

REBO₃ 中 Ce³⁺和 Bi³⁺对 Sm³⁺光致发光的影响

郭凤瑜

(北京大学化学系, 北京 100871)

彭夷安

(湖南医学专科学校, 长沙 410006)

在紫外光(UV)激发下, 系统地研究了 REBO₃(RE=La, Gd, Y)中 Sm³⁺, Ce³⁺和 Bi³⁺的发射光谱、激发光谱及其发光强度与组成、结构的关系。结果表明: Ce³⁺、Bi³⁺均可敏化 LaBO₃ 中 Sm³⁺的发光; 而在 GdBO₃ 和 YBO₃ 中, 只有 Bi³⁺能敏化 Sm³⁺的发光, Ce³⁺猝灭 Sm³⁺的发光。本文还探讨了三种基质中 Sm³⁺发光浓度猝灭的机理。

关键词: 光致发光 能量传递 浓度猝灭 REBO₃ 铈 铋 钇

Sm³⁺是发光材料激活剂中比较重要的一种稀土离子, Ce³⁺和 Bi³⁺是常用的敏化剂。近年来对稀土硼酸盐为基质的磷光体研究较多, 但文献中对 REBO₃(RE=La, Gd, Y)中 Sm³⁺的发光研究很少, 仅简要报道过 YBO₃ 中 Ce³⁺、Bi³⁺有可能敏化 Sm³⁺的发光^{〔1〕}, 以及 GdBO₃ 中 Bi³⁺、Pr³⁺可敏化 Sm³⁺的发光^{〔2〕}。本文详细地研究了 REBO₃ 中 Sm³⁺、Ce³⁺和 Bi³⁺光致发光与组成和结构的关系; Bi³⁺、Ce³⁺、Gd³⁺对 Sm³⁺发光的敏化作用和 Sm³⁺发光浓度猝灭的机理。

实验部分

原料中稀土氧化物的纯度均为 99.99%, H₃BO₃、Bi₂O₃ 及助熔剂为分析纯。各种元素的浓度均用摩尔分数表示。采用高温固相扩散法制备磷光体。先在空气中 900℃-1000℃予烧 2 小时, 再在还原性气氛中灼烧 2 小时。产物经 BD-80 型 X 射线粉末衍射仪确定为单一物相。用校正过的日立 850 型荧光分光光度计测定试样的发射光谱和激发光谱。

结果和讨论

一. REBO₃ 中 Sm³⁺的发光

1. 激发光谱与发射光谱

图 1 为 LaBO₃ 和 GdBO₃ 中 Sm³⁺的激发光谱。YBO₃ 中 Sm³⁺的激发光谱与 LaBO₃ 中 Sm³⁺的光谱基本相同。这三种基质 Sm³⁺激发光谱中 $\lambda < 320\text{nm}$ 的短波部分的强激发带为基质激发带, $\lambda > 320\text{nm}$ 长波部分的一组锐峰则对应于 Sm³⁺的 $f-f$ 跃迁。按 La-Gd-Y 的顺序, Sm³⁺的激发峰稍向长波方向移动, 以其最强激发峰为例, 波长分别为 404nm, 406nm 和 408nm。

而且在 GdBO_3 的激发光谱中还出现了 $\text{Gd}^{3+} {}^8S \rightarrow {}^6D$ 、 6I 和 6P 跃迁的 246nm, 254nm, 275nm, 307nm 和 313nm 激发峰, 表明在 GdBO_3 中存在着 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ 的能量传递。但由于这些 Gd^{3+} 激发峰均为禁戒的 $f-f$ 跃迁, 对紫外光的吸收系数小, 因而对 Sm^{3+} 发光的敏化作用弱。

LaBO_3 中 Sm^{3+} 的发射光谱示于图 2。由图 2 可见, Sm^{3+} 的四组发射峰波长为 563nm, 602nm, 646nm 和 703nm, 分别对应于 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$, ${}^6H_{7/2}$, ${}^6H_{9/2}$ 和 ${}^6H_{11/2}$ 跃迁。 GdBO_3 与 YBO_3 中 Sm^{3+} 的发射光谱和图 2 相似。各发射峰与激发峰一样, 按 La-Gd-Y 的顺序稍向长波方向移动, 这种变化可能与基质晶格和阳离子半径的改变有关。 LaBO_3 为正交晶系, 具有文石结构, 与 Sm^{3+} 离子直接配位的氧离子数为 9; GdBO_3 和 YBO_3 均为六方晶系,

