

文章编号: CN31-1363(1999)06-0969-06

Eu²⁺ 在多铝酸钠体系中的发光

刘应亮¹, 周光梅¹, 冯德雄¹, 杨培慧¹, 石春山²

(1. 暨南大学化学系, 广州 510632; 2. 中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理开放实验室, 长春 130022)

摘 要: 应用高温固相法合成了 Na 的多铝酸盐, 并研究了 Eu²⁺ 在体系中的发光性能. 结果表明, Na_{1+x}MgAl_{11-x}O₁₇ 体系在整个组成范围内保持 Na 的 β -Al₂O₃ 结构不变, 而对于 Na_{1.67-2x}Ba_xAl_{10.33}O₁₇ 体系, 在 $x=0.30$ 附近体系结构发生转变, $x < 0.30$, 体系形成 Na 的 β -Al₂O₃ 结构的固溶体, $x > 0.30$, 体系形成 Ba 的 β -Al₂O₃ 结构的有序体; 与体系组成和结构的变化相对应, Eu²⁺ 的发射能量和发光强度产生相应的变化, 在 Na 的 β -Al₂O₃ 中 Eu²⁺ 存在高、低能两种发射中心; 通过系列化研究, 获得了新的组成的、具有 β -Al₂O₃ 结构的荧光体 Na_{0.67}Ba_{0.50}Mg_{0.67}Al_{10.33}O₁₇:Eu²⁺, 在较低的掺杂浓度 (0.05mol) 下可以产生较强的发光.

关键词: 多铝酸钠, β -Al₂O₃ 结构, Eu²⁺ 发光

中图分类号: TF 123 **文献标识码:** A

1 引言

含钠多铝酸盐有两个最重要的相为 β 和 β'' . β 相属于六方结构, 由晶体结构推导的理论分子式为 NaAl₁₁O₁₇ (即 Na₂O·11Al₂O₃), 但实际上 Na⁺ 离子是过量的. β'' 相属于三方晶系, 通常要掺 MgO 来稳定, 由单晶结构分析所得的分子式为 Na_{1.67}Mg_{0.67}Al_{10.33}O₁₇, 可推出近似的理想分子式为 Na₂MgAl₁₀O₁₇. 已经知道, β -Al₂O₃ 和 β'' -Al₂O₃ 均由尖晶石基块和含大的阳离子的导电层组成. 两者所不同的是在 β -Al₂O₃ 结构中, 相邻两基块由 Al-O-Al “柱” 联系起来, 通过 Al-O-Al 柱中心和基块平行的平面具有镜面对称性, 重复的周期是两层, 所以 β 相又称为 “二基块”. 在 β'' -Al₂O₃ 结构中, 层型尖晶石也是通过 Al-O-Al 键连接成三维骨架, 基块和基块之间的相对位置由三重反轴联系, 重复周期是三层, 所以 β'' 相又称 “三基块”. 由于 β 相和 β'' 相层间的连接方式不同, 层间的结构也有差异, 在 β 相中, 上下两基块的 O²⁻ 正好以镜面对称地相对, 这些 O²⁻ 组成一个个共面的三棱柱形的空隙, 而在 β'' 相中, 上下两基块的 O²⁻ 位置错开成不规则的多面体. 无论是 Na 的 β 相还是 β'' 相, 其导电层都由 [NaO] 单元构成, Eu²⁺ 取代导电层内的 Na⁺ 离子格位. Eu²⁺ 在钠的 β -Al₂O₃ 结构中的发光, 仅有过最简单的报道^[1], 而在 β'' -Al₂O₃ 结构中的发光的报道相对较多^[2~5]. 为了探讨 Eu²⁺ 发光与基质组成结构之间的关系, 寻找新的发光基质, 系统地研究了 Eu²⁺ 在多铝酸钠体系中的发光.

