF (Li,Ca,A)₂SiO₄:Eu,Bi

Li Bin Tian Yiguang Meng Jiwu

*(Department of Material Science, Jilin University, Changchun 130023)**(Department of Fine Chemical Technology, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110021)**(Changchun Institute of Physics, Academia Sinica of P.R.China, Changchun 130022)*

The luminophors of $(\text{Li}_x\text{Ca}_{2-2x}\text{A}_{x-y-z})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}_y\text{Bi}_z$ ($\text{A} = \text{Al}, \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$) series were synthesized by solid state reactions in order to seek new host materials of photoluminophors.

In the excitation spectrum for Eu^{3+} emission, there is an intensive absorption band of Bi^{3+} , and its maximum depends on the radii of A(III) ions, besides the excitation lines of Eu^{3+} ions. The emission lines of Eu^{3+} ions at about 588nm (${}^3D_0-{}^7F_1$) and 614nm (${}^5D_0-{}^7F_2$) can be greatly intensified by exciting into the Bi^{3+} ion absorption band. For $\text{Gd} = 0.5\text{mol}$, the intensity of ${}^5D_0-{}^7F_2$ emission is increased by 6 times as compared with $\text{Gd} = 0.4\text{mol}$. The Bi^{3+} ion can transfer a part of excitation energy to Eu^{3+} ion and acts as both sensitizer and co-activator, and the Gd^{3+} ions in the host can promote the energy transfer processes.

The intensity ratio ${}^5D_0-{}^7F_2 / {}^5D_0-{}^7F_1$ of Eu^{3+} emission can be raised as A(III) ion radius is larger and the ${}^5D_0-{}^7F_2$ emission is up to the most for $\text{A} = \text{La}$.

Keywords: inorganic material photoluminescence silicate