

# 掺杂三价铽离子的邻苯二甲酸锌发光材料\*

王清叶 王东利 任敏 孙聚堂

(武汉大学化学系 武汉 430072)

## 摘 要

采用固相反应法合成了掺杂三价铽离子的邻苯二甲酸锌发光材料,测定了其晶体结构、发射光谱和激发光谱.研究了发光强度和发射带及激发带的半宽度与铽离子浓度的关系.提出了从邻苯二甲酸根  $\pi, \pi^*$  和  $n, \pi^*$  态到  $\text{Tb}^{3+}$  离子  $^5D_4$  能级的能量传递过程有两个途径: (1) 由  $S_1\pi, \pi^*$  态直接传递到  $\text{Tb}^{3+}$  离子  $^5H_1$  能级,然后经过无辐射跃迁弛豫到  $^5D_3$  能级,再转移给  $T_1\pi, \pi^*$  态,最后传递到  $^5D_4$  能级; (2) 由  $S_1\pi, \pi^*$  和  $S_1n, \pi^*$  态经系间跨越衰减到  $T_1\pi, \pi^*$  和  $T_1n, \pi^*$  态,然后再传递到  $\text{Tb}^{3+}$  离子的  $^5D_4$  能级.

关键词 邻苯二甲酸, 锌盐, 铽, 发光材料

分类号 TQ 567

## 1 引言

掺杂少量三价铽或铕离子的镧及碱土金属邻苯二甲酸盐,比单纯的铽、铕邻苯二甲酸盐有更好的发光特性,是一类很有应用价值的发光材料.掺杂铽(III)离子的邻苯二甲酸铕,已用于X线摄影微机自控与防护装置的传感器<sup>[1]</sup>,这种发光材料可用溶液反应法制备.但是,用溶液反应法制备掺杂铽(III)离子的邻苯二甲酸锌( $\text{ZnPht:Tb}$ ),很难得到组成稳定的产物,而且结晶性不好、发光效率较低.例如,用氯化铕和邻苯二甲酸钾溶液反应,则很容易得到含有钾离子和氢氧根的复盐.

本工作旨在用固相反应法合成结晶性良好的  $\text{ZnPht:Tb}$  发光材料,研究其晶体结构、能量传递机理和发光机理,探讨发光性质和配位结构之间的关系.

## 2 实验部分

### 2.1 样品制备

先在氧化铕(分析纯)中加入一定量的  $\text{Tb}^{3+}$  离子溶液,调均烘干后,与等摩尔量的邻苯二甲酸酐(分析纯)研磨混合均匀,于  $80\sim 100^\circ\text{C}$  的饱和水蒸气中反应  $2\sim 3\text{h}$ ,然后于  $120^\circ\text{C}$  烘干,即得到结晶性良好、发光效率很高的  $\text{ZnPht:Tb}$  发光材料.

### 2.2 分析测试

\* 1997-03-31 收到初稿, 1997-05-08 收到修改稿

国家自然科学基金资助课题 (29671025)

用理学 D/MAX-RA 型 X 射线衍射仪测定晶体结构. 用岛津 RF-5000 型荧光分光光度计测定激发光谱和发射光谱. 用 Nicolet550 型红外光谱仪和 KBr 压片法测定红外光谱.

### 3 结果和讨论

#### 3.1 结构特性表征

合成的 ZnPht:Tb 发光材料在 370°C 以下是稳定的. 粉末 X 射线衍射分析结果表明, 其晶体结构属单斜晶系, 晶格参数为:  $a=1.1044$ 、 $b=0.9687$ 、 $c=2.5949\text{nm}$ 、 $\beta=92.19^\circ$ . 在衍射谱图中, (100) 晶面的衍射强度非常大, 可见, 其晶体具有层状结构, 金属离子位于 (100) 晶面上. 这种结构特征与一水合邻苯二甲酸钙相似 [2,3].

