$BaM Al_{10}O_{17}$  (M = Be, Mg, Ca, Zn, Cd, Mn, Co, Li) 体系的

## 合成、结构和 Eu<sup>2+</sup> 在其中的发光

刘应亮\* 冯德雄 徐如海 杨培慧 (暨南大学化学系,广州 510632)

石春山

(中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理实验室、长春 130022)

在 BaM A h<sub>0</sub>O<sub>17</sub> 体系中,将 M 扩大到除镁以外的其它离子,研究和讨论了离子半径与基质结构的形成关系, 提出能稳定(形成) 尖晶石结构的 M 离子有相应的磁铅矿或  $\beta$  AbO<sub>3</sub> 结构的化合物存在的思想,并研究了 Eu<sup>2+</sup> 在 体系中的发光性能。结果表明, M = Zn, Cd, Mn, Co, Li 时可形成  $\beta$  AbO<sub>3</sub> 结构化合物, M = Ca, Be 时不能形成 这类结构, Ca 形成多相共存, Be 形成一未知相; Eu<sup>2+</sup> 在 M = Li, Be, Zn 体系中具有良好的发光性能,发射波长 450 nm,半高宽在 50 nm 附近,将是一类很有前途的新的蓝色发光材料, Eu<sup>2+</sup> 在 M = M n 的体系中存在 Eu<sup>2+</sup> 和 M n<sup>2+</sup> 的同时发射,在 M = Cd 体系中, Eu<sup>2+</sup> 产生一双重宽带发射。对实验结果进行了合理的解释。

关键词: 铕 多铝酸盐 结构 发光 分类号: 0614.33

多铝酸盐体系复杂而多变的组成和结构以及化学稳定性、发光高效性和多功能的特性吸引 着人们极大的研究兴趣。具有  $\beta$  A b O<sub>3</sub> 和磁铅矿结构的一大类多铝酸盐化合物是一类重要的发 光和激光基质<sup>[F4]</sup>。这类基质由密堆积的尖晶石基块和大的阳离子构成的镜面层组成。为了研究 基质组成、结构与 Eu<sup>2+</sup> 发光之间的关系,寻找新型高效的发光基质,我们将 M 扩大到除镁以外 的其它离子,系统地合成了 BaM A hoOn( M = Be, Mg, Ca, Zn, Cd, Mn, Co, Li) 体系,探讨 M<sup>2+</sup>离子半径与结构的形成关系,研究 Eu<sup>2+</sup>在其中的发光性能。

1 实 验

所用试剂纯度除稀土氧化物为 99.99% 外,其余均为分析纯。合成采用高温固相法,称量一 定量相关组分,加入丙酮或无水乙醇,使混合研磨均匀,装入刚玉坩埚中压实,采用倒立法或双 层坩埚法以碳粉还原 1~2次,反应温度 1000~1500℃,反应时间 2~6 h。

