

# 水热法与固相法制备 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}$ 光谱特性的研究

董红军, 常树岚\*

延边大学理学院化学系, 吉林 延吉 133002

**摘要** 对比研究了制备方法(水热法与高温固相法)、激发条件、Eu 离子浓度对  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}$  发光体光谱特性及制备条件对晶体形貌的影响。结果表明, 水热法制备的  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}$  发光体在 254 nm 激发下主要以  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J (J=1, 2, 3, 4)$  跃迁发射为主, 365 nm 激发下则以  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^6 5d^1 \rightarrow ^8S_{7/2}$  跃迁发射为主。高温固相法制备的发光体在 365 nm 激发下主要是  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^6 5d^1 \rightarrow ^8S_{7/2}$  跃迁发射, 而 254 nm 激发下  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  的发射均较弱。Eu 浓度对  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}$  的光谱特性影响较小, 而制备方法和激发条件却对其影响较大。SEM 揭示了空气条件与还原气氛制备的产品结晶完美、表面光滑、颗粒度在 0.82~1.06  $\mu\text{m}$  之间。

**关键词** 水热法; 高温固相法;  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}$ ; 光谱特性

**中图分类号:** O433.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)11-2167-04

## 引言

由于碱土金属卤硼酸盐  $M_2\text{B}_5\text{O}_9\text{X} (M = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}; X = \text{Cl}, \text{Br})$  与稀土离子(Eu, Ce, Yb, Tm, Tb 等)能形成性能优异的系列光致发光和热释发光材料, 并且可应用于 X 射线成像存储和热中子探测等方面<sup>[1, 2]</sup>, 所以相关的发光特性、结构、动力学等研究倍受关注<sup>[3-6]</sup>。

1973 年 Lloyd 等研究了  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$  的结构, 它属于斜方晶系 (Pnn2), 结构中包含一个三维网络的  $(\text{B}_5\text{O}_9)_\infty$ , 由 3 个独立的  $\text{BO}_4$  四面体和 2 个独立的  $\text{BO}_3$  三角形连在一起, 金属离子在室温占据两个不同 C1 格位, 被 7 个 O 原子和 2 个 Cl 原子包围, 其配位几何是通过轴向 Cl 连接在一起扭曲的七角双锥, 金属离子同 Cl 原子位于交替的  $(\text{B}_5\text{O}_9)_\infty$  网络隧道中<sup>[7, 8]</sup>, 以  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$  为基质, 掺杂不同种稀土离子或掺杂同种稀土离子而采用不同制备方法都可以获得具有不同光谱特性的发光材料。Nakamura 等采用高温固相法研制了  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}$  发光体, 研究了在 UV 和 X 射线激发下的发光特性<sup>[9]</sup>。

为了进一步探讨  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}$  的实际应用价值, 本文研究了不同制备方法(水热法和固相法)、激发条件、Eu 离子浓度对  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}$  光谱特性的影响以及产品的微观形貌, 相关研究未见有过报道。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与方法

按化学式  $\text{Ca}_{2-1.5x}\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}_x (x=0.005-0.080 \text{ mol})$  准确计算并称量  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{CaCl}_2$  (A. R.),  $\text{CaO}$  (A. R.),  $\text{H}_2\text{BO}_3$  (A. R.) 各试剂, 置于玛瑙研钵中混匀研细, 将组成相同的样品分成两份, 一份采用水热法将反应试剂与二次蒸馏水置于聚四氟乙烯底衬的反应釜中恒温 180℃ 反应 80 h; 一份采用高温固相法将反应试剂置于刚玉坩埚中经 700, 760, 860 °C 分段灼烧, 制备获得的系列发光体待测试分析。

### 1.2 所用仪器

德国 Sartorius 公司的 BP211D 型电子天平, 山东先科仪器公司 SX2-10-13 型箱式电阻炉, 上海顾村 ZF-2 型三用紫外线分析仪, 美国 SPEX Fluorog-2T2 型荧光光谱仪(激发源为 450W Xe 灯), 日本 HITACHI S-3500N 型扫描电子显微镜。