在 ZnPht:Tb 的红外光谱中, 1599、1575、1502 和  $1456\text{cm}^{-1}$  处的锐吸收带属苯环的 CC 伸缩振动. 羧酸根的反称和对称伸缩振动分别在 1607、1536 和 1426、 $1391\text{cm}^{-1}$  处出现四个很强的、较宽的吸收带, 与碱土金属邻苯二甲酸盐类似 [3]. 由此可以推测, 苯环上的两个羧酸根分别与不同的锌离子形成了如图 1(a) 所示的螯合配位和双齿桥式配位. 大量研究表明, 在具有这种配位方式和层状结构的晶体中, 邻苯二甲酸根  $\pi, \pi^*$  和  $n, \pi^*$  激发态的能量都可以有效地传递到  $\text{Tb}^{3+}$  离子, 而产生很强的绿色发光.

在一些芳香族羧酸盐中, 很难观测到  $n, \pi^*$  电子跃迁激发带和发射带, 这是因为羧酸根  $n$  电子的电子云, 并不与苯环上的  $\pi$  电子云共平面, 不能与芳环共享共轭  $\pi$  键和扩大共轭  $\pi$  键, 其  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁属于禁戒跃迁 [4]. 但是, 在 ZnPht 的 DMSO 溶液中, 观测到了相当强的邻苯二甲酸根的  $\pi, \pi^*$  和  $n, \pi^*$  电子跃迁发光 (见图 2), 说明邻苯二甲酸根与锌离子形成了如图 1(b) 所示的螯合配位, 组成一个七元环, 使分子呈平面结构.

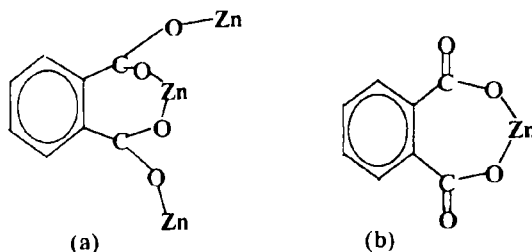


图 1 邻苯二甲酸锌中的配位结构

Fig.1 The coordinate structure in ZnPht

(a) Crystal, (b) In DMSO solution

#### 3.2 发光特性

无掺杂的 ZnPht 在 DMSO 溶液中的激发和发射光谱如图 2 所示. 在激发光谱 (曲线 1,2) 中有 2 个峰, 峰值位于 310 和 337nm 处, 是邻苯二甲酸根的  $\pi \rightarrow \pi^*$  和  $n \rightarrow \pi^*$  电子跃迁激发带. 曲线 3 是来自  $n, \pi^*$  态的发射光谱, 峰值位于 388nm 处. 曲线 4 是来自  $n, \pi^*$  和  $\pi, \pi^*$  态的复合发射光谱. 曲线 5 是用差谱法得到的  $\pi, \pi^*$  态的发射光谱, 峰值位于 418nm 处.

图 3 示出了 ZnPht:Tb<sub>0.01</sub> 的发射光谱和激发光谱. 位于 488.4、542.4、582.4、619.0nm 的发射带, 分别为  $\text{Tb}^{3+}$  离子的  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 、 $^7F_5$ 、 $^7F_4$ 、 $^7F_3$  跃迁发射. 在 293nm 处的强激发带属邻苯二甲酸根的  $\pi, \pi^*$  跃迁. 位于 352.4、370.0、378.4nm 处的弱的锐激发带, 属  $\text{Tb}^{3+}$  离子的直接受激激发, 前两个激发带的能量分别对应于  $^5L_9$  和  $^5L_{10}$  能级, 378.4nm 的激发带可归属于  $^5G_6$  和  $^5D_3$  能级 [5]. 尽管前两个激发带的能量都在  $^5D_3$  能级之上, 但用这两个激发带峰值波长的光激发样品时, 都不能检测到  $^5G_3 \rightarrow ^7F_j$  的跃迁发射.

