

铕在硼磷酸钡玻璃中的空气下还原及其发光性质

廉志红* 刘会欣 黎月英 沈 毅

(河北理工大学材料学院, 唐山 063009)

摘要: 通过高温熔融法在空气条件下制备了 Eu_2O_3 掺杂的 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 玻璃, 发射光谱中 400~550 nm 的宽峰为 Eu^{2+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁, 即在非还原气氛条件下实现了 $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 的转变。首先, Eu^{3+} 离子不等价取代玻璃基质中的 Ba^{2+} 导致 Eu^{2+} 的产生。同时, 固体核磁共振谱数据表明当玻璃中的 B 主要以 $[\text{BO}_4]$ 的形式存在时, 利于玻璃中的 Eu 以 Eu^{2+} 价态存在。与 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ Eu^{2+} 玻璃中 Eu^{2+} 的发光相比, $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 玻璃中 O^{2-} 所形成的 Eu 的配位场强于 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 玻璃中 O^{2-} 所形成的 Eu 配位场。Eu 在 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 玻璃中产生的晶体场分裂能大, 故 $d \rightarrow f$ 跃迁产生的光发射波长较长。

关键词: 硼磷酸钡玻璃; 铕; 还原; 发光性质

中图分类号: O614.33*8

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)03-0398-05

Reduction of Eu^{3+} in Air and Luminescence Properties of Eu^{2+} Activated Baric Borophosphate Glasses

LIAN Zhi-Hong* LIU Hui-Xin LI Yue-Ying SHEN Yi

(College of Materials Science and Engineering, Hebei Polytechnic University, Tangshan, Hebei 063009)

Abstract: A valence state change from Eu^{3+} to Eu^{2+} was observed in the europium ion-doped $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses prepared at high temperature in air. The broad emission band ranging from 400 to 550 nm can be ascribed to the $5d \rightarrow 4f$ transition of Eu^{2+} ions. The ^{11}B NMR measurements show that the rigid tetrahedral network structure of glasses plays an important role for the stability of Eu^{2+} in air at high temperature. A charge compensation model is proposed as a possible explanation where the negative vacancy of V_{Ba}'' acts as a donor of electrons to reduce Eu^{3+} to Eu^{2+} . Compared with $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses, the crystal field intensity of Eu^{2+} in $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses is stronger, the split energy of Eu^{2+} ions excited state is larger, which results in red shifting of Eu^{2+} emission band in $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses.

Key words: europium ion; reduction; luminescence; $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses

稀土元素, 绝大多数都以正三价($3+$)离子状态存在, 但在一定条件下, 也有变价行为, 主要是被氧化为四价, 或被还原为二价。有关变价稀土元素或非正常价态稀土离子的研究, 主要趋于两种发展方向: 一种是以稀土金属间化合物为研究对象, 目的在于选择性能优良的新奇磁性或电性材料, 多集中于物理研究领域; 另一种是以晶体化合物为研究对象, 重点研究体系中稀土的价态转换行为, 目的多在于探

讨新奇的光学功能材料。由于这方面的工作涉及到结构与缺陷等许多化学问题, 属于稀土化学研究领域。

获取非正常价态稀土离子的方法, 主要依据正常价态离子在化合物中得失电子所需的条件而建立, 即选择合适的氧化或还原途径。对于二价稀土离子的获取, 常采用的还原方法有: 高温反应过程中通入 H_2 、 H_2/N_2 、 NH_3 或 CO 等气体; 活性碳存在下的高

收稿日期: 2007-10-22。收修改稿日期: 2007-12-29。

河北理工大学博士基金(No.3024488)资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: zhlianyh@yahoo.com.cn

第一作者: 廉志红, 女, 39 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 稀土发光材料。

温灼烧; 反应物中直接掺入还原剂等。1979年 Tale 等^[4]在外界大气气氛下, 未采用任何还原方法, 通过高温固相反应合成了 Eu^{2+} 掺杂的 $\text{Ba}_6(\text{PO}_4)_2$, 为二价稀土离子的制备提供了一个安全、便捷的新方法, 引起了很多科研工作者的兴趣^[2-7]。我们曾经研究了硼磷酸锌玻璃中铕在空气下的还原, 即将研究领域由多晶粉末拓展到非晶态的玻璃, 得到了二价铕在硼磷酸锌玻璃中的蓝光发射^[8], 本工作作为此方向的延伸, 进一步研究了铕在硼磷酸钡玻璃中的发光, 不仅实现了铕在空气下的还原, 还通过玻璃组分的变化, 制得了发白光的玻璃。

