

Bi^{3+} 敏化的 $\text{SrSiO}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 发光体的合成与发光

刘祖武 铁绍龙
(湘潭大学化学系, 湘潭 411105)

本文采用高温固相扩散法合成出一种新的发光体 $\text{SrSiO}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 。研究了激活剂 Eu^{3+} 与敏化剂 Bi^{3+} 浓度变化与发光强度的关系。实验发现, 组成为 $\text{Sr}_{0.817}\text{Li}_{0.0915}\text{SiO}_3: \text{Eu}_{0.075}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 的发光体其发光强度最大。给出了发光体 $\text{SrSiO}_3: \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{SrSiO}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 的激发光谱与发光光谱; 测定了发光体的 X 射线粉末衍射图并给出了 d 值, 确定了该发光体为 SrSiO_3 晶格。

关键词: 发光体 Bi^{3+} 敏化的发光 偏硅酸锶

引 言

硅酸盐可作为稀土元素发光材料的良好基质, 它具有很好的化学稳定性和抗热性, 在加工、涂粉过程中比较稳定, 光衰低, 故很早就有人对硅酸盐基质的发光材料进行过很多研究。近年来关于偏硅酸盐中 Bi^{3+} 敏化 Eu^{3+} 的发光特性的研究也有某些报道^[1-4]。然而, 单纯以 SrSiO_3 为基质, Eu^{3+} 为激活剂, Bi^{3+} 为敏化剂的发光材料, 还未见文献报道。本文首次合成了发光体 $\text{SrSiO}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$; 给出了最佳合成条件和 Bi^{3+} 敏化发光体的最佳组成, 测定了发光体的激发光谱, 发光光谱和 X 射线衍射图, 并给出了 d 值。具有组成为: $\text{Sr}_{0.817}\text{Li}_{0.0915}\text{SiO}_3: \text{Eu}_{0.075}^{3+}, \text{Bi}_{0.0165}^{3+}$ 的发光体是一种高效发光材料, 具有潜在的应用前景。

实 验 部 分

一. 原料

SiO_2 : 光谱纯; SrCO_3 、 Li_2CO_3 、 NH_4Cl 、 Bi_2O_3 均为分析纯试剂; Eu_2O_3 含量为 99.95% (湖南省稀土冶金研究所生产)。

二. 样品的合成

1. 原料的预处理: SiO_2 经 700℃ 恒温 2h, SrCO_3 、 Li_2CO_3 、 Bi_2O_3 、 Eu_2O_3 在适当温度下干燥 5h。

2. 烧结: 按化学计量比准确称取 SiO_2 、 SrCO_3 、 Bi_2O_3 、 NH_4Cl 、 Eu_2O_3 及 Li_2CO_3 (加入 Li^+ 与 Eu^{3+} 或 $\text{Eu}^{3+} + \text{Bi}^{3+}$ 的总量等摩尔的 Li^+ 以补偿电荷), 在玛瑙研钵中研细混匀, 装入刚玉坩埚中, 最后送入 1040~1100℃ 的恒温电炉中*, 恒温 1h, 趁热取出, 冷却, 研细后用 200 目分样筛过筛, 再进行测试。

三. 测试

样品的激发光谱, 发光光谱用日本岛津 RF-540 型荧光分光光度计测定; X 射线粉末衍射图用日本 D/max-3C 型全自动 X 射线粉末衍射仪测定。

本文于1992年7月11日收到。

* 长沙实验电炉厂产 SRJX 型硅碳棒电炉, 控温精度 < 3℃。

实 验 结 果

一. SrSiO₃: Eu³⁺, Bi³⁺的激发光谱和发光光谱:

如图1, 由激发光谱图可知, 发光体 SrSiO₃: Eu³⁺的最大激发峰在 298.2nm 处, 它包含了 Eu³⁺的基态 ⁷F₀ 到电荷转移态⁽⁵⁾ 和 Bi³⁺的 6s² 的 ¹S₀→³P₁ 的电子跃迁⁽³⁾, 其强度远远大于 Eu³⁺的特征激发峰 ⁷F₀→⁵L₆ 跃迁, 后者位于 λ=397nm 处, 其强度约为前者的七分之一。

