

$\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3 : \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 的发光及离子间的能量转移

黄国华 陈 卫* 于亚勤 张思远

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

关键词 $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3 : \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 发光, 能量传递

中图分类号: O614.33

$\text{Ca}_4\text{RO}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Ln}, \text{Y}$) 三硼酸盐具有优良的非线性特征. Khamaganova 等^[1]以 PbO 作助熔剂在合成 $\text{Ca}_4\text{Sm}_2(\text{BO}_3)_4$ 的过程中发现了一种新相, 经过结构分析判定是一种新的化合物. Norrestam 等通过高温固相反应合成出此类三硼酸盐. Iykhuin^[2]对 $\text{Ca}_4\text{RO}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{R} = \text{Lu}, \text{Tb}, \text{Gd}$) 的结构进行了研究. Dirkse 等^[3]报道了 $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ 粉末的发光特性. 1996 年, Aka^[4]采用提拉法 (Czochralski) 首次生长出较大尺寸的 $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ 单晶. 孟宪林等^[5]报道了 $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3 : \text{Nd}$ 晶体的激光发射和自倍频运转. 这类三硼酸盐的结构中含有 1 个非 BO_3 基团的“自由氧”原子, 并且沿着稀土离子链形成快速一维能量传递. 这些不同于其它硼酸盐的特有结构会使之成为很好的发光基质. 为开拓新的稀土发光材料, 本文研究了 $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3 : \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 多晶粉末的合成. 测试了样品的激发光谱和荧光光谱, 讨论了 Gd^{3+} 、 Sm^{3+} 浓度与 Eu^{3+} 离子荧光发射强度的关联. 分析了 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$, $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ 间的能量传递及转移机制.

以 CaCO_3 (优级纯), H_3BO_3 (二级), Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3 (均为 99.99%) 为原料, 按化学计量比 $n(\text{CaCO}_3) : n(\text{R}_2\text{O}_3) : n(\text{H}_3\text{BO}_3) = 8 : 1 : 6$ 准确称取 (H_3BO_3 过量). 加入适量的助熔剂, 采用较低的反应温度合成出系列样品. 在室温下, 用日本 MPF-4 型分光光度计测试了紫外可见区多晶粉末的激发光谱和荧光光谱.

结果与讨论

室温下测定了 210~560 nm 范围的激发光谱, 监控波长为 611 nm. 在紫外区 (约 273 nm) 有 1 很强的宽带激发峰. 是 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 电荷迁移跃迁. 在三硼酸盐体系中, 这个宽的电荷迁移带正好与 (BO_3) 基团的低能级重叠, 电荷迁移带的峰值在 273 nm. 从图 1 中可见 Gd^{3+} 离子 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_j$ 能级的激发峰与 Eu^{3+} 的电荷迁移带重叠, 但仍可以观察到强的尖峰发射 (306 nm). 在 $\text{Ca}_4\text{Gd}_{0.79}\text{Eu}_{0.2}\text{Sm}_{0.01}\text{O}(\text{BO}_3)_3$ 多晶粉末的激发谱图中 Eu^{3+} 离子 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ 跃迁仅次于电荷迁移带, 同时还可以观察到 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 的跃迁位于 394 nm, 及激发谱图中 Eu^{3+} 离子 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ 跃迁仅次于电荷迁移带, 和 $^7\text{F}_0$ 到 $^5\text{D}_1$, $^5\text{D}_3$, $^5\text{D}_4$ 的跃迁激发峰分别位于 524, 403 和 382 nm.

Sm^{3+} 离子很多能级与 Eu^{3+} 离子的能级能量相匹配. 许多谱线是 2 个离子的叠加激发峰. 主要激发峰有 318, 361, 375, 382, 394, 413, 463 和 524 nm. 分别是 Eu^{3+} 离子的基态 $^7\text{F}_0$ 到上能级 $^5\text{H}_6$, $^5\text{D}_4$, $^5\text{G}_{7/2}$, $^5\text{G}_{7/2}$, $^5\text{L}_6$, $^5\text{D}_3$ 和 $^5\text{D}_1$ 谱项的跃迁与 Sm^{3+} 离子的基态到上能级 $^4\text{L}_{19/2}$, $^4\text{H}_{11/2}$, $^4(\text{K}, \text{L})_{17/2}$, $^4\text{L}_{13/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^6\text{P}_{5/2}$, $^4\text{K}_{11/2}$ 和 $^4\text{I}_j$ 跃迁的叠加吸收.