1 实验部分

所有玻璃样品均通过高温熔融、室温快速冷却、低温退火过程制备。样品制备所用原料为 BaCO_3 (分析纯)、 B_2O_3 (分析纯)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (分析纯); 激活离子铕由稀土氧化物 Eu_2O_3 (99.99%) 引入。玻璃样品 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Eu}$ 的制备过程如下: 根据玻璃组成的不同, 按表 1 准确称量一定的原料, 在玛瑙研钵中研细、混匀。研磨后的反应物转移至高纯氧化铝坩锅中, 放入高温炉中于 1300 °C 下恒温 60 min。将高温熔融的玻璃液体倒在不锈钢板上, 在室温快速冷却成透明的玻璃, 然后放入退火炉中在 450 °C 退火 6 h。将退火后的样品切割、抛光。

玻璃样品的 UV 激发光谱和发射光谱于室温下在 HITACHI F-4500 Spectrofluorometer (日本) 上测试, 激发光源为 150 W 的 Xe 灯。样品的固体核磁共振谱是在室温下用环球公司的 INFINITY PLUS 400 (400 兆) 魔角探头固体核磁共振仪测得, 以 H_3BO_3 为参照。

铕在硼磷酸钡玻璃中的发光性质表明, 玻璃的结构特征对 Eu 的价态有很大影响^[9], 本实验玻璃基质的取点为: 在玻璃形成区内靠近玻璃组成三角形的中心及由此点与三角形的 3 个顶点的连线上各取 1 点。实验所选玻璃基质的组成见表 1。其三元组成图见图 1^[9]。

表 1 玻璃样品的组成

Table 1 Matrix component of the samples in $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses (%)

Samples	BaO	B_2O_3	P_2O_5
1	42	32	26
2	53	26	21
3	35	44	21
4	37	26	37

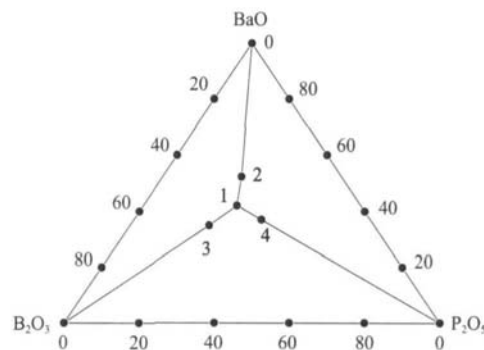


图 1 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 玻璃的三元组成图

Fig.1 Matrix component of the samples in $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ ternary system

2 结果与讨论

Eu^{2+} 的第一激发态 $4f^65d$ 组态常常邻近 Eu^{2+} 的 $4f^7$ 的最低激发态 ($^6P_{7/2}$)。 $4f^65d$ 组态与 $4f^7$ 的基态 ($^8S_{7/2}$) 间的跃迁为电偶极允许的跃迁, 因而产生强的光发射。同时, Eu^{2+} 的 f-d 光谱因 5d 波函数在空间的伸展和晶格振动而呈现宽带发射光谱, 并随基质组成与结构的变化而变化。而 $4f^n$ 价电子被 $5s^25p^6$ 电子层屏蔽, Eu^{3+} 的 4f 能级间的电子跃迁受晶体场的影响小, 因而 Eu^{3+} 的特征激发与发射光谱均呈锐线, 一般在 570~750 nm 间, 源于 $^5D_0\text{-}^7F_J$ ($J=0,1,2,3,4$) 间的跃迁^[10,11]。

2.1 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 玻璃中 Eu 离子的光谱特征

用 254 nm 短波紫外灯和 365 nm 中波紫外灯分别照射 4 个样品, 发现样品 1、2、3 均成红色发光, 唯独样品 4 成白色发光。通过荧光光谱仪检测了样品的光谱性质, 样品 3 和样品 4 的激发与发射光谱示于图 2 和图 3 (样品 1 和 2 的激发与发射光谱与

