

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 中铕和铽间的电子转移

高 勇

(有色金属研究总院稀土材料国家工程研究中心, 北京 100088)

吴志云 ✓

(北京师范大学化学系, 北京 100082)

石泰山

(中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理开放实验室, 长春 130022)

本文通过对铕和铽在 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 基质中的发光特征的研究, 发现铕和铽之间存在着电子转移现象, 并对其反应机理进行了探讨。Eu³⁺(4f⁶)和 Tb³⁺(4f⁸)通过电子转移使它们达到电子结构稳定的 Eu²⁺(4f⁷)和 Tb⁴⁺(4f⁷)。在同一基质中双掺铕和铽时, 在 254 nm 紫外光激发下, 能同时观察到 Eu²⁺, Eu³⁺和 Tb³⁺的发射, 这一现象的发现为单基双掺稀土三基色荧光粉的研制提供了理论依据。

关键词:

发光

铕

铽

电子转移

光致发光

氯磷酸钙

碱土金属卤磷酸盐是一类重要的发光基质, 尤其是稀土离子在其中的发光, 科研人员对其进行了大量的研究^[1-2], 并且近年来铕激活的碱土金属氯磷酸盐已得到实际应用。众所周知, 许多稀土离子都有变价行为, 稀土的功能特性与其价态密切相关。Eu³⁺和 Tb³⁺为电子组态共轭的一对稀土离子, Eu²⁺、Eu³⁺和 Tb³⁺是发光材料的重要激活离子。本文通过铕和铽共掺入 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 基质中的发光特征的研究, 深入考察了 Eu-Tb 间的电子转移。

1 实验部分

1.1 样品的制备

按 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} \cdot x\text{Eu} \cdot y\text{Tb}$ ($x=0.04, y=0, 0.005, 0.01; x=0, y=0.01$) 化学计量比准确称取 0.5 x mol Eu₂O₃ 和 0.25 y mol Tb₄O₇ (纯度均为 99.99%) 及 (4.5-x-y) mol CaCO₃、0.5 mol 无水 CaCl₂、3.1 mol (NH₄)₂HPO₄ (上述原料均为分析纯) 各原料, 将各原料置于玛瑙研钵中, 加入少许无水乙醇, 充分研磨, 混匀后, 放入刚玉坩埚中, 置于管式炉内于空气中, 300℃ 下预烧 1 小时, 升温到 1100℃ 灼烧 5 小时, 得到白色粉末样品。

1.2 晶体结构及发光特性的测定

样品采用日本理学 2028 D/max- II B 型 X-射线粉末衍射仪检测均为单一物相的磷灰石结构, 属六方晶系, 稀土激活离子的掺入没有影响 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 结构, 其 d 值与 JCPDS CARD 24-

收稿日期: 1997-04-01。 收修改稿日期: 1997-06-03。

国家自然科学基金资助课题。

* 通讯联系人。

第一作者: 高 勇, 男, 29 岁, 工程师, 研究方向: 固体无机化学及稀土发光。

214 卡片值相符。

荧光光谱采用美国 SPEX-FL2T2 荧光光谱仪测试,用 400W 氙灯作为激发光源。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{RE}$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}$) 的荧光光谱

室温下测得 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : 0.04 \text{ Eu}$ 磷光体中 Eu^{3+} 的激发光谱和发射光谱。 Eu^{3+} 的激发光谱是由一组锐线峰和一个宽的激发带组成的,激发光谱带的最大中心位置位于 315 nm, 是 Eu 和其周围的氧原子之间的电荷迁移形成的(即 CTS 带),激发光谱带的半高峰宽约 100 nm, 不仅 254 nm 的光可以激活,而且 365 nm 的光也可以激活,使 Eu^{3+} 能高效地发光, Eu^{3+} 的锐线激发峰是由 $f-f$ 跃迁形成的, Eu^{3+} 最强激发峰的波长位于 394 nm。 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : 0.04 \text{ Eu}$ 的发射光谱是用 394 nm 的光激发测得的, Eu^{3+} 的发射光谱是由一组锐线峰组成的,分别归属于 ${}^5D_0 - {}^7F_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4, 5$) 跃迁,其中 Eu^{3+} 的最强发射峰的波长位于 610 nm 处附近,属于 ${}^5D_0 - {}^7F_2$ 跃迁。

在 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : 0.04 \text{ Eu}$ 磷光体中,我们除检测到 Eu^{3+} 的发光外,还观察到了 Eu^{2+} 的发光,这是因为当 Eu^{3+} 掺入 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 基质中时,高温还原作用使部分 Eu^{3+} 转换为 Eu^{2+} 进入 Ca^{2+} 的格位,硼酸盐中也观察到了这种现象^[9]。 Eu^{2+} 的发射光谱和激发光谱均为宽的谱带(如图 1 所示),发射带的最大中心位置位于 455 nm,与文献[1]的报道相似,不过文献所报道的磷光体是在还原气氛中合成的。 Eu^{2+} 的发射带是 $d-f$ 跃迁形成的, Eu^{2+} 的激发光谱带的最大中心位置位于 382 nm。

