Vol. 32, No. 4 2003, Dec.

# 碱金属离子对 $SrCl_2: Eu^{2+}$ 发光性能的影响

贺香红,余锡宾,周春蕾,丁云峰

(1. 上海师范大学 生命与环境科学学院,上海 200234)

摘 要: 采用中低热固相法合成  $SrCl_2: Eu^{2+}, R^+(R=Li, Na, K)$  荧光体,用 XRD, PL, XPS 等方法研究了它的结构、荧光性质以及铕的价态. 结果表明, $SrCl_2: Eu^{2+}, R^+$  荧光体在 262 nm 或 330 nm 波长的 UV 光激发下产生强蓝光,发射峰位在  $405\sim415$  nm 之间. 因为  $Eu^{2+}$  和  $Sr^{2+}$  的离子半径相近,还原生成的  $Eu^{2+}$  占据部分  $Sr^{2+}$  的格位,有利于晶格的稳定,不会导致晶格畸变. 而且在六方晶系中, $Cl^-$  离子提供了一个  $SrCl_2: Eu^{2+}$  稳定存在的环境, $Eu^{3+}\rightarrow Eu^{2+}$  的还原可以通过不等价取代实现. 掺杂  $Na^+$  和  $K^+$  荧光体发光强度增加相近的原因是  $Na^+$  和  $K^+$  与  $Eu^{2+}$  的半径之差接近,且与  $Sr^{2+}$  的半径相近,掺入后可以向  $Eu^{3+}$  提供格位.  $K^+$  离子的半径大于  $Eu^{2+}$ ,致使基质晶场强度明显增大,发射峰位明显红移.

**关键词:** SrCl<sub>2</sub>: Eu<sup>2+</sup>; Eu<sup>2+</sup>; 不等价取代; 还原;

中图分类号: O614.4 文献标识码: A 文章编号: 1000-5137(2003)04-0052-05

Eu²+是重要的低价稀土离子,在基质中通常可产生两种不同的跃迁发射:  $f \to f$  和 d→f 跃迁,其中 d →f 跃迁发射波长在近紫外和可见光区,使其在作为从紫外到可见光区可调谐激光材料和荧光材料方面有很大的优越性,是一种优良的激活离子. Eu²+激活的碱土金属卤化物是一类重要的发光材料. 比如,BaFCl:Eu²+是一种优良的 X 射线发光材料,已经广泛地用于制造医用 X 射线增感屏和其他 X 射线显示器件[1].

迄今为止,人们对于  $Eu^{2+}$  激活的单一氟化物和复合氟化物、氟卤化物(以  $EuF_2$  直接掺杂)作了大量的研究  $^{[2\sim6]}$ . 但有关氯化物基质中  $Eu^{2+}$  的发光性能的报道不多  $^{[7,8]}$ ,更未见到在  $SrCl_2$  基质中  $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$  的自动还原过程及共掺碱金属离子对其发光影响的研究报道. 为了寻找新的荧光材料,拓展低价稀土离子的应用领域,我们在前面工作的基础上  $^{[9,10]}$ ,在非还原性气氛  $(N_2$ ,空气)中合成了碱金属掺杂的  $SrCl_2: Eu^{2+}$  荧光体,探索了荧光体中  $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$  的还原过程,研究了荧光体的发光性质及共掺入的碱土金属离子对其发光性能的影响.

#### 1 样品的制备

以 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.99%纯度),SrCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,KCl,LiCl,NaCl(均为分析纯)为起始原料,采用中低热固

收稿日期: 2003-06-20

基金项目: 上海市科技发展基金 (0152nm055)

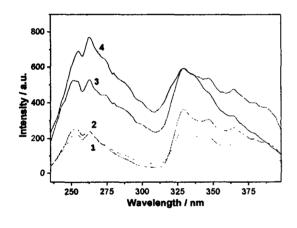
作者简介: 贺香红(1969-),男,上海师范大学生命与环境科学学院硕士研究生; 余锡宾(1956-),男,上海师范大学 生命与环境科学学院教授. 相法,先把  $Eu_2O_3$ 用 1:1 稀盐酸溶解制成氯化铕,按一定比例称量  $SrCl_2\cdot 6H_2O$  及氯化铕,并掺入适量的碱金属氯化物 RCl(R=Li,Na,K)混合,在玛瑙研钵充分研细,然后加热脱水,再在<600  $^{\circ}$ C 的温度下热处理,热处理气氛是空气或氮气,冷却方式是直接在空气中骤然冷却.

