

La(BO₂)₃ 基质中 Eu³⁺ 的发光性质与晶体结构的关系

吴长锋¹, 李殿超¹, 曹 林¹, 刘行仁²,

(1. 长春科学技术大学 材料科学与工程学院, 吉林 长春 130026; 2. 中国科学院激发态物理开放研究实验室, 吉林 长春 130021)

摘要: 采用高温固相反应合成了(La_{1-x}Eu_x)(BO₂)₃, 利用 X 射线粉末衍射方法确定其晶体结构, 利用红外光谱探讨了[BO₃]单元的聚合情况。根据(La_{1-x}Eu_x)(BO₂)₃ 所属空间群中等效点系的对称性分析及 Eu³⁺ 的荧光光谱, 详细地探讨了 Eu³⁺ 的发光性质与其所处格位点对称性的关系。La(BO₂)₃; Eu³⁺ 体系中, Eu³⁺ 出现较强的⁵D₀→⁷F₁ 磁偶极跃迁, 因而 Eu³⁺ 主要占据点称性为 C_i 的格位, 出现的其它跃迁是部分 Eu³⁺ 占据偏离 C_i 的格位, 而非非占据 C₂ 或 C₁ 格位, 另外, ⁵D₀→⁷F₄ 跃迁发射很强, 其原因尚不清楚。选择适当的助熔剂可以提高样品的结晶程度, 有利于 Eu³⁺ 占据严格的 C_i 格位, 增强材料的发光性能。

关键词: La(BO₂)₃; Eu³⁺; 发光性质; 晶体结构

中图分类号: O482.31 文献标识码: A 文章编号: 1000-7032(2000)03-0210-04

1 引 言

稀土硼酸盐作为一类发光基质材料, 具有化学性质稳定、合成温度低和发光性能好等优点, 近年来进行了较多的研究, 其中一些材料已经用为三基色灯、高显示灯的荧光粉。在 La₂O₃-B₂O₃ 二元体系相图中, 已发现有三种化合物: (LaO)₃BO₃、LaBO₃ 和 La(BO₂)₃, 作为稀土激活的荧光体, 对前两者有较多研究, (Y, Gd)BO₃: Eu³⁺ 已用作先进的等离子体平板显示器(PDP)的红色荧光体^[1], 但对稀土激活的 La(BO₂)₃ 荧光材料及其性质还未见报道。为了研制 Eu³⁺ 激活的新型发光材料, 用高温固相反应合成了(La_{1-x}Eu_x)(BO₂)₃, 用 X 射线衍射和红外光谱等方法, 确定其晶体结构, 探讨了络阴离子团中[BO₃]单元的聚合情况, 讨论了 La(BO₂)₃ 中 Eu³⁺ 的发光性质与其所处格位点对称性的关系。

2 实 验

原料 La₂O₃、Eu₂O₃ 纯度为 99.99%, H₃BO₃ 及助熔剂为分析纯。采用高温固相反应制备样品。按化合物配比分称取一定量的 La₂O₃、Eu₂O₃ 及 H₃BO₃, 研磨均匀, 置于炉内, 在 960℃ 空气环境下, 灼烧 1 小时, 取出, 自然冷却。

用日本岛津 XD-3 型 X 射线衍射仪对产物进

行结构分析, 仪器工作条件: Cu 靶, 管电压 40kV, 管电流 30mA。采取 KBr 压片法测定了样品的红外吸收光谱, 仪器为德国 IR75 型红外光谱仪, 环境条件: 室温 18℃, 湿度 40%。在室温下用 150W 氙灯激发, MPF-4 型荧光分光光度计测量样品的光致发光光谱, 实验结果由微处理机进行能量分布的校正。

