

掺杂 Tb^{3+} 的混合碱土金属钨酸盐的合成和性质

杨水金 孙聚堂 秦子斌

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

冯伊利

(青海教育学院化学系, 西宁 810008)

合成了掺杂 Tb^{3+} 的混合碱土金属钨酸盐, 测定了其发射光谱和激发光谱, 用粉末 X 射线衍射和电子衍射法表征了其晶体结构, 并对钨酸钙钡单晶体进行了 X 射线能谱成份分析。探讨了碱土金属钨酸盐的溶混性成因以及在这些晶体中 Tb^{3+} 发光和能量传递机理。

关键词: 碱土金属 钨酸盐 溶混性 发光

掺杂 Tb^{3+} 的单一碱土金属钨酸盐的发光特性和能量传递机理已有报道⁽¹⁾。Chang 曾研究了钙和钡, 钙和锶钨酸盐的溶混性⁽²⁾。Drechsler 等研究了钨酸铅与碱土金属钨酸盐的溶混性⁽³⁾。但是, 对碱土金属钨酸盐间的溶混性成因及掺杂希土离子的混合碱土金属钨酸盐的发光特性的系统研究未见报道。本工作旨在合成一系列掺杂 Tb^{3+} 的混合碱土金属钨酸盐, 并通过对其晶体结构及发射光谱和激发光谱的系统分析研究, 探讨它们的溶混性成因及掺杂希土离子的发光机理。

实 验 部 分

一. 试剂和样品的制备

氧化铽 Tb_2O_3 纯度为 99.99%, 氯化钙、氯化锶、氯化钡及钨酸钠均为分析纯。

先将一定量的 Tb_2O_3 制成 TbCl_3 溶液, 分别加入到钙、锶、钡氯化物溶液中, 再分别与等当量的钨酸钠溶液反应, 制成含 Tb^{3+} 的钨酸盐 MWO_4 : $\text{Tb}(\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})$ 。然后按等摩尔比两两混合, 研磨均匀, 在高铝铂锅内于 1000°C 灼烧, 即得到掺杂 Tb^{3+} 的 $\text{CaSr}(\text{WO}_4)_2$ 、 $\text{SrBa}(\text{WO}_4)_2$ 和 $\text{CaBa}(\text{WO}_4)_2$ 混合碱土金属钨酸盐结晶粉末。

二. 晶体结构及发光特性测定

用理学 D/MAX-RA 型 X 射线衍射仪, 由石墨单色器滤波, 用铜靶 $K\alpha_1$ 辐射测定样品的粉末 X 射线衍射数据。用岛津 RF-5000 型荧光分光光度计测定发射光谱和激发光谱。在带有 X 射线能谱仪的 Philips CM12 型透射电子显微镜上做单晶样品的能谱成份分析, 并以 Au 作内标测定电子衍射花样。

结 果 与 讨 论

一. 粉末 X 射线衍射和电子衍射分析

粉末 X 射线衍射分析证实混合碱土金属钨酸盐的晶体结构均属四方晶系, 其衍射数据列

于表 1 和表 2。掺杂 Tb³⁺ 2mol% 的钙铈和铈钡钨酸盐都是均一晶相,计算的晶胞参数分别为: CaSr(WO₄)₂: 0.02Tb, $a=532.0$, $c=1164.3\text{pm}$, $Z=2$; SrBa(WO₄)₂: 0.02Tb, $a=551.9$, $c=1230.7\text{pm}$, $Z=2$ 。这些参数分别与单纯的 CaWO₄($a=523.8$, $c=1136.4\text{pm}$) 和 SrWO₄($a=540.9$, $c=1194.1\text{pm}$), SrWO₄ 和 BaWO₄($a=561.1$, $c=1271.2\text{pm}$) 的晶胞参数^[1] 的平均值相接近。CaBa(WO₄)₂: 0.02Tb 样品中含有 A、B 两种晶相。A 相的晶胞参数为 $a=524.8$, $c=1138.8\text{pm}$, 略大于 CaWO₄。B 相的晶胞参数为 $a=559.7$, $c=1269.1\text{pm}$, 略小于 BaWO₄。由表 1 和表 2 可以看出, 衍射条件均为: hkl , $h+k+l=2n$; $hk0$, $h=2n$, $k=2n$; $h0l$, $h+l=2n$; hhl , $l=2n$; $h00$, $h=2n$; $00l$, $l=4n$, 与单一碱土金属钨酸盐相同, 属 $I4_1/a$ 空间群。由此可知, 混合碱土金属钨酸盐晶体中的配位结构与 CaWO₄ 相同, 即碱土金属原子与分属于 8 个钨酸根的 8 个氧原子配位, 钨酸根的每一个氧原子与两个碱土金属原子形成桥式配位。

