

Eu³⁺在 Ba₂TiSi₂O₈ 中的发光

万霞 丘尽花 铁绍龙*
(华南师范大学化学与环境学院, 广州 510631)

关键词: 硅钛酸盐; 高温固相扩散法; Eu³⁺; 发光; 荷移跃迁

中图分类号: O614 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2007)05-0857-05

Luminescence of Eu³⁺ in Ba₂TiSi₂O₈

WAN Xia QIU Jin-Hua TIE Shao-Long*
(College of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510631)

Abstract: The barium titano-silicate phosphors doped with Eu³⁺ were synthesized by high temperature solid state reaction. The structures of as-synthesized samples were characterized by powder XRD. The maximum peaks of emission spectra of Ba₂TiSi₂O₈ and Ba₂TiSi₂O₈:Eu³⁺ were respectively located at 450 and 618 nm, coming from the transitions of charge-transfer bands of Ti⁴⁺-O²⁻ and forced electric-dipole transition ⁵D₀-⁷F₂ of Eu³⁺. The luminous mechanisms of Ba₂TiSi₂O₈ and Ba₂TiSi₂O₈:Eu³⁺ were suggested. The effects of concentration of Eu³⁺ on the luminous performance of Ba₂TiSi₂O₈:Eu³⁺ were also studied and the results showed that the optimum concentration of Eu³⁺ was 0.12 mol per mole of matrix.

Key words: barium titano-silicate; high temperature solid state reaction; Eu³⁺; luminescence; charge-transfer

红色荧光材料主要有(碱土)硫化物体系^[1,2], (碱土)钛酸盐体系^[3,4], 氧化稀土体系^[5], 硅酸盐体系^[6]以及其它氧化物体系如 MO:Eu³⁺ (M=Ca, Sr, Ba)^[7], SrAl₂O₄:Eu²⁺^[8]等。在这些体系中, 主要以 Eu³⁺ 做激活离子, 同时 Pr³⁺, Sm³⁺, Mn²⁺^[9]等也可成为激活剂。其中钛酸盐体系如 Pr³⁺ 激活的 CaTiO₃ 和 SrTiO₃ 发光材料具有稳定性高, 发光颜色纯正, 使用时不必进行包膜处理等优点, 其应用前景十分广阔^[4]。

已有文献报道 Ba₂TiSi₂O₈ 薄膜材料具有良好的铁电、压电、热电和电光学性能^[10], 以及优良的非线性光学性质^[11]。但以 Ba₂TiSi₂O₈ 薄膜材料做发光基质, 研究不同激活离子在其中的发光行为尚未见文献报道。本工作采用高温固相扩散法合成了以 Ba₂TiSi₂O₈ 为基质, Eu³⁺ 为激活离子的具有单一晶相的 Ba₂TiSi₂O₈:Eu³⁺ 荧光体。研究发现, 紫外线激发下

基质 Ba₂TiSi₂O₈ 在波长 375~600 nm 之间产生一强而宽的带状发射峰, 最大峰值为 450 nm, 即发蓝光。而掺杂 Eu³⁺ 离子后, 观察到样品发强烈红光, Eu³⁺ 的最强特征发射峰出现在 618 nm 处。本文详细探讨了基质自发光和基质敏化 Eu³⁺ 发光的机理, 以及 Eu³⁺ 离子浓度、基质中 Ti 的含量和助熔剂对体系发光性能的影响, 获得了体系的最佳发光条件。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

所用试剂均为分析纯, 稀土氧化物纯度为 99.99%, 购买自广州珠江冶炼厂。

样品采用日立公司生产的 F-2500 型荧光分光光度计测量其激发和发射光谱。激发光源为氙灯, 扫描速度为 300 nm·min⁻¹, 激发和发射狭缝宽均为

收稿日期: 2006-12-28。收修改稿日期: 2007-03-20。

广东省自然科学基金(No.031505)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: tiesl@sncu.edu.cn; Tel: 020-39310383

第一作者: 万霞, 女, 42岁, 理学硕士, 副教授; 研究方向: 固体发光材料。

2.5 nm, PMT 电压为 700 V。

使用北京普析仪器厂的 Y-2000 型 X 衍射仪进行样品的物相分析, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, 30 kV, 20 mA, 扫描速度 $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.2 基质 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 及荧光体 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ 的合成