## 2 结果与讨论

### 2.1 制备方法对 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}_{0.035}$ 光谱特性的影响

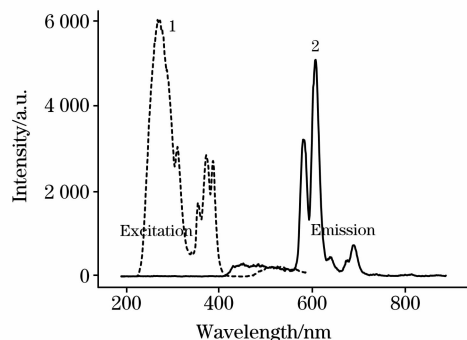
图 1 中水热法制备发光体  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}_{0.035}$  的激发光谱( $\lambda_{\text{em}}=614 \text{ nm}$ )于 281 nm 有一很强的激发吸收宽带, 其次

收稿日期: 2006-05-16, 修订日期: 2006-08-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(20261006)和吉林省科技发展计划项目(20040506-2)资助

作者简介: 董红军, 1980 年生, 延边大学理学院化学系硕士研究生 \* 通讯联系人 e-mail: csl4806@yahoo.com.cn

在 321, 366, 383, 398 nm 的 4 个激发峰归属为  $\text{Eu}^{3+}$  的  $4f$  组态内  $f-f$  跃迁吸收, 它们分别对应于  ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5H_3$ ,  ${}^5D_1$ ,  ${}^5G_1$ ,  ${}^5L_6$  的能级跃迁激发。发射光谱( $\lambda_{\text{ex}} = 281 \text{ nm}$ )以三价  $\text{Eu}^{3+}$  的发射为主, 同时也存在二价  $\text{Eu}^{2+}$  的弱发射。在 420~550 nm 之间的较弱宽带发射峰是来自  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^6 5d^1 \rightarrow {}^8S_{7/2}$  跃迁发射。在 595, 619 nm(最强), 653 nm, 702 nm 四组线状谱峰分别对应于三价  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J (J=1, 2, 3, 4)$  跃迁发射。基质中三价  $\text{Eu}^{3+}$  可通过  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  与  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  发射强度的比值  $k$  来衡量,  $k$  值越小其对称性越弱<sup>[10]</sup>。在  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}_{0.035}$  发光体中的  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  与  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  的强度比值  $k$  为 1.58。表明  $\text{Eu}^{3+}$  在基质晶格中同时占据两种格位, 以非反演对称中心格位的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  电偶极跃迁发射占优势。本文采用水热法制备的  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}_{0.035}$  发光体在 281 nm 激发下于 590~710 nm 之间只有  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J (J=1, 2, 3, 4)$  能级跃迁发射, 文献<sup>[11]</sup>中用溶胶-凝胶法制备的  $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  薄膜的发射光谱除此之外, 在 500~570 nm 间还存在  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{1,2}$  与  ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_3$  的高能级跃迁发射, 这是由于水热法制备的发光体基质中存在高能声子, 导致  ${}^5D_J$  能级间的跃迁以多声子弛豫为主。



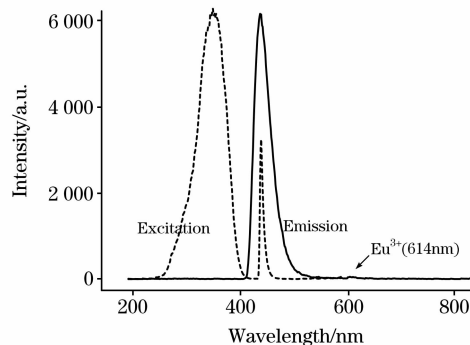
**Fig. 1** Excitation and emission spectra of  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}_{0.035}$  Prepared with hydrothermal method at  $180 \text{ }^\circ\text{C}$   
1:  $\lambda_{\text{ex}} = 281 \text{ nm}$ ; 2:  $\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$

