

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2 : \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 体系的结构与发光性能之间的关系 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$)

林 君 李 彬 龙 斌

(吉林大学材料科学研究所, 长春 130023)

孙书菊

(吉林大学化学系, 长春 130023)

采用 sol-gel 法合成了系列发光体 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2 : \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$, 并确定了发光体的物相结构。当 $\text{Ln}^{3+} = \text{Y}^{3+}$ 和 $\text{Ln}^{3+} = \text{La}^{3+}$ 时, 紫外光激发下 Eu^{3+} 的发射分别以红光和橙光为主, 只存在一种 Eu^{3+} 发光中心; $\text{Ln}^{3+} = \text{Gd}^{3+}$ 时, 至少存在两种 Eu^{3+} 发光中心和两种 Bi^{3+} 发光中心(共掺杂 $\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$), Bi^{3+} 的吸收和发射所处的能量位置最低, 4f 格位的 Bi^{3+} 发生了向 Eu^{3+} 的有效能量传递。

关键词: sol-gel 法 铕 铋 发光性能 能量传递

近些年来, 采用 sol-gel 法制备发光材料国内外均有报道^[1-4], 其中 R. Morimo^[4]通过对比实验证明这种方法在降低烧结温度、均匀掺杂等方面均优于固相反应法。以硅酸盐为基质的发光材料具有良好的热稳定性和化学稳定性, Eu^{3+} 是红色发光材料的主要激活离子, Bi^{3+} 在许多基质中对 Eu^{3+} 的发光具有敏化作用^[5-7]。为此, 我们采用 sol-gel 法合成了 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2 : x\text{Eu}^{3+}, y\text{Bi}^{3+}$ 系列发光体 ($x, y > 0, \text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$), 确定了发光体的结构, 着重研究了 $\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 的发光性能与结构之间的关系, 得到了一些有意义的结果。

实 验 部 分

将准确称量的金属 Bi(99.999%)、 Eu_2O_3 (99.9%)、 Y_2O_3 (99.9%)、 La_2O_3 (99.9%)、 Gd_2O_3 (99.9%) 和 Li_2CO_3 (A.R., 提纯) 分别用稀 HNO_3 (G.R.) 溶解, 配成一定浓度的水溶液。以 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 作硅源。Sol-gel 法制备发光体的工艺过程同文献^[6]。各凝胶样品于 100℃ 烘干后于 700℃ 预烧 3 小时, 研细混匀后再于 900℃ 烧结 4 小时制成发光体。

用日本理学 D/max-III A 型 X 射线衍射仪确定发光体的物相结构。样品的激发光谱和发射光谱均在室温下用 RF-540 型荧光分光光度计测定。

结 果 与 讨 论

一. 发光体的组成与结构

按照化学配比(摩尔比) $\text{Li} : \text{Ln} : \text{Si} : \text{Eu} : \text{Bi} = 1 : (1-x-y) : 1 : x : y$ ($x = 0.035$ 和 / 或 $y = 0.007$) 投料制得的 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2 : x\text{Eu}^{3+}, y\text{Bi}^{3+}$ 系列发光体, 经 X-射线衍射分析确定

了其物相组成, 有关的结果列在表 1 中. 由表 1 可知, 对于不同的 Ln^{3+} 而言, 发光体的结晶物相是不同的, 这也决定了 Eu^{3+} , Bi^{3+} 的发光性能在不同的基质中有较大的差别.

表 1 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2 : \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 的物相分析结果

Table 1 Phase Analysis Results of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2 : \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$

Ln^{3+}	Y^{3+}	La^{3+}	Ga^{3+}
phase	LiYSiO_4	LiLaSiO_4	$\text{LiGd}_3(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
crystal system	orthorhombic	hexagonal	hexagonal
space group	$P2_1/b$		$P6_3/m$
unit cell	$a=0.514$	$a=0.967$	$a=0.942$
parameter(nm)	$b=1.071$	$c=0.714$	$c=0.686$
	$c=0.710$		

二. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ 的发光性能.