按化学计量比准确称量 BaCO_3 、 TiO_2 、 SiO_2 (以及 Eu_2O_3) 于玛瑙研钵中, 添加 $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 做助熔剂, 添加量为 0.3 mol (以每 mol 基质计), 研磨使其混合均匀。装入刚玉坩埚, 放入高温炉中。在空气气氛下预烧后再在 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 恒温 2 h, 取出, 冷却, 即得基质 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ (以及系列 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$) 样品。

2 结果与讨论

2.1 样品物相分析

图 1 为基质 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ (a) 和 $\text{Ba}_{1.88}\text{TiSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}_{0.12}$ (b) 样品的 XRD 粉末衍射图。结果显示, a 和 b 的 XRD 图完全重合, 均属四方晶体结构, 与 JCPDF 标准卡 (No.840924) 一致, 其空间群为 $P4bm$, 晶格常数 $a=b=0.852\ \text{nm}$, $c=0.521\ \text{nm}$, $c/a=0.612$ 。说明采用本文实验方法合成的样品为单一物相, 少量 Eu^{3+} 离子的掺杂并未引起晶体结构的改变。该结果与文献^[12]报道一致。

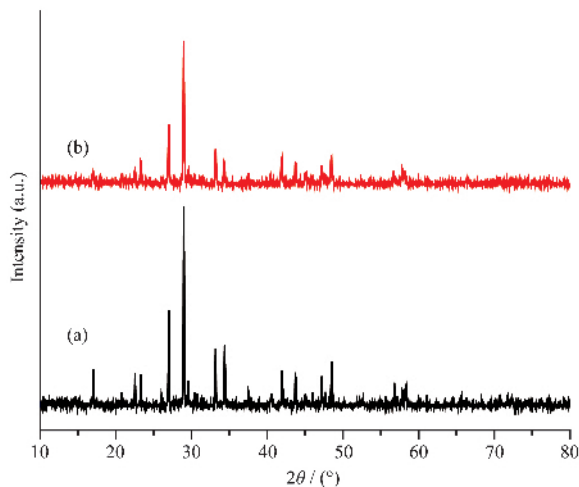


图 1 基质 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ (a) 和 $\text{Ba}_{1.88}\text{TiSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}_{0.12}$ (b) 样品的 XRD 粉末衍射图

Fig.1 Powder XRD patterns of matrix $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ (a) and phosphor $\text{Ba}_{1.88}\text{TiSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}_{0.12}$ (b)

2.2 样品的发光

2.2.1 基质 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 的发光

图 2 中的 c 和 c' 曲线分别为基质 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 的发射和激发光谱图。结果显示, 基质 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 在

210~300 nm 间有一强的带状激发峰 (曲线 c'), 峰值 $\lambda_{\text{max}}=258\ \text{nm}$, 而在 375~600 nm 很宽波长范围内产生一强的带状发射谱 (曲线 c), 最大峰值为 450 nm。值得注意的是该基质激发、发射带无重叠, 并具有大的 Stokes 位移: 192 nm。

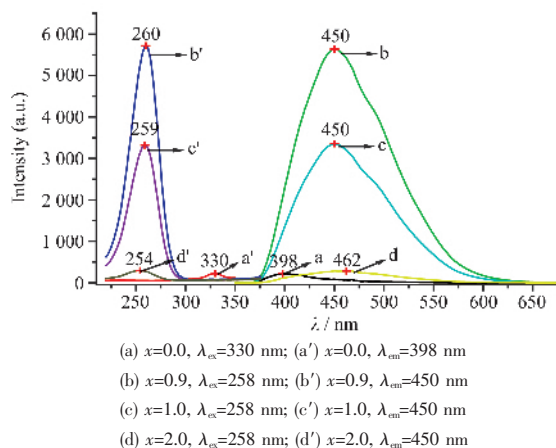


图 2 不同 x 值 $\text{Ba}_2\text{TixSi}_{3-x}\text{O}_8$ 样品的激发和发射谱图

Fig.2 Excitation and emission spectra of $\text{Ba}_2\text{TixSi}_{3-x}\text{O}_8$ with the content of x

张雷^[13]等研究指出, 对于具有类似 CaTiSiO_5 组成的发光体, 会产生 $\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 之间的电荷迁移跃迁, 形成 $\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-$ 的亚稳态离子, 从而引起发光。Yoshihiro^[14]的研究也指出, 紫外光照射下, $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 在可见光区产生橙红色荧光, 其发射光谱为覆盖 500~700 nm 波长范围的带状谱, 最大发射峰位于 580 nm 处, 其发光也是由样品中的 $\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 荷移跃迁导致。本文研究的 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 体系与 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 非常相似, 晶格中也存在 Ti^{4+} 和 O^{2-} 离子, 由此推测其 210~300 nm 之间的带状激发谱和 375~600 nm 之间的带状发射谱也应由 $\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 荷移跃迁导致。