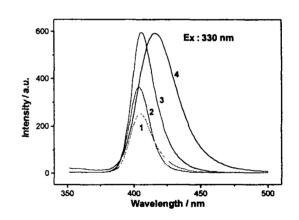
#### 2 测试表征

X 射线光电子能谱分析采用 VG-MiclabII 电子能谱仪, C1s 为内标, Eb = 284. 6ev, 测试真空度  $2\times10^{-9}$  Pa, 功率 300W, 阳极靶 MgKa(1253. 6eV). 其余表征测试见文献[10].

#### 3 结果与讨论

图 1 和图 2 是碱金属掺杂  $SrCl_2: Eu^{2+}$  的荧光光谱图. 激发光谱由两个主要的激发带组成,分别位于 262 和 330 nm 附近,并有一个很长的尾峰延伸到 430 nm. 262 和 330 nm 激发峰归属于  $Eu^{2+}$  的  $4f \rightarrow 5d$  跃迁,长的尾峰可能是由于基质晶格振动引起的 $[^{11}]$ . 发射光谱是一个典型的  $Eu^{2+}$  5d  $(Eg) \rightarrow 4f$   $(^8S_{7/2})$  跃迁的宽带发射,发射峰位于  $406 \sim 416$  nm,发射峰位与发光强度随掺杂的碱金属离子不同而发生明显的变化. 图 3 是  $SrCl_2: Eu^{2+}$ , $K^+$  荧光体的 X 射线粉末衍射图,经与 JCPDS 卡片 6-0073 对照,该 荧光体为  $SrCl_2$  相,属于六方晶系, $P_{321}$  空间群. 由于碱金属和稀土离子掺杂量很少,XRD 上并未观察到其他物相的衍射峰.





1;不共掺 Em;404 nm; 2;共掺 Li<sup>+</sup> Em;405 nm; 3;共掺 Na<sup>+</sup> Em;406 nm; 4; 共掺 K<sup>+</sup> 图 1 SrCl<sub>2</sub>; Eu<sup>2+</sup>的激发光谱

1:不共掺; 2:共掺 Li+; 3:共掺 Na+; 4: 共掺 K+ 图 2 SrCl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>的发射光谱

上述荧光光谱和 XPS 测试结果(表 1)都表明:无论是  $SrCl_2$ :  $Eu^{2+}$ 或是碱金属掺杂的  $SrRCl_3$ :  $Eu^{2+}$ 荧光体,尽管起始原料为+3 价铕离子,制备过程是在非还原条件下进行,但最终产物中稀土离子铕均表现出+2 价离子的特性并在可见光区发射出蓝紫色荧光.这种  $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ 自还原现象也是目前稀土无机发光材料研究的一个重要内容.

苏锵等人根据硼酸盐基质稀土发光体系的研究结果认为, $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$  自还原现来自  $Eu^{3+}$  对二价碱土金属离子如  $Sr^{2+}$  的不等价取代  $Eu^{15}$ ; 而在如  $BaLiF_3$  等基质中  $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$  自还原现象则可能是由于  $Eu^{3+}$  不等放电子,这些电子被  $Eu^{3+}$  俘获,因而在  $Eu^{3+}$  的禁带中形成  $Eu^{2+}$  [3]; 另外,通过稀

土共轭元素之间的电荷转换如:  $Eu^{3+}(4f^6)+Tb^{4+}(4f^8)$  →  $Eu^{2+}(4f^7)+Tb^{3+}(4f^7)$  等也可以实现  $Eu^{3+}$  →  $Eu^{2+}$  的还原[16].

表 1	$SrCl_2$ :	Eu²+,	K+荧光体的原子组成和化学状态(由 XPS 测定)	
-----	------------	-------	---------------------------	--

元寮	XPS 的峰	XPS 峰结合能(ev)				
/L #A	AIS 的啤	本工作中	文 献	报道值	文献	
Sr	Sr3d <sub>5/2</sub>	134.6	SrO	135. 3	[12]	
K	$K2p_{3/2}$	293.5	单个原子	293	[13]	
Cl	$Cl2p_{3/2}$	198.9	单个原子	199	[13]	
Eu	Eu3d <sub>5/2</sub>	1125.4	EuS	1125.5	[14]	