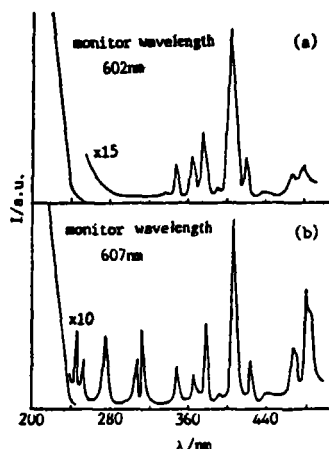


图 1 $\text{La}_{0.99}\text{Sm}_{0.01}\text{BO}_3$ (a) 和 $\text{Gd}_{0.99}\text{Sm}_{0.01}\text{BO}_3$ (b) 的激发光谱

Fig. 1 Excitation spectra of $\text{La}_{0.99}\text{Sm}_{0.01}\text{BO}_3$ (a) and $\text{Gd}_{0.99}\text{Sm}_{0.01}\text{BO}_3$ (b)

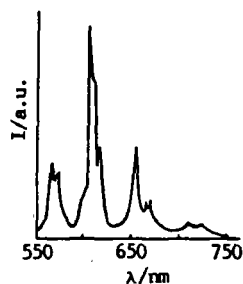


图 2 254nm 激发下, $\text{La}_{0.99}\text{Sm}_{0.01}\text{BO}_3$ 的发射光谱

Fig. 2 Emission spectrum of $\text{La}_{0.99}\text{Sm}_{0.01}\text{BO}_3$ under the excitation of 254nm

与 Sm^{3+} 离子直接配位的氧离子数为 $6+6'$ 。随着 Sm^{3+} 离子周围配位氧离子数的增加, 晶场对称性增高, Sm^{3+} 在后两种基质中的发射峰发生红移。这些结果与 Ce^{3+} 在这三种基质中的发光性质相似^[3]。 GdBO_3 与 YBO_3 同晶, 但由于 Y^{3+} 的离子半径 (6 配位, 0.0900nm) 比 Gd^{3+} 的离子半径 (6 配位, 0.0938nm) 小, 而两种离子的电负性均为 1.2, 所以 Y^{3+} 离子的电负性与离子半径的比值 X/R 值较大, 有利于 Sm^{3+} 与配位氧之间共价性的增强, 故 Sm^{3+} 在 YBO_3 中的发射峰波长比同晶 GdBO_3 更长。

2. Sm^{3+} 含量对 Sm^{3+} 发射强度的影响

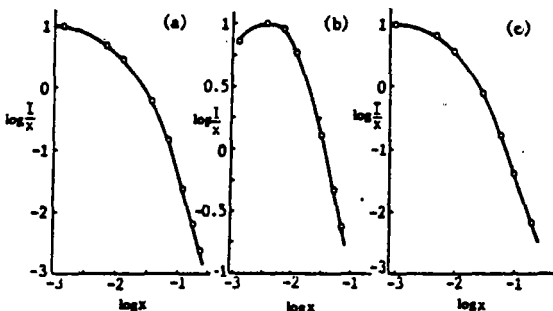
在三种不同的基质中, Sm^{3+} 的发射强度随 Sm^{3+} 含量变化的规律是一致的。即低浓度时 Sm^{3+} 的发射强度随 Sm^{3+} 含量的增加而迅速增大, 在 $x_{\text{Sm}} = 0.005 \sim 0.01$ 左右时达到极大值。然后随 Sm^{3+} 含量增加, 由于自身浓度猝灭而强度下降。根据 D.L.Dexter^[4] 有关无机磷光体浓度猝灭的工作, 发光强度 I 与 $x[1+\beta(x)^{\theta/3}]^{-1}$ 成正比 (式中 x 是激活剂离子的摩尔分数, β 为常数, $\theta = 6, 8, 10$ 时, 分别代表电偶极-偶极, 电偶极-四极, 电四极-四极相互作用)^[5]。当

x 足够大使得 $\beta x^{\theta/3} \gg 1$ 时, 得 $I \propto x(\beta x^{\theta/3})^{-1}$ 或 $\lg \frac{I}{x} = C - (\theta/3) \lg x$. 我们以 Sm³⁺ 的 $f-f$ 跃迁激发峰 406nm 作激发光源, 分别对 La_{1-x}Sm_xBO₃, Gd_{1-x}Sm_xBO₃ 和 Y_{1-x}Sm_xBO₃ 体系中 Sm³⁺ 的 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ 发射作 $\lg \frac{I}{x} \sim \lg x$ 关系曲线(见图 3). 由浓度猝灭直线部分的斜率求得 θ 值分别为 10, 6 和 8, 说明在 LaBO₃, GdBO₃ 和 YBO₃ 中 Sm³⁺ ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ 跃迁发射的自身浓度猝灭机理分别为电四极-四极, 电偶极-偶极和电偶极-四极相互作用, 即基质不同希土离子同一能级发射的浓度猝灭机理也不相同.