3 结果与讨论

3.1 La(BO₂)₃: Eu³⁺ 的晶体结构

文献[2]曾报道了 La(BO₂)₃ 的合成, 并利用多晶 X 射线衍射方法测定了它的晶体结构。La(BO₂)₃ 属单斜晶系, 空间群为 I2/a, a₀ = 0.7956nm, b₀ = 0.8161nm, c₀ = 0.6499nm, β = 93.63°, Z = 2。由于 Eu³⁺ 与 La³⁺ 电价相同, 半径极为接近(当配位数为 6 时, r(La³⁺) = 0.103nm, r(Eu³⁺) = 0.095nm), 因而少量 Eu³⁺ 进入 La(BO₂)₃ 晶格和 La³⁺ 发生类质同相替代, 可能使晶格常数有微小的变化, 但结构不变。图 1 是对 (La_{0.9}Eu_{0.1})(BO₂)₃ 进行 X 射线结构分析得到的衍射谱, 由该谱得出的衍射数据与文献[2]非常吻合, 可以确定少量 Eu³⁺ 掺杂的 La(BO₂)₃ 仍属单斜晶系, 空间群仍为 I2/a。

在(La_{1-x}Eu_x)(BO₂)₃ 中, 晶体结构的基本构造单元是[BO₃]三角体, B/O 比为 1: 2, 据此

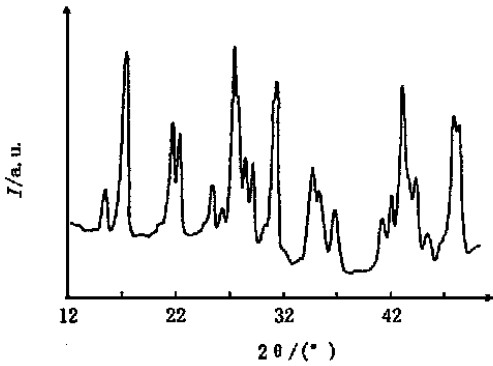
图1 $(\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})(\text{BO}_2)_3$ 的X射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction spectra of $(\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})(\text{BO}_2)_3$.

$[\text{BO}_3]$ 单元只能有两种聚合形式, 一为环状, 例如像 $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_6$ 中的三核环状阴离子 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$; 二是由 $[\text{BO}_3]$ 单元形成的多核长链阴离子 $(\text{BO}_2)_n^{n-}$ 。可以通过红外光谱来探讨 $[\text{BO}_3]$ 单元的聚合情况, 当 $[\text{BO}_3]$ 聚合成环状时, 一般来讲, 由于环状阴离子团与链状相比, 对称程度较高, 能级趋于简并, 因而其红外活性的振动模式也趋于简并, 表现在红外光谱上其吸收谱峰比较简单。如图 2-A 所示的 $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_6$ 的红外光谱^[3], 在 $800\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 范围内只出现三个吸收峰。而对 $(\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})(\text{BO}_2)_3$ 测得的红外光谱要比 $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_6$ 复杂得多, 如图 2-B 所示, 在 $800\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 范围内共出现七个吸收峰(较低波数范围内的吸收峰主要源于金属阳离子与配位阴离子之间的耦合振动)。由此可推测, 在 $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)(\text{BO}_2)_3$ 中, 阴离子团主要以链状形式 $(\text{BO}_2)_n^{n-}$ 存在, 三价稀土离子分布于链间, 与活性氧组成配位体。选择适当的助熔剂可以提高样品的结晶程度, 红外光谱也反映了这一现象, 如在图 2-C 中, 无论是阴离子团的内振动, 还是金属阳离子与配位阴离子的耦合振动都明显增强。

3.2 $\text{La}(\text{BO}_2)_3: \text{Eu}^{3+}$ 的荧光光谱

电子从配体(氧或卤素等)充满的分子轨道迁移至稀土离子内部部分填充的 $4f$ 壳层, 会在光谱上产生较宽的电荷迁移带(CTB)。稀土离子的激发光谱中, $f-f$ 跃迁都属禁戒跃迁的窄带, 强度较弱, 不利于吸收激发光能, 利用 CTB 对激发光能量的宽带吸收和对稀土激活离子的能量传递, 是提高稀土离子发光效率的途径之一, 例如量子效率很高的灯用 $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}$ 红色荧光体。图 3-A 是 $\text{La}(\text{BO}_2)_3: 0.05\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱, 监测波长为

