

# CaS·Cu<sup>+</sup>, Eu<sup>2+</sup> 的光致发光及其 在农业生产中的应用\*

廉世勋\*\* 毛向辉 吴振国 李承志 曾 跃

(湖南师范大学化学系, 长沙 410006)

## 摘 要

研究了 Cu<sup>+</sup>, Eu<sup>2+</sup> 共激活的 CaS 的发光性质及激活剂浓度与荧光性质的关系. Cu<sup>+</sup> 和 Eu<sup>2+</sup> 的发射光谱分别在 430 nm 附近及 630 nm 附近, 它们是由 Cu<sub>Ca</sub>-V<sub>s</sub><sup>2+</sup> 中心的离子发射和 Eu<sup>2+</sup> 的 5d-4f 跃迁发射产生的. 实验结果表明, Cu<sup>+</sup> 对 Eu<sup>2+</sup> 荧光发射有较强的敏化作用, Eu<sup>2+</sup> 对 Cu<sup>+</sup> 发射峰值波长和强度也有显著影响; 单掺 Eu<sup>2+</sup> 或 Cu<sup>+</sup> 的荧光粉是良好的农用薄膜红, 蓝光转换剂, 共掺 Eu<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>+</sup> 的 CaS 荧光粉作光转换农膜添加剂可望人工模拟叶绿素的吸收光谱, 使作物在植物最佳生长作用光谱环境中生长, 促使作物早熟或提高作物产量.

关键词 CaS·Cu<sup>+</sup> + Eu<sup>2+</sup>, 光致发光, 模拟, 叶绿素, 光合作用

## 1 引 言

农用光转换红膜(简称红光膜)<sup>[1,2]</sup>和光转换蓝膜(简称蓝光膜)<sup>[3]</sup>分别增加对作物的红光和蓝光照射强度, 能使作物增产或早熟. 但叶绿素的吸收光谱和绿色植物最佳生长作用光谱<sup>[4]</sup>表明: 若同时增加对植物的蓝光和红光照射, 植物光合作用将处于最佳(饱和)状态. 可是, 在垂直入射到地面的日光光谱中, 蓝区和红区的光照强度减弱, 所以, 人工模拟植物最佳生长光照环境(或叶绿素的吸收光谱)对发展高科技农业具有重要意义. 发射光谱与叶绿素吸收光谱相吻合的光转换材料(简称光模拟剂)及其相应的光转换农膜(简称光模拟农膜)均未见报道. 机械混合红, 蓝光转换剂吹制光模拟农膜有两个缺点: 一是成本增加很多, 二是膜透光率和机械强度降低. 因此, 合成单基质光模拟剂具有重要应用价值.

作者首次发现共掺 Cu<sup>+</sup>, Eu<sup>2+</sup> 的 CaS 发光材料的发射光谱与叶绿素光合作用的吸收光谱十分吻合, 前文<sup>[5]</sup>对此作了简要报道. 单掺 Eu<sup>2+</sup> 激活的 CaS 荧光粉的发光性质及其在农膜中的应用我们已有报道<sup>[1,6]</sup>. 本文又合成了一系列单掺 Cu<sup>+</sup>, 单掺 Eu<sup>2+</sup> 以及共掺 Cu<sup>+</sup> 和 Eu<sup>2+</sup> 的 CaS 荧光粉. 从它们的荧光光谱, 荧光强度的变化规律来研究 Cu<sup>+</sup> 和

\* 湖南省计委资助项目

\*\* 通讯联系人

1996年6月17日收到

$\text{Eu}^{2+}$  的光致发光和  $\text{Cu}^+$  对  $\text{Eu}^{2+}$  的能量传递. 分别将单掺  $\text{Cu}^+$ , 共掺  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Eu}^{2+}$  的  $\text{CaS}$  荧光粉加入到聚乙烯塑料中获得了光转换蓝膜母料和光模拟农膜母料.

