

Eu^{3+} 在碱土金属卤磷酸盐中的 格位对称性及电荷迁移态

滕玉洁 黄竹坡

(北京大学化学系, 北京 100871)

在 254nm 紫外光激发下研究了 Eu^{3+} 在 $\text{Sr}_3\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 基质中的发光光谱。以 Eu^{3+} 为结构探针测定了 Eu^{3+} 所处晶格的点对称性。研究了 $\text{M}_3(\text{PO}_4)_3\text{X}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) 基质组成改变对 Eu^{3+} 电荷迁移态的影响, 以及温度对 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}^{3+}$ 发光强度的影响。

关键词: 电荷迁移态 镧 发光 碱土金属 卤磷酸盐

引言

碱土金属卤磷酸盐是一类优良的发光基质材料。我们曾研究过 Eu^{2+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} 在该类基质中的发光及 Ce^{3+} 对 Tb^{3+} , Dy^{3+} 的敏化发光。获得了高效紫外荧光材料及绿色荧光材料^[1,2]。本文继续研究了 Eu^{3+} 在其中的荧光光谱。测定了 Eu^{3+} 所处晶格的点对称性, 研究了 Eu^{3+} 的电荷迁移态随基质组成的变化及 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}^{3+}$ 的温度猝灭。

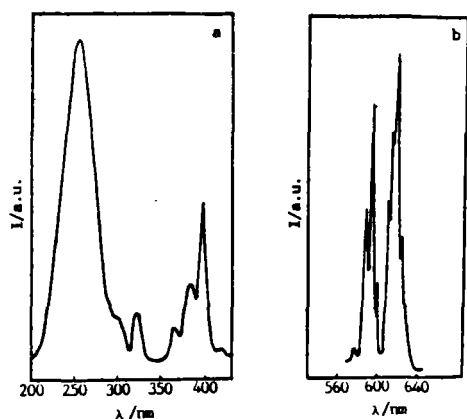
试样的制备及荧光性质的测试方法见文献[2]。

结果和讨论

一. 激发光谱和发射光谱

图 1a 是 $\text{Sr}_3\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱。图中在 200–290nm 范围有一个很强的宽激发带, 峰值波长为 254nm, 属于 Eu^{3+} 电荷迁移态跃迁产生的吸收峰。所以在 254nm 紫外光激发下 Eu^{3+} 在 $\text{Sr}_3\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 中的发光是通过电荷迁移态吸收激发能, 再弛豫到 $^5\text{D}_j$ 能级而发光。激发光谱中 300–420nm 范围内的锐线激发峰是 Eu^{3+} 的 $4f-4f$ 跃迁产生的, 对应着 Eu^{3+} 的 $^7\text{F}_j-^5\text{D}_0$ 跃迁。

图 1b 是 Eu^{3+} 的发射光谱图。图中 575nm 处的小峰是 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_0$ 跃迁产生的, 592nm 附近的三条锐线峰对应于 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ 的跃迁, 617nm 附近的五条线谱是 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ 跃迁产生的。 Eu^{3+} 荧光光谱谱线的数目、波长等与其所处的近邻环境的对称性有关系, 在不同的对称性的晶体场中受晶体场作用不同, $^5\text{D}_0-^7\text{F}_j$ 的跃迁数目也有所不同^[3,4]。利用群论方法在理论上可以计算出 Eu^{3+} 在不同的点群对称性时 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_j$ 的跃迁数目^[4]。 $\text{Sr}_3\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}^{3+}$ 属磷灰石结构, 其中金属离子有两种格位: 九配位的 $\text{M}(\text{I})$, 处于 C_3 对称和七配位的 $\text{M}(\text{II})$ 处于 C_s 对称^[2,3]。表 1 中列出理论计算得到的^[4] 以及本工作实验测得的处于这两种格位的 Eu^{3+} 离子 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_j$ 跃迁数目。

图1 $\text{Sr}_3\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{3+}$ 的:(a) 激发光谱($\lambda_{\text{em}}=617\text{nm}$),(b) 发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=254\text{nm}$)Fig.1 (a) excitation spectrum ($\lambda_{\text{em}}=617\text{nm}$),(b) emission spectrum ($\lambda_{\text{ex}}=254\text{nm}$)of $\text{Sr}_3\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{3+}$ 表1 Eu^{3+} 在 $\text{Sr}_3\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 中的能级跃迁及发射峰的数目Table 1 Energy Level Transition and Number of Emission Peaks of Eu^{3+} in $\text{Sr}_3\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$

energy level transition	number of transition			peak wave length(nm)
	theoretical		experimental	
	C_3	C_2		
${}^5D_0 - {}^7F_0$	1	1	1	575
${}^5D_0 - {}^7F_1$	2	3	3	585, 592, 597
${}^5D_0 - {}^7F_2$	3	5	5	611, 614, 617, 621, 624

由表1中数据看出由实验测得的 Eu^{3+} 的 $^5D_0 - ^7F_1$ 跃迁数目与理论计算得到的 C_2 点群的跃迁数目吻合, 因此可以认为 Eu^{3+} 在 $\text{Sr}_3\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 基质中处于 $6h$ 格位, 属 C_2 点群。

