

$\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ 中 Eu^{3+} 的光致发光

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)

本文详细地研究了紫外光激发下, $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ 中 Eu^{3+} 的发光光谱和激发光谱与组成、结构的关系。发现 Eu^{3+} 在此基质中可能不止一个发光中心; Eu^{3+} 自身浓度猝灭的机理为电四极-四极相互作用。

关键词: 光致发光 $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ 铕 浓度猝灭

碱土金属和稀土金属复合硼酸盐是一类较好的发光材料基质。如人们对 $\text{REMB}_5\text{O}_{10}$ 、 $\text{RE}_2\text{M}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ ($\text{RE} = \text{La}^{3+}$ 、 Y^{3+} 和 Gd^{3+} ; $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$ 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ba^{2+}) 中 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Bi^{3+} 和 Mn^{2+} 等发光性能进行了大量的研究, 找出很有发展前途的 $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Ce}$ 、 Tb 灯用绿粉⁽¹⁾。但在 $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ 基质中稀土离子的发光研究很少, 仅报道过 Ce^{3+} 、 Pb^{2+} 和 Mn^{2+} 的光致发光和能量传递⁽²⁾。 Eu^{3+} 为发红光荧光粉的重要激活剂。为了研制新型红色荧光粉和寻找不同晶体场中 Eu^{3+} 发光的规律性, 本文研究了 $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ 中 Eu^{3+} 的光致发光与组成、结构的关系, 并探讨了 Eu^{3+} 发光的自身浓度猝灭机理。

实 验 部 份

合成磷光体所用的 La_2O_3 、 Eu_2O_3 纯度均为 99.99%, CaCO_3 、 H_3BO_3 等均为分析纯。按磷光体组成的摩尔比称取原料, 并加入少量助熔剂一起研磨均匀。在空气中 800℃ 予烧 1.5 小时, 再在弱还原气氛中 900–950℃ 灼烧 2 小时。然后洗涤、烘干得到试样。用 BD-80 型 X 射线衍射仪测定试样的粉末衍射图, 结果表明为单一物相不含其他磷光体, 试样的 X 射线衍射数据与 ASTM 的结果完全一致。用校正过的日立 850 型荧光分光光度计测定试样的激发光谱和发光光谱。

结 果 和 讨 论

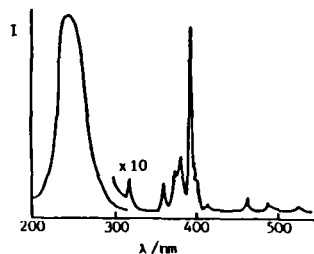
一. Eu^{3+} 的激发光谱

图 1 为 $\text{Ca}_3(\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_3(\text{BO}_3)_5$ 中 Eu^{3+} 的激发光谱 (监测波长为 625.8nm)。在 200–290nm 的强激发带为 Eu^{3+} 的电荷迁移带, 峰值波长为 243nm; 在 $\lambda > 300\text{nm}$ 长波区的多个较弱的锐峰为 $\text{Eu}^{3+} f-f$ 跃迁的激发峰, 其中以 395nm 的激发峰为最强, 相应于 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{L}_6$ 跃迁。 Eu^{3+} 在发生电荷迁移跃迁时, 有一个电子从氧离子的 2p 态转移到 Eu^{3+} 的 4f

态, 即电子组态发生变化, 对电偶极跃迁来说是允许跃迁。 $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ 中 Eu^{3+} 在 254nm 附近有强而宽的电荷迁移激发带, 因此能很好地吸收 254nm 紫外光 (低压汞灯中最强的汞线) 而发光。

图 1 $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ 中 Eu^{3+} 的激发光谱

Fig.1 Excitation spectrum of Eu^{3+} in $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$



二. Eu^{3+} 的发光光谱

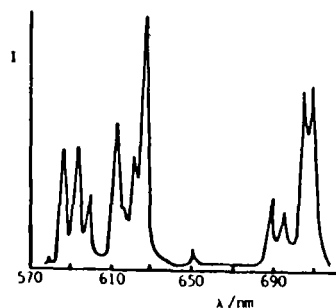


图 2 $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ 中 Eu^{3+} 的发光光谱

Fig.2 Emission spectrum of Eu^{3+} in

$\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$

图 2 为 254nm 激发下, $\text{Ca}_3(\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_3(\text{BO}_3)_5$ 中 Eu^{3+} 的发光光谱。图中有 5 组 Eu^{3+} 的发射峰, 分别对应于 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J (J=0, 1, 2, 3, 4)$ 跃迁; 各组发射峰的谱峰数为 1、3、4、1、4; 峰值波长分别为 579、593、626、650 和 708nm。其中以 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 两组跃迁的发射强度为最大, 其次为 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁的发射, 而 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 与 $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ 跃迁的发射最弱。足立吟也等^[3]曾归纳过 Eu^{3+} 电子跃迁的选择定则: 电偶极子, ΔJ (跃迁前后 J 的变化) < 6 , 若始态或终态 $J=0$, 则 $\Delta J=2, 4$ 或 6; 磁偶极子, $\Delta J=0, \pm 1$ ($0 \leftrightarrow 0$ 除外)。根据宇称选律, 如果 Eu^{3+} 具有反演中心的对称性, 对 $f-f$ 跃迁