## 2 实验部分

### 2.1 $\text{CaS} \cdot x\text{Cu}^+ (y\text{Eu}^{2+})$ 的合成与测试

试样采用高温固相反应制备. 按化学计量比称取  $\text{CaSO}_4$  (A. R.)、 $\text{CuSO}_4$  (A. R.)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.95%)、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  (A. R.) 和炭粉(自制, 100目过筛). 按组成  $\text{CaS} \cdot x\text{Cu}^+$ ,  $y\text{Eu}^{2+}$  配制三个系列样品(A 系列:  $y = 0$ , 改变  $x$  值; B 系列:  $x = 0$ , 改变  $y$  值; C 系列: 固定  $x$  或  $y$ , 改变  $y$  或  $x$ ). 配料磨匀后装入石英试管中, 石英试管放在有炭粉存在的耐火材料器皿中, 于  $1200^\circ\text{C}$  下灼烧 2 h. 得到的样品经 X-射线粉末衍射分析, 证明为  $\text{CaS}$  物相. 激发光谱和发射光谱用 RF-540 型荧光分光光度计测定, 用氙灯作激发光源.

### 2.2 光转换膜的研制与测试

主要设备和仪器 双辊筒炼塑机 SK-1BOB(上海塑料机械厂), 和木式排气同向平行螺杆挤出机(东方塑料机械厂), 吹塑机 SJG-45  $\times$  25(湖北轻工机械厂), 切粒机 JL-200B(衡阳塑机厂), 721 分光光度计(厦门分析仪器厂), 熔融指数测试仪 XRZ-400 型(吉林大学科学仪器厂), RF-540 型荧光分光光度计.

配方设计与测试 将载体(树脂)、光转换剂、去雾剂和其他助剂按筛选确定的最佳配方进行配料混炼、分散、熔融挤出成粒, 即得母料. 根据母料的有效成分浓度, 确定了最佳母料用量范围, 即按母料与高压聚乙烯之比为 1:2.5 的配比混合, 挤出吹塑成膜. 测定了膜的物理机械性能、激发光谱、发射光谱和可见光透光率以及去雾性.

## 3 结果和讨论

### 3.1 $\text{CaS} \cdot x\text{Cu}^+$ 的发光性质

用  $\text{H}_2\text{S}$  或  $\text{CS}_2 + \text{N}_2$  作为还原气氛合成  $\text{CaS} \cdot \text{Cu}$  磷光体已有报道<sup>[7,8]</sup>, 但用本文实验所述方法  $\text{CaS} \cdot \text{Cu}$  磷光体的研究未见报道. 图1为  $\text{CaS} \cdot 0.005\text{Cu}^+$  的激发光谱(447 nm 监控)和发射光谱(275 nm 激发). 其发射光谱是由  $\text{Cu}^+$  离子发射产生的<sup>[8]</sup>.  $\text{Cu}^+$  的浓度不仅对发射峰值波长有影响, 而且对发射强度也有影响. 表1为  $\text{Cu}^+$  的发射峰值波长和强度与  $\text{Cu}^+$  的摩尔数  $x$  的关系. 从表1可以看出, 当  $\text{Cu}^+$  的浓度为 0.5% 时, 发射强度(以峰高表示)达到最大值, 继而则随  $\text{Cu}^+$  浓度的增加而下降; 发射峰值波长随着  $\text{Cu}^+$  浓度的增加而向长波方向移动.  $\text{Cu}^+$  具有  $3d^{10}$  电子构型, d 电子能级对周围晶场非常敏感. 由于 d 电子参与  $\text{Cu}^+$  的发光过程, 当  $\text{Cu}^+$  浓度不同时, 周围晶场与  $\text{Cu}^+$  的 d 电子作用发生变化, 从而导致发射峰值波长不同.

绿色植物中叶绿素 a (Chla) 和叶绿素 b (Chlb) 总是同时存在的, 前者最大吸收分别在 440 nm 附近的蓝区和 680 nm 附近的红区, 后者吸收最大值在 470 nm 附近的蓝区和 650 nm 附近的红区(如图2所示). 比较图1和图2, 发现  $\text{CaS} \cdot \text{Cu}^+$  的发射带恰好位于叶绿素 a、b 的蓝光吸收区, 所以, 将单掺  $\text{Cu}^+$  激活的  $\text{CaS}$  荧光粉加入到聚乙烯塑料中吹成的

农膜可以将紫外光转换成作物生长所需要的蓝光. 表1数据表明,  $\text{Cu}^+$  摩尔数  $x$  在0.005左右时,  $\text{CaS} \cdot x\text{Cu}^+$  是优良的农用薄膜蓝光转换剂.