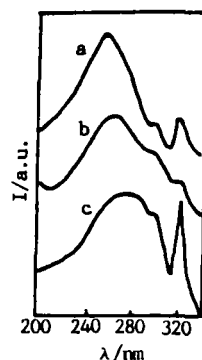
二. 组成对电荷迁移态 (CTS) 的影响

1. 碱土金属离子的影响

图2是在 $\text{M}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 三种基质中 Eu^{3+} 的 CTS 的激发光谱。由图看出随着基质中碱土金属离子的改变, Eu^{3+} CTS 激发带的峰值波长按 $\text{Ca}^{2+}-\text{Sr}^{2+}-\text{Ba}^{2+}$ 的顺序依次增长, 分别为 257, 264 和 276nm。相应的 Eu^{3+} 的 CTS 能级重心分别为 39,911; 37,879 和 36,232 cm^{-1} 。

图2 (a) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{3+}$,(b) $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{3+}$ 和(c) $\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱

Fig.2 Excitation spectra of

(a) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{3+}$,(b) $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{3+}$ and(c) $\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{3+}$ ($\lambda_{\text{em}}=617\text{nm}$)

上述三种基质都属磷灰石结构六方晶系, 空间群为 $P6_3/m$ 。所以 Eu³⁺ 的 CTS 宽带吸收的变化是由碱土金属离子不同引起的。在 $M_5(PO_4)_3Cl:Eu^{3+}$ 结构中 Eu³⁺ 的近邻配位有氧离子和氯离子, 次近邻为碱土金属离子即存在 Eu-O-M 和 Eu-Cl-M 的化学键^[5]。碱土金属对 Eu³⁺ 的作用是通过 Eu³⁺ 和 O²⁻ 及 Cl⁻ 间的电荷迁移发生作用。Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ 的离子半径依次增大, 电负性减小吸引电子的能力依次减弱, 因之在 Eu³⁺-O²⁻-M²⁺ 和 Eu³⁺-Cl⁻-M²⁺ 中 O²⁻ 和 Cl⁻ 上的电子云将依 Ca, Sr, Ba 的顺序逐渐远离 Ca, Sr, Ba 而更靠近 Eu³⁺。因此 O²⁻ 和 Cl⁻ 离子向 Eu³⁺ 进行电荷迁移是依 Ca, Sr, Ba 顺序更容易进行。因而它们的 CTS 的激发波长峰值按 Ca, Sr, Ba 顺序依次向长波移动。

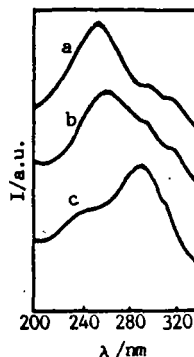
2. 卤离子对 $Sr_5(PO_4)_3X:Eu^{3+}$ 的 CTS 的影响

图 3 是 Eu³⁺ 在 $Sr_5(PO_4)_3X$ (X=F, Cl, Br) 中的激发光谱的带谱部分, 即 Eu³⁺ 离子 CTS 的激发峰。可以看出随着卤离子 F⁻, Cl⁻, Br⁻ 依次改变峰值依次移向长波, 其峰值分别为: 254, 264 和 294nm, 求得 Eu³⁺ 的 CTS 的能级分别为 39,370; 37,879 和 34,014cm⁻¹。因此在 $Sr_5(PO_4)_3F$ 中 Eu³⁺ 的电荷迁移激发态需要的激发能最高, 而 $Sr_5(PO_4)_3Br$ 中则最低。氟磷酸盐、氯磷酸盐和溴磷酸盐的结构相同, 阳离子都为 Sr²⁺, 所以 CTS 的激发峰值波长的移动, 是由于卤离子改变引起的。Jørgensen^[6] 指出 CTS 激发带的位置, 决定于中心离子配位阴离子的电负性及中心离子的电负性。在具有磷灰石结构的 $Sr_5(PO_4)_3X$ 中, 中心离子 Sr²⁺ 和它的配位阴离子 X⁻ 直接配位。中心离子 Sr³⁺ 的电负性不变, 但卤离子依 F⁻, Cl⁻, Br⁻ 顺序电负性依次降低。电负性低卤离子与 Eu³⁺ 离子的电子云重叠程度就大, 电子移向 Eu³⁺ 离子就更容易, 电荷迁移激发能就越小, 因之依 F, Cl, Br 顺序 CTS 峰值波长向长波移动。

图 3 (a) $Sr_5(PO_4)_3F:Eu^{3+}$,
(b) $Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu^{3+}$ 和
(c) $Sr_5(PO_4)_3Br:Eu^{3+}$ 的激发光谱

Fig.3 Excitation spectra of

- (a) $Sr_5(PO_4)_3F:Eu^{3+}$,
(b) $Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu^{3+}$ and
(c) $Sr_5(PO_4)_3Br:Eu^{3+}$ ($\lambda_{em}=617nm$)