本文的实验结果与第一种观点比较吻合. 根据 XRD 结果,在  $SrCl_2: Eu^2+$  荧光体中只有  $SrCl_2$  相被观察到,而  $SrCl_2$  具有  $CaF_2$  型的结构,其中  $Cl^-$  可看作简单立方堆积, $Sr^2+$  填与立方空隙中,由于  $Sr^2+$  数比  $Cl^-$  少一半,所以有一半的立方体空隙是空的,只有一半的立方体空隙填  $Sr^2+$ . 当掺入  $Eu^3+$  后,从表 2 可以看出,由于  $Eu^3+$  半径略小于  $Sr^2+$ ,一部分  $Eu^3+$  进入晶格的空隙中,一部分  $Eu^3+$  取代基质晶格中  $Sr^2+$  的格位,这种不等价取代产生了带负电荷的缺陷,正是这缺陷才导致  $Eu^3+$  的还原[17,18]:

$$3Sr^{2+} + 2 Eu^{3+} = V'_{Sr} + 2 EuSr$$
  
 $V'Sr = V_{Sr} + 2e$   
 $2 Eu_{Sr} + 2e = 2Eu_{Sr} \times e$ 

总反应式为: 2 Eu<sub>sr</sub>·+V'<sub>sr</sub>→2Eu<sub>sr</sub>×+V<sub>sr</sub>×.

表 1 荧光体中金属离子半径

金鳳离子	Eu <sup>3+</sup>	K+	Na <sup>+</sup>	Li+	Sr <sup>2+</sup>
 离子半径(nm)	0.113	0. 133	0.098	0.075	0.118

上述不等价取代符合固体材料中的缺陷理论和电中性原理. 另外  $Eu^{2+}$  和  $Sr^{2+}$  的离子半径相近,还原生成的  $Eu^{2+}$  占据了部分  $Sr^{2+}$  的格位,这有利于晶格的稳定,不会导致晶格畸变. 而且  $Cl^-$  离子提供了一个  $SrCl_2$  :  $Eu^{2+}$  的稳定环境. 在上述体系中加入碱金属离子后,由于碱金属离子进入晶格空隙中,致使晶格空隙中更多的  $Eu^{3+}$  被排挤出来取代基质晶格中  $Sr^{2+}$  的格位并被还原生成的  $Eu^{2+}$  ,导致碱金属掺杂的  $SrCl_2$  :  $Eu^{2+}$  荧光体的蓝色荧光强度增大. 但由于  $Li^+$  的半径很小,进入空隙后对  $Eu^{3+}$  的排挤影响较小,所以对荧光强度的影响较小.  $K^+$  , $Na^+$  与  $Eu^{3+}$  的半径之差相近,进入晶格空隙可使更多的  $Eu^{3+}$  被排挤出来取代基质晶格中  $Sr^{2+}$  的格位并被还原生成  $Eu^{2+}$  ,结果使  $SrCl_2$  :  $Eu_2$  荧光体的蓝光强度明显增大,且  $K^+$  , $Na^+$  对荧光强度的影响作用几乎相等. 最终导致在  $SrCl_2$  :  $Eu_2$  荧光体中掺入碱金属  $Li^+$  , $Na^+$  , $K^+$  离子后,荧光体的蓝色荧光发射强度增大,且掺入  $Na^+$  、 $K^+$  离子使发光强度明显增大。这种结果与  $MCl_2$  :  $Ce^{3+}$  (M=Ca ,Sr ,Ba ) 共掺  $Li^+$  , $Na^+$  , $K^+$  荧光体一致  $Eu_2$  ) 上述结果也可以认为是碱金属离子在其中起稀释离子的作用  $Eu_2$  ,使  $Eu_2$  中分布更均匀,猝灭浓度更高,故发光强度增大。  $Eu_2$  上的半径只是碱量分子,并不  $Eu_2$  的半径,是碱量均匀,,是水水水平,10 。  $Eu_2$  ,  $Eu_2$  , Eu

 $Eu^{2+}$  在基质中的发光峰位也与晶场效应密切相关,晶场越强, $Eu^{2+}$  的  $4f^{6}$ 5d1 能级劈裂越大,劈裂重心下降,发射峰红移.晶场强度一般随共价程度增大而增大,研究表明 $^{[2]}$ ,在基质晶格中, $Eu^{2+}$ 与配体