表 1 CaSr(WO₄)₂:0.02Tb 和 SrBa(WO₄)₂:0.02Tb 的粉末 X 射线衍射数据

Table 1 Powder X-Ray Diffraction Data of CaSr(WO₄)₂: 0.02Tb and SrBa(WO₄)₂: 0.02Tb

CaSr(WO ₄) ₂ : 0.02Tb			SrBa(WO ₄) ₂ : 0.02Tb			$h\ k\ l$
$d_{\text{exp.}}$ (pm)	I/I_1	$d_{\text{calc.}}$ (pm)	$d_{\text{exp.}}$ (pm)	I/I_1	$d_{\text{calc.}}$ (pm)	
483.1	43	483.88	503.5	14	503.58	1 0 1
315.9	100	315.96	329.5	100	329.56	1 1 2
291.16	11	291.08	307.63	12	307.68	0 0 4
266.11	18	266.00	276.08	23	275.95	2 0 0
233.05	8	233.10	242.12	3	242.00	2 1 1
230.18	2	230.21				1 1 4
202.99	4	202.84	211.33	1	211.49	2 1 3
196.32	23	196.36	205.39	21	205.43	2 0 4
188.08	11	188.09	194.93	7	195.13	2 2 0
			181.58	10	181.57	1 1 6
161.68	18	161.62	167.80	17	167.90	3 1 2
					167.86	3 0 3
158.01	8	157.98	164.74	9	164.78	2 2 4
146.31	4	146.38	151.87	<1	151.90	3 2 1
145.56	<1	145.54	153.82	1	153.84	0 0 8
137.83	2	137.92				3 2 3
132.97	1	133.00	137.92	2	137.98	4 0 0
127.55	8	127.68	134.37	3	134.37	2 0 8
127.03	6	127.11	132.97	7	132.92	3 1 6
122.53	6	122.58				3 3 2
121.35	3	121.32	127.03	4	127.10	3 0 7
120.90	4	120.97	125.81	1	125.90	4 0 4

图 1 是 CaBa(WO₄)₂: 0.02Tb 样品中两个小单晶的电子衍射花样。花样 A 呈菱形点阵, 测得衍射斑点 a_1 、 b_1 、 c_1 的面间距分别为 $d(a_1)=d(b_1)=310.7$, $d(c_1)=192.7\text{pm}$, 可分别指定为上述 A 相的(112)、($1\bar{1}2$)和(204)面, 晶带轴为 $[20\bar{1}]$ 。在衍射花样 B 中, 测得衍射斑点 a_2 、 b_2 、 c_2 的面间距分别为 $d(a_2)=279.9$, $d(b_2)=170.0$, $d(c_2)=128.9\text{pm}$, 可分别指定为 B 相的(200)、(132)和(332)面, 晶带轴为 $[02\bar{3}]$ 。能谱成份分析结果表明, 在 A、B 单晶中的 Ca: Ba 摩尔比分别为 0.96: 0.04: 和 0.09: 0.91

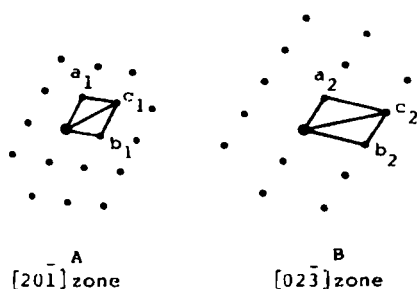


图 1 钨酸钙铈的单晶电子衍射花样

Fig.1 Electron diffraction patterns of phase A and B crystal fragments from $\text{CaBa}(\text{WO}_4)_2:0.02\text{Tb}$ A: $(\text{Ca}_{0.96}\text{Ba}_{0.04})\text{WO}_4:0.02\text{Tb}$; $a_1(112)$, $b_1(112)$, $c_1(204)$ planeB: $(\text{Ca}_{0.09}\text{Ba}_{0.91})\text{WO}_4:0.02\text{Tb}$; $a_2(200)$, $b_2(132)$, $c_2(332)$ plane表 2 $\text{CaBa}(\text{WO}_4)_2:0.02\text{Tb}$ 的粉末 X 射线衍射数据Table 2 Powder X-Ray Diffraction Data of $\text{CaBa}(\text{WO}_4)_2:0.02\text{Tb}$