图 3 406nm 激发下, La_{1-x}Sm_xBO₃(a),
Gd_{1-x}Sm_xBO₃(b) 和 Y_{1-x}Sm_xBO₃(c)
的 $\lg \frac{I}{x} \sim \lg x$ 关系曲线

Fig.3 $\lg \frac{I}{x} \sim \lg x$ curves for

La_{1-x}Sm_xBO₃(a),
Gd_{1-x}Sm_xBO₃(b)
and Y_{1-x}Sm_xBO₃(c) excited
by 406nm



二. REBO₃ 中 Ce³⁺ 对 Sm³⁺ 发光的影响

REBO₃ 中 Ce³⁺ 的光谱特性已有报道⁽³⁾. LaBO₃ 中的 Ce³⁺ 在 250–280nm 有较强的激发带, 它能很好地吸收 254nm 紫外光. 而且峰值波长位于 356nm 和 380nm 的 Ce³⁺ 发射带与 Sm³⁺ 的激发峰重迭, 有可能敏化 Sm³⁺ 的发光. 而在 GdBO₃ 和 YBO₃ 中, 由于 Ce³⁺ 离子周围配位氧离子数增加, 激发峰向长波方向移动而位于 360nm–365nm, 预计用 254nm 激发时, 这两种基质中的 Ce³⁺ 无法敏化 Sm³⁺ 的发光. 测得 254nm 激发下 La_{0.99}Sm_{0.01}BO₃ 和 La_{0.91}Ce_{0.08}Sm_{0.01}BO₃ 中 Sm³⁺ 发射的积分强度之比为 1.0 : 1.9. 这说明 Ce³⁺ 对 Sm³⁺ 的发光有敏化作用, 但效果并不太好, 这从图 4 La_{0.91}Ce_{0.08}Sm_{0.01}BO₃ 光谱中仍有较强的 Ce³⁺ 发射带和仅有 260nm 附近较弱的 Ce³⁺ 激发带可以说明其原因. 在 Ce³⁺ 和 Sm³⁺ 共激活的 GdBO₃ 或 YBO₃ 的发射光谱中均有强的 Ce³⁺ 发射带, 而 Sm³⁺ 的发射峰强度反而比单掺 Sm³⁺ 的试样低, 说明 Ce³⁺ 与 Sm³⁺ 争夺基质吸收的激活能时, Ce³⁺ 明显占优势. Sm³⁺ 的激发谱中无 Ce³⁺ 激发带, Sm³⁺ 激发峰强度下降, 进一步证明了 Ce³⁺ 猝灭 GdBO₃ 和 YBO₃ 中 Sm³⁺ 的发光.

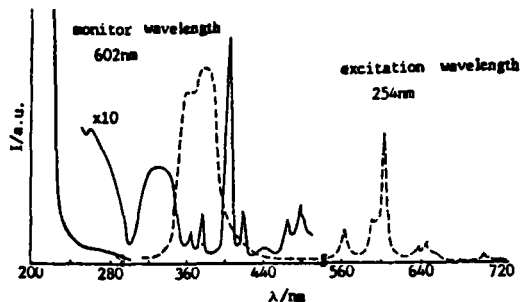


图 4 La_{0.91}Ce_{0.08}Sm_{0.01}BO₃ 的发射
光谱(虚线)和激发光谱(实线)

Fig. 4 Excitation spectrum (full line) and
emission spectrum (broken line) of
La_{0.91} Ce_{0.08} Sm_{0.01} BO₃

三. REBO₃ 中 Bi³⁺ 对 Sm³⁺ 发光的影响

A. Wolfert 等^[6]曾报道过 LaBO₃ 和 YBO₃ 中 Bi³⁺ 的发射光谱和激发光谱, 他们未观察到 GdBO₃ 中 Bi³⁺ 的发射. 我们合成的 Gd_{0.99}Bi_{0.01}BO₃ 试样在 254nm 激发下, 其发射谱由 313nm Gd³⁺ 峰和峰值波长约为 410nm 的 Bi³⁺ 宽带所组成. LaBO₃、GdBO₃ 和 YBO₃ 中 Bi³⁺ 的激发峰波长分别为 278nm, 254nm 和 260nm, Bi³⁺ 发射峰波长分别为 490nm, 410nm 和 321nm. 由于 Bi³⁺ 在 254nm 附近均有宽激发带, 故 Bi³⁺ 有可能吸收激活能而敏化 Sm³⁺ 的发光. 现将 254nm 激发下, 单掺 Sm³⁺ 及同时掺入 Sm³⁺ 和 Bi³⁺ 试样中 Sm³⁺ 发射的相对积分强度列于表 1.

