

掺杂 Eu^{3+} 离子的钨酸锂的固相合成及其发光特性*

杨水金^{1,2}, 孙聚堂²

- (1. 湖北师范学院 化学与环境工程系, 湖北 黄石 435002;
2. 武汉大学 化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

摘 要:采用固相反应法合成了掺杂 Eu^{3+} 的 Li_2WO_4 材料, 并通过 X 射线粉末衍射对其结构进行了表征, 掺杂 Eu^{3+} 的 Li_2WO_4 的晶体结构属四方晶系, 晶胞参数 $a = 14.2780 \text{ \AA}$, $c = 9.5863 \text{ \AA}$, 属 $R\bar{3}$ (No. 148) 空间群, 测定了其激发光谱和发射光谱, 探讨了掺杂 Eu^{3+} 的 Li_2WO_4 的发光特性。

关键词: Eu^{3+} ; Li_2WO_4 ; 合成; 发光

中图分类号: O612.6; O614.33; O643.13

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2004)01-0017-03

钨和稀土是我国的丰产元素, 为寻找这类材料的新型功能特性, 作者在合成掺杂稀土离子的单钨酸盐、混合碱土金属钨酸盐、卤钨酸盐、同多钨酸盐、杂多钨酸盐^[1~5]等体系的系统研究基础上, 采用固相反应法合成掺杂铕离子的钨酸锂并对其发光特性进行研究, 探讨了 Eu^{3+} 在 Li_2WO_4 中的发光和能量传递机理。

1 实验部分

1.1 试剂及样品的制备

掺杂铕离子的钨酸锂的合成方法: 按一定摩尔比精确称量 Li_2CO_3 、 WO_3 和 Eu_2O_3 (纯度为 99.99%), 在玛瑙研钵中研磨混合均匀, 装入高铝坩埚中, 在高温箱式电炉中于 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温灼烧 3h, 然后随炉冷至室温, 研细即得掺杂铕离子的钨酸锂的结晶粉末。

1.2 仪器与测试

粉末衍射分析用岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪, 由石墨单色器滤波, 用铜靶 $K_{\alpha 1}$ 辐射, 在管电压 40 kV, 管电流 30 mA 的条件下测定, 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。发射光谱和激发光谱用岛津 RF-5000 型荧光分光光度计测定。

2 结果与讨论

2.1 粉末 X 射线衍射数据

Li_2WO_4 的粉末 X 射线衍射数据如表 1 所示。表 1 的 XRD 证实了 Li_2WO_4 的晶体结构属四方晶系, 其衍射数据经计算机处理表明: Li_2WO_4 属均一晶相, 晶胞参数 $a = 14.2780 \text{ \AA}$, $c = 9.5863 \text{ \AA}$, 属 $R\bar{3}$ (No. 148) 空间群, 与 JCPDS 12-760 卡片一致。

图 1 示出了 $\text{Li}_2\text{WO}_4 : x\text{Eu}$ 的 XRD 谱。由图 1 可知, Eu^{3+} 离子浓度达到 Li_2WO_4 基质摩尔分数的 0.16 时, Li_2WO_4 基质材料的结构基本没有发生变化。

2.2 发光特性

掺杂 0.06% (摩尔分数) Eu^{3+} 离子的基质材料 Li_2WO_4 (以 $\text{Li}_2\text{WO}_4 : 0.06\text{Eu}$ 表示) 的激发光谱和发射光谱示于图 2。

从图 2 可以看出, $\text{Li}_2\text{WO}_4 : 0.06\text{Eu}$ 荧光体在以 612 nm 作监测波长测得的激发光谱中, 各激发带均为 Eu^{3+} 离子的 4f 壳层内的能量吸收, 而位于 311 nm 处有一较强的宽带峰, 半高峰宽约 50nm, 表明 Li_2WO_4 基质对紫外光吸收能力较强, 基质吸收光能量后可有效地传递给 Eu^{3+} 离子, 使 Eu^{3+} 离子能高效发光, 基质 Li_2WO_4 本身不仅起骨架结构作用, 而且对发光有贡献。表 2 列出了 $\text{Li}_2\text{WO}_4 : 0.06\text{Eu}$ 荧光体中 Eu^{3+} 的激发光谱及跃迁归属。

物质的荧光光谱是 Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_0$ 能级向较低的 $^7\text{F}_j$ 能级跃迁的结果。根据电偶极子跃迁和磁偶极