为证实此推论, 本文合成了用 Si 完全取代 Ti 的组成为 $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ 的样品, 在同样条件下测试了其发射和激发光谱 (见图 2 中的 a 和 a' 曲线)。结果证实, 由于 Ti 的消失, 体系中不再存在 $\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 荷移跃迁, 则 258 nm 处的强带状激发峰和 450 nm 处的强带状发射峰同时消失, 只在 330 nm 处产生非常弱的激发峰和 398 nm 处的弱发射峰 (归属于 Si-O 荷移跃迁)。由此进一步说明, 基质 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 的发光是由 $\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 的荷移跃迁导致。

2.2.2 基质 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 中 Ti 的含量对发光性能的影响

为探讨 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 的发光与 Ti 含量的关系, 合成了组成为 $\text{Ba}_2\text{TixSi}_{3-x}\text{O}_8$ 的系列样品, 其中 $x=0.0$,

0.5, 0.9, 1.0, 1.5, 2.0。监测其最强发射峰和激发峰得到它们的荧光谱图, 见图2所示。以 x 为横坐标, 样品450 nm处的发射峰强度峰高为纵坐标得到图3的曲线。

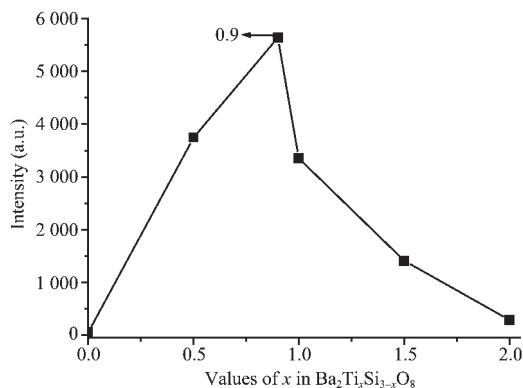


图3 Ba₂Ti_xSi_{3-x}O₈中 x 值与最大发射峰强度的关系图

Fig.3 Variation of intensity of the strongest emission peak with the values of x in Ba₂Ti_xSi_{3-x}O₈

当样品不含Ti时, 258 nm (激发峰) 和450 nm (发射峰)的Ti⁴⁺-O²⁻荷移跃迁消失(图2中曲线a'和a)。随着 x 值的增大, 即Ti含量增加, 450 nm处最大发射峰强度迅速增强。当 $x=0.9$ 时, Ba₂Ti_{0.9}Si_{2.1}O₈的发光强度最大, 而非 $x=1.0$ 时的Ba₂TiSi₂O₈样品。图4为样品Ba₂Ti_xSi_{3-x}O₈的XRD粉末衍射图。结果显示, x 在0.9~1.0之间变化时, 样品的XRD衍射图基本不变(图4中的曲线b和c), 即晶体结构未发生根本改变, 说明用0.1的Si⁴⁺取代Ti⁴⁺后样品的荧光发射增强不是由晶体结构的改变导致, 而是因为Si⁴⁺的离子半径小于Ti⁴⁺, 用Si⁴⁺取代Ti⁴⁺后会在晶体中产生空隙缺陷, 从而导致样品发光增强。当Ti⁴⁺的含量超过1.0时, Ba₂Ti_xSi_{3-x}O₈的发光迅速减弱, 可能因