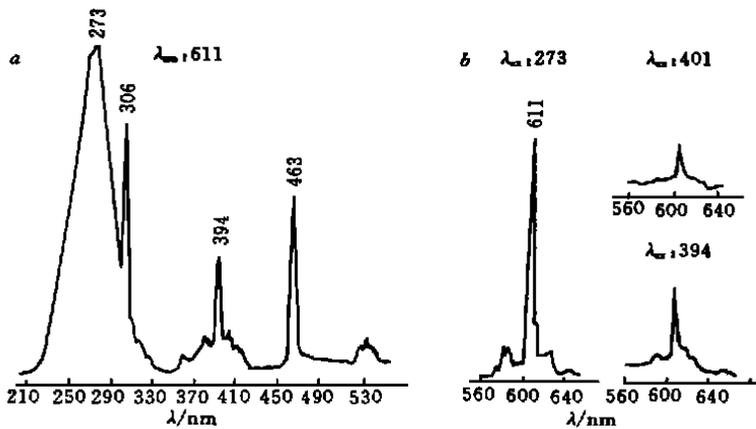


Fig. 1 (a) Excitation and (b) emission spectra of $\text{Ca}_4\text{Gd}_{0.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sm}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$

我们注意到 $\text{Ca}_4\text{Gd}_{0.79}\text{Eu}_{0.2}\text{Sm}_{0.01}\text{O}(\text{BO}_3)_3$ 样品的激发光谱中,由于稀土离子 Eu^{3+} 处在六配位的环境中,电荷迁移带是由近邻 O^{2-} 离子 $2p$ 电子轨道迁移到 Eu^{3+} 离子的 $4f$ 轨道而产生的.同时,在硼酸盐中 BO_3^{3-} 基团能级较低,有助于 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 之间的电荷迁移, Eu^{3+} 离子吸引配体电子形成 $4f^7$ 稳定态.特别是在 $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ 基质中, $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 键长变长,键的共价性变强, $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 电荷迁移带的峰值向长波移动,即电荷迁移带发生红移.

$\text{Ca}_4\text{Gd}_{0.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sm}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$ 多晶粉末,分别用 Gd^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} 的特征激发峰 273, 394 和 401 nm 激发.从 Eu^{3+} 离子荧光发射强度的变化表明,用 273 nm 波长激发得到的荧光发射强度最好,荧光光谱是由 Eu^{3+} 和 Sm^{3+} 离子的 4 组荧光峰群组成: 560~570 nm 是 Sm^{3+} 离子 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ 跃迁, 587~594 nm 是来自于 Eu^{3+} 离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 与 Sm^{3+} 离子的 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ 跃迁的叠加荧光发射. 610~620 nm (峰值位于 611 nm) 源于 Eu^{3+} 离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 电偶极跃迁,是最强的荧光峰,位于红区.这组荧光发射属于 $\Delta J=2$ 的超灵敏跃迁.另外, 630~650 nm 是 Eu^{3+} 离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ 和 Sm^{3+} 离子 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ 跃迁的叠加弱的荧光发射.

在 $\text{Ca}_4\text{Gd}_{0.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sm}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$ 多晶粉末中, Eu^{3+} 离子处在 C_s 的对称格位,在 $4f$ 组态中混入相反宇称的组态,晶场中的宇称选择规则放宽,常以 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (611 nm) 电偶极跃迁发射红光为主.同时 7F_1 能级完全解除简并而劈裂成 3 个形态,即 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁应出现 3 条谱线,与荧光光谱的结果一致.

在 $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 体系中,用 Gd^{3+} 离子的特征激发峰 273 nm 激发,荧光光谱中主要是 Eu^{3+} 离子的红光发射最强.并且,荧光强度随 Gd^{3+} 离子浓度的增加而增强,即 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 电偶极跃迁发射荧光强度与 Gd^{3+} 离子浓度呈函数变化 (见图 2). 被激发的 Gd^{3+} 离子能量经由 6I 态弛豫到 6P . 在光子的协同下,将能量进一步转移到近邻的 Eu^{3+} 离子 5D_1 态,从而加强了红色发射.