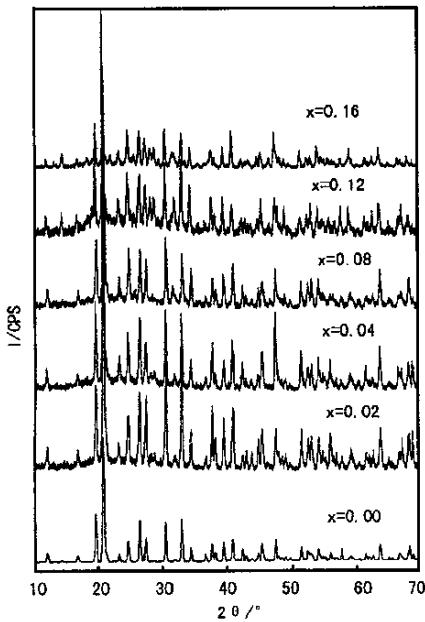
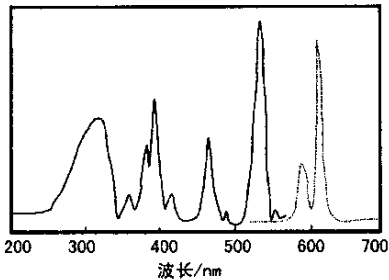
* 收稿日期: 2002-11-16

基金项目: 国家自然科学基金(29971024); 湖北省教育厅重点科研基金(2002A00008)资助项目

作者简介: 杨水金(1964-), 男, 湖北武穴人, 教授, 在读博士, 主要从事钨化学与无机功能材料的研究及无机化学教学工作。

表 1 Li_2WO_4 的粉末 X 射线衍射数据Table 1 XRD data of Li_2WO_4

$2\theta/^\circ$	I/I_1	$d_{\text{exp}}/\text{\AA}$	h k l	$2\theta/^\circ$	I/I_1	$d_{\text{exp}}/\text{\AA}$	h k l	$2\theta/^\circ$	I/I_1	$d_{\text{exp}}/\text{\AA}$	h k l
12.4075	6	7.12816	1 1 0	36.7044	3	2.44651	2 3 2	51.4588	19	1.77439	1 2 5
17.0643	4	5.19195	0 2 1	37.7202	15	2.38292	2 2 3	52.4263	6	1.74390	6 1 2
19.9012	38	4.45778	0 1 2	38.2421	6	2.35159	1 0 4	52.6527	4	1.73693	6 0 3
21.1210	100	4.20300	2 1 1	39.5408	11	2.27730	2 4 1	53.0602	12	1.72455	0 5 4
21.5122	8	4.12745	3 0 0	40.9143	11	2.20396	5 0 2	54.0698	5	1.69471	6 2 1
23.4861	6	3.78483	2 0 2	42.3370	6	2.13313	2 1 4	54.2886	3	1.68839	5 2 3
24.8775	18	3.57621	2 2 0	42.9095	4	2.10599	4 2 2	55.8577	4	1.64462	7 1 0
26.6167	25	3.34634	1 2 2	44.8070	6	2.02111	1 5 2	56.3155	3	1.63233	5 1 4
27.5556	19	3.23442	1 3 1	45.4165	19	1.99539	4 3 1	57.6485	4	1.59772	0 0 6
30.6549	37	2.91410	1 1 3	45.6050	4	1.98758	1 3 4	58.9982	9	1.56435	6 3 0
33.0748	26	2.70621	4 1 0	47.4934	14	1.91287	3 3 3	61.3678	3	1.50950	4 5 2
34.4369	10	2.60223	0 4 2	47.9289	4	1.89650	4 0 4	61.8597	6	1.49867	2 7 1

图 1 $\text{Li}_2\text{WO}_4 : x\text{Eu}$ 的 XRD 谱Fig. 1 XRD patterns of $\text{Li}_2\text{WO}_4 : x\text{Eu}$ 图 2 $\text{Li}_2\text{WO}_4 : 0.06 \text{Eu}$ 的激发光谱(实线,以 $\lambda_{\text{ex}} = 612 \text{nm}$ 作监测波长)和发射光谱(虚线,激发波长 $\lambda_{\text{em}} = 395 \text{nm}$)Fig. 2 Excitation (solid line $\lambda_{\text{ex}} = 612 \text{nm}$) and emission (dashed line $\lambda_{\text{em}} = 395 \text{nm}$) spectrum of Eu^{3+} in Li_2WO_4 表 2 $\text{Li}_2\text{WO}_4 : 0.06\text{Eu}$ 荧光体中 Eu^{3+} 的激发光谱及跃迁归属($\lambda_{\text{ex}} = 612 \text{nm}$)Table 2 Excitation spectral data of the Eu^{3+} ion in $\text{Li}_2\text{WO}_4 : 0.06\text{Eu}$

波长 /nm	相对强度	指认	波长 /nm	相对强度	指认
311.0	55.13	W—O 荷移带	464.4	48.72	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$
360.6	25.64	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$	485.6	7.69	${}^7\text{F}_2 \rightarrow {}^5\text{D}_2$
381.8	43.59	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_2$	533.6	100.0	${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$
394.0	57.69	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$	552.6	16.67	${}^7\text{F}_2 \rightarrow {}^5\text{D}_1$
413.6	14.10	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$			