采用日本 D/max-3A 型 X-射线粉末衍射仪确定样品的晶体结构;应用日立 M PF-4 型荧光 分光光度计测量样品的激发和发射光谱。

2 结果与讨论

收稿日期: 1999 04 23。收修改稿日期: 1999 07 05。

广东省自然科学基金(No.970613)、国务院侨办基金(939540)、稀土化学与物理开放实验室资助项目。 \* 通迅联系人。

第一作者: 刘应亮, 男, 39岁, 博士, 教授; 研究方向: 无机新材料及应用。

## 2.1 BaM AlioO17 体系的结构

已经知道, y-A bO3 属于缺位型尖晶石结构, 是一个不稳定的相, 可以看作 2 个 A l<sup>3+</sup> 离子取代 3个  $M^{2+}$  离子而占据四面体空隙,其分子式可写成  $Al_{3}^{2}AbO_{4}$ ,或 $AbAl_{2} \Box_{2}O_{4}$ ,(□表示空位), 当 $M^{2+}$ 离子取代时可表示为  $M_x$  Al<sub>2</sub><sup>2</sup>-  $\frac{2}{3}x$  口  $\frac{1}{3}$  -  $\frac{1}{3}x$  O<sub>4</sub>, 对于理想配比(x = 1.0), 成为 M A  $^{1}$ O<sub>4</sub>, 因此 M<sup>2+</sup> 离子的取代形成尖晶石结构可以看作是降低了空隙而得到稳定的 >- AbO3。在形成磁铅矿型 铝酸盐 LnM AhiO19 的过程中, M<sup>2+</sup>离子也可以认为是降低了单胞中的空隙而使其中的尖晶石基 块得到稳定<sup>[5]</sup>。能形成稳定尖晶石结构 M AbO4 的 M<sup>2+</sup> 离子有相应的磁铅矿铝酸盐 Lrr MAhiO19存在, 一系列 LnM AhiO19 (Ln= La~ Gd, M= Mg, Fe, Co, Ni, Mn, Cu) 化合物已经 报道<sup>[3,6~8]</sup>。Mg、Zn、Mn、Co、Li已有稳定的尖晶石结构化合物存在,并且除Li外都取正尖晶石 排布,因此 Mg、Zn、Mn、Co、Li 都应象在磁铅矿型铝酸盐中那样,可以稳定 βAl2O3 结构中的尖 晶石基块,  $M = M_g$ , M n 的  $\beta A b O_3$  结构化合物早已详细报道 <sup>[9]</sup>, 七十年代初, BaM A loO\_17 (M = Mg, Mn)就已作为蓝色荧光体的基质得到应用。稳定磁铅矿和  $\beta$  Al2O3 结构中尖晶石基 块的M<sup>2+</sup>离子的半径下限与 Al<sup>3+</sup>离子的半径相当, 即 M<sup>2+</sup>离子的半径应大于 0.05nm, 因此 M<sup>2+</sup> 为Be<sup>2+</sup> 时,将不能稳定 β-AbO3 结构。至于 M<sup>2+</sup> 离子半径的上限,根据大量的尖晶石结构化合物 中的离子半径比关系,应在 0.09nm 左右,  $Cd^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 处于上限极限的边缘。虽未见有镉铝、钙铝 尖晶石结构存在,但钙镉与铝同族的  $Ga^{3+}$ 、  $In^{3+}$  的尖晶石结构是存在的,即存在  $CaGaeO_4$ 、 CaIn2O4、CdGa2O4、CdIn2O4,并取正尖晶石排布。根据以上分析, M = Mg, Zn, Mn, Co, Li的  $\beta$ Al2O3 结构的铝酸盐可以稳定存在, M = Be 的  $\beta$  Al2O3 将不能稳定存在, M = Cd, Ca 可能处于 稳定的极限边缘。表1的XRD实验结果证明了我们上述分析的正确。结果表明,M=Mg,Zn, Mn, Co, Li 时形成 β·Al2O3 结构的化合物; M = Be 没有这类结构, 也未见有 α-AbO3、BeO、 BeAbO4、BaAbO4 等相的存在,从X射线衍射标准卡片上也未能查到相关的可能存在的各类结 构,可能是一种新的单一相,有待进一步验证; M = Cd, 主要形成 β A bO₃ 结构,此外尚有一定量 的  $\alpha$  A b O<sub>3</sub> 存在; M = Ca, 主要为钙的较复杂的多铝酸盐, 其次为 B a A b O<sub>4</sub>, 没有磁铅矿的 CaAli2O19 或 GALO3 结构的化合物存在。以上 X- 射线衍射实验结果的分析表明, Ca, Cd, Be不 利于形成稳定的具有 & AbO3 结构的发光材料基质。当 M = Li时存在电荷补偿问题. 对此我们 将另文报道。

м	ionic radius/ nm	structure	lattice parameter/nm		c/ a	reference
			a	с		
Be	0. 035	unknown phase				this work
Mg	0. 066	β-Al2O3	0. 562	2. 263	4.02	[9]
		β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0. 563	2. 278	4. 05	this work
Ca	0. 099	calcium polyaluminate				this work
		+ BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>				
Zn	0. 074	β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0. 564	2. 283	4.05	this work
Cd	0. 097	$\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0. 562	2.307	4.10	this work
Mn	0. 080	β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0. 559	2. 242	4.009	[9]
		β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0. 565	2. 287	4. 05	this work
Co	0.072	β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0. 564	2.283	4. 05	this work
Li	0.068	$\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0. 558	2. 276	4.08	this work

表 1 BaMAlioOir体系的结构和晶胞参数

Table 1 Structure and Lattice Parameters of BaMAI	1001
---	------





图 1 BaMAhoO17 体系中 Eu<sup>2+</sup> 的激发(a) 和发射(b) 光谱 Fig. 1 Excitation (a) and emission (b) spectra of Eu<sup>2+</sup> in BaM AhoO17 —: Be —: Zn —-: Li ……: Mn -: Cd -: Co