phase A				phase B				phase A				phase B			
$d_{\text{exp.}}$ (pm)	I/I_1	$d_{\text{calc.}}$ (pm)	$h k l$	$d_{\text{calc.}}$ (pm)	$h k l$	$d_{\text{exp.}}$ (pm)	I/I_1	$d_{\text{calc.}}$ (pm)	$h k l$	$d_{\text{calc.}}$ (pm)	$h k l$	$d_{\text{calc.}}$ (pm)	$h k l$	$d_{\text{calc.}}$ (pm)	$h k l$
512.1	5			512.11	1 0 1	172.84	2	172.91	3 0 1						
476.6	31	476.62	1 0 1			170.69	17			170.70	3 0 3				
336.0	100			335.81	1 1 2	168.94	8	168.98	1 1 6	168.74	2 0 6				
317.3	16			317.22	0 0 4	167.94	10			167.90	2 2 4				
310.8	56	310.89	1 1 2			163.40	4	163.45	2 1 5						
307.6	13	307.57	1 0 3			159.25	14	159.33	3 1 2						
284.64	8	284.70	0 0 4			155.41	5	155.45	2 2 4						
279.87	23			279.85	2 0 0			155.39	1 0 7						
261.95	12	262.40	2 0 0			144.35	2	144.38	3 2 1	144.50	2 2 6				
247.93	1			247.55	1 1 4	142.38	1	142.35	0 0 8						
245.96	2			245.57	2 1 1	139.92	2			139.93	4 0 0				
229.73	10	229.87	2 1 1			137.92	5			138.01	2 0 8				
225.86	1	225.88	1 1 4			135.82	10	135.91	3 2 3	135.74	3 1 6				
209.79	-24			209.87	2 0 4	133.62	2	133.70	2 1 7						
199.60	4	199.62	2 1 3			131.20	1	131.20	4 0 0						
197.94	10			197.88	2 2 0	129.26	4			129.26	4 1 3				
192.78	14	192.95	2 0 4			127.99	2	127.85	4 0 2	128.03	4 0 4				
186.45	13			186.55	1 1 6	124.86	9	124.93	3 1 6						
185.53	8	185.54	2 2 0			123.73	3			123.77	2 2 8				

Tetragonal: phase A, $a=524.8$, $c=1138.8$ pm; phase B, $a=559.7$, $c=1269.1$ pm

二.碱土金属钨酸盐间的溶混性

在本实验条件下, $\text{CaSr}(\text{WO}_4)_2$ 的生成属固相离子扩散反应, $\text{SrBa}(\text{WO}_4)_2$ 的生成则属 SrWO_4 在熔融态 BaWO_4 中的溶解反应。

根据“同晶型置换”原理⁽⁵⁾, 对于大多数混晶, 只要较大质点的半径不超过较小质点半径

的15%左右,即可以任意比例相混形成均相混晶构造。假如质点大小的差别较大,则只是在较小区间范围内形成混晶构造或不形成混晶构造。在 CaWO_4 与 SrWO_4 , SrWO_4 与 BaWO_4 中,较大质点 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 的半径分别比较小质点 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 大14和19%,在15%左右,因而 CaWO_4 与 SrWO_4 , SrWO_4 与 BaWO_4 能以任意比例溶混,形成均相混晶构造。而对于 CaWO_4 与 BaWO_4 的混合物,尽管在高温下能呈熔融状态,但由于 Ba^{2+} 和 Ca^{2+} 半径相差较大,二者不能形成连续固溶体,以 A、B 两相存在。A 相为 CaWO_4 中混溶有少量的 BaWO_4 , B 相为 BaWO_4 中混溶有少量的 CaWO_4 。本工作的晶体结构及单晶成份分析结果验证了这一推论。