在发光光谱图中, 出现了 Eu³⁺的两个主要发光峰。一个在 591nm, 对应于 Eu³⁺的 ⁵D₀→⁷F₁ 跃迁, 属于磁偶极子跃迁; 另一个发光峰位于 612nm, 它对应于 Eu³⁺的 ⁵D₀→⁷F₂ 跃迁, 属于强迫电偶极子跃迁⁽¹⁾。

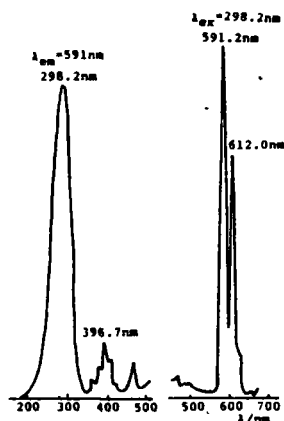


图1 SrSiO₃: Eu³⁺, Bi³⁺的激发光谱和发光光谱

Fig.1 Excitation spectra and the emission spectra of SrSiO₃: Eu³⁺, Bi³⁺

二. Bi³⁺浓度对 Eu³⁺发光的影响

图2给出了 Eu³⁺为 0.055mol 时, 改变 Bi³⁺浓度, 发光体 SrSiO₃: Eu_{0.055}Bi_x 发光强度相应改变的情况。由图2可知, 用 253.7nm 光波激发各发光体, Bi³⁺的摩尔分数浓度从 0.065 变至 0.0165 时, 发光体的发光强度变化很小。Bi³⁺摩尔分数浓度为 0.0115~0.0165 时, 发光达最大值, 此时, Bi³⁺与 Eu³⁺的摩尔分数之比为 0.20~0.30。超过比值 0.30 时, Bi³⁺对 Eu³⁺发光产生浓度淬灭效应。这一事实隐藏的内含有待今后的揭示。

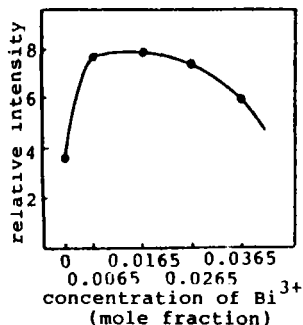


图2 Bi³⁺浓度对 SrSiO₃: Eu_{0.055}, Bi_x 发光强度的影响

Fig.2 Influence of Bi³⁺ ion concentration on the luminescence of phosphors SrSiO₃: Eu_{0.055}, Bi_x

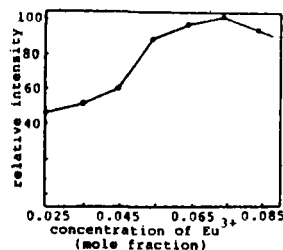


图3 Eu³⁺浓度对 SrSiO₃: Eu_x, Bi_{0.0165} 发光强度的影响

Fig.3 Influence of Eu³⁺ ion concentration on the luminescence of phosphors SrSiO₃: Eu_x, Bi_{0.0165}

三. Eu^{3+} 浓度对发光强度的影响

图 3 给出了当 Bi^{3+} 的摩尔分数浓度为 0.0165 时, 改变 Eu^{3+} 离子浓度, 发光体 $\text{SrSiO}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}_{0.0165}^{3+}$ 发光强度的变化。

从图 3 可知, Bi^{3+} 摩尔分数浓度为 0.0165 时, 激活剂 Eu^{3+} 适宜的摩尔分数浓度为 0.075. Eu^{3+} 浓度超过此值即出现浓度淬灭. 此时发光体的组成为 $\text{Sr}_{0.817}\text{Li}_{0.0915}\text{SiO}_3: \text{Eu}_{0.075}^{3+}, \text{Bi}_{0.0165}^{3+}$, 它具有最大的发光强度。