图 2 是室温下 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : 0.01 \text{ Tb}$ 磷光体的激发光谱和发射光谱。 Tb^{3+} 的发射光谱是

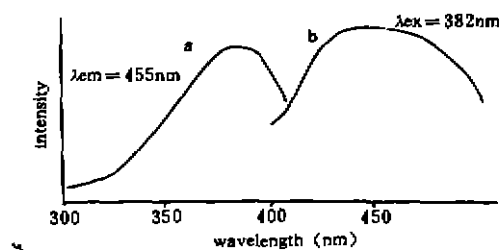


图 1 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : 0.04 \text{ Eu}$ 磷光体中 Eu^{2+} 的激发光谱和发射光谱

Fig. 1 Photoluminescence excitation (a) and emission (b) spectra of Eu^{2+} in $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : 0.04 \text{ Eu}$ phosphor

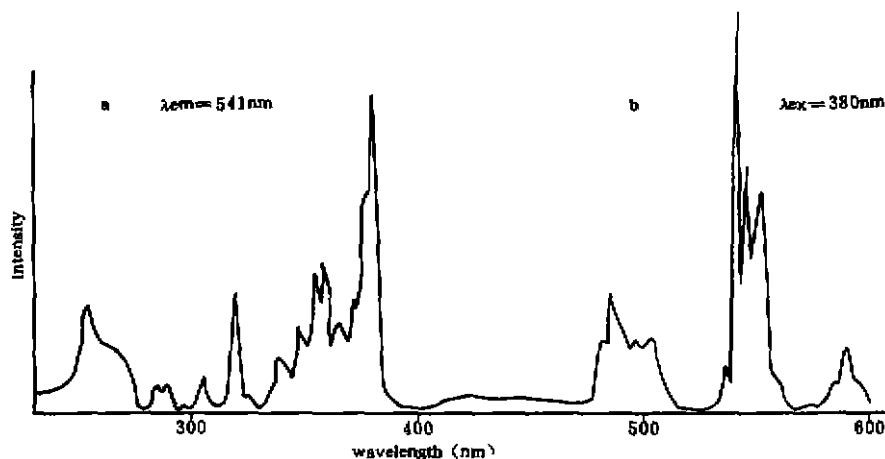


图 2 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : 0.01 \text{ Tb}$ 磷光体中 Tb^{3+} 的激发光谱和发射光谱

Fig. 2 Photoluminescence excitation (a) and emission (b) spectra of Tb^{3+} in $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : 0.01 \text{ Tb}$ phosphor

由一组锐线峰组成的,它们分别位于 480 nm、541 nm 和 585 nm 处,归属于 Tb^{3+} 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J=6,5,4$) 跃迁,其中 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 跃迁对应的 541 nm 峰值最强, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : 0.01 \text{ Tb}$ 的 541 nm 谱线的激发光谱也是由线峰组成的,其最大激发峰位于 380 nm。

2.2 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}, \text{Tb}$ 磷光体的发光及

Eu-Tb 间的电子转移

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : 0.04 \text{ Eu}, 0.01 \text{ Tb}$ 磷光体在 254 nm 紫外光激发的同时可观察到 Eu^{2+} , Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的发光(如图 3 所示),这是因为 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 为一对共轭稀土离子,它们之间容易发生电子转移,以达到稳定的电子组态 $\text{Eu}^{2+}(4f^7)$ 和 $\text{Tb}^{4+}(4f^7)^{[4]}$ 。

为了证明 Eu-Tb 之间的电子转移现象,我们考察了 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 的相对发光强度与 Tb 掺杂量的相关性,发现在一定浓度范围内 ($0.0025 \text{ mol/mol} < x < 0.10 \text{ mol/mol}$)^[5] Eu^{2+} 的相对发光强度随 Tb 掺杂量的增加而增强,而 Eu^{3+} 的相对发光强度随 Tb 掺杂量的增加而减弱,如图 4 和图 5 所示。

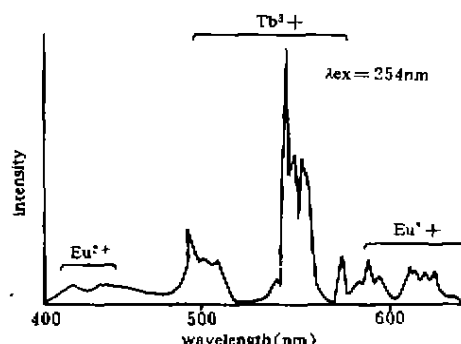


图 3 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : 0.04 \text{ Eu}, 0.01 \text{ Tb}$ 磷光体的发射光谱

Fig. 3 Photoluminescence emission spectra of $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : 0.04 \text{ Eu}, 0.01 \text{ Tb}$ phosphor under 254 nm excitation