收稿日期: 1998-12-04, 收到修改稿日期: 1999-01-04

基金项目: 广东省自然科学基金 (970613), 国务院侨办基金 (93-95-40), 稀土化学与物理开放实验室资助项目

作者简介: 刘应亮: 男, 1960 年生, 博士, 副教授

2 实验

所用试剂纯度除稀土氧化物为 99.99% 外, 其余均为分析纯. 合成采用高温固相法, 称取一定量相关组分, 加入丙酮或无水乙醇, 使之混合研磨均匀, 装入刚玉坩埚中压实, 采用倒立法或双层坩埚法以碳粉还原 1~2 次, 反应温度 1350~1500°C, 反应时间 2~6h. 采用日本 D/max-3A 型 X 射线粉末衍射仪确定样品的晶体结构; 应用日立 MPF-4 型荧光分光光度计测量样品的激发和发射光谱; 使用广州有色金属研究院 93-07-01 型彩色分析系统确定荧光体的色坐标.

3 结果与讨论

3.1 Eu^{2+} 在 $\text{Na}_{1+x}\text{Mg}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{17}$ 体系中的发光

X 射线衍射分析表明, 在 $\text{Na}_{1+x}\text{Mg}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{17}$ 体系中, 当 x 取值由 0.0 到 1.0 范围内, 体系均保持 Na 的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构. 在图 1 是 $\text{Na}_{1+x}\text{Mg}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{17}$ 体系中 Eu^{2+} 的激发和发射光谱. 由图 1 可见, 随 x 值的增大, Eu^{2+} 的最大发射波长依次向长波方向移动, 从 $x=0.0$ 时的 456nm 红移至 $x=0.7$ 时的 520nm. 实验结果还表明, Eu^{2+} 的发光强度随 x 的增加逐渐增大, 至 $x=0.3$ 时, 发光强度增至最大, 在紫外光激发下产生很明亮的绿色发光, 随后发光强度又逐渐降低. 从图 1 还可看到, Eu^{2+} 产生的是很宽的发射带, 可能是一些发射带的叠加. 分别以发射波长 450nm 和 510nm 作为监控波长测量样品的激发光谱, 结果表明, 两种监控波长所得到的激发光谱的形状和峰位是不一样的. 因此, 可以认为 Eu^{2+} 在 $\text{Na}_{1+x}\text{Mg}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{17}$ 体系中存在两种发光中心, 一个是在 450nm 左右, 一个是在 510nm 附近, 这同 Na 的 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构中 Eu^{2+} 的发光相似 [2], 温兆银等人认为, 在 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构中 Eu^{2+} 占据 mO 和 BR 两种格位, 高能带 (~450nm) 归属于占据 BR 格的 Eu^{2+} , 低能带 (~510nm) 系占据 mO 格位的 Eu^{2+} . 我们的理由如下: 第一, 蓝发射和绿发射的激光光谱不一样; 第二, Na 的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构同 Na 的 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构相似, 在导电层内存在三种可供 Na^+ 离子或 Eu^{2+} 离子占据的格位 [6,7]: (a) mO 格位, (b) BR 格位和 (c) aBR 格位 (如图 2 所示 [6]). 对 Na^+ 离子来说, 主要占据 mO 和 BR 格位, 因为 aBR 格位的空间较小. 比如, 含 Na 为 1.29 的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构中在 BR 和 mO 格位的 Na^+ 离子占据数分别为 0.78 和 0.51, 而在 aBR 格位的占据数为 0 [8]; 又如含 K 为 1.875 的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构中, 在 BR 和 mO 与 aBR 三种格位上 K^+ 离子的占据数依次为 0.67、1.0 和 0.195 [9]. 离子在各种格位上的占据数与离子半径大小、离子浓度以及共存离子等因素有关. 在 $\text{Na}_{1+x}\text{Mg}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{17}$ 体系中, Eu^{2+} 离子的浓度是固定的, 改变的是 Na^+ 离子的浓度. 当 Na^+ 离子浓度较小时, Eu^{2+} 主要占据导电层中的 BR 格位 (九配位), 以高能带发射为主, 随着 Na^+ 离子浓度的增多, Eu^{2+} 占据 mO 格位 (八配位) 的数目逐渐增多, 低能带发射强度逐渐增加, 而高能带发射强度逐渐降低, 因此最大发射波长向长波方向移动, 至 $x=0.7$ 时, 发射波长达到 520nm. 在增加 Na^+ 离子至 $x=1.0$, 发射波长又蓝移到 516nm, 这可能是共价程度降低起了主要作用, 因为 Na^+ 的过剩, 在导电层中形成间隙 Na^+ 离子移向导电层 (产生 Frenkel 缺陷) 与间隙 O^{2-} 离子形成新的四面体 [7,8], 由于 Al^{3+} 离子小半径高电荷, 使得导电层内的 O^{2-} 离子上的电子云移向 Al^{3+} 离子, 这有利

