

$M\text{BiO}_2\text{Cl}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 材料的合成、 能带计算及发光性能研究*

李会亮 袁军林 王小军 赵景泰† 张志军 杨昕昕

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

(2008 年 6 月 2 日收到 2008 年 9 月 8 日收到修改稿)

采用固相合成方法制备出 CaBiO_2Cl , SrBiO_2Cl 和 BaBiO_2Cl 粉体, 研究了该 Sillen 系列铋基氧卤化合物的光学带隙、电子结构及发光性能. 基于密度泛函理论计算表明, SrBiO_2Cl 和 BaBiO_2Cl 均为直接带隙半导体材料, 与吸收光谱实验结果相符合. 在 X 射线和紫外光激发下三者均具有宽的可见光发射带(400—550 nm), 尤其是 BaBiO_2Cl 粉体的光输出强度约为 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) 粉体光输出强度的 1.4 倍, 并且具有更短的衰减时间, 发光衰减时间的主要部分为 100 ns (22%) 和 300 ns (41%), 而 BGO 粉体的主要衰减时间为 300 ns (75%). 实验分析表明, 该化合物发光性能与晶体结构中 Bi—O(Cl) 键长及碱土金属离子的半径相关. 同时 BaBiO_2Cl 具有较大的密度(6.98 g/cm³), 因此它是一种具有潜在应用价值的闪烁材料.

关键词: 光致发光, 电子结构, Sillen 化合物

PACC: 7855, 7125, 7840, 2940M

1. 引 言

1942 年英国科学家 McKeag^[1] 发明了单一组分的 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2 \cdot \text{Sb}, \text{Mn}$ 材料. 由于该材料为单一基质、发光效率高、光色可调、原料丰富、价格低廉, 从实用化至今一直是直管荧光灯用的主要发光材料, 人们称之为卤粉. 之后人们对卤粉的发光机理、反应过程、物理特性进行了深入研究, 并且优化了材料的制备工艺, 该体系的量子效率已高达 0.97, 接近了理论值^[2]. 人们对 PbWO_4 和 $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 等闪烁材料做了大量研究^[3,4]. 同时, 卤化物无机闪烁材料也是研究热点之一, 已经制备出一系列的闪烁晶体(如 $\text{NaI}(\text{Tl}), \text{CsI}$), 它们均为无色透明的立方晶体^[5]. BaF_2 既具有较宽的透光范围(190—1200 nm)和较高的透光率, 又具有良好的闪烁性能, 发光强度与温度无关, 是迄今为止衰减速度最快的闪烁体. 另外, Ce^{3+} 掺杂的 $\text{LaCl}_3, \text{LaBr}_3$ 和 LuI_3 等闪烁材料也得到了大量

研究^[6].

Sillen^[7] 发现并且测定了一系列层状铋基氧卤化合物, 称之为 Sillen 系列 $[\text{M}_2\text{O}_2]X_m$ (M 代表金属离子, X 代表卤素). 他提出了该系列的理想结构, 氧离子层和卤离子层相间交叉排列, 阳离子处于氧离子层和卤离子层之间, 当改变氧离子层与卤离子层层数之比或改变两者的叠合方式时, 将产生多种多样的复杂结构. Sillen 采用符号 m ($m = 1, 2, 3$) 表示卤离子层的层数, 卤离子层的两边为类似萤石结构的 Bi—O 层, 即 $[\text{M}_2\text{O}_2]$. 该系列的典型化合物有 PbBiO_2Cl (X_1), BiOCl (X_2) 和 $\text{Ca}_{1.25}\text{Bi}_{1.5}\text{O}_2\text{Cl}_3$ (X_3).

综上所述可知, 探索新的氧卤化合物发光体系, 研究发光性能与结构的关系, 寻找具有潜在应用价值的荧光粉及无机闪烁材料基质具有重要意义. 本文采用实验与计算相结合的方法研究了 $M\text{BiO}_2\text{Cl}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 材料的发光性能, 并对发光机理进行分析和讨论.

* 国家自然科学基金重点项目(批准号: 50332050), 国家重点基础研究发展规划(批准号: 2007CB936704)和中国科学院国际合作计划资助的课题.