图 2 为高温固相法制备  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}_{0.035}$  的激发光谱( $\lambda_{\text{em}} = 459 \text{ nm}$ )。在 358 nm 处带状强激发是来自  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f \rightarrow 5d$  跃迁吸收, 448 nm 处出现线状激发峰, 此现象极其少见, 产生原因尚需进一步查明。发射光谱( $\lambda_{\text{ex}} = 353 \text{ nm}$ )。在 446 nm 有  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^6 5d^1 \rightarrow {}^8S_{7/2}$  带状跃迁强发射,  $\text{Eu}^{3+}$  的发射极弱。从图 1 和图 2 可见水热法与固相法制备所得的组成相同的  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}_{0.035}$  发光体, 二者激发光谱和发射光谱完全不同。前者主要是  $\text{Eu}^{3+}$  的发射(619 nm),  $\text{Eu}^{2+}$  的发射(443 nm)很弱; 而后者主要是  $\text{Eu}^{2+}$  的发射(446 nm),  $\text{Eu}^{3+}$  的发射(614 nm)极弱。

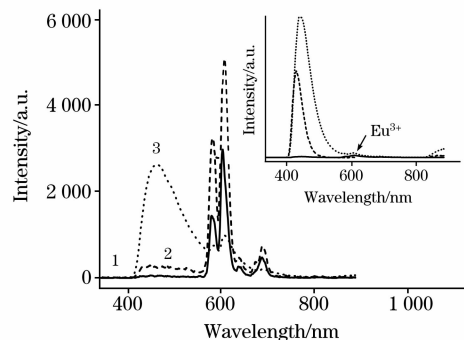
## 2.2 激发波长对 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}_{0.035}$ 发射光谱的影响

图 3 为水热法制备的  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}_{0.035}$  发光体在 254 和 281 nm 激发下主要发射位置。615 和 619 nm 来自于  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  跃迁发射,  $\text{Eu}^{2+}$  在 461 和 463 nm 的  $4f^6 5d^1 \rightarrow {}^8S_{7/2}$  跃迁发射很弱; 而 365 nm 激发则主要以 471 nm 处  $\text{Eu}^{2+}$  的宽带强发射为主,  $\text{Eu}^{3+}$  的发射却较弱。固相法(右上角)制备的  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}_{0.035}$  发光体在 353 和 365 nm 激发

下都主要表现为  $\text{Eu}^{2+}$  的强发射,  $\text{Eu}^{3+}$  的发射极弱, 254 nm 激发  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  发射均较弱。由此可见激发波长对水热法制备发光体的发射光谱有较大影响; 但是对固相法制备的发光体的发射光谱影响不大。两种方法制备的  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}_{0.035}$  发光体  $\text{Eu}^{2+}$  的发射强度均随激发波长的增大而增强。当改变激发波长时  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  与  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  的发射强度比值  $k$  变化较大, 表明激发条件对  $\text{Eu}^{3+}$  在基质  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$  中所占格位的对称性有影响, 激发波长越小,  $k$  值越大, 有利于占据非反演对称中心格位的  $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  的电偶极跃迁发射。激发波长对两种方法制备的  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}_{0.035}$  发光体发射光谱的发射位置、强度及  $k$  值的影响详见表 1 和表 2。



**Fig. 2** Excitation and emission spectra of  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}_{0.035}$  Prepared with high temperature solid method at  $860 \text{ }^\circ\text{C}$   
1:  $\lambda_{\text{ex}} = 353 \text{ nm}$ ; 2:  $\lambda_{\text{em}} = 459 \text{ nm}$



**Fig. 3** Emission spectra of  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}_{0.035}$  at different excitation wavelengths  
1:  $\lambda_{\text{ex}} = 254$ ; 2:  $\lambda_{\text{ex}} = 281$ ; 3:  $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$