于削弱 Eu-O 键的共价程度, Eu^{2+} 的 $4f^65d$ 能带重心升高, Eu^{2+} 发射蓝移.

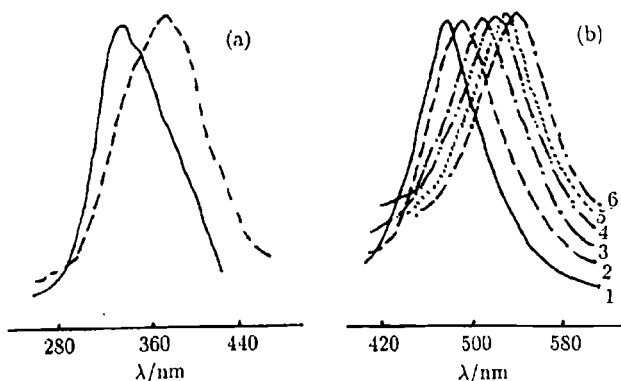


图 1 $\text{Na}_{1+x}\text{Mg}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{17}$ 体系中 Eu^{2+} 的激发 (a) 和发射 (b) 光谱

Fig. 1 Excitation (a) and emission (b) spectra of Eu^{2+} in $\text{Na}_{1+x}\text{Mg}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{17}$

(a) Solid line: 324 nm ($\lambda_{\text{em}}=450$ nm); dotted line: 378 nm ($\lambda_{\text{em}}=510$ nm); (b) 1. $x=0.0$ (456 nm); 2. $x=0.10$ (459 nm); 3. $x=0.30$ (508 nm); 4. $x=0.50$ (515 nm); 5. $x=0.70$ (520 nm); 6. $x=1.0$ (516 nm)

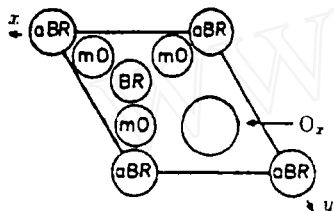


图 2 $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 导电层的位置模型

Fig. 2 Simplified sites model in sodium- $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$

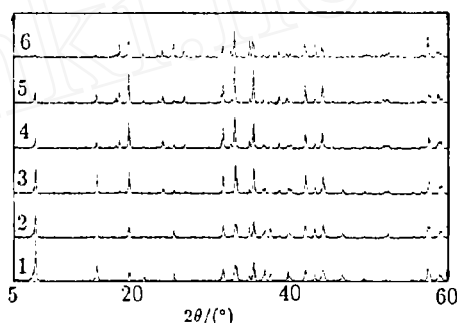


图 3 $\text{Na}_{1.67-2x}\text{Ba}_x\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{10.33}\text{O}_{17}$ 体系的 X 射线衍射

Fig. 3 X-Ray diffraction patterns of

$\text{Na}_{1.67-2x}\text{Ba}_x\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{10.33}\text{O}_{17}$