三. 温度对 $Sr_5(PO_4)_3Cl$ 发光强度的影响

在 254nm 紫外光激发下 $Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu^{3+}$ 的发光是 $4f-4f$ 跃迁的锐线光谱, 温度对发射峰峰值波长影响很小, 但对其强度影响却很大, 随温度升高发生温度猝灭。

图 4 为在 254nm 紫外光激发下温度改变对 $Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu^{3+}$ 的 $^5D_0-^7F_2$ 跃迁发射强度的影响。从图看出随着温度升高, 发光强度降低, 160℃ 时的发射强度已是室温下的发光强度的一半。即猝灭温度是比较低的, 这是因为实验所测的发射光谱是用 254nm 波长光激发的, 从图 2 看出在此波长下基态电子被激发到电荷迁移激发态而没有跃迁到 5D_1 能级上, 电荷迁移态跃迁受晶体场与外界条件的影响较大。因此被激发到电荷迁移态的电子在温度升高时容易发生无辐射跃迁, 使从 CTS 弛豫到 5D_1 再跃迁至 7F_1 的电子数目减少, Eu³⁺ 的发光强度降低。可以预期 254nm 激发下的 615nm 的峰强度的猝灭温度要比 394nm ($f-f$ 跃迁激发峰) 激发下

的 615nm 的峰强度的猝灭温度低。图 5 是 254nm 和 394nm 光激发下 Eu^{3+} 在 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 中 $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ 发射强度随温度的变化,可以看出 394nm 光激发下的猝灭温度更高,猝灭温度约高 105℃。

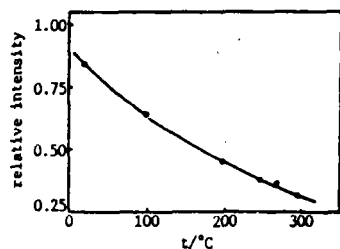


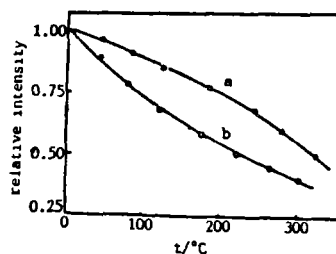
图 4 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}^{3+}$ 的 615nm 峰的
发射强度随温度的变化

Fig.4 Temperature dependence of emission intensity
at 615nm of $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}^{3+}$

图 5 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}^{3+}$ 的 615nm 峰的温度猝灭

(a) 394nm 激发, (b) 254nm 激发

Fig.5 Temperature dependence of emission
intensity of $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}^{3+}$
at 615nm as excited into
(a) 394nm and (b) 254nm



小 结

1. 以 Eu^{3+} 离子为结构探针, 确定了 Eu^{3+} 在 $\text{Sr}_3\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 基质中处于 6h 格位, 其晶格的点群对称性为 C_2 点群。

2. Eu^{3+} 离子随着 $\text{M}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ 基质 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; \text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) 组成改变, 其电荷迁移态激发峰值的波长均随 F^- , Cl^- , Br^- 和 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} 的顺序向长波移动。

3. 测定了 Eu^{3+} 在 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 中发光强度随温度的变化, 指出以 254nm 光激发 (CTS) 比 394nm 光激发 ($f-f$ 跃迁激发峰) 的猝灭温度低。

参 考 文 献

- [1] 李铭华、黄竹坡, 北京大学学报 (自然科学版), 26(2), 200-6(1990).
- [2] 李铭华、黄竹坡、廖复辉, 中国稀土学报, 8(1), 26(1990).
- [3] Eiberger, B., Greenblatt, M., *J. Solid State Chem.*, 41, 44(1982).
- [4] 张思远, 发光与显示, (3), 18(1983).
- [5] Mathew, M., Mayer, I., Dickens, B., Schroeder, L.W., *J. Solid State Chem.*, 28, 79(1979).
- [6] Jørgensen, C. K., *Mol. Phys.*, 5, 271(1962).

SITE SYMMETRY AND CHARGE TRANSFER STATE OF Eu³⁺ IN M₅(PO₄)₃X

Teng Yujie Huang Zhupo

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Photoluminescent properties of Eu³⁺ in Sr₃Ca₂(PO₄)₃Cl host has been studied. Eu³⁺ ions were determined to be located on the 6h sites of C_s point symmetry in Sr₃Ca₂(PO₄)₃Cl by the method of luminescent probe.

The center of charge transfer state (CTS) of Eu³⁺ ions in M₅(PO₄)₃X (M = Ca, Sr, Ba; X = F, Cl, Br) shifts to longer wavelength as the host cations or anions change from lighter elements to heavier ones. Temperature dependence of the emission intensity of Eu³⁺ in Ca₅(PO₄)₃Cl has been investigated and the quenching temperature of Eu³⁺ emission by the excitation into its CTS (254nm) is lower than that by the excitation into its *f-f* transitions (394nm).

Keywords: charge transfer state europium luminescence alkali earth halophosphate