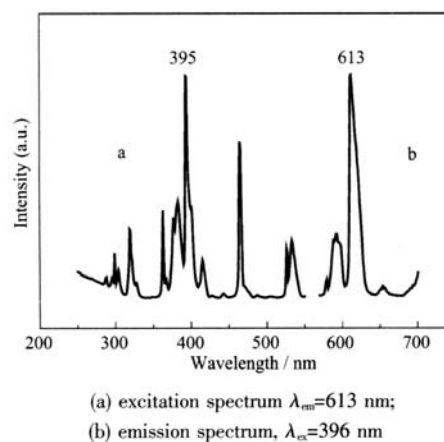
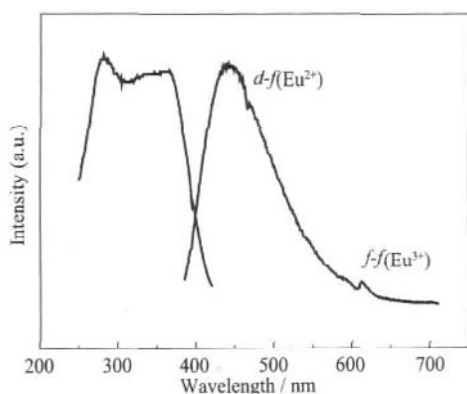


图 2 Eu^{3+} 离子在 $0.35\text{BaO-0.44B}_2\text{O}_3\text{-0.21P}_2\text{O}_5\text{:0.1\%Eu}_2\text{O}_3$ 玻璃中的激发光谱与发射光谱
Fig.2 Excitation and emission spectra of Eu^{3+} ions-doped $0.35\text{BaO-0.44B}_2\text{O}_3\text{-0.21P}_2\text{O}_5\text{:0.1\%Eu}_2\text{O}_3$ glasses

(a) Excitation spectrum $\lambda_{\text{em}}=440$ nm;(b) emission spectrum $\lambda_{\text{ex}}=350$ nm图 3 Eu^{2+} 离子在 $0.37\text{BaO}-0.26\text{B}_2\text{O}_3-0.37\text{P}_2\text{O}_5:0.1\%\text{Eu}_2\text{O}_3$ 中的激发与发射光谱Fig.3 Excitation and emission spectra of Eu^{2+} ions-doped $0.37\text{BaO}-0.26\text{B}_2\text{O}_3-0.37\text{P}_2\text{O}_5:0.1\%\text{Eu}_2\text{O}_3$ glasses

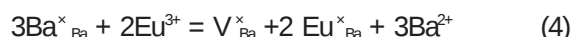
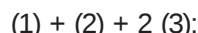
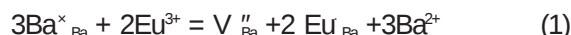
样品 3 类似)。图 2a 为样品 3 以 613 nm 波长的光作监测峰时的激发光谱, 光谱在 270~550 nm 间波长范围内为一组锐线, 在小于 270 nm 的范围是一宽带。根据 Eu^{3+} 离子的光谱性质可知, 波长范围在 270~550 nm 间的一组锐线源于 Eu^{3+} 离子的 f-f 跃迁, 宽峰源于 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 间的电荷迁移带跃迁。图 2b 为样品 3 在 Eu^{3+} 的 396 nm 的特征峰激发下的发射光谱, 发射光谱为波长范围在 570~750 nm 间的一组锐线, 源于 Eu^{3+} 的 f-f 跃迁。

样品 4 的 Eu^{2+} 的激发与发射光谱示于图 3。在 440 nm 波长的光的监测下, 样品的激发光谱为波长范围在 200~400 nm, 极大值分别为 288 nm 和 365 nm 的 2 个宽峰。样品在 350 nm 的光激发下, 除了呈现 Eu^{2+} 的 440 nm 的宽峰光发射外, 还存在一组很弱的位于 570~750 nm 波长范围的发光峰, 其与 Eu^{3+} 的 f-f 跃迁发射光谱相对应。 Eu^{3+} 在 350 nm 处无激发跃迁, 因此 Eu^{3+} 的 f-f 跃迁光谱的出现表明发生了 Eu^{2+} 向 Eu^{3+} 的能量传递。

2.2 $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 还原机制的探讨

长春应用化学研究所系统地研究了空气条件下稀土离子 Sm, Eu, Tm, Yb 在硼酸盐、磷酸盐、硼磷酸盐、铝酸盐、硅酸盐等多晶粉末体系的氧化还原, 并总结出稀土离子不等价取代导致二价稀土离子的产生的规律^[2-5]。根据此规律, 在 $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃中掺杂 Eu_2O_3 后, Eu^{3+} 离子取代玻璃中的 Ba^{2+} 离子。为保持电价平衡, 需由 2 个 Eu^{3+} 取代 3 个 Ba^{2+} , 这样就产生 1 个带 2 个单位负电荷的 Ba 离子空位 (V_{Ba}'') 和