1. $x=0.0$; 2. $x=0.15$; 3. $x=0.30$; 4. $x=0.50$; 5. $x=0.70$; 6. $x=0.825$

3.2 Eu^{2+} 在 $\text{Na}_{1.67-2x}\text{Ba}_x\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{10.33}\text{O}_{17}$ 体系中的发光

图 3 是 $\text{Na}_{1.67-2x}\text{Ba}_x\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{10.33}\text{O}_{17}$ 体系的 X 射线衍射实验结果, 分析可知在 $x=0.30$ 之前, 体系中只有 Na 的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构的衍射峰存在, 当 $x=0.30$ 时, 体系中有 Ba 的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构衍射峰出现, 随 Ba^{2+} 取代的增加, Ba 的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰强度增强, Na 的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构的衍射峰逐渐消失转化为 Ba 的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构的衍射, 但直到完全取代之前, Na 的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构的最强峰 (d 值为 1.13 nm) 依然存在, 因此, 可以认为, 在 $x=0.30$ 之前, 是在 Na 的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构中有 Ba 的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰存在, 在 $x=0.30$ 之后则是在 Ba 的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结

构中有 Na 的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构的衍射峰产生. 在 $\text{Na}_{1.67-2x}\text{Ba}_x\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{10.33}\text{O}_{17}$ 体系中, 在整个组成范围内所形成的结构中均含有镁铝尖晶石基块, 当 $x=0$ 时, 导电层中只有 Na^+ 离子, 当 $0 < x < 0.825$ 时, 无论是 Na 的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构还是 Ba 的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构, 导电层中含有 Na^+ 离子和 Ba^{2+} 离子, 当 $x=0.825$ 时, 导电层中只有 Ba^{2+} 离子.

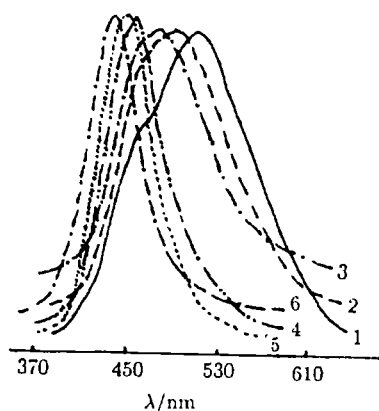


图 4 $\text{Na}_{1.67-2x}\text{Ba}_x\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{10.33}\text{O}_{17}$ 体系中 Eu^{2+} 的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=254\text{nm}$)

Fig. 4 Emission spectra of Eu^{2+} in

$\text{Na}_{1.67-2x}\text{Ba}_x\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{10.33}\text{O}_{17}$

1. $x=0.0$ (507nm); 2. $x=0.15$ (495nm); 3. $x=0.30$ (476nm); 4. $x=0.50$ (453nm); 5. $x=0.70$ (446nm); 6. $x=0.825$ (442nm)

离子, 与 Na^+ 离子相比, Ba^{2+} 离子的极化力 (Z/r^2) (Z 为离子电荷, r 为离子半径) 大于 Na^+ 离子, 同时 Ba^{2+} 离子进入导电层, 由于离子半径较大, 对导电层厚度有所增大, 这些都有利于削弱 Eu-O 键的共价程度, 使得 Eu^{2+} 的高、低能发射中心同时向短波方向移动. 在 $x > 0.30$ 之后, 由于体系结构的变化, Eu^{2+} 的发射只产生单一的谱带, 谱带迅速变窄, 是典型的 Ba 的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构中的发射, 因为在 Ba 的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构中只有一种 Ba^{2+} 离子格位供 Eu^{2+} 离子占据, 且从离子半径和电荷考虑, Eu^{2+} 占据 Ba^{2+} 的格位都是有利的. 随 Ba^{2+} 离子取代的逐渐增加, Eu^{2+} 发射波长继续向短波方向移动, 但移动幅度较小. 从 Eu^{2+} 的发射波长随整个体系组成的变化而变化的情况看, Eu^{2+} 的发射波长在 $x=0.30$ 附近移动 (蓝移) 幅度最大, 这与体系的结构在 $x=0.30$ 附近的变化是一致的. 从 Eu^{2+} 的发射强度变化, 整个体系随 Ba^{2+} 含量的增加, Eu^{2+} 的发光强度先降低, 然后逐渐增大, 在 $x=0.50$ 处 Eu^{2+} 取得最强发射, $x > 0.50$ 之后, 发射强度又逐渐降低. 通过离子取代, 我们在这一取代体系中获得了一种新的组成并具有 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构的蓝色荧光体, 这种荧光体的组成为 $\text{Na}_{1.67}\text{Ba}_{0.50}\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{10.33}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$, 计算的晶胞参数为 $a=0.5606\text{nm}$, $c=2.255\text{nm}$, 其发光性能与现行使用的稀土三基色荧光体的蓝色组份 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 比较如表 1 所示. 由表 1 可见, 荧光体 $\text{Na}_{1.67}\text{Ba}_{0.50}\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{10.33}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 在较低的掺杂浓度 (0.05mol) 下, 其发光强度