图 1 给出了 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ 对应于 $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0-{}^7F_1(592\text{nm})$ 发射的激发光谱. 由该图可知, Eu^{3+} 的激发光谱均由位于 220–330nm 波长范围内的电荷迁移带(CTB)和对应于 $\text{Eu}^{3+} 4f^6$ 电子构型的 $f-f$ 跃迁线组成. 对于不同的 Ln^{3+} , Eu^{3+} 的特征吸收线中都是位于 397nm 的 ${}^7F_0-{}^5L_6$ 跃迁线最强, 它是 Eu^{3+} 的灵敏激发线; Eu^{3+} 的 CTB 位置受 Ln^{3+} 影响不大(均位于 290nm 附近), 但其强度确按照 $\text{Ln}^{3+} = \text{Y}^{3+} > \text{Gd}^{3+} > \text{La}^{3+}$ 的顺序依次减弱.

分别激发 Eu^{3+} 的 $f-f$ 跃迁(${}^7F_0-{}^5L_6$, $\lambda_{\text{ex}} = 397\text{nm}$)和 CTB 所得的发射光谱如图 2(a)、(b)所示. Eu^{3+} 的发射均来自于其最低的激发态 5D_0 能级, 而没有发现来自较高的 5D_1 或 5D_2 能级的发射. 这是由 ${}^5D_{1,2}$ 到 5D_0 的多声子弛豫造成的 [$\nu_{\text{SiO}_4} = 950\text{cm}^{-1}$, $\Delta E({}^5D_2-{}^5D_0) = 2500\text{cm}^{-1}$, ${}^5D_2-{}^5D_0$ 的无辐射跃迁只需使基质晶格释放 3 个声子即可实现]. 当 $\text{Ln}^{3+} = \text{Y}^{3+}$, La^{3+} 时, 两

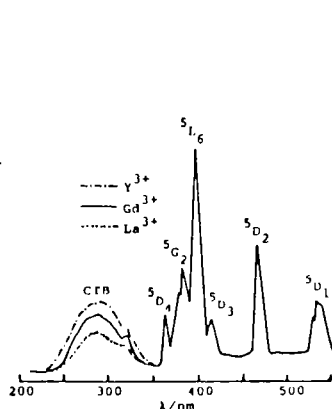


图 1 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2 : 0.035$

Eu^{3+} 的激发光谱

Fig.1 Excitation spectra of Eu^{3+} emission

of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2 : 0.035$

$\text{Eu}^{3+}(\lambda_{\text{em}} = 592\text{nm})$

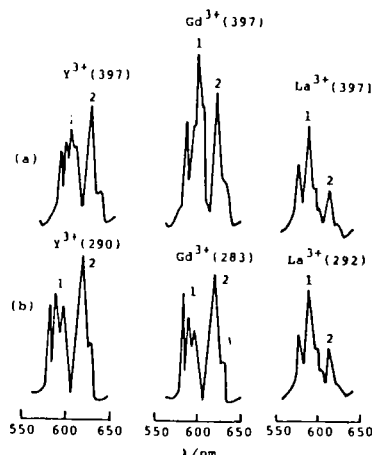


图 2 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2 : 0.035\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱

Fig.2 Emission spectra of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2 :$

0.035Eu^{3+}

(a) $\lambda_{\text{ex}} = 397\text{nm}$ (b) $\lambda_{\text{ex}} = \text{peak}$

wavelength of CTB

种激发所得的发射光谱形状都基本相同, 表明在这两种基中只存在一种 Eu^{3+} 发光中心, 而且从 ${}^5D_0-{}^7F_2$ 跃迁和 ${}^5D_0-{}^7F_1$ 跃迁发射的强度比(R/O)便可以推知 Eu^{3+} 格位的对称性: $\text{Ln}^{3+} = \text{Y}^{3+}$

