

SrBPO₅ 中铕和铽的发光*

刘晓璐¹, 庄国雄¹, 石春山², 黄琦¹, 叶伟权¹

(1. 湛江师范学院化学系, 广东 湛江 524048;

2. 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, 吉林 长春 130022)

摘要: 利用 Eu³⁺ 和 Tb³⁺ 的电子组态具有共轭性的原理, 在空气中合成了 SrBPO₅: Eu, Tb 荧光体系, 研究了其光谱特征, 发现 Eu³⁺ 和 Tb³⁺ 和 Eu²⁺ 共存于该体系中, 且 Eu²⁺ 的发光强度随 Tb³⁺ 离子浓度的增大而增强.

关键词: 共轭稀土; 发光性质; 铕; 铽

中图分类号: O614.33; O482.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 04-0073-03

单基双掺稀土三基色荧光体系的合成原理是: 电子组态具有共轭性的一对三价稀土离子之间可在某些基质中实现电子转移而产生价态异常变化^[1]. 铕和铽都有变价行为, Eu³⁺ 和 Tb³⁺ 作为一对共轭稀土离子, 是发光材料中重要的激活离子. 利用上述原理, 研究了其在 CaBPO₅ 基质中的发光行为^[2,3], 本文进一步研究其在 SrBPO₅ 基质中的发光性质.

1 实验部分

1.1 原料

SrCO₃、H₃BO₃ 为化学纯, (NH₄)₂HPO₄ 为分析纯, Eu₂O₃ 和 Tb₄O₇ 的纯度 w 为 99.99%.

1.2 合成方法

按 $\text{SrCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{SrBPO}_5 + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$ 的化学计量比和 Eu³⁺、Tb³⁺ 的掺杂量准确称取各原料, 使 H₃BO₃ 过量 10% 以弥补高温下 B₂O₃ 挥发引起的硼的损失, 同时亦作为助熔剂使成相温度降低, 各原料于玛瑙研钵中充分研磨混匀, 装入刚玉坩锅中置于管式炉内, 在空气中加热至 200 °C, 恒温 20 min, 继而在 900 °C 下灼烧 5 h, 自然冷却至室温, 取出研磨, 得白色粉末.

1.3 测试

用日本理学 D/max-III A 型 X 射线粉末衍射仪检测样品晶体结构, 产物为单一物相 (图 1), 与 JCDs 卡基本吻合, 用日本岛津 RF-5000 型荧

光光谱仪 (400 W 氙灯) 测量样品的激发光谱和发射光谱, 激发狭缝和发射狭缝分别为 5 和 10 nm.

2 结果与讨论

2.1 SrBPO₅:0.01Eu³⁺ 和 SrBPO₅:0.01Tb³⁺ 的发光

根据 SrBPO₅:0.01Eu³⁺ 和 SrBPO₅:0.01Tb³⁺ 的激发光谱和发射光谱, 将激活离子的类型及激发峰和发射峰的位置列于表 1 中.

表 1 SrBPO₅:0.01Eu³⁺ 和 SrBPO₅:0.01Tb³⁺ 的
激发光谱和发射光谱的波长及激活离子类型

Tab.1 Fluorescent spectrum data of
SrBPO₅:0.01Eu³⁺ and SrBPO₅:0.01Tb³⁺

样 品	激活离子	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$
SrBPO ₅ :Eu	Eu ³⁺	393.6	589, 614
	Eu ²⁺	330	382, 426
SrBPO ₅ :Tb	Tb ³⁺	228	543

由表 1 可知, Eu³⁺ 的激发峰位于 393.6 nm, 属于 Eu³⁺ 离子的基态和它的最低激发态 (⁵D₀) 之间的 4f-4f 跃迁. Eu³⁺ 在 589 nm 和 614 nm 处产生红光发射, 其中 589 nm 归属于 ⁵D₀-⁷F₁ 跃迁, 而 614 nm 为 ⁵D₀-⁷F₂ 超灵敏跃迁发射.

值得注意的是, 在 SrBPO₅: 0.01Eu 荧光体中观察到了 Eu²⁺ 的发射. 其发射包括两个宽带, 最大中心位置分别在 382 nm 和 426 nm, 与之相应的最大激发峰位于 330 nm. 这种现象可解释

* 基金项目: 广东省教育厅重点资助项目 (粤高教科 [1999] 89 号)

收稿日期: 2001-02-22; 作者简介: 刘晓璐 (1969-), 女, 讲师.