(L)的共价作用程度除配体与周围其他离子有关,对于电负性小于 Eu 元素的离子处在  $Eu^2$  + 周围将会增大 Eu 一L 的共价程度,而共价程度越大,会使发射峰红移. 由于元素电负性是按 K < Na < Li < Eu 的顺序增大,共掺后晶场强度依照 Li + < Na + < K + 顺序增强,晶场对5d 能级的劈裂程度依次为 Li < Na < K ,所以碱金属掺杂的荧光体的发射峰位均出现红移. 由于 K + 半径明显增大,且超过  $Eu^2$  + ,使  $Eu^2$  + 激发态最低能级位于  $^6$   $P_1$  之下,结果导致  $Eu^2$  + 的  $4f^6$  5d  $\rightarrow$  4f 的跃迁红移明显增大. 另外,实验还发现,热处理时的气氛对  $SrCl_2$  :  $Eu^2$  + R , R 的发光也有影响,当在 R R 中进行热处理时,发光亮度较在空气中时强,烧结气氛为空气时,样品除了呈现二价

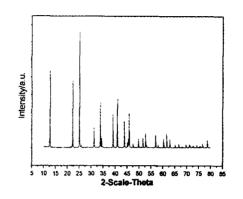


图 3 SrCl<sub>2</sub>: Eu<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>的 XRD 谱图

铕离子 Eu<sup>2+</sup> 的发光外,还出现了三价铕离子 Eu<sup>3+</sup> 的发光,详细结果将另文报道.

#### 4 结 论

本工作采用中低热固相法制备了  $SrCl_2$ :  $Eu^{2+}$ , $R^+$ (R=Li, Na,K)蓝色荧光体,主要探讨了  $SrCl_2$ :  $Eu^{2+}$  ,  $Eu^{2+}$  的还原机理及碱金属离子对其发光的影响. 结果表明:(1)所制备的  $SrCl_2$ :  $Eu^{2+}$ ,  $R^+$  荧光体在 262 nm 或 330 nm 波长的 UV 光激发下,发出强蓝光,发射峰位在  $405\sim416$  nm 之间. (2) 本文制得的  $SrCl_2$ :  $Eu^{2+}$  荧光体中, $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$  的还原应该是通过不等价取代实现;这符合电中性原理. 另外  $Eu^{2+}$  和  $Sr^{2+}$  的离子半径相近,还原生成的  $Eu^{2+}$  占据部分  $Sr^{2+}$  的格位,有利于晶格的稳定,不会导致晶格畸变. 而且在六方晶系中, $Cl^-$  离子提供了一个  $SrCl_2$ :  $Eu^{2+}$  稳定存在的环境. (3)碱金属离子对荧光体的发光强度和发射峰位产生明显的影响. 随着碱金属离子半径的增大,基质晶场强度增大,发射峰位红移;发光强度增加. (4)  $Na^+$  和  $K^+$  与  $Eu^{2+}$  的半径之差接近,且与  $Sr^{2+}$  的半径相近,掺入后可以向  $Eu^{3+}$  提供格位,导致格位上的有效  $Eu^{3+}$  含量增加,发光强度增加,且  $Na^+$  和  $K^+$  的发光强度增加相近.

### 参考文献:

- [1] KENJI TAKAHASHI. Progress in science and technology on photostimulable BaFX: Eu<sup>2+</sup> (X = Cl, Br, I) and imaging plates[J]. Journal of Luminescence, 2002, 100: 307-315.
- [2] 满石清,石春山. 晶场效应和化学键性质对  $Eu^2+$  光谱结构的影响[J]. 化学学报,1990,48:648-652.
- [3] TAN Y, SHI C. Ce³+→Eu²+ energy transfer in BaLiF₃ phosphor[J]. Journal of Physics and Chemistry of solids, 1999, 60;1805-1810.
- [4] 张献明,苏海全,叶全人,等. BaY2F8: Ce, Eu 中 Ce³+→Eu²+的能量传递和 Ce³+→Eu²+的电子转移[J]. 高等学校 化学学报, 2001, 22(3): 358-361.
- [5] 阮慎康,龚曼玲. BaxSr<sub>1-x</sub>FCl及 Eu<sup>2+</sup>在其中的发光[J]. 中国稀土学报,1985,3(2):47-52.
- [6] 林建华,苏勉曾. Eu2+激活的 BaxSr1-xFBr 和 SrFCl1-xBrx 体系的发光[J]. 中国稀土学报,1986,4(2):15-20.
- [7] CLAUDIA WICKLEDER. Excited states of Sm<sup>2+</sup> in chloride host lattices[J]. Journal of Luminescence, 2001, 94-95-127-132
- [8] LI Wei-min, MARKKU LESKELA. Luminescence of Ce3+ in alkaline earth chloride lattices[J]. Material Letters,