子跃迁的选择定则,其中 ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ 的跃迁是电偶极子跃迁, ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 跃迁的主要成份是磁偶极子跃迁。由于 ${}^5\text{D}_0$ 能级在晶体场中不发生分裂,因此发射谱中的精细结构是 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 的晶体场之间的跃迁的结果,而J能级的晶体场分裂程度与离子所处位置的对称性有关。因此,根据 Eu^{3+} 离子的位置对称性和有关的选择定则,就可推导出 Eu^{3+} 离子的 ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 跃迁所产生的谱线数目,反之,就可以从谱线的数目来推导 Eu^{3+} 离子所处位置的对称性。

分别以各激发带的波长光激发,测得发射光谱的谱峰的形状和位置均一致。在所测得的发射光谱中,仅在592nm和612nm处出现两个发射带,前者属 Eu^{3+} 离子的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 跃迁发射,是磁偶极子跃迁,后者属 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁发射,是电偶极子跃迁,且 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 跃迁发射的强度比约为5:1,从而推知掺杂的 Eu^{3+} 离子在晶体中所处的格位

不具有反演动作的对称性,说明掺杂的 Eu^{3+} 离子主要处于非对称中心格位环境中,故呈现 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 电偶极子跃迁(ED)特征线发射。实验还观察到 $\text{Li}_2\text{WO}_4 : 0.06\text{Eu}$ 荧光体中掺杂不同浓度的 Eu^{3+} 离子对激发光谱和发射光谱的谱峰的形状和位置没有影响,但荧光发射强度随着 Eu^{3+} 离子浓度的增大而增强,即使 Eu^{3+} 离子浓度达到基质摩尔分数的 0.20,也不发生浓度猝灭。

3 结论

$\text{Li}_2\text{WO}_4 : 0.06 \text{Eu}^{3+}$ 荧光体中掺杂的 Eu^{3+} 离子处于非对称场格位环境中,且荧光发射强度随着 Eu^{3+} 离子浓度的增大而增强,即使 Eu^{3+} 离子浓度达到基质摩尔分数的 0.20,也不发生浓度猝灭。

参考文献:

- [1] 杨水金,余新武,孙聚堂,等. 掺杂稀土离子钨酸盐体系发光特性研究进展[J]. 化学研究与应用,2000,12(5):465-470.
- [2] 杨水金,孙聚堂,秦子斌. $\text{Na}_{24}\text{P}_2\text{W}_{22}\text{O}_{83}$ 的固相合成与表征[J]. 合成化学,2000,8(1):75-78.
- [3] Yang Shuijin, Sun Jutang, Qin Zibin. Synthesis and luminescent properties of Eu^{3+} -doped $\text{Na}_{24}\text{P}_2\text{W}_{22}\text{O}_{83}$ [J]. Chinese Chemical Letters, 1998, 9(10): 911-912.
- [4] 杨水金,梁永光. $\text{TiSiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 催化合成葡萄糖酯的研究[J]. 精细化工,2001,18(7):408-410.
- [5] Yang S J, Yu X Q, Liang Y G, et al. Catalytic Synthesis of n - Amyl Cinnamate With $\text{TiSiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$. Frontiers of Solid State Chemistry [M]. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2002. 339-343.

Synthesis and Luminescent Properties of Eu^{3+} -doped Li_2WO_4

YANG Shui-jin^{1,2}, SUN Ju-tang²

(1. Department of Chemistry and Environmental Engineering, Hubei Normal University, Huangshi 435002, China;

2. College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: The Eu^{3+} -doped Li_2WO_4 was prepared by solid phase reaction from Li_2CO_3 , WO_3 and Eu_2O_3 , and characterized by powder X-ray diffractometry. According to our measurements with X-ray diffraction, this material belongs to tetragonal system with its lattice constants: $a = 14.2780 \text{ \AA}$, $c = 9.5863 \text{ \AA}$, it is consistent with space group $R\bar{3}(\text{No. 148})$. The emission and excitation spectra were measured. The luminescence properties of Eu^{3+} -doped Li_2WO_4 and energy transfer mechanism were discussed.

Key words: Eu^{3+} ; lithium tungstate; synthesis; luminescence

中国科协第五届青年学术年会将于 2004 年 11 月在上海举办

为了使更多的青年科技工作者为我国的科学技术进步、经济社会发展贡献才智和力量,为青年专家、学者提供学术交流的机会和舞台,为青年学术骨干人才的脱颖而出创造条件,中国科协将于 2004 年 11 月 2 日至 5 日在上海举办第五届青年学术年会。

会议学术交流主要为以下几部分:学科发展前沿问题;世界科技发展趋势;国家重大科技项目的研究成果以及在社会经济建设中的应用开发成果;基础科学研究的重大成果;对 21 世纪可持续发展的探讨与展望。

年会除大会报告外,还设立 15 个分会场以及若干专题,围绕不同学科征集论文进行学术交流。

征集论文截稿日期为 2004 年 7 月 30 日(以稿件寄出地邮戳为准)。投稿者年龄限 45 岁以下(含 45 岁)。

会议详细情况请与赵崇海联系。

联系电话:010-68515739 68518822-21814

传 真:010-68515739