四. 基质中单掺 Bi^{3+} 或 Eu^{3+} 及共掺 $\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 的激发光谱和发光光谱比较

在同样条件下测试了发光体 $\text{SrSiO}_3: \text{Bi}^{3+}$, $\text{SrSiO}_3: \text{Eu}^{3+}$ 及 $\text{SrSiO}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 的激发光谱与发射光谱. 发光体 $\text{SrSiO}_3: \text{Bi}^{3+}$ 之最强激发波长在 206nm 处. 用此波长激发, 主要给出 Bi^{3+} 离子的两个主要发射峰: 400.2 与 470nm, 但发光强度很小. 由此表明, 大部分激发光以其他形式损耗掉了. 由图 4 的 $\text{SrSiO}_3: \text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱(曲线 2)可知, 在 397nm 附近, 二者将发生少部分重叠. 重叠部分主要对应 Eu^{3+} 的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 跃迁的强吸收线, 表明 Bi^{3+} 有可能将其发射的能量通过这一吸收传递给 Eu^{3+} . 由图 4 可见, 比较共掺 Bi^{3+} 、 Eu^{3+} 与只掺 Eu^{3+} 的两种发光体的激发光谱, 加掺 Bi^{3+} 后, 激发带由窄变宽, 它完全覆盖了仅掺 Eu^{3+} 的发光体的激发光谱, 吸收紫外光的范围变宽了, 激发敏感线强度也显著增大. 掺 Bi^{3+} 后, 其激发波长峰值由 256nm 移向 298nm.

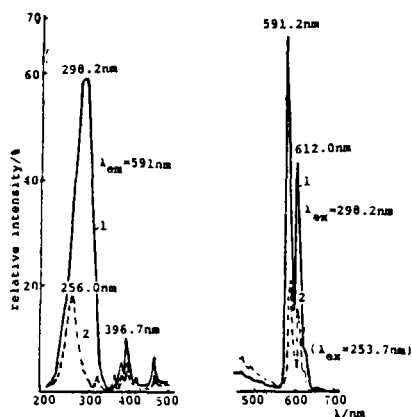


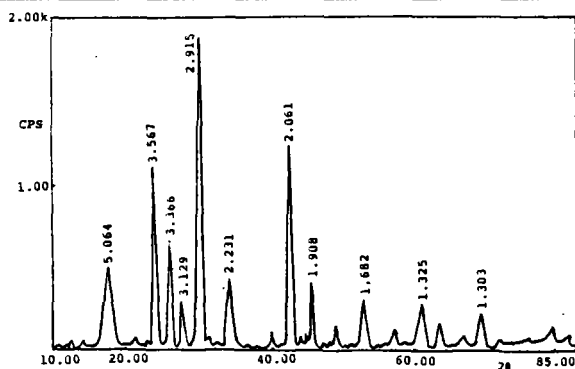
图4 $\text{SrSiO}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ (曲线1)和 $\text{SrSiO}_3: \text{Eu}^{3+}$ (曲线2)的激发光谱和发射光谱

Fig.4 Excitation spectra and the emission spectra of $\text{SrSiO}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ (curve 1) and $\text{SrSiO}_3: \text{Eu}^{3+}$ (curve 2)

比较单掺 Eu^{3+} 与共掺 Eu^{3+} 和 Bi^{3+} 两种发光体的发光光谱, Eu^{3+} 的两个主要发射峰为 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁(591.2nm), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁(612nm), 同时掺入 Bi^{3+} 、 Eu^{3+} 比单掺 Eu^{3+} 时, 发射峰高很多, 它完全覆盖了单掺 Eu^{3+} 的发光光谱, 这表明, Bi^{3+} 对 Eu^{3+} 发光有很强的敏化作用。