2 个因 Eu^{3+} 不等价取代 Ba^{2+} 而产生的带正电的缺陷 ($\text{Eu}_{\text{Ba}}^{\times}$)。Ba 离子空位 (V_{Ba}'') 作为电子的给予体, $\text{Eu}_{\text{Ba}}^{\times}$ 缺陷成为电子接受体。通过热激励作用, V_{Ba}'' 的电子转移到 $\text{Eu}_{\text{Ba}}^{\times}$ 格位, 从而导致 $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 的还原。整个过程可通过如下反应方程式表示:

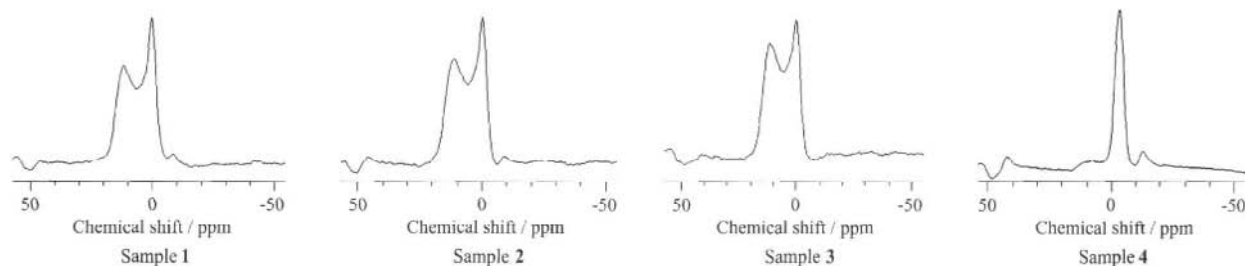


尽管 Eu^{3+} 离子不等价取代 Ba^{2+} 可以导致 $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 的还原, 但在样品 1、2、3 中 Eu 主要以 Eu^{3+} 存在, 只有在样品 4 中 Eu 主要表现 Eu^{2+} 的发光性质, 表明玻璃的组成和结构对稳定 Eu^{2+} 的存在也起到相当重要的作用。

2.3 玻璃的组成、结构对 Eu 的光谱性质的影响

在金属氧化物玻璃中, B 原子有两种配位方式, 即三配位的 $[\text{BO}_3]$ 与四配位的 $[\text{BO}_4]$ 。 $[\text{BO}_3]$ 以平面的环结构为主; $[\text{BO}_4]$ 通过共用顶点桥氧相互连接, 形成三维网状结构。P 原子在玻璃中的结构特征是 $[\text{PO}_4]$, 由于非桥氧的存在, $[\text{PO}_4]$ 结构单元通过桥氧连接而构成链状结构^[12,13]。但在硼磷酸盐玻璃中, 由于存在 $[\text{BPO}_4]$, 即 $[\text{BO}_4]$ 四面体与 $[\text{PO}_4]$ 四面体通过公用顶角桥氧直接相连 (类似于硅酸盐玻璃中的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体), 可形成向三维空间发展的网络结构。为确认玻璃的组成和结构对稳定 Eu^{2+} 的存在的影响, 我们测试了样品的固体核磁共振光谱, 见图 4。

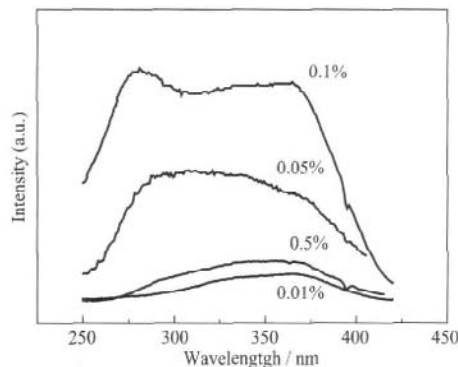
图 4 表明样品 4 的固体核磁谱的峰是一个对称性很好的 B 的四配位的峰, 说明样品 4 中的 B 全部是 $[\text{BO}_4]$ ^[14]。样品 1、2、3 的峰均是不对称的双峰, 表明 $[\text{BO}_3]$ 与 $[\text{BO}_4]$ 同时存在。尽管在 3 个样品中的 $[\text{BO}_4]$ 所占 B 的百分比略有不同, 但三样品中 $[\text{BO}_3]$ 都占绝对优势。对于样品 1、2、3, 由于 B 主要以 $[\text{BO}_3]$ 存在于玻璃中, 三配位的 B 以平面的环结构为主, $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃不能形成完整的三维网络结构, 此时玻璃中的 Eu^{2+} 易被空气氧化, 以 Eu^{3+} 形式存在。而在样品 4 中, B 全部以 $[\text{BO}_4]$ 存在于玻璃中, $[\text{BO}_4]$ 四面体与 $[\text{PO}_4]$ 四面体通过公用顶角桥氧直接相连, 类似于硅酸盐玻璃中的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体, $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃形成向三维空间发展的网络结构, 此时玻璃中的 Eu 以 Eu^{2+} 形式存在。通过 Eu 在不同结构特征的玻璃中的价态的变化, 可得出结论: 由四面体共顶相连而形成的刚性三维网状结构在稳定 Eu^{2+} 价态方面起很重要