表 1 REBO₃: Sm 和 REBO₃: Bi, Sm 中 Sm³⁺ 发射的相对积分强度

Table 1 Relative Integrating Intensities of Sm³⁺ Emission in REBO₃: Sm and REBO₃: Bi, Sm

host	LaBO ₃		GdBO ₃		YBO ₃	
composition	La _{0.99} Sm _{0.01} BO ₃	La _{0.98} Bi _{0.01} Sm _{0.01} BO ₃	Gd _{0.99} Sm _{0.01} BO ₃	Gd _{0.98} Bi _{0.01} Sm _{0.01} BO ₃	Y _{0.99} Sm _{0.01} BO ₃	Y _{0.98} Bi _{0.01} Sm _{0.01} BO ₃
integrating intensity of Sm ³⁺ emission	1336		1898	27460	1285	15190
integrating intensity ratio	1 : 7.6		1 : 14.5		1 : 11.8	

从表 1 可见, Bi³⁺ 敏化 Sm³⁺ 发光的效果 GdBO₃ > YBO₃ > LaBO₃, 即 LaBO₃ 最差, GdBO₃ 最好, 这可能与激发峰强度及峰值波长是否与 254nm 匹配有关. 而且对比同样条件下合成的试样 Y_{0.98}Bi_{0.01}Sm_{0.01}BO₃ 和 Gd_{0.98}Bi_{0.01}Sm_{0.01}BO₃ 中 Bi³⁺ 与 Sm³⁺ 发射的相对积分强度, 发现前者 $I_{\text{Bi}} : I_{\text{Sm}} = 2.6 : 1$; 而后者为 0.8 : 1. 说明 YBO₃ 中, 虽然 Bi³⁺ 使 Sm³⁺ 发光增强, 但 Bi³⁺ 的发射仍很强. 但在 GdBO₃ 中, 由于存在 Gd³⁺ 使 Bi³⁺ 的大部分能量通过 Bi³⁺ → Gd³⁺ → (Gd³⁺)_a → Sm³⁺ 的途径传递给 Sm³⁺, 即 Gd³⁺ 在能量传递中起中间体作用.

参 考 文 献

- [1] Blasse, G., Bril, A., *J. Chem. Phys.*, 47(6), 1920(1967).
- [2] Jagannathan, R. et al., *Mater. Chem. Phys.*, 23, 329(1989).
- [3] 洪广言、李有谟, 发光与显示, 5(2), 82(1984).
- [4] Dexter, D. L. et al., *J. Chem. Phys.*, 22(6), 1063(1954).
- [5] Van Uitert, L. G. et al., *J. Chem. Phys.*, 46(9), 3551(1967).
- [6] Wolfert, A. et al., *J. solid State Chem.*, 59(3), 280(1985).

INFLUENCE OF Ce³⁺ AND Bi³⁺ ON Sm³⁺ PHOTOLUMINESCENCE IN REBO₃

Guo Fengyu

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Peng Yian

(Hunan Medical College, Changsha, 410006)

Under the excitation of UV light, the emission and excitation spectra of Sm³⁺, Ce³⁺ and Bi³⁺ in REBO₃ (RE = La, Gd, Y) are investigated. The relationships among emission intensity, composition and structure are also investigated. The results obtained indicate that Sm³⁺ emission is sensitized with Ce³⁺ and Bi³⁺ in LaBO₃, but only with Bi³⁺ in GdBO₃ and YBO₃. Gd³⁺ acts an intermediate role in the energy transfer from Bi³⁺ to Sm³⁺ in GdBO₃ host. According to the concentration quenching theory and concentration dependence on luminescent intensities of Sm³⁺ in LaBO₃, GdBO₃ and YBO₃ under the excitation of 406nm, it has confirmed that the mechanisms of concentration self-quenching of Sm³⁺ are electric quadrupole-quadrupole, dipole-dipole and dipole-quadrupole interactions respectively.

Keywords: photoluminescence energy transfer concentration self-quenching
REBO₃ cerium bismuth samarium