五. 发光体的 X 射线粉末衍射

图 5 给出了发光体 $\text{SrSiO}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 的 X 射线粉末衍射图. 测得结果显示, 其衍射图与 JCPD 卡片 60415 号相符, 所合成的发光体为 SrSiO_3 晶格。

图5 发光体 SrSiO₃: Eu³⁺, Bi³⁺的 X 射线粉末衍射图Fig.5 X-ray spectra of phosphor SrSiO₃: Eu³⁺, Bi³⁺

讨 论

1. 本文以 SrCO₃、SiO₂、Li₂CO₃、Eu₂O₃、Bi₂O₃ 为主要原料, 以 NH₄Cl 为助熔剂, 采用高温固相扩散法合成了一种新的高效发光材料, 并具有潜在的应用前景。在该实验条件下, 组成为 Sr_{0.817}Li_{0.0915}SiO₃: Eu_{0.075}³⁺, Bi_{0.0165}³⁺ 的发光体具有最大的发光强度。其激发敏感线为 298.2nm。通过 X 射线粉末衍射测定, 确定该发光体为 SrSiO₃ 晶格。实验表明, 在 SrSiO₃ 基质中, Bi³⁺ 对 Eu³⁺ 的发光具有很强的敏化作用。

2. 文献[3]和[4]采用溶胶—凝胶法曾合成过 SrO-Al₂O₃-SiO₂: Eu³⁺, Bi³⁺ 和 MgO-SiO₂: Eu³⁺, Bi³⁺ 发光体, 并对其发光性质与能量传输作了深入的研究。与上法相比, 我们的合成工艺较简单, 温度虽比他们的稍高, 但灼烧时间短(1h)。从反应体系看, 激活剂与敏化剂相同, 都为 Eu³⁺ 与 Bi³⁺, 但基质组成不同。由于基质晶场的不同, 致使两者在激发光谱和发光光谱方面产生明显的差异。非常有趣的是, 在我们合成的 SrSiO₃: Eu³⁺, Bi³⁺ 中, 最强的激发敏感线为 298.2nm, 其强度几乎是次强峰(397nm)的七倍。而最强的发射峰为 591.2nm (⁵D₀—⁷F₁), 次强峰为 612nm (⁵D₀—⁷F₂), 其强度顺序刚好与文献[3]和[4]相反。这说明, 在此体系中基质晶场的改变, 将明显影响发光材料的激发和发光特性, 这对合成某些特殊性能的发光材料及其改性具有一定的参考价值, 并提供了一种切实可行的途径。

参 考 文 献

- (1) 李 彬、白玉白、王雅茹等, 应用化学, 3, 1(1984).
- (2) 李 彬、肖 红等, 应用化学, 2, 210(1989).
- (3) 李 彬、肖 红、欧昌俊, 仪表材料, 1, 33(1990).
- (4) 李 彬等, 应用化学, 1, 76(1990).
- (5) Fonger, W. H., Struck, C. W., *J. Chem. Phys.*, 52, 6364(1970).

LUMINESCENCE OF STRONIUM METASILICATE DOPED WITH Eu^{3+} AND Bi^{3+}

Liu Zuwu

Tie Shaolong

(Department of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

The phosphor of stronium metasilicate co-activated with Eu^{3+} and Bi^{3+} ions synthesized firstly in this paper. The variety of emitting intensity of it with the concentrations of Eu^{3+} and Bi^{3+} has been studied. It was found that the compound with the formula $\text{Sr}_{0.87}\text{Li}_{0.0915}\text{SiO}_3:\text{Eu}_{0.075}^{3+}, \text{Bi}_{0.0165}^{3+}$ gave the strongest fluorescence. The stimulating mechanism of Bi^{3+} ion on Eu^{3+} has been also discussed. The excitation and emission spectra of the phosphors, $\text{SrSiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{SrSiO}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ were given and their crystal structures were also determined in this paper.

Keywords: phosphor stronium metasilicate luminescence stimulated by Bi^{3+} ion