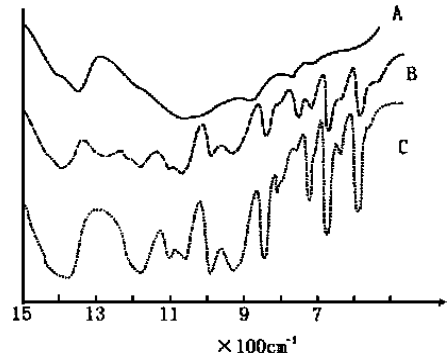
图2 $(\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})(\text{BO}_2)_3$ 的红外吸收光谱

Fig. 2 Infrared spectra of $(\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})(\text{BO}_2)_3$.

588nm, 图 3-B 是以同样方法合成的 $\text{La}(\text{BO}_2)_3: \text{Ce}^{3+}$ 的激发光谱, 监测波长 380nm。比较可知, B 谱中 $260\sim 300\text{nm}$ 波长范围内没有明显的吸收, 因此 A 谱中 $\lambda < 300\text{nm}$ 短波部分宽且较强的激发带是 $\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$ 的电荷迁移带, 而非基质吸收。 $\lambda > 300\text{nm}$ 的谱峰对应于 Eu^{3+} 的 $f-f$ 跃迁, 应为锐谱线。图 4-A 是在 270nm 激发下 $\text{La}(\text{BO}_2)_3: 0.1\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱, 在光谱测量中, 狭缝较宽($\lambda_{\text{出}} = 10\text{nm}$), 因此 Eu^{3+} 的线状光谱结构不很清晰。光谱中出现了 Eu^{3+} 的四组发射峰, 峰值波长大约为 590nm、620nm、650nm(很弱)和 697nm, 分别对应于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J (J = 1, 2, 3, 4)$ 跃迁, 图中没有出现对应于 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 的跃迁发射(约 580nm)。与许多其它基质不同的是, $\text{La}(\text{BO}_2)_3: \text{Eu}^{3+}$ 体系中 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 跃迁发射很强, 其原因尚不清楚。

3.3 $\text{La}(\text{BO}_2)_3$ 中 Eu^{3+} 的发光性质与晶体结构的关系

实验证实 $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)(\text{BO}_2)_3$ 属单斜晶系, 空间群为 $I2/a$ 。晶体结构中, 由一个原始点通过空间群中所有对称要素的作用推导出的一套点系, 即为等效点系。根据空间群中等效点系的对称性分析^[4], 在 $I2/a$ 空间群中, $4a$ (4 为单位晶胞中等效点系的重复点数, a 为标记原始点位置的 Wychoff 符号, 下同)、 $4b$ 、 $4c$ 和 $4d$ 格位含有反演对称中心, 其点对称性为 C_i ; $4e$ 、 $8f$ 格位不含反演对称中心, 其点对称性分别为 C_2 和 C_1 。

根据 Eu^{3+} 电子跃迁的一般定则, 当 Eu^{3+} 处于有严格反演中心的格位时, 将以 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 允许的磁偶极跃迁发射橙光(约 590nm)为主; 当 Eu^{3+} 处于偏离反演中心的格位时, 由于在 $4f^6$ 组态中

混入了相反宇称的 $5d$ 和 $5g$ 组态及晶场的不均匀性,使晶体中的宇称选择定则放宽, $f-f$ 禁戒跃迁被部分解禁,将出现 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 等电偶极跃迁;当 Eu^{3+} 处于无反演对称中心的格位时,常以 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 电偶极跃迁发射红光(约 610nm) 为主。此外,当 Eu^{3+} 处于 C_n 、 C_s 或 C_{2v} 等点群对称的格位时,由于晶体势展开时出现奇次晶场项,将产生 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 的跃迁发射^[5]。