## 2.3 浓度对 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}$ 发射强度的影响

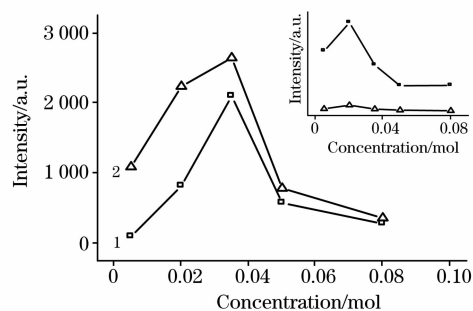
图 4 为水热法制备  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}$  ( $\text{Eu} = 0.005 - 0.080 \text{ mol}$ ) 发光体的发射光谱。在 254 nm 激发下主要是  $\text{Eu}^{3+}$  的强发射( $\Delta$ 表示), 而在 365 nm 激发下则  $\text{Eu}^{2+}$  的发射很强( $\square$ 表示), 两种激发条件下  $\text{Eu}$  离子的最佳浓度均为 0.035 mol。固相法制备的  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}$  ( $\text{Eu} = 0.005 - 0.080 \text{ mol}$ ) 发光体(图 4 右上)在 254 nm 激发下  $\text{Eu}^{3+}$  的发射极弱( $\Delta$ 表示), 而在 365 nm 激发得到的  $\text{Eu}^{2+}$  发射却很强( $\square$ 表示), 两种激发条件下  $\text{Eu}$  离子的最佳浓度为 0.020 mol。当  $\text{Eu}$  离子浓度在 0.005~0.080 mol 范围时, 水热法制备的发光体得到的发射光谱既有  $\text{Eu}^{3+}$  的发射又有  $\text{Eu}^{2+}$  的发射, 而固相法制备的

**Table 1** Effect on peak, intensity,  $k$  value of  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}_{0.035}$  by hydrothermal method

	$\lambda_{\text{ex}}254/\text{nm}$		$\lambda_{\text{ex}}281/\text{nm}$		$\lambda_{\text{ex}}365/\text{nm}$	
	$\lambda/\text{nm}$	$I/\text{a. u.}$	$\lambda/\text{nm}$	$I/\text{a. u.}$	$\lambda/\text{nm}$	$I/\text{a. u.}$
$\text{Eu}^{3+}$	615	2 988	619	5 103	619	988
$\text{Eu}^{2+}$	461	60	463	312	471	2 643
$k/\%$	2.06		1.58		1.30	

**Table 2** Effect on peak, intensity,  $k$  value of  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}_{0.035}$  by solid method

	$\lambda_{\text{ex}}254/\text{nm}$		$\lambda_{\text{ex}}353/\text{nm}$		$\lambda_{\text{ex}}365/\text{nm}$	
	$\lambda/\text{nm}$	$I/\text{a. u.}$	$\lambda/\text{nm}$	$I/\text{a. u.}$	$\lambda/\text{nm}$	$I/\text{a. u.}$
$\text{Eu}^{3+}$	624	195	614	68	622	366
$\text{Eu}^{2+}$	461	113	446	6 186	461	10 000
$k/\%$	1.65		1.55		1.12	



**Fig. 4** Emission intensity of  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}$  with different Eu concentration

$\text{Eu} = 0.005, 0.020, 0.035, 0.050, 0.080 \text{ mol}$

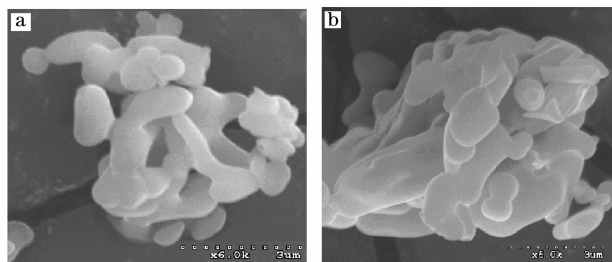
1:  $\lambda_{\text{ex}} = 365$ ;  $\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$

发光体得到的发射光谱却只有  $\text{Eu}^{2+}$  的强发射,  $\text{Eu}^{3+}$  的发射极弱。说明 Eu 离子的浓度对  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}$  发光体光谱特

征的影响不大, 制备方法和激发条件却对其光谱特征的影响较大。

#### 2.4 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}_{0.035}$ 的 SEM 图

图 5 为用 SEM 摄取高温固相法在空气条件下制备的  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}_{0.035}$  粉末晶体外貌 (a), 表面光滑呈椭圆形颗粒, 平均粒度  $0.82 \mu\text{m}$ 。在还原气氛下发光体 (b) 形貌与 (a) 相似, 平均粒度  $1.06 \mu\text{m}$ 。