图4 BaO-B₂O₃-P₂O₅ 玻璃中 ¹¹B 的 NMR 谱图Fig.4 NMR spectra of ¹¹B in BaO-B₂O₃-P₂O₅ glasses

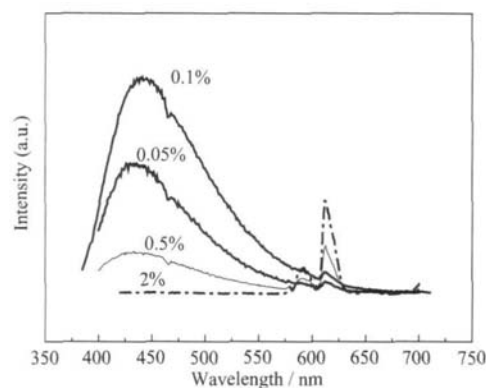
的作用。

2.4 BaO-B₂O₃-P₂O₅ 玻璃中 Eu₂O₃ 的掺杂浓度对 Eu 离子的光谱性质的影响

BaO-B₂O₃-P₂O₅ 玻璃中 Eu₂O₃ 的掺杂浓度对 Eu 离子的激发光谱性质的影响示于图 5。Eu²⁺ 的激发光谱强度随 Eu₂O₃ 的掺杂浓度由 0.01mol% 增加到 0.1mol% 而增强；继续增大 Eu₂O₃ 的掺杂浓度至 0.5%，Eu²⁺ 的激发光谱强度反而减弱。

图5 0.37BaO-0.26B₂O₃-0.37P₂O₅:x%Eu₂O₃ 玻璃中的激发光谱, $\lambda_{em}=440$ nmFig.5 Excitation spectra of 0.37BaO-0.26B₂O₃-0.37P₂O₅: x%Eu₂O₃ glasses with different doping concentration of Eu₂O₃, $\lambda_{em}=440$ nm

当 Eu₂O₃ 的掺杂浓度由 0.01mol% 增加到 0.1mol% 时, Eu²⁺ 的发光强度随之增加, 在 0.1% 时达到最大值, 此时玻璃发射明亮的白光。当 Eu₂O₃ 的掺杂浓度由 0.1mol% 增加到 2.0mol% 时, Eu²⁺ 的发光强度随之减弱, Eu³⁺ 的发光强度持续增强。BaO-B₂O₃-P₂O₅ 玻璃中 Eu₂O₃ 的掺杂浓度对 Eu 的发射光谱性质的影响示于图 6。Eu²⁺ 的发光强度随 Eu₂O₃ 的掺杂浓度增加而减弱是由于浓度淬灭所致, Eu³⁺ 的发光强度随 Eu₂O₃ 的掺杂浓度增加而增强, 则有两种可能同时存在: (1) Eu 的浓度增加, 玻璃结构稳定 Eu²⁺ 的能力有限, 超过此范围, 则以 Eu³⁺ 形式存在。(2) 发生了 Eu²⁺ 向 Eu³⁺ 的能量传递, 提高了 Eu³⁺ 的发光效率。

图6 0.37BaO-0.26B₂O₃-0.37P₂O₅:x%Eu₂O₃ 玻璃中的发射光谱, $\lambda_{ex}=350$ nmFig.6 Emission spectra of 0.37BaO-0.26B₂O₃-0.37P₂O₅: x%Eu₂O₃ glasses with different doping concentration of Eu₂O₃, $\lambda_{ex}=350$ nm