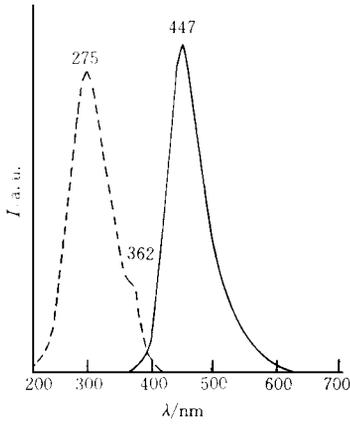


图1  $\text{CaS} \cdot 0.005\text{Cu}^+$  的激发光谱(447 nm 监控)和发射光谱(275 nm 激发)

Fig. 1 Excitation ( $\lambda_m = 447\text{nm}$ ) and emission ( $\lambda_{ex} = 275\text{nm}$ ) spectra of  $\text{CaS} \cdot 0.005\text{Cu}^+$ .

表1  $\text{CaS} \cdot x\text{Cu}^+$  中  $\text{Cu}^+$  发射峰值波长和发射强度与摩尔数  $x$  的关系

Table 1 Concentration dependence of  $\text{Cu}^+$  -emission spectra and intensity in  $\text{CaS} \cdot x\text{Cu}^+$  ( $\lambda_{ex} = 275\text{nm}$ ).

$x \times 10^4 / \text{mol}$	1.0	5.0	10	15	20	35	50	75
$\lambda_m / \text{nm}$	421	423	425	427	434	436	447	458
$I / \text{a. u.}$	8	24	46	57	62	88	100	41

### 3.2 $\text{CaS} \cdot y\text{Eu}^{2+}$ 的发光性质

单掺  $\text{Eu}^{2+}$  激活的  $\text{CaS}$  荧光粉的发光性质及在农膜中的应用我们在文献中<sup>[1,6,9]</sup>进行了报道. 为了研究在  $\text{CaS}$  基质中  $\text{Cu}^+$  与  $\text{Eu}^{2+}$  的相互作用, 本文分别用  $\text{CaS} \cdot \text{Eu}^{2+}$  的两个特征激发峰276nm 和570 nm(图3)以及300 nm 波长的光激发不同  $\text{Eu}^{2+}$  浓度的  $\text{CaS}$  荧光粉, 结果示于图4. 图4表明, 单掺  $\text{Eu}^{2+}$  的  $\text{CaS}$  荧光粉, 无论  $\text{Eu}^{2+}$  浓度多大, 对绿光吸收效率总是高于对紫外光的吸收效率, 所以,  $\text{CaS} \cdot \text{Eu}^{2+}$  作红光转换剂加入农膜中, 能有效地将(黄)绿光转换成红光, 而对紫外光转换效率很低. 图4还表明, 单掺  $\text{Eu}^{2+}$  的  $\text{CaS}$  荧光粉, 只有在  $\text{Eu}^{2+}$  浓度较高的情况下( $y = 0.0015$ ), 发射强度才达到最大值. 较高的稀土( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )用量使得大面积推广  $\text{CaS} \cdot \text{Eu}^{2+}$  作农膜红光转换剂的难度增大. 发射光谱中位于605 nm 的肩峰是  $\text{Eu}^{3+}$  的发射, 与 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁对应, 这说明尚有微量的  $\text{Eu}^{3+}$  没有被还原.

### 3.3 $\text{CaS} \cdot x\text{Cu}^+, y\text{Eu}^{2+}$ 的发光性质

在  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Eu}^{2+}$  双掺的  $\text{CaS}$  体系中, 其发射光谱( $\lambda_{ex} = 300\text{nm}$ )同时具有  $\text{Cu}^+$  的蓝区发

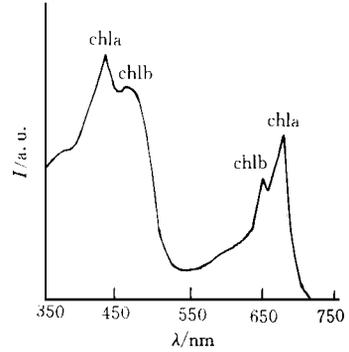


图2 叶绿素光合作用吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectrum of chlorophyll photosynthesis.