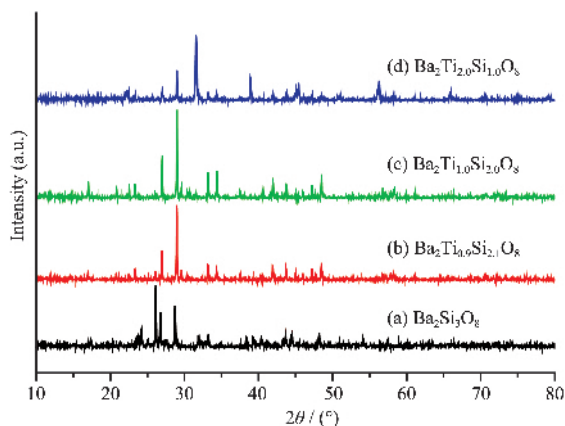


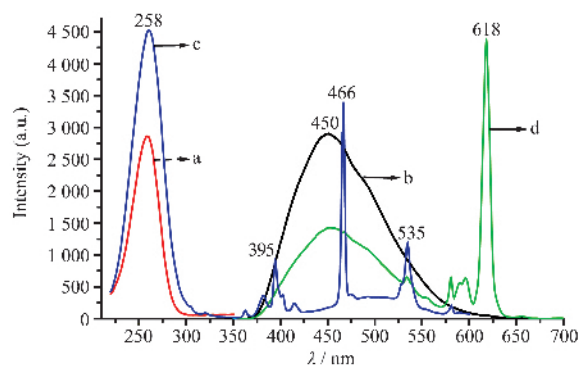
图4 样品Ba₂Ti_xSi_{3-x}O₈的粉末XRD衍射图

Fig.4 Powder XRD patterns of Ba₂Ti_xSi_{3-x}O₈ ($x=0, 0.9, 1.0, 2.0$)

为Ti⁴⁺的含量太高, 产生浓度猝灭现象导致。图4中曲线d也显示, 样品的XRD图形发生变化, 说明晶体结构也发生了改变。同时 $x=2.0$ 的样品Ba₂Ti₂SiO₈的发射峰峰值从450 nm位移到462 nm, 激发峰峰值从260 nm位移到254 nm(图2中的d和d')。

2.2.3 Ba₂TiSi₂O₈:Eu³⁺的发光机理

图5为同一条件下合成并测试的基质Ba₂TiSi₂O₈和荧光体Ba₂TiSi₂O₈:Eu³⁺的激发和发射光谱图。结果显示, 基质在375~600 nm之间产生的带状发射谱(b曲线)覆盖了Eu³⁺的3个最强激发峰395, 466和535 nm(c曲线), 说明基质可以把能量共振传递给Eu³⁺。事实上, 以Eu³⁺的最大发射峰618 nm做监测波长得到的激发光谱(曲线c)中出现了基质的强激发峰($\lambda_{\text{max}}=258$ nm)。另一方面, 用波长258 nm紫外光激发样品Ba₂TiSi₂O₈:Eu³⁺时(曲线d)不仅出现了基质的带状发射峰(峰值 $\lambda_{\text{max}}=450$ nm), 而且产生了Eu³⁺的强线状发射峰(峰值 $\lambda_{\text{max}}=618$ nm), 同时样品中源于基质的峰值为450 nm的发射峰强度显著减弱(曲线d与b比较)。这些都表明基质把部分能量通过共振传递给了Eu³⁺, 敏化了Eu³⁺发光, 从而观察到618 nm处源于Eu³⁺的⁵D₀-⁷F₂跃迁的强发射峰。



(a) Excitation spectrum of Ba₂TiSi₂O₈ ($\lambda_{\text{em}}=450$ nm)

(b) Emission spectrum of Ba₂TiSi₂O₈ ($\lambda_{\text{ex}}=258$ nm)

(c) Excitation spectrum of Ba_{1.88}TiSi₂O₈:Eu³⁺_{0.12} ($\lambda_{\text{em}}=618$ nm)

(d) Emission spectrum of Ba_{1.88}TiSi₂O₈:Eu³⁺_{0.12} ($\lambda_{\text{ex}}=258$ nm)

图5 基质与含Eu³⁺样品的激发和发射谱

Fig.5 Excitation and emission spectra of Ba₂TiSi₂O₈ and Ba_{1.88}TiSi₂O₈:Eu³⁺_{0.12}

根据跃迁选律规则, 在Eu³⁺的光谱上应只观察到⁵D₀-⁷F₁的磁偶极跃迁(596 nm), 但样品Ba₂TiSi₂O₈:Eu³⁺却在534, 581, 596和618 nm处都产生发射峰(图5中曲线d), 分别对应于Eu³⁺的⁵D₁→⁷F₁、⁵D₀→⁷F₀、⁵D₀→⁷F₁和⁵D₀→⁷F₂跃迁。这是由于4f⁶组态

中混入了与之相反宇称的能态使宇称禁戒解除导致。由于 618 nm 处的发射大大强于 596 nm 处的,说明 Eu^{3+} 在样品晶格中处于非反演对称中心格位^[15]。

以 618 nm 为监测波长获得的 Eu^{3+} 的激发谱图中(图 5 中曲线 c), 386、395、415、466、535、581 nm 激发峰分别对应于 Eu^{3+} 的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 电子跃迁,这些峰位置与文献^[16]报道的结果相同。除此以外, 260 nm 左右的最强带状激发峰归属于基质的 $\text{Ti}^{4+}\text{-O}^{2-}$ 荷移跃迁。