在 323nm 处的激发带是邻苯二甲酸根的  $n, \pi^*$  跃迁. 其相应的发射带位于 375nm 处, 与邻苯二甲酸锶相比, 发射光谱蓝移了 75nm. 由此可见, 在 ZnPht:Tb 晶体中, 邻苯二甲酸根

的单线态  $S_1n, \pi^*$  和三线态  $T_1n, \pi^*$  的间隔较小, 即  $T_1n, \pi^*$  态电子的离域性较小, 说明邻苯二甲酸根与锌离子之间的配位键较强.

表 1 ZnPhT:Tb 的荧光光谱性质与  $Tb^{3+}$  浓度的关系

Table 1 Relationship between fluorescent spectrum properties and  $Tb^{3+}$  ion concentration for ZnPhT:Tb

Tb/Zn /mol% ratio	$\lambda_{Ex}$ /nm	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ Emission band			Excitation band half width/nm
		Peak height	Relative intensity	Half width /nm	
0.1	292.8	341	86.6	12.70	33.31
0.2	"	390	98.9	12.68	34.00
0.5	"	423	105.8	12.51	35.02
1	"	431	105.6	12.25	36.40
2	"	443	108.4	12.23	37.60
5	"	451	105.5	11.70	42.80
10	"	459	104.3	11.37	45.20
15	292.8	446	99.0	11.09	48.60
"	303.0	466	99.5	10.69	

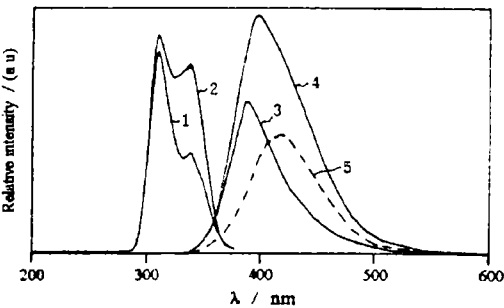


图 2 ZnPhT DMSO 溶液的激发 (1,2) 和发射 (3~5) 光谱

Fig.2 The excitation (1,2) and emission (3~5) spectra of ZnPhT in DMSO solution ( $5 \times 10^{-3}$  mol/L)

1.  $\lambda_{Em}=418\text{nm}$ ,  $\lambda_{Em}=388\text{nm}$ ; 3.  $\lambda_{Ex}=345\text{nm}$ , 4.  $\lambda_{Ex}=310\text{nm}$ ; 5. Difference spectra of curve 4 and 3

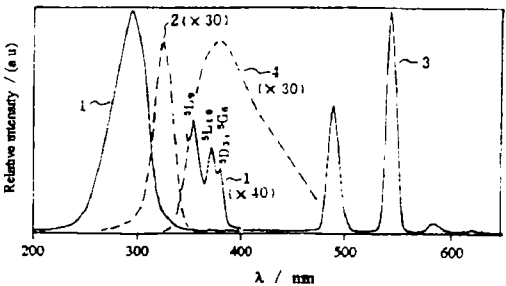


图 3 ZnPhT:Tb 的激发光谱 (1,2) 和发射光谱 (3,4)

Fig.3 Excitation (1,2) and emission spectra (3,4) of ZnPhT:Tb

1.  $\lambda_{Em}=542.4\text{nm}$ ; 2.  $\lambda_{Em}=375\text{nm}$ ; 3.  $\lambda_{Ex}=293.2\text{nm}$ , 4.  $\lambda_{Ex}=323.0\text{nm}$

表 1 列出了 ZnPhT:Tb 粉末的发光特性与铽离子添加量的关系. 当铽离子含量为 2mol% 左右时,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  发射带的相对积分强度最大. 有趣的是, 随着铽离子浓度的增加,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  跃迁发射带的峰高逐渐增加, 半宽度逐渐变窄. 但是, 激发带的半宽度却是随着铽离子浓度的增加而逐渐加宽: 激发带短波长侧基本不变, 仅长波长侧发生红移.