2.2 Eu<sup>2+</sup> 在 BaM A hoO17 体系中的发光

图 1 是 BaM AluO17 体系中 Eu<sup>2+</sup> 的激发和发射光谱。由于 BaM g AluO17 是熟知的稀土三基 色荧光粉中的蓝色组分,故图中未列出其光谱。M = Li, Be, Zn 时,  $Eu^{2+}$ 的发射波长均在 450 nm 附近, 与 Mg 相比(100), 三者的相对强度之比依次为 70:53:42, 最大激发波长依次为 329 nm、 319 nm 和 325 nm, 半高宽分别为 50 nm, 46 nm 和 52 nm, 对于 M = Be, Eu<sup>2+</sup>的发射光谱很窄, 光谱分布又极为对称,在这一基质中有很好的光谱存在,这一实验结果再次说明M = Be的体系 可能是一种新的相结构。 $M = Co, Eu^{2+}$ 的最大发射为 432nm, 最大激发 312nm, 峰形和对称性都 不如 M= Li, Be, Zn 体系, 且峰位产生较大的蓝移。M= Mn, 存在 Eu<sup>2+</sup> 和 Mn<sup>2+</sup> 的同时发光, Eu<sup>2+</sup> 的最大发射 432 nm, M n<sup>2+</sup> 为 690 nm, 在 510 nm 左右还有一个肩峰, 也应是 M n<sup>2+</sup> 的发射, 我们 的这一结果与文献<sup>10-12</sup>的报道有所差别, Stevels 和 Verstegen 的结果是 Eu<sup>2+</sup> 的发射波长为 450 nm, M n<sup>2+</sup> 为 515 nm。这是因为研究的基质不一样, 他们是在 BaMg A hoO17 基质中共掺杂 Eu<sup>2+</sup> 和  $Mn^{2+}$ , 而我们是在 BaMnAhoO17 基质中掺杂  $Eu^{2+}$ , 因此基质晶场环境和局部对称性不同, 从而 引起 Eu<sup>2+</sup>和 Mn<sup>2+</sup>的光谱不同。在 690 nm 发射波长监控下, 激发光谱包括 Eu<sup>2+</sup>的宽带(最大峰 位 342 nm) 和 M n<sup>2+</sup> 的 3d<sup>5</sup> 构型的激发带(峰位分别在 390 nm 和 410 nm) 两部分, 说明 Eu<sup>2+</sup> 可 向  $M n^{2+}$  产生能量传递,在 342 nm 紫外光激发下产生较强的  $M n^{2+}$  的红色发射。Stevels<sup>[10]</sup> 认为 在畸变的磁铅矿型结构中 M n<sup>2+</sup> 不完全占据四面体格位, 至少有部分的 M n<sup>2+</sup> 占据靠近镜面层的 格位。 $Verstegen^{[12]}$ 的研究表明,在磁铅矿的镓酸盐中,  $Mn^{2+}$ 占据四面体格位, 产生 510 nm 左右 的绿色发射。黄京根等人<sup>[13]</sup>认为,  $M n^{2+}$  在磁铅矿中可占据 4f 的四面体和 2a 的八面体格位, 分 别产生 M n<sup>2+</sup> 的绿色和红色发射,并且绿色发光中心可向红色发光中心产生能量传递。因此,我 们将 & AbO3 结构中 Mn<sup>2+</sup>的 510 nm 和 690 nm 发射分别归属于占据尖晶石基块中四面体和八 面体格位的  $M n^{2+}$ ,由此说明在  $BaM nA lo O_{17}$  基质结构中  $M n^{2+}$ 存在四面体和八面体两种配位。 M = Cd, Eu<sup>2+</sup> 产生一个很大的双重宽带发射,两峰值波长为 457 nm 和 498 nm,相差 1800 cm<sup>-1</sup>, 两发射带的激发光谱相同。按同系列的结构关系,在 BaCdAloOu7 基质中也应只有一种 Ba<sup>2+</sup> 离子的格位可供 Eu<sup>2+</sup> 占据, 因此, Eu<sup>2+</sup> 只会出现一个发射。同一激发带产生两个发射带 的现象在 Eu<sup>2+</sup> 激活的卤磷酸盐中也观察到<sup>[14]</sup>, Jagannathan 等人发现在这一基质中除了正 常有两个发射带(有两种Ba<sup>2+</sup>离子格位可供Eu<sup>2+</sup>占据)外,在低能带一边还存在另一个比低能带 能量低 1900 cm<sup>-1</sup> 的发射带,他们认为这是在弛豫激发态的绝热势能面上存在的 Jahr Teller 效