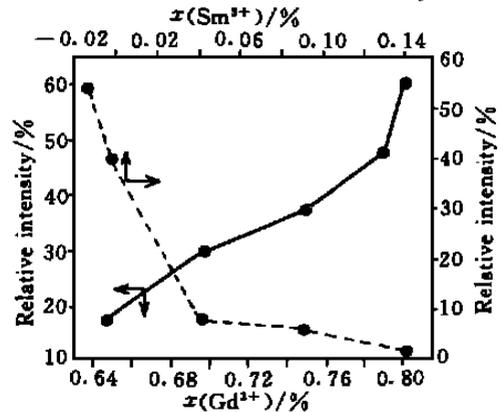


Fig. 2 Dependence of ion concentration of Sm^{3+} and Gd^{3+} on the fluorescence intensity of Eu^{3+} in $\text{Ca}_4\text{Gd}_{0.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sm}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$

在室温下,用 Sm^{3+} 的特征激发波长 401 nm 激发 $\text{Ca}_4\text{Gd}_{0.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sm}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$ 多晶粉末样品. 与用 273 和 394 nm 激发相比, Eu^{3+} 离子的发光很弱(见图 1). 同时,随着 Sm^{3+} 离子浓度的增加荧光强度迅速减弱(图 2). 在这个体系中, Sm^{3+} 离子间的自猝灭作用是比较严重的. 由于 Sm^{3+} 离子浓度增加, $\text{Sm}^{3+} - \text{Sm}^{3+}$ 之间的猝灭要大于 $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的能量传递,甚至激发能量可以在没有转移到激活剂 Eu^{3+} 离子之前,已在 Sm^{3+} 离子间猝灭. $\text{Sm}^{3+} - \text{Sm}^{3+}$ 之间的猝灭可能是经由 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6F_{9/2} \leftrightarrow ^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_{9/2}$ 或者 $(\text{Sm}^{3+} \ ^4G_{5/2}) + (\text{Sm}^{3+} \ ^4H_{5/2}) \rightarrow (\text{Sm}^{3+} \ ^4H_{5/2} \rightarrow ^6F_{11/2})$. 这种交叉弛豫过程来自于 $^4G_{5/2}$ 能级非辐射跃迁,是典型的电偶极-电四级跃迁. 随着 Sm^{3+} 离子浓度增加, $\text{Sm}^{3+} - \text{Sm}^{3+}$ 之间的自猝灭引起 $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ 能量转移,形成能量倒转,使 Eu^{3+} 的荧光发生猝灭. 在 $\text{Ca}_4\text{Gd}_{0.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sm}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$ 晶体中,稀土离子间的最短距离约为 0.355 nm,沿 c 轴方向形成 Ln^{3+} 链间的最短距离约为 0.811 nm,这表明沿 c 轴方向可能产生快速的一维能量传递. 而且,由于稀土离子间的距离较短,能量的传递主要是以交换作用进行的.

参 考 文 献

- 1 Khamaganova T N, Trunov V K, Dzhurinskii B F. *Russ J Inorg Chem*, 1991, **36** 484
- 2 Ilyukhin A B, Dzhurinskii B F. *Russ J Inorg Chem*, 1993, **38** 847
- 3 Dirkse G J, Blasse G. *J All Comp*, 1993, **191** 121
- 4 Aka G, Kahn-Harari A, Mougel F, et al. *J Opt Soc Am*, 1997, **B14**(9): 2238
- 5 孟宪林 (MEN G Xian-Lin), 张怀金 (ZHANG Huai-Jin), 祝俐 (Zhu Li), et al. 中国激光 (*Zhongguo Jiguang*), 1999, **26**(2): 108

Luminescence and Energy Transfer Between Ions in $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$

HUANG Guo-Hua, CHEN Wei*, YU Ya-Qin, ZHANG Si-Yuan

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract Polycrystalline powders of title compound were prepared by solid state reaction at lower temperature. The excitation and emission spectra of the system were recorded and discussed. The results showed that there occurs an energy transfer from Gd^{3+} to Eu^{3+} . The luminescence intensity of Eu^{3+} was found increased with increasing of Gd^{3+} concentration. However, Sm^{3+} had a quenching influence on the luminescence of Eu^{3+} .

Keywords $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$, luminescence, energy transfer