时, $R/O > 1$, 表明 Eu^{3+} 主要处于非中心对称格位; $\text{Ln}^{3+} = \text{La}^{3+}$ 时, $R/O < 1$, 表明 Eu^{3+} 主要处于具有反演对称中心的格位. 这一结论与结构分析的结果是一致的. 由表 1 可知 $\text{Ln}^{3+} = \text{Y}^{3+}$ 时物相为 LiYSiO_4 , 它具有橄榄石 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 的结构, 阳离子在晶格中可以占据两种格位: $4a$ (有反演对称中心)和 $4c$ (无反演对称中心), 其中 $4a$ 格位有利于被电荷低、半径小的阳离子占据, 而 $4c$ 格位有利于电荷高、半径大的阳离子占据^[8]. 因此, Li^+ 占据 $4a$ 格位而 Y^{3+} 占据 $4c$ 格位, Eu^{3+} 取代 Y^{3+} 也占据 $4c$ 格位, 表现在发射光谱上即为 ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ 红光较强.

当 $\text{Ln}^{3+} = \text{Gd}^{3+}$ 时, 两种激发所得的发射光谱明显不同: 激发 ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{L}_6$ 时 ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$ 橙光发射较强, 激发 CTB 时 ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ 红光发射较强, 表明基质中至少存在两种不同的 Eu^{3+} 发光中心. 这与结构分析的结果也是相符合的. 由表 1 可知, 对于 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系而言, 其物相为 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, 它是具有氧磷灰石结构的三元稀土硅酸盐, 在这类结构的化合物中存在两种阳离子格位, 即 9 配位的 $4f(\text{C}_3)$ 格位和 7 配位的 $6h(\text{C}_3)$ 格位. 在单位晶胞内占据 $4f$ 格位的阳离子有 4 个, $6h$ 格位的阳离子有 6 个, 对 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 来说, Li^+ 占据了一个 $6h$ 格位, 其余的 $6h$ 格位和 $4f$ 格位被 Gd^{3+} 占据, Eu^{3+} 取代 Gd^{3+} 也同时进入了 $4f$ 格位和 $6h$ 格位, 由于两种格位上的 Eu^{3+} 对激发波长的敏感性不同, 所以其发射光谱随着激发波长的不同而产生较大的差别. ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{L}_6$ 激发时对两种 Eu^{3+} 没有选择性(同时激发), 而 CTB 激发对其中一种格位上的 Eu^{3+} 较为敏感.

三. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2: \text{Bi}^{3+}$ 的发光性能

Bi^{3+} 属于具有 $6s^2$ 电子构型的类汞离子, 其吸收与发射来自于 $6s^2$ 与 $6s6p$ 两种电子组态之间的跃迁(基态 ${}^1\text{S}_0$, 激发态 ${}^3\text{P}_1$), 受晶体场的影响较为显著, 所以 Bi^{3+} 的发光性能严格地依赖于基质的组成. 在 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2: 0.007\text{Bi}^{3+}$ 体系中, 随着 Ln^{3+} 的不同, Bi^{3+} 的激发带与发射带位置, Stokes 位移及发射强度都有较大差别, 如表 2 所示. 一般来说, Bi^{3+} 的激发带与发射带的能量与基质的共价性有关, 即共价性越强, 其激发与发射的能量越低^[9]. 由表 2 可知, $\text{Ln}^{3+} = \text{Gd}^{3+}$ 时, Bi^{3+} 的激发带和发射带能量最低, 表明 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 基质的共价性最强. 这是可以理解的, 在 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 的两种阳离子格位中, $6h$ 格位是不饱和的, 处于

表 2 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2: 0.007\text{Bi}^{3+}$ 的激发光谱和发射光谱数据

Table 2 Excitation and Emission Spectrum Data for $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2: 0.007\text{Bi}^{3+}$

Ln^{3+}	Y^{3+}	La^{3+}	Gd^{3+}
$\lambda_{\text{ex}}(\text{nm})$	297	284	306
$\lambda_{\text{em}}(\text{nm})$	370	364	419
$I_{\text{em}}(\text{area, a.u.})$	94	56	138
stokes shift (cm^{-1})	6643	7739	8813

该格位上的阳离子有一个不属于任何 SiO_4 四面体的自由氧离子与之配位^[10], 这样 $\text{Bi}^{3+}\text{-O}^{2-}$ 键的平均共价程度势必高于其他两个体系, 结果导致 Bi^{3+} 在 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系中的激发与发射能量最低, Stokes 位移最大. 在组成相近的 Y^{3+} 和 La^{3+} 基质中, 由于 La^{3+} 的离子半径 (0.110nm) 大于 Y^{3+} 的离子半径 (0.096nm), 结果 Bi^{3+} 在 Y^{3+} -基质中的发射强度大于 La^{3+} -基质, Stokes 位移小于 La^{3+} -基质.

四. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2: \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 的发光与能量传递

图 3 给出了 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2: 0.035\text{Eu}^{3+}, 0.007\text{Bi}^{3+}$ 的对应于 $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$ 发射 (592nm) 的激发光谱. 同图 1 中单掺杂 Eu^{3+} 的激发光谱相比较可知, $\text{Ln}^{3+} = \text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}$ 时, 共

掺杂 Eu^{3+} 、 Bi^{3+} 后使 Eu^{3+} 的 CTB 都向长波方向移动约 10nm, 这可能是 Eu^{3+} CTB 与 Bi^{3+} 的 $^1\text{S}_0-^3\text{P}_1$ 跃迁吸收相重叠的结果, 但其强度尚不如单掺杂 Eu^{3+} 时大, 表明 Bi^{3+} 在这两种基质中对 Eu^{3+} 的发光没有明显的敏化作用。

值得详细讨论的是 $\text{Ln}^{3+} = \text{Gd}^{3+}$ 时的情况, 此时 Eu^{3+} 原来位置的 CTB 变得较弱, 而在较长的波长位置出现了很强的 Bi^{3+} 的 $^1\text{S}_0-^3\text{P}_1$ 跃迁吸收带, 主峰位于 346nm, 在 377nm 处有一肩峰。这表明发生了 Bi^{3+} 向 Eu^{3+} 的有效能量传递, Bi^{3+} 对 Eu^{3+} 发光具有明显的敏化作用。分别用 346nm 和 377nm 两个波长的紫外光去激发 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2: 0.035\text{Eu}^{3+}, 0.007\text{Bi}^{3+}$ 发光体, 结果不仅发现了 Bi^{3+} 的 $^3\text{P}_1-^1\text{S}_0$ 跃迁发射带, 也发现了大大增强的 Eu^{3+} 的红光发射, 其中 Bi^{3+} 的发射带峰值分别位于 420nm 和 433nm (如图 4 所示), 其 Stokes 位移分别为 5092cm^{-1} 和 3431cm^{-1} 。由于 Bi^{3+} 发光的 Stokes 位移与 Bi^{3+} 在基质中的空间及配位数成正比, 我们认为 346nm 吸收带来自于 9 配位的 $\text{Bi}^{3+}(4f)$, 而 377nm 吸收带来自于 7 配位的 $\text{Bi}^{3+}(6h)$ 。如前所述, 6h 格位上的 Bi^{3+} 有一个不属于 SiO_4 四面体的自由氧离子与之配位, 使于 $\text{Bi}^{3+}(6h)-\text{O}^{2-}$ 键

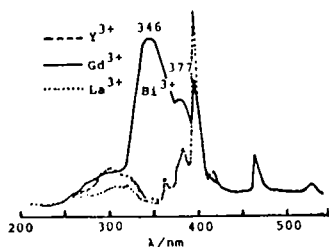


图 3 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2: 0.035\text{Eu}^{3+}, 0.007\text{Bi}^{3+}$ 的对应于 Eu^{3+} 发射的激发光谱 ($\lambda_{\text{em}} = 592\text{nm}$)

Fig.3 Excitation spectra of Eu^{3+} emission of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2: 0.035\text{Eu}^{3+}, 0.007\text{Bi}^{3+}(\lambda_{\text{em}} = 592\text{nm})$