- 1996,28:491-498.
- [9] 余锡宾,丁云峰,熊娟,等. (Eu, Ca, K,)Cl·SiO<sub>2</sub> 复合凝胶的晶化温度与荧光特性[J]. 中国稀土学报,2002,20 (专辑):59-62.
- [10] 丁云峰,余锡宾,贺香红,等.变形立方 ZnS 纳米晶的固相合成及其荧光特性[J]. 上海师范大学学报(自然科学版),2002,31(4):47-51
- [11] RUBIO O J. Double-valent Rare-earth ions in Halide Crystals[J]. J. Phys. Chem. Solids, 1991, 52(1):101-174.
- [12] CHOWDARI B V R, SUBBA G V, et al. XPS studies and defects structure of pure and Li-doped SrBPO<sub>5</sub>[J]. Materials Research Bulletin ,2001,36:727-736.
- [13] 吴刚. 材料结构表征及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [14] VERCAEMEST R, POELMAN D, FIERMANS L, et al. A detailed XPS study of the rare earth compounds EuS and EuF<sub>3</sub>[J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 1995,74:45-56.
- [15] PEI Zhu-wu, ZENG Qing-hua, SU Qiang. The application and a substitution defect model for Eu³+ →Eu²+ reduction in non-reducing atmospheres in borates containing BO₄ anion groups[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids ,2000,61:9-12.
- [16] 吴郢, 石春山. MMgF4(M=Ca, Sr, Ba)体系中 Eu 和 Tb 的电荷迁移[J]. 1996, 54, 468-474.
- [17] 苏锵,曾庆华,裴治武. 在空气中制备掺二价稀土的硼酸盐及二价离子的光谱特征[J]. 无机化学学报,2000(2): 293-298.
- [18] 孙家跃, 石春山, 李有谟. 低价稀土离子在含氧化合物中的光谱特征及其变化规律[J]. 中国稀土学报, 1989, 7 (2): 41-46.
- [19] 康世勋,林建华,苏勉曾.  $Ca_{1-x}ZnxTiO_3$ :  $Pr^{3+}$ ,  $R^+(R^+=Li^+,Na^+,K^+,Rb^+,Cs^+,Ag^+)$ 的合成和发光性质[J]. 中国稀土学报,2001,19(6):602-605.
- [20] 洪广言,李有谟. 铈激活磷光体的发光特性[J]. 发光与显示,1984,5(2):82-92.
- [21] 王林同,王世华. 含 Eu²+ 固体的荧光光谱研究及其应用[J]. 化学通报,1997,5:30-37.

## The Effect of Alkali Metal Ions on the Photoluminescence Properties of SrCl<sub>2</sub>: Eu<sup>2+</sup> Phosphors

HE Xiang-hong, YU Xi-bin, ZHOU Chun-lei, DING Yun-feng (Colloge of Life and Environment Sciences, Shanghai Teachers University, Shanghai 200234, China)

Abstract: Eu and alkali metal ions co-doped  $SrCl_2: Eu^{2+}$ ,  $R^+$  (R = Li, Na. K) phosphor was prepared by solid state reaction at moderate, lower-heating temperature. Its structure, photoluminscent properities and valent state of Eu ion were characterized by XRD, PL, XPS respectively. The results revealed that under excitation of 262 nm or 330 nm ultraviolet light, this phosphor emits strong blue fluorescence, with emission peak at the range from 405 nm to 416 nm. The co-doping of alkali metal ion may act as diluting ion for the activator. On the other hand, this co-doping enhanced the crystal field and covalency, which resulted in the increasing of emission intensity of  $SrCl_2: Eu^{2+}$ ,  $R^+$ . The reduction mechanism of  $Eu^{3+}$  to  $Eu^{2+}$  in  $SrCl_2$  matrix, which may be due to the unequivalent substitution of  $Eu^{3+}$  for  $Sr^{2+}$ , is also discussed. Key words:  $SrCl_2: Eu^{2+}$ ,  $R^+$  (R=Li, Na, K);  $Eu^{2+}$ ; reduction; unequivalent substitution