† E-mail: jtzha@mail.sic.ac.cn

2. 实 验

2.1. 样品制备

先制备 BiOCl 化合物粉体, 以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 KCl 为初始反应物, 分别溶解于稀硝酸和蒸馏水中, 然后两者混合得到白色沉淀, 在 100°C 烘箱中干燥得到 BiOCl 粉体. 将 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 分别与 BiOCl 粉体按化学计量比机械研磨并充分混合均匀, 然后放入氧化铝坩埚中, 置入马弗炉在 800°C 中煅烧 12 h, 得到粉末样品.

2.2. 表征方法

采用 RigakuD/max 2200 型粉末 X 射线衍射仪进行物相测定 ($\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 20 mA). 采用 Hitachi U-3010 型紫外-可见漫反射光谱吸收仪估算半导体材料的光学带隙.

基于密度泛函理论采用 CASTEP 软件计算三种材料的能带结构及分波态密度 (PDOS)^[8]. 电子交换关联项采用广义梯度近似, 自洽系数为 1.0×10^{-6} .

紫外激发发光测试仪器为 Perkin Elmer LS-55 型荧光光谱仪, 激发光源是氙灯. X 射线激发荧光光谱仪和脉冲 X 射线激发荧光光谱仪选用 F30 III-2 型移动式诊断 X 射线机作为激发源部分, 采用高压硅堆全波整流, 最大额定容量为电压 85 kV (峰值), 电流 30 mA.

3. 结果及讨论

3.1. 物相分析

由粉末 X 射线衍射分析可知, 所有样品均为纯相 (图 1). CaBiO_2Cl 为单斜晶系, 空间群为 $P2_1/m$, 晶胞参数为 $a = 0.7731 \text{ nm}$, $b = 0.4123 \text{ nm}$, $c = 0.6398 \text{ nm}$; $\beta = 105.21^\circ$, 偏离理想的 Sillen 结构^[9]. SrBiO_2Cl 的晶胞参数为 $a = 0.5711 \text{ nm}$, $b = 1.2408 \text{ nm}$, $c = 0.5589 \text{ nm}$. BaBiO_2Cl 的晶胞参数为 $a = 0.5880 \text{ nm}$, $b = 1.2945 \text{ nm}$, $c = 0.5677 \text{ nm}$. SrBiO_2Cl 和 BaBiO_2Cl 均为正交晶系, 空间群为^[10,11] $Cmcm$.

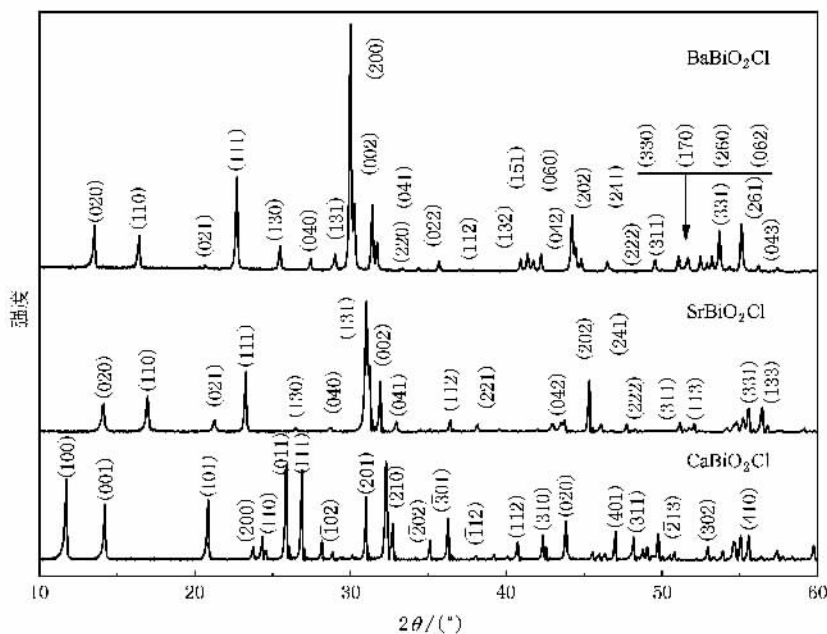


图 1 $M\text{BiO}_2\text{Cl}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 粉末物相分析