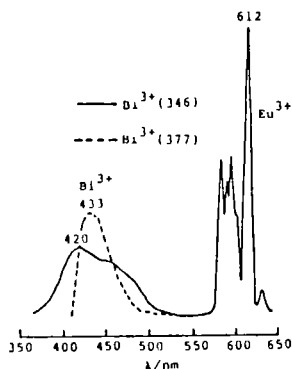


图 4 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2: 0.035\text{Eu}^{3+}, 0.007\text{Bi}^{3+}$ 的发射光谱(激发 Bi^{3+} 吸收带)

Fig.4 Emission spectra of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2: 0.035\text{Eu}^{3+}, 0.007\text{Bi}^{3+}$ under excitation into Bi^{3+} band

的平均共价程度高于 $\text{Bi}^{3+}(4f)-\text{O}^{2-}$ 键, 结果 $\text{Bi}^{3+}(6h)$ 较 $\text{Bi}^{3+}(4f)$ 的吸收与发射的能量来得低, 这进一步证明了上述归属的可靠性。由于图 3 中 4f 格位 Bi^{3+} 的吸收强度远大于 6h 格位 Bi^{3+} 的吸收强度, 所以 $\text{Bi}^{3+}(4f)$ 向 Eu^{3+} 传递的能量远多于 $\text{Bi}^{3+}(6h)$ 向 Eu^{3+} 传递的能量。也正是由于这种能量传递的存在, 使得 Eu^{3+} 612nm 处的红光发射强度比单掺杂 Eu^{3+} (激发 CTB) 提高了 5 倍, 而 Bi^{3+} 本身的发射强度仅为单掺杂 Bi^{3+} 时的 1/3, 可见这种能量传递的效率达 60% 以上 ($\eta = 1 - \frac{I}{I_0} = 1 - \frac{1}{3} = 66\%$) 这种共掺杂 Eu^{3+} 、 Bi^{3+} 的发光体较适合用高压汞灯辐射线 365nm 来激发。

参 考 文 献

- [1] 李 彬、欧昌俊等, 科学通报, 34(13), 1082(1990).
- [2] Meiss, D., Kemmler-Sack, S., *Phys. Stat. Sol., (a)* 124, 371 (1991).
- [3] Morlotti, R., *Mat. Chem. Phys.*, 31, 173(1992).
- [4] Morimo, R., Matac, K., *Mat. Res. Bull.*, 24(2), 175(1989).
- [5] Li Bin, Ou Changkun et al., *Chin. Sci. Bull.*, 37(1), 61(1992).
- [6] 李 彬、肖 红等, 硅酸盐学报, 18(5), 414(1990).
- [7] 李 彬、田一光、孟继武, 材料科学进展, 4(4), 342(1990).
- [8] Blasse, G., Bril, A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29(9), 2231(1967).
- [9] Blasse, G., *J. Solid State Chem.*, 4(1), 52(1972).
- [10] Lammers, M. J. J., Blasse, G., *J. Electrochem. Soc.*, 134(8), 2068(1987).

**RELATIONSHIP BETWEEN THE STRUCTURE AND
LUMINESCENCE PROPERTIES OF THE SYSTEM
Li₂O-Ln₂O₃-SiO₂: Eu³⁺, Bi³⁺ (Ln = Y, Gd, La)**

Lin Jun Li Bin Long Bin

(Institute of Materials Science, Jilin University, Changchun 130023)

Sun Shuju

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

The series silicate luminophors Li₂O-Ln₂O₃-SiO₂: Eu³⁺, Bi³⁺ were synthesized by sol-gel method, and their phase and structure were determined by XRD. Under the excitation of UV light, Eu³⁺ ions show red emission and orange emission in the case of Ln³⁺ = Y³⁺ and Ln³⁺ = La³⁺, respectively, in which two hosts exist only one Eu³⁺ luminescent center. Nevertheless when Ln³⁺ = Gd³⁺, at least two kinds of Eu³⁺ and Bi³⁺ ions luminescent centers were observed. Bi³⁺ has lower excitation and emission energies due to the stronger covalency for Ln³⁺ = Gd³⁺, in which host an efficient energy transfer from Bi³⁺ at 4f sites to Eu³⁺ has been found.

Keywords: sol-gel method europium bismuth luminescence property
energy transfer