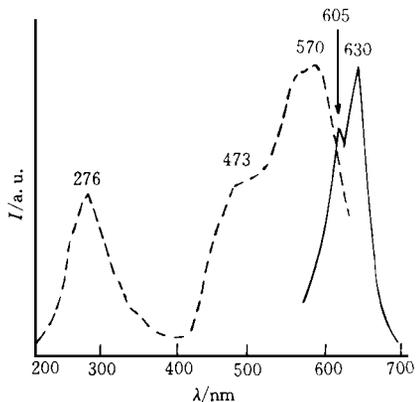


图3 CaS·0.001Eu<sup>2+</sup> 的激发光谱(630 nm 监控)和发射光谱(570 nm 激发)

Fig. 3 Excitation ( $\lambda_m = 630 \text{ nm}$ ) and emission ( $\lambda_{ex} = 570 \text{ nm}$ ) spectra of  $\text{CaS} \cdot 0.001 \text{ Eu}^{2+}$ .

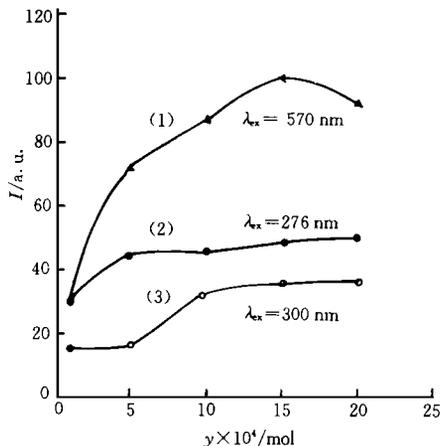


图4 CaS·yEu<sup>2+</sup> 中 Eu<sup>2+</sup> 发射强度( $\lambda_m = 630 \text{ nm}$ )与摩尔数  $y$  的关系

Fig. 4 Dependence of  $\text{Eu}^{2+}$  emission intensity on concentration of  $\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{CaS} \cdot y \text{Eu}^{2+}$ .

射和Eu<sup>2+</sup>的红区发射(图5)。改变Cu<sup>+</sup>和Eu<sup>2+</sup>的浓度时,两个区的发射强度有所变化。表2为固定Eu<sup>2+</sup>的浓度为0.15%时,改变Cu<sup>+</sup>浓度对Cu<sup>+</sup>的发射强度和Eu<sup>2+</sup>的发射强度的影响。由表2可看出,随着Cu<sup>+</sup>的增加,Eu<sup>2+</sup>的发射强度逐渐增加,并逐渐趋于恒定(在实验中采用的x范围内),而Cu<sup>+</sup>的发射强度则和CaS·xCu<sup>+</sup>的发射强度随x变化的规律相似(表1),只是由于Eu<sup>2+</sup>的作用,使Cu<sup>+</sup>的浓度猝灭的x值降低。图6为CaS·0.005Cu<sup>+</sup>,yEu<sup>2+</sup>中Cu<sup>+</sup>的蓝区发射和Eu<sup>2+</sup>的630 nm发射强度与y的关系。从图6可见,随着Eu<sup>2+</sup>浓度的增加,Cu<sup>+</sup>的发射强度迅速下降,而Eu<sup>2+</sup>的630 nm发射强度逐渐增强,当Eu<sup>2+</sup>浓度大于0.1%时,则出现浓度猝灭,这说明Cu<sup>+</sup>Eu<sup>2+</sup>之间存在能量传递。表3为CaS·0.005Cu<sup>+</sup>,yEu<sup>2+</sup>中Cu<sup>+</sup>的发射峰值波长与y的关系。从表3可看出,Cu<sup>+</sup>的发射峰值波长随Eu<sup>2+</sup>浓度的增加而向短波方向(紫区)移动,即“紫移”。这与单掺Cu<sup>+</sup>的CaS荧光粉中Cu<sup>+</sup>发射峰值波长随Cu<sup>+</sup>浓度减少而“紫移”的规律相一致。这表明随着Eu<sup>2+</sup>浓度的增加,向Eu<sup>2+</sup>传递能量的Cu<sup>+</sup>离子数目增加,Cu<sup>+</sup>的自身发射数目减少。比较表3和表1,可粗略估算在CaS·0.005Cu<sup>+</sup>,yEu<sup>2+</sup>中,y一定时,Cu<sup>+</sup>的自身发射浓度和向Eu<sup>2+</sup>传递能量的浓度。例如,CaS·0.005Cu<sup>+</sup>,0.001Eu<sup>2+</sup>蓝区发射峰值波长与CaS·0.0001Cu<sup>+</sup>的