应所致,可用位形坐标图 (如图 2 所示)表示。 Eu<sup>2+</sup>在 BaCdAhoO17 基质中存在的双重发射带 也可用 Jahrr Teller 效应得到解释,在晶体基质 中 Eu<sup>2+</sup> 周围的晶格离子产生一种形变,使局域 晶格的对称性降低, d 轨道的简并态解除分裂成 两个非简并态,简并态解除的结果使系统从原来 的平衡态位置变到新的平衡态位置,产生能量降 低的两个发射带。通过对图 1 激发光谱的分析, 可以看到,除 Co 以外,在其他 M 离子构成的发 光基质中,Eu<sup>2+</sup>存在三重激发带,分别位于 280 nm、330 nm 和 360 nm 附近,这是 Eu<sup>2+</sup>的 4f<sup>6</sup>5d 激发带的晶场劈裂所致。按照群论分析,在八面 体或立方场(对称性为  $O_h$ )中, 5d 电子劈裂为 $E_g$ 和  $T_{2g}$ 两重能级,随着  $O_h$  对称性过渡到  $D_3h$  对 称性,存在着  $T_{2g}(O_h) \rightarrow A_1'(D_{3h}) + E''(D_{3h})$ 和



图 2 Eu<sup>2+</sup> 双重发射带的位形坐标图 Fig. 2 Schematic configurational coordinate diagram for BaCdAhoO17:Eu<sup>2+</sup>

 $E_{g}(O_{h}) \stackrel{\sim}{\to} E'(D_{3h})$ 的变化关系。因此,在  $D_{3h}$  对称场中,  $T_{2g}$  能级进一步劈裂为  $A_{1}$  和 E''能级, 而  $E_{g}$  则不受影响, 仍为二重简并(这时为 E'), 总共存在三重劈裂。这也说明在这些发光基质中,  $Eu^{2+}$  进入的阳离子格位具有  $D_{3h}$  局部对称性。

## 参考文献

- [1] Welker T. J. Lumin., 1991, 48& 49, 49.
- [2] Abrahams S. C., Marsh P., Brandle C. D. J. Chem. Phys., 1987, 86, 221.
- [3] Kahn A., Lejus A. M., Madsac M. et al J. Appl. Phys., 1981, 52, 6864.
- [4] Laberge M., Simkin D. J., Dunn B. Chem. Phys. Lett., 1991, 182, 159.
- [5] Gasperin M. J. Solid State Chem., 1984, 54, 61.
- [6] Sber D. Mat. Res. Bull, 1981, 16, 1325.
- [7] Laville F. J. Crystal Growth, 1983, 63, 426.
- [8] Smets B, Hoels G, Verlijsdonk J. J. Electrochem. Soc., 1989, 136, 2119.
- [9] Stevels A. L. N. J. Electrochem. Soc., 1976, 123, 691.
- [10] Verstegen J. M. P. J. J. Electrochem. Soc, 1974, 121, 1623.
- [11] Stevels A. L. N. J. Lumin, 1976, 14, 207.
- [12] Verstegen J. M. P. J. J. Solid State Chem., 1973, 9, 468.
- [13] HUANG Jing-Gen (黄京根) Faguang Xuebao (Chinese J. Lumin.), 1988, 9, 213.
- [14] Jagannathan R. Solid State Commun., 1990, 74, 825.

## Preparation, Structure and Luminescence of BaMAhoO17: Eu<sup>2+</sup> (M= Be, Mg, Ca, Zn, Cd, Mn, Co, Li) System

LIU Ying-Liang FENG De Xiong XU Shi-Hai YANG PerHui

(Dep art ment of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632)

SHI Chur Shan

 $(Laborator_{y} of Rare Earth Chemistr_{y} and Physics, Changchun Institute of A<sub>pp</sub>lied Chemistr_{y},$ A cademia Sinica, Changchun 130022)

The BaMAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> (M = Be, Mg, Ca, Zn, Cd, Mn, Co, Li) system has been synthesized by solid state method and characterized by XRD. The results show that when M is Mg, Zn, Mn, Co, Li, there exists the structure of  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for BaMAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> system, and when M indicates Cd,  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structure is formed accompanying  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase, and when M represents Be and Ca,  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structure cannot be formed. This demonstrates that the condition forming  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structure compounds for the system BaMAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> is 0.05nm<  $R_{\rm M}$  < 0.09nm( $R_{\rm M}$  represents the radius of M). The thought that if a M ion can form a stable spinel structure there exsits a corresponding magnetoplumbite and  $\beta$ -alumina structure is proposed for BaMAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> system according to the experimental results. When M is Li, Be, Zn, Eu<sup>2+</sup> activator produces an emission of nearly 450 nm with half height width about 50 nm, when M is Mn, there are simultaneously the emissions of Eu<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> and the excitation energy of Eu<sup>2+</sup> can transfer to Mn<sup>2+</sup> in the host, when M is Cd, Eu<sup>2+</sup> displays a doubleremission band, which can be explained by the Jahn-Teller ' s effect. It is possible for the system BaMAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> with M being Li, Be, Zn to become blueremitting component in three colour lamp through further study.

Keywords: europium(II) polyaluminates of barium structure luminescence