3.2. 电子结构计算

基于密度泛函理论计算得到的 $M\text{BiO}_2\text{Cl}$ 电子结构如图 2—图 4 所示. SrBiO_2Cl 和 BaBiO_2Cl 的能

带结构及 PDOS 相似, 它们的价带顶和导带底处于 K 空间的同一个位置, 表明为直接带隙半导体材料. 带隙分别为 2.95 和 3.1 eV. 从态密度图可以看出, 导带主要由 Bi p 轨道及 Sr p 轨道 (或 Ba d 轨

道)构成,价带主要由 O p 轨道和 Cl p 轨道并混杂少量碱土元素 s 轨道构成,由两者的态密度图可知,Bi d 轨道基本不参与成键.从 PDOS 图还可以看出,Bi—O 键结合能大于 Bi—Cl 键结合能.而

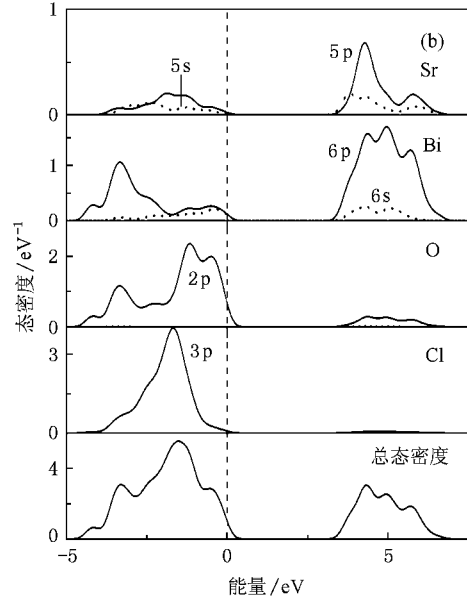
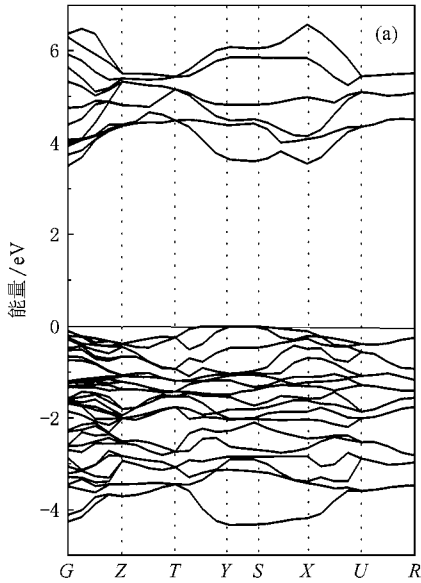


图 2 SrBiO₂Cl 的电子结构及态密度 (a)能带结构 (b)总态密度和 PDOS

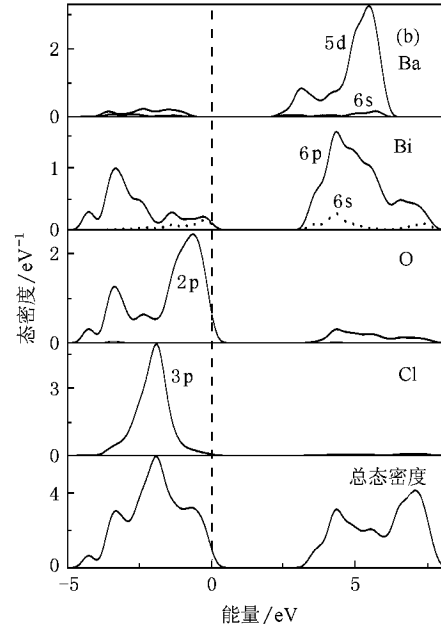
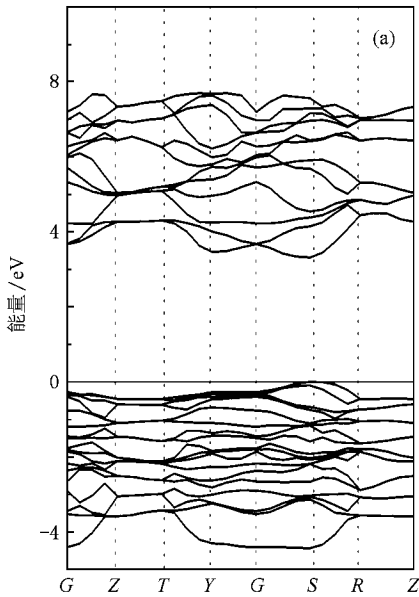