图 4 是 $\text{Na}_{1.67-2x}\text{Ba}_x\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{10.33}\text{O}_{17}$ 体系中 Eu^{2+} 的发射光谱. 与上面的图 1 相比, Eu^{2+} 在 $\text{Na}_{1.67-2x}\text{Ba}_x\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{10.33}\text{O}_{17}$ 体系中的发光有很大的不同, 一是随 Ba^{2+} 离子取代的增加, Eu^{2+} 的发射波长逐渐向高能方向移动, 二是 Eu^{2+} 的发射可以在 $x=0.30$ 处分成两组, $x < 0.30$ 为一组, $x > 0.30$ 为另一组. 在前面的结构分析中已经看到, 体系的结构变化也是在 $x=0.30$ 处作为分水岭的, $x < 0.30$ 是 Ba^{2+} 离子在 Na 的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中的固溶体, $x > 0.30$ 为 Na^+ 在 Ba 的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中的有序体, 这样可以用邻位阳离子效应对 Eu^{2+} 的波长随基质组成的变化作出解释. 从图 4 可见, 在 $x < 0.30$ 的固溶体中, Eu^{2+} 的发射仍然象图 1 一样, 其发射带由高能发射中心与低能发射中心重叠而成, 高、低能发射中心强度之比, 并不随 Ba^{2+} 的增加而变化, 说明 Eu^{2+} 在两种格位中占据的比例是不变的, 否则 Eu^{2+} 的高、低能发射带强度之比也一定会象图 1

中那样发生变化. 把 Ba^{2+} 离子看作邻位阳

甚至超过荧光体 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺，因此通过进一步研究，有可能成为稀土三基色发光材料的新的蓝色荧光体。

表 1 Eu²⁺ 的光谱数据
Table 1 Spectra data of Eu²⁺ in the phosphors

Phosphors	Emission /nm	Half height width /nm	Emission intensity	Chromaticity coordinates	
				x	y
BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺	450	55	100	0.1460	0.08034
Na _{0.67} Ba _{0.50} Mg _{0.67} Al _{10.33} O ₁₇ :Eu ²⁺	455	56	105	0.1486	0.1208

4 结论

1. X 射线衍射分析表明，在 Na_{1+x}Mg_xAl_{11-x}O₁₇ 体系中的整个组成范围内，体系保持 Na 的 β-Al₂O₃ 结构不变，对于 Na_{1.67-2x}Ba_xMg_{0.67}Al_{10.33}O₁₇ 体系，在 x=0.30 附近体系结构发生转变，当 x<0.30 时，体系为 Na 的 β-Al₂O₃ 结构的固溶体，当 x>0.30 时，体系为 Ba 的 β-Al₂O₃ 结构的有序体。