2.3 Eu^{3+} 含量对 $\text{Ba}_{2-x}\text{TiSi}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{3+}_x$ 发光性能的影响

图 6 是分别以 258 nm 和 466 nm 为激发波长, 荧光体 $\text{Ba}_{2-x}\text{TiSi}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{3+}_x$ 在 618 nm 处最大发射峰强度与 Eu^{3+} 含量(x)的关系图。当 $x=0.12$ 时, 样品 $\text{Ba}_{1.88}\text{TiSi}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{3+}_{0.12}$ 的发光强度最强, Eu^{3+} 含量再增加, 由于发生浓度猝灭而发光强度降低。

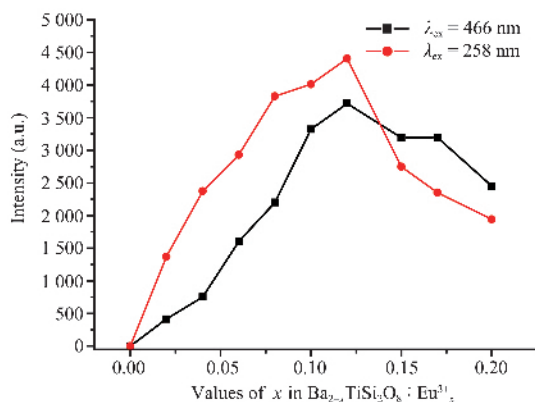


图 6 Eu^{3+} 含量(x)与最大发射峰强度的关系图

Fig.6 Variation of intensity of the strongest emission peak with the content of Eu^{3+} in $\text{Ba}_{2-x}\text{TiSi}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{3+}_x$ with λ_{ex} of 258 and 466 nm, respectively

不难看出, 该体系的 Eu^{3+} 猝灭浓度较高, 达 0.12 mol (每摩尔基质)。当 $x < 0.12$ 时, 同一样品用 258 nm 波长激发时样品的发射强度均高于用 466 nm 激发时的发射强度, 说明通过激发基质而使样品 $\text{Ba}_{2-x}\text{TiSi}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{3+}_x$ 发光将更有效。即 Eu^{3+} 含量低于 0.12 时, 基质与 Eu^{3+} 之间的能量传递有效性更高。而 Eu^{3+} 含量超过 0.13 后情况刚好相反, 这是因为在高含量的 Eu^{3+} 存在时, Eu^{3+} 离子之间的距离大大缩短, 则 $\text{Eu}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ 之间直接传递能量的有效性就增加。有关能量方面的机理将在后续文章中进一步探讨。

2.4 助熔剂对 $\text{Ba}_{1.88}\text{TiSi}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{3+}_{0.12}$ 发光性能的影响

合适助熔剂的加入对采用高温固相扩散法合成单一均相发光材料是有利的。实验探讨了一些常用助熔剂如硼酸、 Na_2CO_3 、 NaCl 和 BaCl_2 对样品 $\text{Ba}_{1.88}\text{TiSi}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{3+}_{0.12}$ 发光性能的影响, 发现 BaCl_2 的助熔效果最好。在 1200 °C 下烧结即可获得单一晶相产品, 而一般的硅钛酸盐体系的高温固相合成需在 1400 °C 以上才行, 说明使用 BaCl_2 做 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 体系的助熔剂可降低约 200 °C 的合成温度。

图 7 为助熔剂 BaCl_2 加入量与样品 $\text{Ba}_{1.88}\text{TiSi}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{3+}_{0.12}$ 在 618 nm 处最大发射峰强度的关系图。结果显示, 当助熔剂 BaCl_2 的添加量为每 mol 基质的 0.2 mol 到 0.5 mol 时, 其最大发射峰强度变化不大。但不加助熔剂时的样品在紫外灯照射下几乎不发光。当加入助熔剂的量超过 0.4 mol (每 mol 基质) 后会因过多 BaCl_2 导致荧光体稀释而使样品的荧光减弱。