图 3 BaBiO₂Cl 的电子结构及态密度 (a)能带结构 (b)总态密度和 PDOS

3.3. 紫外-可见光吸收光谱测试

MBiO₂Cl 粉体的紫外-可见光吸收光谱如图 5

CaBiO₂Cl 结构与以上两者不同,带隙为 2.8 eV,主要是由于 Ca²⁺ 半径较小,为达到稳定结构,它的对称性降低,Ca²⁺ 配位数从 8(4O+4Cl)变到 7(4O+3Cl),能带结构随之改变.

所示.图 5 中的曲线 a 为 CaBiO₂Cl 粉体吸收光谱,曲线 b 为 SrBiO₂Cl 粉体吸收光谱,曲线 c 为 BaBiO₂Cl 粉体吸收光谱.根据吸收系数与吸收波长

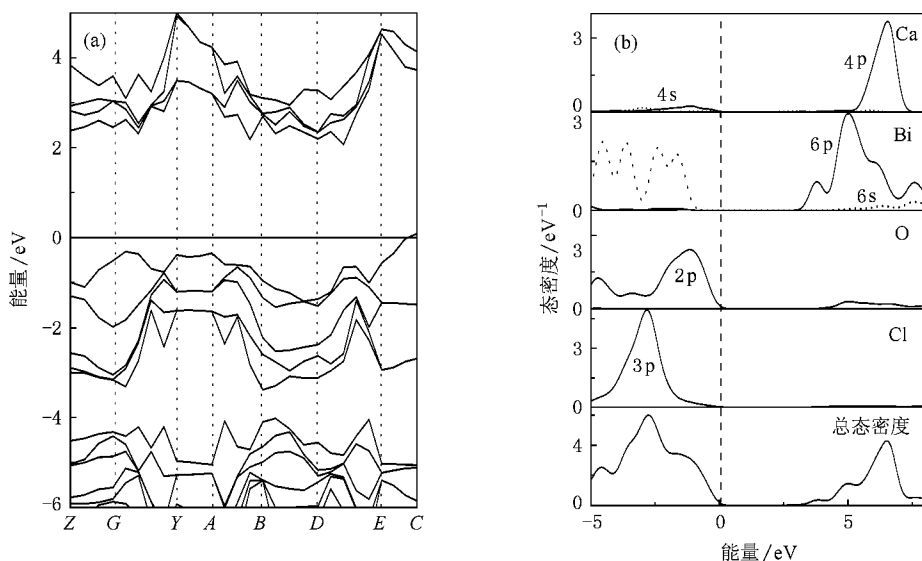


图4 CaBiO_2Cl 的电子结构及态密度 (a) 能带结构 (b) 总态密度和 PDOS

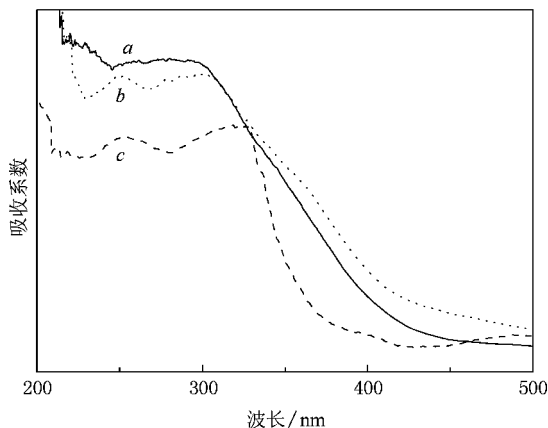


图5 $M\text{BiO}_2\text{Cl}$ ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$) 粉体紫外-可见光吸收光谱