在  $\text{ZnPht:Tb}_{0.01}$  的 DMSO 溶液中, 主要表现出很强的  $\text{Tb}^{3+}$  离子  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  跃迁发光, 邻苯二甲酸根的  $\pi, \pi^*$  和  $n, \pi^*$  跃迁发射非常微弱, 仅为相同浓度  $\text{ZnPht}$  的百分之几. 当  $\text{ZnPht}$  浓度为  $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  时,  $\text{Tb}^{3+}$  离子发光的激发带位于 296nm. 当稀释到  $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  时, 则蓝移至 289nm 处. 这一结果与固体情况下的规律一致. 在水溶液中, 由于  $\text{ZnPht}$  很快发生水解,  $\text{Tb}^{3+}$  离子的发射强度很低, 当  $\text{ZnPht}$  浓度为  $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  时,  $\text{Tb}^{3+}$  离子发光的激发带位于 291nm 处, 发射强度仅为在 DMSO 溶液中的 9%.

### 3.3 能量传递机理

由激发光谱和发射光谱的测定结果可以得到如图 4 所示的能级图. 在  $\text{ZnPht}$  DMSO 溶液中,  $\text{ZnPht}$  是以单分子形式存在. 当邻苯二甲酸根吸收适当能量的紫外光时, 处于基态的电子就跃迁到  $S_1\pi, \pi^*$  和  $S_1n, \pi^*$  激发态, 然后经系间跨越衰减到  $T_1\pi, \pi^*$  和  $T_1n, \pi^*$  态, 而后产生到基态的跃迁发光. 在  $\text{ZnPht:Tb}$  的 DMSO 溶液中, 由于  $\text{Tb}^{3+}$  离子的存在,  $T_1\pi, \pi^*$ 、 $T_1n, \pi^*$  到基态的跃迁发射被猝灭, 说明邻苯二甲酸根  $T_1\pi, \pi^*$ 、 $T_1n, \pi^*$  态的能量可以有效地传递到  $\text{Tb}^{3+}$  离子  $^5D_4$  能级.

对于  $\text{ZnPht:Tb}$  来说, 无论是固体还是在 DMSO 溶液中,  $\text{Tb}^{3+}$  离子发射的激发带, 都随  $\text{Tb}^{3+}$  离子浓度的增加, 在  $\text{Tb}^{3+}$  离子  $^5H_7$  能级区间发生连续性红移. 由此可见, 激发态能量主要是从邻苯二甲酸根  $S_1\pi, \pi^*$  态直接传递到  $\text{Tb}^{3+}$  离子  $^5H_7$  能级. 在晶体中, 距铽离子较远的邻苯二甲酸根将激发态能量传递到铽离子时, 途中要经由多个  $\text{Pht}^{2-}$  基团.  $S_1\pi, \pi^*$  激发态的是一个很宽的能带, 激发态能量在通过一个个  $\text{Pht}^{2-}$  基团向  $\text{Tb}^{3+}$  离子传递过程中, 必然会伴随有在这个能带内的弛豫过程, 而逐渐衰减到较低的能量状态. 当铽离子浓度较低时, 邻苯二甲酸根到铽离子的平均距离较大, 能量传递时间较长, 由上述弛豫过程所引起的能量衰减较大, 因此, 产生铽离子发光所需要的激发能量也就较高. 在浓度增大时, 其能量传递的平均距离相应缩短, 使较低的能量也能传递到  $^5H_7$  能级.