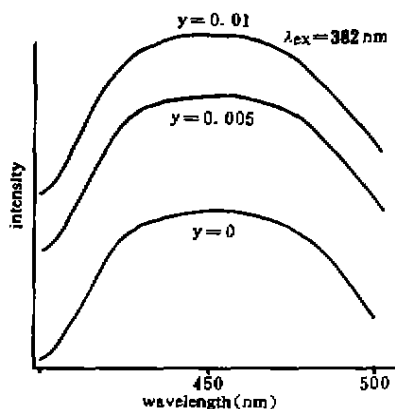


图 4 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : 0.04 \text{ Eu}, y\text{Tb}$ 磷光体中 Eu^{2+} 的相对发光强度与 Tb 掺杂量的关系

Fig. 4 Relative Photoluminescence intensity of Eu^{2+} with concentration variation of Tb in $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : 0.04 \text{ Eu}, y\text{Tb}$ phosphors

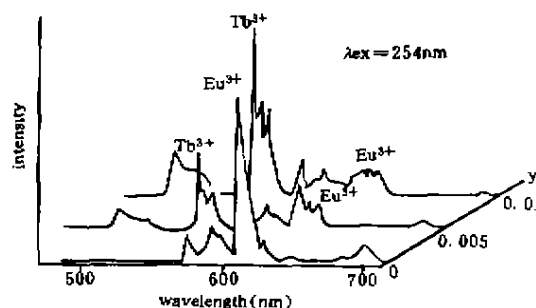


图 5 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : 0.04 \text{ Eu}, y\text{Tb}$ 磷光体中 Eu^{3+} 的相对发光强度与 Tb 掺杂量的关系

Fig. 5 Photoluminescence Relative intensity of Eu^{3+} with concentration variation of Tb in $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : 0.04 \text{ Eu}, y\text{Tb}$ phosphors

上述现象可以用洪特规则^[4]进行解释,即 $\text{Eu}^{3+}(4f^6) + \text{Tb}^{3+}(4f^8) \rightarrow \text{Eu}^{2+}(4f^7) + \text{Tb}^{4+}(4f^7)$ 。因为 $4f^7$ 状态是比较稳定的。关于共轭稀土离子对之间的电子转移现象,在许多体系中都得到了证明^[7-9]。因此,在 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 基质中双掺 Eu 和 Tb,通过 Eu-Tb 间的电子转移,而同时得到 Eu^{3+} (红)、 Eu^{2+} (蓝)和 Tb^{3+} (绿)三种离子的发光,如果适当调整 Eu 和 Tb 的掺杂浓度,

便有可能获得一种理想的单基双掺铕土三基色荧光粉。

参 考 文 献

- [1] 李铭华、黄竹坡、廖复辉, 中国稀土学报, 1990, 8(1), 26.
- [2] 荆西平、金双柱, 北京大学学报(自然科学版), 1990, 28(4), 413.
- [3] Pei, Z. W. et al. *J. Alloys. and Comps.*, 1993, 198, 51.
- [4] 石春山、苏 锵, 变价稀土元素化学与物理, 科学出版社, 1994, 第 28 页.
- [5] Patilla, F. C. et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1988, 115(10), 1076.
- [6] 曹锡章、张晚蕙、杜尧国, 无机化学(第二版/上册), 北京: 高等教育出版社, 1983, 第 97 页.
- [7] Gao, Yong; Shi, Chunshan *J. Phys. Chem. Solids*, 1990, 57(9), 1303.
- [8] Wu, Ying; Shi, Chunshan *Solid State Commun.*, 1995, 95(5), 319.
- [9] 尤洪鹏、石春山, 科学通报, 1995, 40(18), 1667.

ELECTRON TRANSFER BETWEEN Eu AND Tb IN Ca₅(PO₄)₃Cl MATRIX

Gao Yong Wu Zhiyun¹ Shi Chunshan²

(National Engineering Research Center for Rare Earth Materials, General Research Institute for Non-Ferrous Metals, Beijing 100088; ¹Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100082; ²Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

The luminescent properties of europium and terbium in Ca₅(PO₄)₃Cl matrix have been studied, and we find that an electron transfer takes place between Eu³⁺ and Tb³⁺ ions: Eu³⁺ (4f⁶) + Tb³⁺ (4f⁸) → Eu²⁺ (4f⁷) + Tb⁴⁺ (4f⁷). We have investigated the reaction mechanism. Eu³⁺ and Tb³⁺ ions tend to transfer an electron to get their more stable configuration- Eu²⁺ (4f⁷) and Tb⁴⁺ (4f⁷) ions. When Eu³⁺ and Tb³⁺ ions are codoped in Ca₅(PO₄)₃Cl matrix, the emission spectra of Eu²⁺, Eu³⁺ and Tb³⁺ ions are all observed under 254 nm excitation. We proposed a new method to synthesize a new trichromatic lamp phosphor that europium and terbium are codoped in only one matrix.

Keywords: europium terbium electron transfer photoluminescence