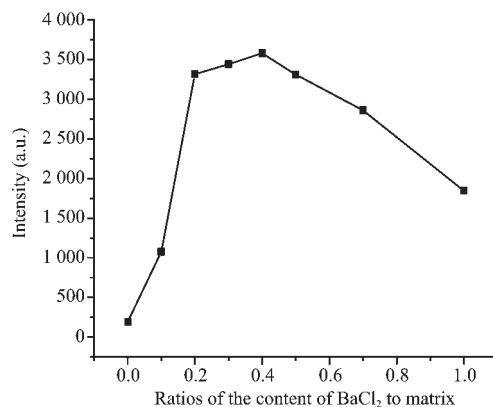


图 7 BaCl_2 的量与样品 618 nm 处最大发射峰强度的关系图

Fig.7 Variation of intensity of the strongest emission peak at 618 nm with the content of BaCl_2

另一方面, 随着助熔剂量的增加, 样品的硬度也会增大。综合考虑发光性能和硬度, 选择助熔剂与样品的物质的量的比为 0.3:1 较合适。

3 结 论

(1) 采用高温固相扩散法, 以 BaCl_2 做助熔剂, 添加量为 0.3 mol (每 mol 基质), 预烧后 1200 °C 灼烧 2 h, 即可获得单一四方结构的 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 多晶体。

(2) 基质 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 发光是由晶格中的 $\text{Ti}^{4+}\text{-O}^{2-}$ 荷移跃迁导致, 其激发和发射谱均为带状, 峰值: $\lambda_{\text{ex}}=258 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=450 \text{ nm}$ 。

(3) 样品 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{3+}$ 当用 258 nm 紫外光激

发时,基质通过共振把能量传递给Eu³⁺离子,使其在618 nm处产生一强的线状发射峰。

(4) 基质Ba₂Ti_xSi_{3-x}O₈中Ti的含量(x)不同时,其450 nm处发射峰强度变化较大。当 $x=0.9$ 时,样品发射峰强度最大。

(5) 当Eu³⁺含量为0.12时,样品Ba_{1.88}TiSi₂O₈:Eu³⁺_{0.12}在618 nm处的发射峰强度最大,超过此值将发生浓度猝灭,发射峰强度减弱。

参考文献:

- [1] Joseph L. U S: 5043097, **1991**-08-27
- [2] Srivastava A M. *Material Chemistry and Physics*, **1988**,**19**(7): 199~201
- [3] Diallo P T, Boutinaud P, Mahiou R, et al. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **1997**,**160**(1):255~263
- [4] YANG Zhi-Ping(杨志平), GUO Shen-Chao(郭胜超), GUO Zhi(郭智), et al. *Zhongguo Xitu Xuebao(Journal of the Chinese Rare Earth Society)*, **2002**,**20**:42~45
- [5] LEI Bin-Fu(雷炳富), LIU Ying-Liang(刘应亮), TANG Gong-Ben(唐功本) et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chemical J. Chinese Universities)*, **2003**,**24**(2):208~210
- [6] Lei B F, Liu Y L, Liu J, et al. *J. Solid State Chem.*, **2004**, **177**:1333~1337
- [7] Fu J. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2000**,**3**(7):350~351
- [8] LI Jin(李进), YUAN Liang-Jie(袁良杰), SUN Ju-Tang(孙聚堂). *Zhongguo Xitu Xuebao(Journal of the Chinese Rare Earth Society)*, **1998**,**11**(Spec Issue):1093~1094
- [9] Wang J, Wang S B, Su Q. *J. Solid State Chem.*, **2004**,**177**: 895~900
- [10] ZHU Man-Kang(朱满康), DAI Wu-Kuen(代伍坤), HOU Yu-Dong(侯育冬), et al. *Rengong Jingti Xuebao(Journal of Synthetic Crystals)*, **2005**,**34**(2):283~287
- [11] Takahashi Yoshihiro, Kitamura Kenji, Inoue Satoru, et al. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **2005**,**113** (June): 419~423
- [12] Häußsuhl S, Ecksten J, Recker K, et al. *Z. Krist.*, **1968**,**103**: 438~441
- [13] ZHANG Lei(张雷), HONG Yan-Guang(洪广言). *Rengong Jingti Xuebao(Journal of Synthetic Crystals)*, **1999**,**28**(2):204~209
- [14] Yoshihiro Takahashi. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**,**88**:151903-1-3
- [15] Gschneider K A, Eyring L. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. New York: Oxford, North-Holland Publishing Company. **1979**.244~245
- [16] XUE Shao-Lin(薛绍林), CHEN Ling-Bing(陈凌冰), XIE Li-Ming(谢黎明), et al. *Guangxue Xuebao(Acta Optica Sinica)*, **1999**,**19**(4):557~561