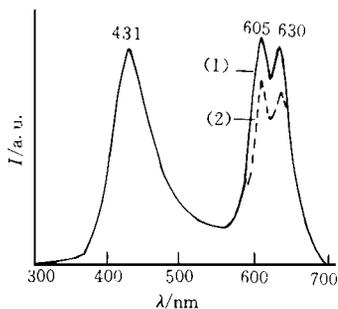


图5 CaS·0.005Cu<sup>+</sup>, 0.0001Eu<sup>2+</sup>的发射光谱

Fig. 5 Emission spectra of  $\text{CaS} \cdot 0.005 \text{ Cu}^+, 0.0001 \text{ Eu}^{2+}$  (1)  $\lambda_{ex} = 300 \text{ nm}$ ; (2)  $\lambda_{ex} = 570 \text{ nm}$ .

发射峰值波长相同, 都是421 nm, 因此, 可认为在  $\text{CaS} \cdot 0.005\text{Cu}^+$ ,  $0.001\text{Eu}^{2+}$  中,  $\text{Cu}^+$  自身发射浓度为0.0001, 向  $\text{Eu}^{2+}$  传递能量的  $\text{Cu}^+$  浓度为0.0049. 这表明, 当  $y$  为0.001时,  $\text{CaS} \cdot 0.005\text{Cu}^+$ ,  $y\text{Eu}^{2+}$  中的绝大部分  $\text{Cu}^+$  将能量传递给  $\text{Eu}^{2+}$ , 敏化  $\text{Eu}^{2+}$  离子发光, 而自身发射很弱.

表2  $\text{CaS} \cdot x\text{Cu}^+$ ,  $0.0015\text{Eu}^{2+}$  中  $\text{Cu}^+$  发射强度( $I_B$ )和  $\text{Eu}^{2+}$  发射强度( $I_R$ )与  $\text{Cu}^+$  摩尔数  $x$  的关系

Table 2 Dependence of emission intensity of  $\text{Cu}^+$  ( $I_B$ ) and  $\text{Eu}^{2+}$  ( $I_R$ ) on the concentration of  $\text{Cu}^+$  in  $\text{CaS} \cdot x\text{Cu}^+$ ,  $0.0015\text{Eu}^{2+}$ .

$x \times 10^4/\text{mol}$	0	2	4	6	10	35	50
$I_B(\lambda_{ex}=300\text{ nm})$	0	49	61	63	63	76	37
$I_{R1}(\lambda_{ex}=300\text{ nm})$	10.3	59	66	69	71	69	67
$I_{R2}(\lambda_{ex}=570\text{ nm})$	89	99	100	92	88	88	87

表4为单掺  $\text{Eu}^{2+}$ , 双掺  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Eu}^{2+}$  时  $\text{Eu}^{2+}$  的发射强度比较. 结果表明,  $\text{Cu}^+$  对  $\text{Eu}^{2+}$  有很强的敏化作用. 图7为双掺  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Eu}^{2+}$  的  $\text{CaS}$  样品分别用430 nm和630 nm

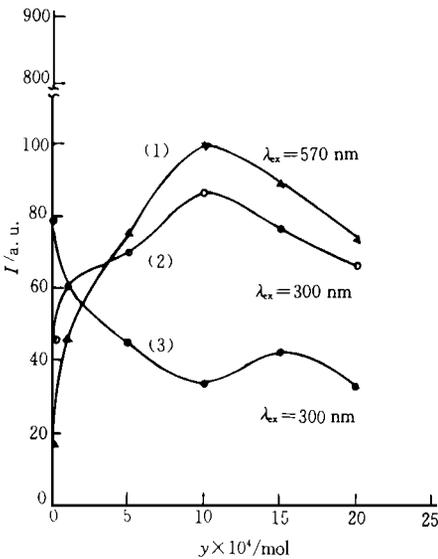


图6  $\text{CaS} \cdot 0.005\text{Cu}^+$ ,  $y\text{Eu}^{2+}$  中  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Eu}^{2+}$  发射强度与  $y$  的关系

- (1)  $\text{Eu}^{2+}$  的发射强度(570 nm 激发);
- (2)  $\text{Eu}^{2+}$  的发射强度(300 nm 激发);
- (3)  $\text{Cu}^+$  的发射强度(300 nm 激发)

Fig. 6 Dependence of emission intensity of  $\text{Cu}^+$  and  $\text{Eu}^{2+}$  on the concentration of  $\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{CaS} \cdot 0.005\text{Cu}^+$ ,  $y\text{Eu}^{2+}$ .