2.5 玻璃网络体外的金属离子对 Eu²⁺ 离子的光谱性质的影响

无论在 ZnO-B₂O₃-P₂O₅ Eu₂O₃ 玻璃中, 还是在 BaO-B₂O₃-P₂O₅ Eu₂O₃ 玻璃中, 通过改变组成点和 Eu₂O₃ 的掺杂浓度都能得到强的 Eu²⁺ 的发光。但不同的是在 ZnO-B₂O₃-P₂O₅ Eu₂O₃ 玻璃中得到一个波长范围在 350~450 nm 强度最大值位于 390 nm 的一个蓝光宽带发射。在 BaO-B₂O₃-P₂O₅ Eu₂O₃ 玻璃中得到的是波长范围在 400~550 nm 强度最大值位于 440 nm 的一个宽带发射。后者不仅主峰位置向长波长方向红移了 50 nm, 峰宽也展宽了 50 nm, 最终形成白光发射。导致两玻璃中 Eu²⁺ 的发光性质差异主要是因为: Eu²⁺ 的宽带发光属于 f-d 跃迁, Eu²⁺ 的 5d 能级在晶体场中劈裂为 t_{2g} 和 e_g 两组简并态。两组简并态之间的能级差强烈受 Eu²⁺ 周围 O²⁻ 离子所形成的配位场的强弱的影响, O²⁻ 离子另一端可能连接的是 B、P 或 M (M=Zn 或 Ba)。Zn²⁺ 和 Ba²⁺ 所带电荷相同, 但 Zn²⁺ 的离子半径为 0.074 nm, Ba²⁺ 的离子半径为 0.135 nm, 由于 Zn-O 键强于 Ba-O, 在 Zn-O-Eu 中 Eu-O 键弱于 Ba-O-Eu 中 Eu-O 键, 即 BaO-B₂O₃-P₂O₅ 玻璃中 O²⁻ 所形成

的 Eu^{2+} 配位场强于 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 玻璃中 O^{2-} 所形成的 Eu^{2+} 配位场。 Eu^{2+} 在 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 玻璃中产生的晶体场分裂能大, t_{2g} 能级较低, 故 $d \rightarrow f$ 跃迁产生的光发射波长较长。同理, Eu 在 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 玻璃中产生的光发射波长较短。

3 结 论

通过高温熔融法在空气条件下制备了 Eu_2O_3 掺杂的 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 玻璃, 并且发现相当一部分的 Eu 离子以 Eu^{2+} 价态存在。即未经过还原处理却实现了 $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 的转变。玻璃的组成与结构特征标明, Eu^{3+} 离子不等价取代 Ba^{2+} 及玻璃的三维空间网络结构与 Eu 的还原有密切关系。与 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ Eu^{2+} 玻璃中 Eu^{2+} 的发光相比, $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 玻璃中 O^{2-} 所形成的 Eu^{2+} 配位场强于 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 玻璃中 O^{2-} 所形成的 Eu^{2+} 配位场。 Eu^{2+} 在 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 玻璃中产生的晶体场分裂能大, 故 $d \rightarrow f$ 跃迁产生的光发射波长较长, 为波长范围在 400~550 nm 的白光。

参考文献:

- [1] Tälle I, K üis P, Kronghauz V. J. Lumin., 1979, 20: 343~347
- [2] Pei Z W, Su Q, Zhang T Y. J. Alloys Compd., 1993, 198: 51~53
- [3] Zeng Q H, Pei Z W, Su Q, et al. Chem. Mater., 1999, 11: 605~611
- [4] Su Q, Liang H B, Hu T D, et al. J. Alloys Compd., 2002, 334: 132~136
- [5] Peng M Y, Pei Z W, Hong G Y, et al. J. Mater. Chem., 2003, 13: 1202~1205
- [6] Peterson J R, Xu W, Dai S. Chem. Mater., 1995, 7: 1686~1689
- [7] Machida K I, Ueda D, Inoue S, et al. Electrochem. Solid St., 1999, 2: 597~599
- [8] Lian Z H, Wang J, Su Q, et al. J. Alloys Compd., 2007, 430: 257~261
- [9] Koudelka L, Mosner P. Mater. Lett., 2000, 42: 194~199
- [10] Nogami M, Yamazaki T, Abe Y. J. Lumin., 1998, 78: 63~68
- [11] Blasse G, Grabmarier B C. Luminescence Materials. Heidelberg: Springer Verlin, 1994, 41
- [12] Zhong J H, Bray P J. J. Non-Cryst. Solids, 1989, 111: 67~76
- [13] Brow R K. J. Non-Crystal. Solids, 1996, 194: 267~273