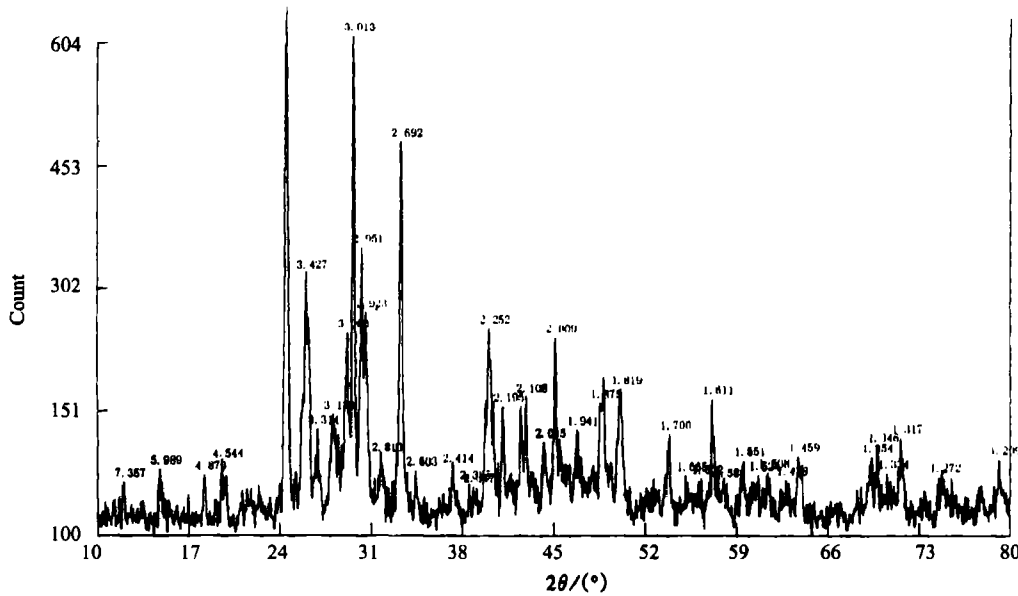
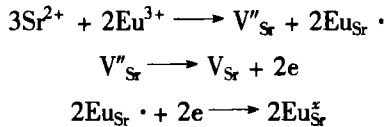


图 1 $\text{SrBPO}_5:0.01\text{Eu}^{3+}, 0.01\text{Tb}^{3+}$ 的 X 射线衍射图
Fig.1 The X-ray diffraction spectrum of $\text{SrBPO}_5:0.01\text{Eu}^{3+}, 0.01\text{Tb}^{3+}$

如下：当 Eu^{3+} 取代 SrBPO_5 中的二价 Sr^{2+} 时，为维持电中性，产生带负电荷的锶空位，此负电荷使掺入的三价 Eu^{3+} 还原为二价 Eu^{2+} ，而 Eu^{2+} 与 Sr^{2+} 的离子半径几乎相等，从而 Eu^{2+} 取代 Sr^{2+} 的格位 ($\text{Eu}_{\text{Sr}}^{2+}$)，可能的反应如下^[4]：



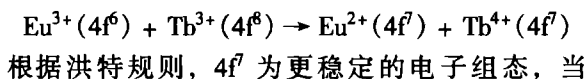
而且， SrBPO_5 作为基质，其中含有四面体结构的 BO_4 和 PO_4 ，它们具有独特的三维网络结构，可有效包围被缺陷所还原的 Eu^{2+} ，而不致被外界的空气所氧化，而使 Eu^{2+} 稳定于基质中。

Tb^{3+} 的激发峰为 228 nm，发射来源于 $^5\text{D}_3$ 和 $^5\text{D}_4$ 到 $^7\text{F}_j$ 簇的跃迁，其中 Tb^{3+} 在 543 nm 处的 $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_5$ 跃迁最强，产生绿色发射。

2.2 $\text{SrBPO}_5: 0.04\text{Eu}, \gamma\text{Tb}$ 的发光

在 $\text{SrBPO}_5: 0.04\text{Eu}, \gamma\text{Tb}$ ($\gamma = 0.01, 0.02, 0.03$) 体系中，考察了 Eu^{2+} 的相对发射强度，如表 2 所示。

由表 2 知， Eu^{2+} 的相对发光强度随着 Tb^{3+} 的掺杂物的摩尔分数的增大而增强。合理的原因是^[1]，当共轭稀土离子对 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 掺入基质中时，它们之间会发生电子转移，即



Eu^{3+} 的掺杂摩尔分数一定时， Tb^{3+} 的掺杂摩尔分数增大，有利于稳定电子组态的生成，因而 Eu^{2+} 的发光强度增强。

表 2 $\text{SrBPO}_5:0.04\text{Eu}, \gamma\text{Tb}$ 中 Eu^{2+} 发射强度与 $n(\text{Tb}^{3+})$ 的关系¹⁾