发现两者绿区激发带峰形相一致, 紫区激发带不一致; 共掺  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Eu}^{2+}$  的紫区激发谱带增宽, 强度增高, 峰值波长在300 nm 附近, 与单掺  $\text{Eu}^{2+}$  紫区激发峰在276 nm 相比, 激发峰移动了约24 nm. 图7表明, 在  $\text{Eu}^{2+}$  的紫区激发谱中含有  $\text{Cu}^+$  的特征激发带. 所以, 在

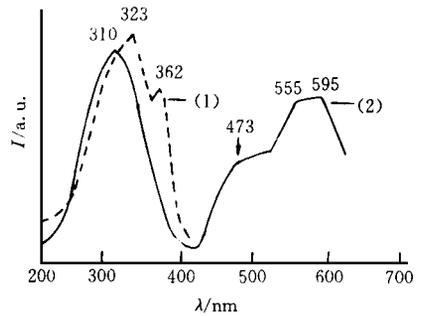


图7  $\text{CaS} \cdot 0.005\text{Cu}^+$ ,  $0.0001\text{Eu}^{2+}$  的激发光谱  
(1) 430 nm 监控; (2) 630 nm 监控

Fig. 7 Excitation spectra of  $\text{CaS} \cdot 0.005\text{Cu}^+$ ,  $0.0001\text{Eu}^{2+}$ . (1)  $\lambda_{em} = 430\text{ nm}$ , (2)  $\lambda_{em} = 630\text{ nm}$ .

监控的激光光谱. 由图7曲线(1)可见, 用430nm 监控  $\text{Cu}^+$  的激发光谱, 发现激发带主峰波长在323nm 处, 另在362nm 处有一较强肩峰, 与单掺  $\text{Cu}^+$  的激发光谱(图1)相比, 双掺  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Eu}^{2+}$  的激发带主峰向长波方向移动了48 nm, 并且362 nm 肩峰也相对增强. 图7曲线(2)代表630 nm 监控  $\text{Eu}^{2+}$  的激发谱, 与单掺  $\text{Eu}^{2+}$  的激发谱(图3)比较,

共掺 Cu<sup>+</sup> 和 Eu<sup>2+</sup> 的 CaS 体系中, Eu<sup>2+</sup> 除本身直接受激发外, 其630 nm 发射的能量部分来自 Cu<sup>+</sup> 的传递, 表4数据证实了这一推论.

表3 CaS·0.005 Cu<sup>+</sup> yEu<sup>2+</sup> 中 Cu<sup>+</sup> 发射峰波长与 y 的关系

Table 3 Dependence of Cu<sup>+</sup> emission spectrum peak on the concentration of Eu<sup>2+</sup> in CaS·0.005 Cu<sup>+</sup>, yEu<sup>2+</sup>.

$y \times 10^4 / \text{mol}$	0	0.1	1.0	5.0	10.0	15.0	20.0
$\lambda_{em} (\lambda_{ex} = 300 \text{ nm})$	447	440	431	425	421	418	415

表4 CaS·yEu<sup>2+</sup> (1) 和 CaS·0.005Cu<sup>+</sup>, yEu<sup>2+</sup> (2) 中 Eu<sup>2+</sup> 发射强度比较

Table 4 Comparison of Eu<sup>2+</sup> emission intensity in CaS·yEu<sup>2+</sup> (1) and CaS·0.005Cu<sup>+</sup>, yEu<sup>2+</sup> (2) ( $\lambda_{ex} = 300 \text{ nm}$ ).