三.发光特征

掺杂 Tb^{3+} 的混合碱土金属钨酸盐在紫外激发下产生 Tb^{3+} 的特征发射,其荧光发射强度按 $\text{CaWO}_4 > \text{CaSr}(\text{WO}_4)_2 > \text{SrWO}_4 > \text{SrBa}(\text{WO}_4)_2 > \text{BaWO}_4$ 的顺序降低。图2示出了 $\text{CaSr}(\text{WO}_4)_2 : 0.02\text{Tb}$ 的发射光谱和激发光谱。位于380、412、436、456和470nm处的发射带是 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_j$ 跃迁发射,487、544、585和619nm处的发射带是 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ 跃迁发射。激发光谱中位于260nm处的强激发带主要应归属为钨酸根由基态到激发态的跃迁,也就是说, Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ 跃迁发射的能量主要是来自钨酸根的吸收。在此体系中,由于 Tb^{3+} 的半径与 Ca^{2+} 较接近, Tb^{3+} 易于取代晶格中 Ca^{2+} 的位置而进入晶格。这样,距 Tb^{3+} 较远的钨酸根也可通过晶格振动和 $\text{W}-\text{O}-\text{Tb}$ 结构的电子交换作用将其激发态的能量传递到 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4$ 能级。所以,在短波紫外光激发下可产生很强的荧光发射。在 $\text{SrBa}(\text{WO}_4)_2 : 0.02\text{Tb}$ 中位于250nm处的激发带强度较弱。其原因是由于 Tb^{3+} 与 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 的半径相差较大, Tb^{3+} 在晶格中的溶解度很小。另外,由于钨酸根中氧原子与 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 及 Tb^{3+} 的键距较大,因而也导致在基质晶格中的能量传递效率和 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 荷移跃迁的几率很低。在 $\text{CaBa}(\text{WO}_4)_2 : \text{Tb}$ 中, Tb^{3+} 的发光主要是取决于 A 相,在 B 相中发光很弱。

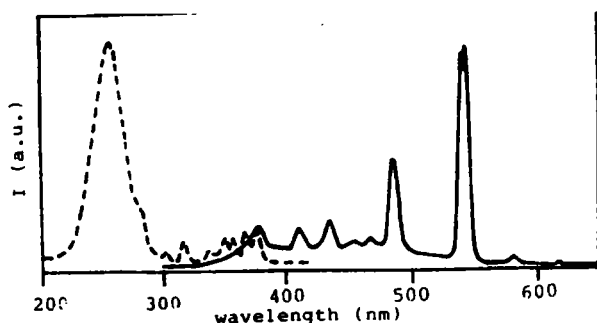


图2 $\text{CaSr}(\text{WO}_4)_2 : 0.02\text{Tb}$ 的发射光谱($E_{\text{e}} = 258 \text{ nm}$, 实线)和激发光谱($E_{\text{m}} = 544 \text{ nm}$, 虚线)

Fig.2 Emission spectrum ($E_{\text{e}} = 258 \text{ nm}$, solid line) and excitation spectrum ($E_{\text{m}} = 544 \text{ nm}$, dashed line) of $\text{CaSr}(\text{WO}_4)_2 : 0.02\text{Tb}$

参 考 文 献

- [1] 孙聚堂、秦子斌、冯伊利, 发光学报, 13, 333(1992).
- [2] Chang, L. L., The American Mineralogist, 52, 427 (1967).
- [3] Drechsler, A. et al, Gmelin Handbook of Inorg. Chem., W Suppl. B6, Edited by Gras D. and Katscher H., Berlin: Springer-Verlag, P.86(1984).
- [4] Kay, M. I., Frazier, B. C., Almodovar, I., J Chem. Phys., 40, 504 (1964).
- [5] Laves, F.H., Z. Kristallogr., 151, 21(1980).

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF Tb^{3+} -DOPED MIXED ALKALI-EARTH METAL TUNGSTATES

Yang Shuijin

Sun Jutang

Qin Zibin

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

Feng Yili

(Department of Chemistry, Qinghai Education College, Xining 810008)

The Tb^{3+} -doped $CaSr(WO_4)_2$, $SrBa(WO_4)_2$ and $(Ca_{1-x}Ba_x)WO_4$ have been synthesized. The emission and excitation spectra were measured. The crystal structures were studied by means of powder X-ray diffraction and single crystal electron diffraction methods. The compositions of $(Ca_{1-x}Ba_x)WO_4$ were analyzed with X-ray energy dispersive spectrometer(EDS). The miscibility of alkali-earth metal tungstates, and the luminescence of Tb^{3+} ion and energy transfer mechanism were discussed.

Keywords: alkali-earth metal tungstate miscibility luminescence