2. Eu²⁺ 在 Na_{1+x}Mg_xAl_{11-x}O₁₇ 体系和 Na_{1.67-2x}Ba_xMg_{0.67}Al_{10.33}O₁₇ 体系中的发射波长随组成的变化发生改变。在 Na_{1+x}Mg_xAl_{11-x}O₁₇ 体系中，随 x 的增加，Eu²⁺ 的发射波长向长波方向移动；在 Na_{1.67-2x}Ba_xMg_{0.67}Al_{10.33}O₁₇ 体系中，随 x 的增加，Eu²⁺ 的发射波长向短波方向移动。在 Na 的 β-Al₂O₃ 结构的基质中，Eu²⁺ 存在蓝、绿两个发射中心，其相对发射强度随体系组成的变化而变化。

3. Eu²⁺ 的发射强度也随体系组成的变化而变化。在 Na_{1+x}Mg_xAl_{11-x}O₁₇ 体系中 Eu²⁺ 的发光强度随 x 的增加逐渐增大，至 x=0.3 时发光强度增至最大，在紫外光激发下产生很明亮的绿色发光，随后发光强度又逐渐降低；在 Na_{1.67-2x}Ba_xMg_{0.67}Al_{10.33}O₁₇ 体系中 Eu²⁺ 的发射强度随 Ba²⁺ 含量的增加先降低，然后逐渐增大，在 x=0.50 处 Eu²⁺ 取得最强发射，x>0.50 之后，发射强度又逐渐降低。通过离子取代，我们在体系中获得了一种新的组成并具有 β-Al₂O₃ 结构的蓝色荧光体，即 Na_{0.67}Ba_{0.50}Mg_{0.67}Al_{10.33}O₁₇:Eu²⁺，其发光性能可与现行使用的稀土三基色荧光体的蓝色组份 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ 相媲美，而 Eu²⁺ 的掺杂浓度则要低得多。

参考文献：

[1] Verstegen J M P L . *J. Lumin.*, 1974, **9**: 406-408.
[2] 温兆银, 林祖纘, 石春山, 田顺宝. 中国稀土学报, 1988, **6**: 25-29.
[3] Bicchi P. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**: 3509-3612.
[4] Carrillo-Cabrera W. *Solid State Ionics*, 1986, **18& 19**: 645-648.
[5] Saltzberg M. *Chem. Mat.*, 1989, **1**: 19-23.
[6] Collin G. *J. Solid State Chem.*, 1977, **21**: 283-287.
[7] West A R. *Solid State Chem. and its application*. John Wiley & Sons Ltd., 1984. 467.

- [8] Jyi N. *J. Solid State Chem.*, 1986, **61**: 81-85.
[9] Jyi N. *J. Solid State Chem.*, 1986, **61**: 236-269.

Luminescence of Eu^{2+} in Sodium Polyaluminates

LIU Ying-Liang¹, ZHOU Guang-Mei¹, FENG De-Xiong¹, YANG Pei-Hui¹, SHI Chun-Shan²

(1. Department of Chemistry of Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: The sodium polyaluminates were synthesized by a high temperature solid state method and the luminescence of Eu^{2+} in the sodium polyaluminates was studied. The results show that the structure of the system $\text{Na}_{1+x}\text{Mg}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{17}$ from $x=0.1$ to $x=1.0$ belongs to Na-beta-alumina and the structure of the system $\text{Na}_{1.67-2x}\text{Ba}_x\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{10.33}\text{O}_{17}$ changes at about x equal to 0.30, when x is smaller than 0.30 the system forms the solid solution structure of Na-beta-alumina, when x is larger than 0.30 the system becomes the ordered structure of Ba-beta-alumina, correspondingly the emission peak position and the relative emission intensity of Eu^{2+} change with the changes of composition and structure of the system. There exist two kinds of the luminescent centers of high and low energies of Eu^{2+} in the matrix of Na-beta-alumina structure. New phosphor with Ba-beta-alumina structure, $\text{Na}_{0.67}\text{Ba}_{0.50}\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{10.33}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$, was obtained.

Key words sodium polyaluminates, β -alumina structure, europium (II) luminescence