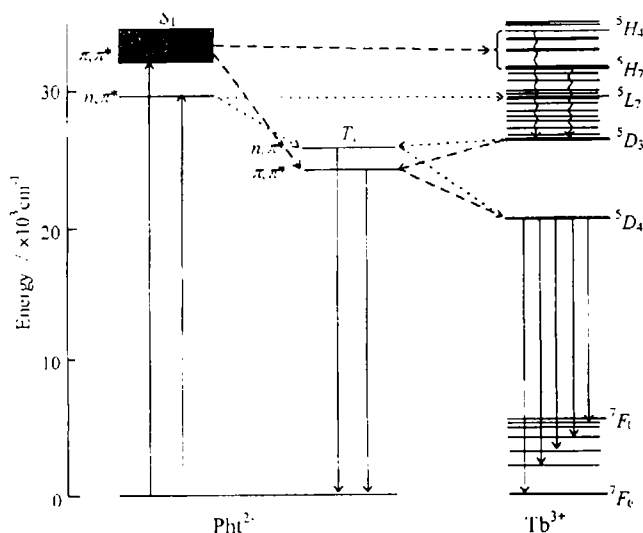


图 4  $\text{ZnPht:Tb}$  的能级结构和能量传递机理

Fig.4 Energy level diagram and energy transfer mechanism in  $\text{ZnPht:Tb}$

实际上, 在 ZnPhT:Tb 发光材料中, 产生  $Tb^{3+}$  离子发光的能量传递途径有两个: (1) 由于  $S_1\pi, \pi^*$  态与  $Tb^{3+}$  离子  $^5H_j$  能级重叠, 能量可以由  $S_1\pi, \pi^*$  直接传递到  $^5H_j$  能级.  $S_1n, \pi^*$  态的能量也可以传递到  $^5L_7$  附近的能级. 然后, 经过无辐射跃迁弛豫到  $^5D_3$  能级, 再转移给  $T_1n, \pi^*$  和  $T_1\pi, \pi^*$  态, 最后再传递到  $^5D_4$  能级. (2) 由  $S_1\pi, \pi^*$  和  $S_1n, \pi^*$  态, 经系间跨越衰减到  $T_1\pi, \pi^*$  和  $T_1n, \pi^*$  态, 然后再传递到  $Tb^{3+}$  离子的  $^5D_4$  能级.

由于邻苯二甲酸根的  $T_1n, \pi^*$  和  $T_1\pi, \pi^*$  位于  $Tb^{3+}$  离子  $^5D_3$  和  $^5D_4$  能级之间, 到达  $^5D_3$  能级的能量都可以通过这两个中间能级而衰减到  $^5D_4$  能级. 所以, 到目前为止, 在所有掺杂  $Tb^{3+}$  离子的芳香族羧酸盐中, 都只能观测到  $Tb^{3+}$  离子的  $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$  跃迁发射, 而观测不到  $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$  跃迁发射.

### 参 考 文 献

- 1 孙聚堂. 发光学报, 1994, 15 (3): 242-248
- 2 Schuckmann W, Fuess H, Bats J W. *Acta Cryst.*, 1978, B34: 3754-3756
- 3 孙聚堂, 彭正合, 杜秀珍, 王清叶. 化学学报, 1991, 49: 1094-1098
- 4 陈国珍, 黄贤智, 郑朱梓, 许金钩, 王尊本. 荧光分析法, 北京: 第二版. 科学出版社, 1990. 43-45
- 5 Carnall W T, Fields P R, Rajnak K. *J. Chem. Phys.*, 1968, 49 (10): 4447-4449

## $Tb^{3+}$ -Doped Zinc Phthalate Phosphor

WANG Qing-Ye WANG Dong-Li REN Min SUN Ju-Tang

(Department of Chemistry, Wuhan University Wuhan 430072 China)

### Abstract

The  $Tb^{3+}$ -doped zinc phthalate (ZnPhT:Tb) phosphor was prepared by the solid phase reaction of zinc oxide and phthalic anhydride in the saturated water vapor at 80~100°C. The crystal structure, emission and excitation spectra were determined. The dependence of the fluorescent spectrum properties on the  $Tb^{3+}$  ion concentration was investigated. The energy transfer mechanism from  $\pi, \pi^*$  and  $n, \pi^*$  excited states of  $Pht^{2-}$  radical to  $^5D_4$  energy level of  $Tb^{3+}$  ion was revealed: (1)  $S_1(\pi, \pi^*, n, \pi^*) \rightarrow (^5H_j, ^5L_j) \rightarrow ^5D_3 \rightarrow T_1(\pi, \pi^*, n, \pi^*) \rightarrow ^5H_4$ ; (2)  $S_1(\pi, \pi^*, n, \pi^*) \rightarrow T_1(\pi, \pi^*, n, \pi^*) \rightarrow ^5H_4$ .

**Key words** phthalic acid, zinc salt, terbium, phosphor