**Fig. 5** SEM photographs of  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}_{0.035}$

(a): Prepared in the air; (b): Prepared in reductive atmosphere

### 3 结 论

$\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$  基质结构具有  $(\text{B}_5\text{O}_9)_\infty$  基团的网路隧道, 它对  $\text{Eu}^{2+}$  有保护作用。当掺杂不同浓度 Eu 时, 固相法制备的  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}$  系列发光体主要存在  $\text{Eu}^{2+}$ , 获得的却是蓝色发光材料。而水热法制备的系列发光体  $\text{Eu}^{3+}$  与  $\text{Eu}^{2+}$  共存, 获得的是红/蓝发射为一体的发光材料。掺杂 Eu 离子的浓度对  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}$  发光体光谱特征的影响不大, 但制备方法和激发条件却对发光体光谱特征的影响较大。还原气氛与空气条件下制备  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}$  发光体的形貌相似但粒度不同, 产品结晶完美、表面光滑、颗粒度适中, 符合粉末发光体材料应用的涂敷要求, 具有潜在的应用前景。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Dotsenko V. J. Mater Chem. , 2000, 10(2): 561.
- [ 2 ] Sidorenko A V, Bos A J J, Dorenbos P, et al. Journal of Applied Physics 2004, 95(12): 7898.
- [ 3 ] Knitel M J, Bom V R, Dorenbos P, et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A, 2000, 449(3): 578.
- [ 4 ] Sidorenko A V, et al. J. Phys. : Condens. Matter. , 2004, 16: 4131.
- [ 5 ] Dotsenko V P, Berezovskaya I V, Pyrogenko P V, et al. Journal of Solid State Chemistry, 2002, 166(2): 271.
- [ 6 ] Meijerink A, Blasse G. J. Phys. D: Appl. Phys. , 1991, 24: 626.
- [ 7 ] Lloyd M D J, Levasseur A, Fouassier C J. Solid State Chem. . 1973, 6: 179.
- [ 8 ] Qing Z, Nathan K, Mark R, et al. Journal of Luminescence, 2003, 104(1-2): 65.
- [ 9 ] Nakamura S, Inabe K, Takeuchi N. Jpn. J. Appl. Phys. , 1992, 31(6A): 1823.
- [ 10 ] LIU Huang-qing, QIN Wei-ping, ZHANG Ji-sen(刘晃清, 秦伟平, 张继森). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(1): 19.
- [ 11 ] GU Mu, QIU Long-qing, LIU Xiao-lin, et al(顾 牧, 邱隆清, 刘小林, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(8): 1190.

## Study on Spectral Properties of $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}$ Prepared with Hydrothermal Method and Solid Method

DONG Hong-jun, CHANG Shu-lan\*

College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China

**Abstract** Effects of preparation methods (hydrothermal method and high temperature solid method), excitation condition, and Eu ions concentration on spectral properties of  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}$  phosphor were studied. The effects of preparation condition on crystal photographs were also discussed. The result showed that the  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}$  phosphors prepared with hydrothermal method had mainly  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J (J=1,2,3,4)$  emission of  $\text{Eu}^{3+}$  with 254 nm excitation and  $4f^6 5d^1 \rightarrow ^8S_{7/2}$  emission of  $\text{Eu}^{2+}$  with 365 nm excitation, the one prepared with high temperature solid method had mainly  $4f^6 5d^1 \rightarrow ^8S_{7/2}$  emission of  $\text{Eu}^{2+}$  with 365 nm excitation and very weak emissions of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  with 254 nm excitation. Eu ions concentration hardly affected spectral properties, but the preparation method and excitation conditions had remarkable influence on the properties. SEM revealed that the products prepared both in the air and reductive atmosphere had consummate crystal, slippery surface and appropriate size (0.82-1.06  $\mu\text{m}$ ).

**Keywords** Hydrothermal method; High temperature solid method;  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}$ ; Spectral properties

(Received May 16, 2006; accepted Aug. 18, 2006)

\* Corresponding author