由图 4 可见, Eu^{3+} 出现了较强的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 的磁偶极跃迁,因而 Eu^{3+} 主要占据具反演对称中心的 $4a$ 、 $4b$ 、 $4c$ 和 $4d$ 格位,点对称性为 C_i ;光谱中未出现 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 的跃迁发射,因此 Eu^{3+} 不会占据无反演对称中心的 $4e$ (C_2) 和 $8f$ (C_1) 格位,从而可进一步推断, Eu^{3+} 出现的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 、 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (较弱) 和 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 跃迁是结晶程度或阳离子 (La^{3+} 、 Eu^{3+}) 晶场性质的差异等因素导致部分 Eu^{3+} 占据了偏离 C_i 的格位,而并非占据 C_2 或 C_1 格位。

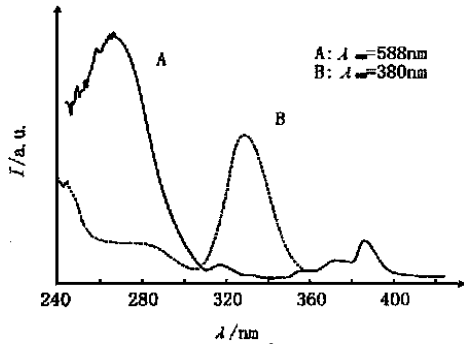


图 3 $\text{La}(\text{BO}_2)_3: \text{RE}^{3+}$ 的激发光谱

Fig. 3 Excitation spectra of $\text{La}(\text{BO}_2)_3: \text{RE}^{3+}$.

4 结 论

高温固相反应合成了发红光的 $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)(\text{BO}_2)_3$ 荧光体,该材料属单斜晶系,空间群为 $I2/a$,其络阴离子团主要以链状形式 $(\text{BO}_2)_n^{n-}$ 存在,三价稀土离子在链间与活性氧组成配位体。 $\text{La}(\text{BO}_2)_3: \text{Eu}^{3+}$ 体系中, Eu^{3+} 出现较强的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 磁偶极跃迁, Eu^{3+} 主要占据点对称性为 C_i 的格位,出现的其它跃迁是部分 Eu^{3+} 占据偏离 C_i

参 考 文 献:

- [1] Liu Xingren, Wang Xiaojun, Xie Yihua, et al. Recent developments of luminescent materials for PDP, FED and LED [J]. *Chin. J. Liquid Crystals and Displays*, 1998, **13**(3): 155-162 (in Chinese).
- [2] Von J Weidelt. Die Verbindungen $\text{SE}(\text{BO}_2)_3$ [J]. *Z. Anorg. Allg. Chemie.*, Bd. 1970, **374**: 26-33.
- [3] Richard A. Nyquist, Ronald Q. Kagel. *Infrared Spectra of Inorganic Compounds* [M]. London: L.T.D.: United Kingdom Edition Published by ACADEMIC PRESS, INC, 1971. 57.
- [4] Theo Hahn. *International Tables for Crystallography* vol. A [M]. Published by D. Reidel Publishing Company, 1983:

晶体结构对发光的影响还表现在由于晶场位能的作用和周围环境对称性的改变,会使稀土离子的能级产生 Stark 劈裂。对称性越低,由于 Jahn-Teller 效应,能级简并趋向解除,劈裂数目越多,可以通过群论等方法求得稀土离子的 ${}^{2S+1}L_J$ 能级在晶体场中的劈裂情况。 Eu^{3+} 的 7F_J 能级在 32 个点群中的劈裂数目及 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ 的跃迁数目已经得到^[6],在 C_i 点群中, Eu^{3+} 的 7F_1 能级劈裂为三个 Stark 子能级,相应的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 的跃迁数目为 3。但在图 4A 中 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 的谱峰劈裂仅为 2 个,大概是因为劈裂的能隙较窄,超过了仪器的分辨率。实验中观察到,选择适当的助熔剂不但可以提高 $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)(\text{BO}_2)_3$ 的结晶程度,而且有利于 Eu^{3+} 占据严格的 C_i 格位,增强材料的发光性能,如图 4-B 中, Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 的跃迁发射明显增强,并且谱峰已经明显地劈裂为 3 个,而 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 的发射有所减弱。