来说电偶极跃迁是禁戒的, 磁偶极跃迁是允许的, 以 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁的发射为主。如果 Eu^{3+} 不具有反演中心的对称性, 则宇称选律的禁戒被部分解除, 产生受迫的电偶极跃迁, 以 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 和 7F_4 跃迁的发射为主。在 $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ 中 Eu^{3+} 的发光光谱以 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 跃迁的发射为最强, 说明在晶格中 Eu^{3+} 处于非反演中心的位置上。但又有相当强的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁的发射, 表明部分 Eu^{3+} 又可能处于反演中心的位置上, 即在 $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ 中 Eu^{3+} 可能不处于一种晶格点(等效点)上。测定不同 Eu^{3+} 浓度的发光光谱还发现: 各组发射峰的相对强度和同一组发射峰内各个峰间的相对强度随 Eu^{3+} 的浓度而改变, 如随着 Eu^{3+} 浓度的增加, x_{Eu} 由 0.01 增加至 0.20, 593nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁) 与 626nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁) 发射强度的比值由 0.69 增大至 1.32。又如 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁的发射, 在 $x_{\text{Eu}} < 0.1$ 时最强峰为 626nm, 而 $x_{\text{Eu}} > 0.1$ 时, 最强峰为 613nm。当 x_{Eu} 由 0.01 增大至 0.20 时, 626nm 与 613nm 发射强度的比值由 1.33 下降至 0.83。这些现象表明 593nm 与 626nm 和 613nm 的发射不属于同一等效点上 Eu^{3+} 5D_0 能级的发射。类似的现象也在 $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ 中 Ce^{3+} 的发光光谱中见到^[2]。即 Ce^{3+} 浓度低时, 以短波组分 (峰值波长为 356 和 376nm) 发射为主; Ce^{3+} 浓度高时以长波组分 (423 和 451nm) 发射为主。两者的激发光谱也不相同。最近我们还测定了 $x_{\text{Ce}}=0.003$ 时 Ce^{3+} 的发光寿命, 短波组分为 22.6ns, 长波组分为 33.0ns, 这表明对 Ce^{3+} 发射来说, $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ 中的 Ce^{3+} 可能存

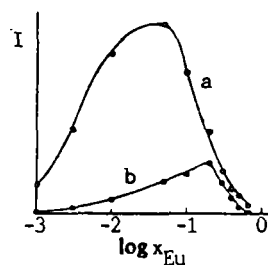
在着两个发光中心。但从 Ca₃La₃(BO₃)₅ 基质来看, Ce³⁺ 和 Eu³⁺ 通常取代价态相同的 La³⁺, 所以有必要对 Ca₃La₃(BO₃)₅ 中 La³⁺ 的格位进行探讨。而且 Eu³⁺ 的发光性质与晶体中周围晶场的对称性有密切的联系, 它可作为一种荧光探针, 研究其光谱可以得到取代离子周围晶体场对称性的信息。B. Kindermann^[4] 曾测定过 Ca₃La₃(BO₃)₅ 的晶体结构, 指出它属于六方晶系, 每个晶胞中含有 2 个分子, 即有 6 个 La³⁺。其空间群可能为 $P6_3mc$, $P\bar{6}2c$ 或 $P6_3/mmc$ 三者之一, 但未能最终确定, 也未给出结构图形。我们根据空间群中各个等效点的对称性进行分析可知^[5], 在 $P6_3mc$ 空间群中 6 个 La³⁺ 只能有一套等效点, 它属于 Cs 点群不具有反演中心; 而在 $P6_3/mmc$ 或 $P\bar{6}2c$ 空间群中, 既可将 6 个 La³⁺ 放在一套等效点上, 又可以 4 个 La³⁺ 和 2 个 La³⁺ 形式放在两套等效点上。在 $P\bar{6}2c$ 空间群中, 这两套等效点都不具有反演中心, 所以 Ce³⁺ 和 Eu³⁺ 取代在 Ca₃La₃(BO₃)₅ 中 La³⁺ 时, 以 $P6_3mc$ 或 $P\bar{6}2c$ 空间群形式的可能性较小。在 $P6_3/mmc$ 空间群中 6 个 La³⁺ 如按 4、2 两套等效点分配, 4 个 La³⁺ 放在 4(f) 等效点上, 它的对称性属于 C_{3v} 点群。因为 C_{3v} 点群不具有反演中心, 可产生 Eu³⁺ 的受迫电偶极跃迁。2 个 La³⁺ 放在 2(a) 或 2(b) 等效点上, 2(b) 等效点的对称性属于 D_{3h} 点群, 也不具有反演中心。2(a) 等效点的对称性属于 D_{3d} 点群, 它具有反演中心。Eu³⁺ 在这个等效点位置上应该产生磁偶极跃迁, 这些情况和上述 Eu³⁺ 的发光光谱比较一致, 所以从 Ca₃La₃(BO₃)₅ 结构上分析, Eu³⁺ 也可能不止一种发光中心。至于进一步确证 Eu³⁺ 所处格位的对称性和两种格位间有无能量传递问题, 则有待于进一步研究。