$y \times 10^4 / \text{mol}$	1	5	10	15	20
$I(1)$	16	17	33	36	37
$I(2)$	70	80	100	89	77

### 3.4 CaS·xCu, yEu<sup>2+</sup> 对叶绿素吸收光谱的模拟

通过上述讨论, 我们发现在 CaS·xCu<sup>+</sup>, yEu<sup>2+</sup> 体系中, 固定 x 改变 y 或固定 y 改变 x 时, 所得荧光粉中 Eu<sup>2+</sup> 的红区发射强度(I<sub>R</sub>)和 Cu<sup>+</sup> 蓝区发射强度(I<sub>B</sub>)以及 Cu<sup>+</sup> 的发射峰值波长均发生相应的变化, 即 CaS·xCu<sup>+</sup>, yEu<sup>2+</sup> 是一种红/蓝发射比(I<sub>R</sub>/I<sub>B</sub>)和蓝区发射峰值波长可调的稀土无机发光材料. 选择适合的 x, y 值可使合成的 CaS 荧光粉的发射光谱与叶绿素光合作用的吸收光谱基本吻合.

### 3.5 光转换农膜的实用性

CaS·xCu<sup>+</sup>, yEu<sup>2+</sup> 荧光粉是无机粉末材料且 CaS 易吸潮, 所以, 不能将其直接加入高压聚乙烯中, 而应先炼成母料, 再将母料与高压聚乙烯按比例配料吹塑成膜. 母料的研制是光转换膜的关键技术. 它要求光转换剂与其他配合剂除有好的耐热性, 相溶性, 分散性及熔体流动指数, 还特别要求有好的发光强度和符合要求的转换波长值以及持久的去雾效果.

1991年10月, 我们以 CaS·Eu<sup>2+</sup> 作光转换剂研制出第一批红光膜母料, 至今已存放五年, 各项性能均没有明显变化, 将添加这批母料吹成的红光膜提供给农业部门进行农田实验, 增产效果明显, 我们已在文献[1]中报道. 以 CaS·Eu<sup>2+</sup> 的售价为200元/公斤计算, 红光膜价格比普通白膜高6%, 但农作物产量高9.6%~20%(除水稻外), 每亩可增收20~50元. 红光膜增产增收效果显著, 已为用户所接受. 经测试, 红光膜物理机械性能和外观达到了 SG-369-84要求; 激发光谱和发射光谱(同图3)符合

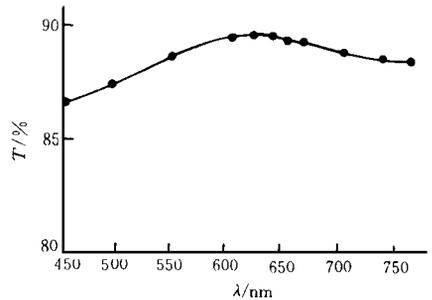


图8 红光膜可见光透光率

Fig. 8 Rate of pervious to visible light in red film.

植物光合作用要求; 可见光透光率大于80%(图8); 去雾性大于90天, 在垂直入射到地面

的日光光谱中, 绿光光照强度大于红光, 而图8表明红光膜的绿光区透光率小于红光区, 这说明红光膜已将部分绿光转换成红光.

在  $\text{CaS} \cdot x\text{Cu}^+, y\text{Eu}^{2+}$  体系中, 激活剂的最大用量不超过基质的0.6%. 激活剂的微量变化只影响荧光粉的发光性能而对荧光粉的晶型和晶粒影响很小. 所以, 可以预见  $\text{CaS} \cdot \text{Cu}^+$  和  $\text{CaS} \cdot \text{Cu}^+, \text{Eu}^{2+}$  分别是优良的农用蓝光转换剂和光模拟剂;  $\text{CaS} \cdot \text{Cu}^+, \text{Eu}^{2+}$  是比  $\text{CaS} \cdot \text{Eu}^{2+}$  性能更优越, 价格更低廉的农用薄膜光转换材料, 有关  $\text{CaS} \cdot \text{Cu}^+$  和  $\text{CaS} \cdot \text{Cu}^+, \text{Eu}^{2+}$  作光转换剂的农田试验正在研究之中.

## 4 结 论

(1) 在紫外光激发下,  $\text{CaS} \cdot x\text{Cu}^+, y\text{Eu}^{2+}$  体系中  $\text{Cu}^+$  的蓝区发射( $I_B$ )和  $\text{Eu}^{2+}$  的红区发射( $I_R$ )同时存在, 其发射光谱分别于430 nm 附近和630 nm 附近, 存在着  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  的能量传递; 在(黄)绿光激发下, 只存在  $\text{Eu}^{2+}$  的红区发射, 此时, 不存在  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  的能量传递.