Tab.2 The relation between the intensity of Eu^{2+} and $n(\text{Tb}^{3+})$ in $\text{SrBPO}_5:0.04\text{Eu}, \gamma\text{Tb}$

$n(\text{Tb}^{3+})/\%$	0	0.01	0.02	0.03
I/I_0	1.00	1.32	1.63	1.78

1) $\lambda = 365 \text{ nm}$

图 2 为 $\text{SrBPO}_5:0.04\text{Eu}^{3+}, 0.03\text{Tb}^{3+}$ 在 365 nm 紫外光激发时的发射光谱。

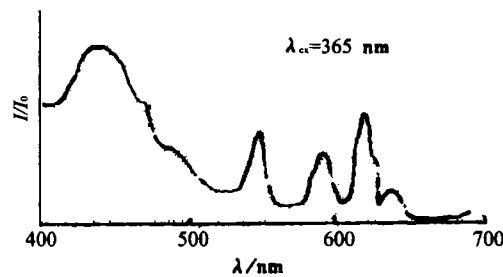


图 2 $\text{SrBPO}_5:0.04\text{Eu}^{3+}, 0.03\text{Tb}^{3+}$ 的发射光谱
Fig.2 The emission spectrum of $\text{SrBPO}_5:0.04\text{Eu}^{3+}, 0.03\text{Tb}^{3+}$

从中可以观察到 Eu^{3+} 的发射 ($\lambda_{\text{em,max}}$ 位于 614 nm), Tb^{3+} 的发射 ($\lambda_{\text{em,max}}$ 为 543 nm) 和 Eu^{2+} 的发射 (对应于 426 nm 处的宽带峰), 即在同一基质中同时存在发射红、绿、蓝 3 种不同波长的稀土离子.

3 结 论

在 SrBPO_5 基质中, 掺杂 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} , 在空气中合成了 $\text{SrBPO}_5: \text{Eu}$ 、 $\text{SrBPO}_5: \text{Tb}$ 和 $\text{SrBPO}_5: \text{Eu, Tb}$ 荧光体, Eu 和 Tb 都能很好地进入基质晶体格位. 当单掺 Eu^{3+} 时, 由于不等价取代, 在体系中可同时观察到 Eu^{3+} 和 Eu^{2+} ; 双掺 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 时, 由于电子转移, 在体系中可同时观察到 Eu^{3+} , Tb^{3+} 和 Eu^{2+} , 且 Eu^{2+} 的发光强度随 Tb^{3+} 的掺杂摩尔分数的增大而增强. 为新型异常价态稀土化合物的预测合成提供了依据和基础.

致谢: 感谢暨南大学刘应亮教授在实验与讨论中给予的有益帮助.

参考文献:

- [1] 石春山, 苏锵. 变价稀土元素化学与物理[M]. 北京: 科学出版社, 1994. 28-41.
- [2] 刘晓璐, 庄国雄, 石春山. $\text{CaBPO}_5: \text{Eu, Tb, Ce}$ 体系的发光及稀土离子间相关性[J]. 中国稀土学报, 1999, 17(专辑): 694-696.
- [3] LIU X T, ZHUANG G X, MO F S, et al. A novel trichromatic phosphor codoped with two rare earth ions in a single matrix[J]. J Rare Earth, 2000, 18(4): 272-274.
- [4] 苏锵, 曾庆华, 裴治武, 等. 利用不等价取代法在空气中合成掺二价稀土 RE^{2+} 的发光材料 ($\text{RE} = \text{Sm, Eu, Tm, Yb}$)[J]. 武汉大学学报(自然科学版), 2000, 46(化学专刊): 194-195.

Luminescent Properties of Europium and Terbium in SrBPO_5 Matrix

LIU Xiao-tang¹, ZHUANG Guo-xiong¹, SHI Chun-shan², HUANG Qi¹, YE Wei-quan¹

(1. Department of Chemistry, Zhanjiang Normal College, Zhanjiang, Guangdong 524048, China;

2. Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: The $\text{SrBPO}_5: \text{Eu, Tb}$ phosphors were synthesized in air atmosphere according to a couple of conjugate rare earth ions of Eu^{3+} and Tb^{3+} ions. The luminescent properties of the phosphors were investigated. The coexistence of Eu^{3+} , Tb^{3+} and Eu^{2+} were observed in SrBPO_5 matrix and the luminescence of Eu^{2+} ion was enhanced by the increased concentration of Tb^{3+} ion in $\text{SrBPO}_5: \text{Eu, Tb}$.

Keywords: conjugate rare earth; luminescence; europium; terbium