三. Eu³⁺ 的发射强度与 Eu³⁺ 浓度的关系

在 254nm(Eu³⁺ 的电荷迁移激发带) 和 395nm(Eu³⁺ 的 $f-f$ 跃迁激发峰) 紫外光激发下, Eu³⁺ 的 626nm 发射强度与 Eu³⁺ 浓度的关系用图 3 表示之。

图 3 254nm(a) 和 395nm(b) 激发下, Ca₃(La_{1-x}Eu_x)₃(BO₃)₅ 中 Eu³⁺ 发射强度与 Eu³⁺ 浓度的关系

Fig. 3 Emission intensities of Eu³⁺ in Ca₃(La_{1-x}Eu_x)₃(BO₃)₅ as a function of Eu³⁺ concentration excited by 254nm(a) and 395nm(b)



由图 3 可见, 在两种不同的激发条件下 Eu³⁺ 发射强度随 Eu³⁺ 浓度变化的规律是相似的。即开始随着 Eu³⁺ 的浓度增加而增加, 在 $x_{Eu} = 0.05$ (254nm 激发) 或 $x_{Eu} = 0.20$ (395nm 激发) 时 Eu³⁺ 的发射强度达到最大值。然后随着 Eu³⁺ 浓度的增加而迅速降低。只是由电荷迁移跃迁激发带波长激发时, 因为是允许跃迁, 吸收系数大, 吸收激发能多, 其发射强度明显比用禁戒的 $f-f$ 跃迁激发峰波长激发时强得多。而且激发波长越短, 产生浓度猝灭的临界浓度也越小。浓度猝灭的原因是由于 Eu³⁺ 离子间的相互作用。据 Dexter^[6] 关于无机磷光体的浓度猝灭理论可知, 在磷光体弱吸收光的激发下, 发光强度 I 与激活剂摩尔浓度 x 的关系为 $I \propto x[1 + \beta x^{\theta/3}]^{-1}$ (式中 β 为常数, 当 $\theta = 6, 8, 10$ 时, 浓度猝灭的机理为电偶极-偶极, 电偶极-四极, 电四极-四极相互作用)。当 x 足够大使得 $\beta x^{\theta/3} \gg 1$ 时, 得 $I/x \propto (\beta x^{\theta/3})^{-1}$ 或 $\lg(I/x) = c - (\theta/3)\lg x$, 现将 395nm 激发下测得的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁 (593nm) 和 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁 (626nm) 的发射强度与 Eu³⁺ 浓度分别作 $\lg(I/x) \sim \lg x$ 曲线, 由直线部分求得斜率 $-\theta/3$ 分别

为-3.3 和-3.4, 则 $\theta \approx 10$, 说明 Eu^{3+} $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁发射的浓度猝灭机理均为电四极-四极相互作用。

致谢: 本论文有关结构方面的讨论得到北京大学化学系周公度教授的不少帮助, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Blasse, G., *J. Less-Common Metals*, **112**, 79(1985).
- [2] 郭风瑜、常树岚, 中国稀土学报, **8**(3), 229(1990).
- [3] 足立吟也、盐川二郎, 化学通报, **2**, 37(1982).
- [4] Kindermann, B., *Z. Kristallogr.*, **146**, 67(1977).
- [5] Theo Hohn, *International Tables for Crystallography*, vol.A, Space-Group Symmetry (1983).
- [6] Dexter, D. L., *J. Chem. Phys.*, **22**(6), 1063(1954).

PHOTOLUMINESCENCE OF Eu^{3+} IN $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$

Guo Fengyu

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Peng Yian

(Hunan Medical College, Changsha 410006)

Under the excitation of UV light, the luminescence of Eu^{3+} in $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ and the dependence of emission and excitation spectra on composition and structure have been studied. The charge-transfer excitation band of Eu^{3+} lies 200–290nm and has a maximum at 243nm. The emission spectrum of Eu^{3+} contains either strong emission of $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ and $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ transitions or rather strong emission of $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition. In $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ host, Eu^{3+} may occupy more than one site. The mechanism of concentration self-quenching of Eu^{3+} is a electric quadrupole-quadrupole interaction.

Keywords: photoluminescence $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ europium concentration quenching