(2)  $\text{CaS} \cdot x\text{Cu}^+, y\text{Eu}^{2+}$  的红/蓝发射比( $I_R/I_B$ )以及蓝区发射峰值波长随  $x$  或  $y$  的变化而变化. 选择一组合适的  $x, y$  值, 可使荧光粉的发射光谱与叶绿素光合作用的吸收光谱部分或基本吻合.  $\text{CaS} \cdot 0.005\text{Cu}^+, \text{CaS} \cdot 0.0015 \text{Eu}^{2+}$  和  $\text{CaS} \cdot 0.005\text{Cu}^+, 0.0001\text{Eu}^{2+}$  分别是良好的农膜蓝光转换剂, 红光转换剂和光模拟剂.

(3) 在  $\text{CaS}$  中, 共掺  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Eu}^{2+}$  时, 降低了稀土离子  $\text{Eu}^{2+}$  的含量, 却提高了  $\text{Eu}^{2+}$  的发光效率, 增加了蓝光发射, 是比  $\text{CaS} \cdot \text{Eu}^{2+}$  性能优越, 价格低廉的光转换材料, 可望在农业上获得大面积推广.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Mao X H, Wu Z G, Lian S X. J. Rare Earths (Special Issue), 1995, 1: 250.
- [ 2 ] 李文连, 王庆荣, 卫 鞍等. 稀土, 1993, 14(1): 25.
- [ 3 ] 冯先志, 高振国, 邓翠娥. 塑料工业, 1993, 4: 29.
- [ 4 ] 沈 恂等译. 光生物学, 北京: 科学出版社, 1984, a: 第10页; b: 第404页.
- [ 5 ] 廉世勋, 毛向辉, 吴振国等. 发光学报, 1996, 17(增刊): 144.
- [ 6 ] 廉世勋, 毛向辉, 吴振国. 稀土. 1996, 17(3): 27.
- [ 7 ] Lehmann W. J. Electrochem. Soc., 1970, 117: 1389.
- [ 8 ] 张忠义, 苏 锵, 吕玉华. 发光学报, 1991, 12(4): 312.
- [ 9 ] 毛向辉, 廉世勋, 吴振国. 发光学研究及应用, 中国科学技术大学出版社, 合肥, 1992, 第321页.

# PHOTOLUMINESCENCE AND APPLICATION OF $\text{CaS} \cdot \text{Cu}^+$ , $\text{Eu}^{2+}$

Lian Shixun Mao Xianghui Wu Zhenguo Li Chenzhi Zhen Yao

(*Department of Chemistry, Hunan Normal University, Changsha 410006*)

## Abstract

The fluorescence of  $\text{Cu}^+$  and  $\text{Eu}^{2+}$  coactivated  $\text{CaS}$  is reported. The emission bands of  $\text{Cu}^+$  and  $\text{Eu}^{2+}$  peaking at 430 nm and 630 nm were originated from  $\text{Cu}^+$  transition of  $\text{Cu}_{\text{Ca}}-\text{V}_{\text{S}}^{2+}$  centers and  $5d-4f$  transition of  $\text{Eu}^{2+}$ , respectively. The dependence of luminescence properties of  $\text{Cu}^+$  and  $\text{Eu}^{2+}$  on their concentration was investigated. The emission of  $\text{Eu}^{2+}$  is sensitized by  $\text{Cu}^+$  and the peak wavelength and intensity of  $\text{Cu}^+$  emission band are affected by  $\text{Eu}^{2+}$ . The experimental results indicate that there exists effective energy transfer from  $\text{Cu}^+$  to  $\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{CaS}$  host.  $\text{CaS} \cdot \text{Cu}^+$  and  $\text{CaS} \cdot \text{Eu}^{2+}$  are good red-light transition agent and blue-light transition agent for farm film, respectively. The absorption spectrum of chlorophyll photosynthesis can be imitated by light transition film for farm using  $\text{CaS} \cdot \text{Cu}^+$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  phosphor as additive, which can make the crops growth in the environment of function spectrum of the best growth of plants, and promote its growth or increase yield.

**Key words**  $\text{CaS} \cdot \text{Cu}^+ + \text{Eu}^{2+}$ , photoluminescence, imitation, chlorophyll, photosynthesis