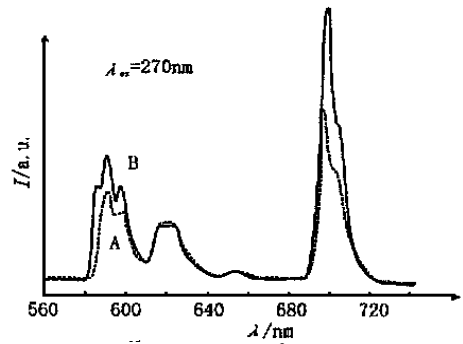


图 4 $\text{La}(\text{BO}_2)_3: 0.1\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱

Fig. 4 Emission spectra of $\text{La}(\text{BO}_2)_3: 0.1\text{Eu}^{3+}$.

的格位,而并非占据 C_2 或 C_1 格位。选择适当的助熔剂可以提高 $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)(\text{BO}_2)_3$ 的结晶程度,有利于 Eu^{3+} 占据严格的 C_i 格位,增强材料的发光性能。 $\text{La}(\text{BO}_2)_3: \text{Eu}^{3+}$ 体系中, Eu^{3+} 出现了很强的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 的跃迁发射 (697nm),其原因有待进一步探讨。

致谢 本文实验及测试工作中,得到王晓君、马龙、谢宜华、刘慎薪、关中素、张培萍、王玉洁、刘莉华等老师的热心帮助,深表谢意。

182.

- [5] Su Qiang. *Chemistry of Rare Earth* [M]. Henan: Science and Technology PRESS, 1993: 310 .
- [6] Zhang Siyuan. Fluorescence of f^6 Configuration and Symmetries in Crystal [J]. *Luminescence and Display Devices*. 1983 (3): 18-23 (in Chinese) .

Relationship between Luminescent Properties and Crystal Structure of Eu^{3+} in $\text{La}(\text{BO}_2)_3$

WU Chang-feng¹, LI Dian-chao¹, CAO Lin¹, LIU Xing-ren²

(1. College of Material Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130026, China;

2. Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China)

Abstract: In many hosts, Eu^{3+} can be a fluorescent probe to detect local symmetry and microstructure of rare earth ions in a crystal. $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)(\text{BO}_2)_3$ has been synthesized by solid state reaction at high temperature, and this paper is to establish the relationship between the spectra of Eu^{3+} and the crystal structure of $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)(\text{BO}_2)_3$.

The polycondensation of $[\text{BO}_3]$ units has been analyzed from infrared spectra, and the results suggests the negative ion units are polymerized into chain structure such as $(\text{BO}_2)_n^{n-}$, among which La^{3+} and Eu^{3+} are scattered. The crystal structure has been investigated using X-ray powder diffraction, which indicates the sample is monoclinic, with space group being $I2/a$. According to the crystal structure and emission spectra of $\text{La}(\text{BO}_2)_3:\text{Eu}^{3+}$, the relationship between the luminescent properties and the site symmetry of Eu^{3+} in $\text{La}(\text{BO}_2)_3$ has been discussed in detail. For space group $I2/a$, the symmetrically equivalent points of 4a, 4b, 4c and 4d positions have inverse centers, so their site symmetry is C_i , but there is no inverse center for 4e and 8f position, and their site symmetries are C_1 and C_2 respectively. In $\text{La}(\text{BO}_2)_3:\text{Eu}^{3+}$ system, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ transition does not exist, moreover, the emission corresponding to ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ transition is much more intense than that of ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transition, so the Eu^{3+} must be located at the site of C_i symmetry, and the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^7\text{F}_3$ and ${}^7\text{F}_4$ transitions are attributed to a little part of Eu^{3+} deviated from inverse centers. In addition, it has been confirmed that adding a certain flux may be of great advantage for the sample to be well crystallized and for Eu^{3+} to be located at a site of perfect C_i symmetry so that 590nm emission corresponding to ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ transition is greatly intensified. On the other hand, the reason that Eu^{3+} gives very intense emission nearby 697nm corresponding to ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ transition need to be further investigated.

Key words: $\text{La}(\text{BO}_2)_3:\text{Eu}^{3+}$; luminescent properties; crystal structure