的关系,通过下式可以计算该材料的光学带隙^[12,13]:

$$\alpha h\nu = K(h\nu - E_g)^{n/2}, \quad (1)$$

式中 α 为吸收因子, ν 为光子频率, K 为比例系数, E_g 为光学带隙。(1)式中的 n 表示材料的电子跃迁特征,如 $n = 1$ 对应于直接跃迁, $n = 4$ 对应于间接跃迁。 n 和 E_g 的数值通过以下步骤确定:首先,初步估算出 E_g 的数值,在方程两边取对数并作适度转换,画出 $\ln(\alpha h\nu) - \ln(h\nu - E_g)$ 曲线,对曲线进行线性拟合,所得直线的斜率即为 n 值。作 $(\alpha h\nu)^{2/n} - h\nu$ 曲线,在带边附近作切线,使之与 $h\nu$ 坐标轴相交,所得截距为半导体的光学带隙。利用(1)式计算表明, SrBiO_2Cl 粉体为直接跃迁,带隙为 3.1 eV; BaBiO_2Cl 粉体为直接跃迁,带隙为 3.2 eV。这与以上电子结构

理论计算结果相符合。

3.4. 发光性能分析

Bi^{3+} 在发光材料应用中既可以作为敏化剂也可以作为激活剂^[14,15]。在无机闪烁材料应用方面, $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO), $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) 及 Bi_2TeO_5 (BTO) 等已有大量的研究^[16-19]。 Bi^{3+} 具有 $6s^2$ 孤对电子,基态为 1S_0 , 激发态为 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 和 1P_1 , 它们的能量逐渐升高。 Bi^{3+} 通常表现为 1S_0 到 3P_1 或 1P_1 的激发跃迁,因为 $^1S_0 \rightarrow ^3P_0$ 和 $^1S_0 \rightarrow ^3P_2$ 跃迁是禁止的,但是 $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ 跃迁由于自旋-轨道耦合作用解禁,在非对称性晶格光模作用下 $^1S_0 \rightarrow ^3P_2$ 跃迁可以解禁, $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ 跃迁为电偶极跃迁。

室温下, $M\text{BiO}_2\text{Cl}$ ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$) 粉体的紫外激发和发射光谱如图 6 所示,图中 λ_{ex} 为激发光波长, λ_{em} 为发射光波长。它们的发光谱相似,在波长为 400—550 nm 的可见光区出现相应的发光峰。 CaBiO_2Cl 和 SrBiO_2Cl 粉体的激发光谱相近,而 BaBiO_2Cl 粉体在 260 nm 处出现一个明显的激发峰。根据发光谱的特征,我们认为 $M\text{BiO}_2\text{Cl}$ ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$) 粉体的发射光谱为 Bi^{3+} 的 $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$ 跃迁,它对应于 Bi^{3+} 的 $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ 激发吸收。 SrBiO_2Cl 粉体的发光峰位于 450 nm 处,而 BaBiO_2Cl 粉体发光峰位于 480 nm 处,这主要是由电子云重排效应引起的,即 $\text{Sr}-\text{O}(\text{Cl})$ 的离子键合更强,而 $\text{Ba}-\text{O}(\text{Cl})$ 的离子键合较弱,引起激发和发射带蓝移。室温下, BaBiO_2Cl 粉体

和 BGO 粉体的 X 射线激发发光谱相似,但是 BaBiO_2Cl 粉体的光输出强度较高,约为 BGO 粉体光输出强度的 1.4 倍. 它们的荧光衰减曲线如图 7 所示,其衰减时间可以由三个指数函数进行拟合, BaBiO_2Cl 粉体的分段衰减时间分别为 100 ns (22%),

300 ns (41%) 和 600 ns (37%), 要比 BGO 粉体的分段衰减时间 (100 ns (8%), 300 ns (75%), 1000 ns (17%)) 短. 另外, BaBiO_2Cl 材料的密度为 6.98 g/cm^3 . 综合以上数据,表明 BaBiO_2Cl 是一种具有潜在应用价值的闪烁材料.

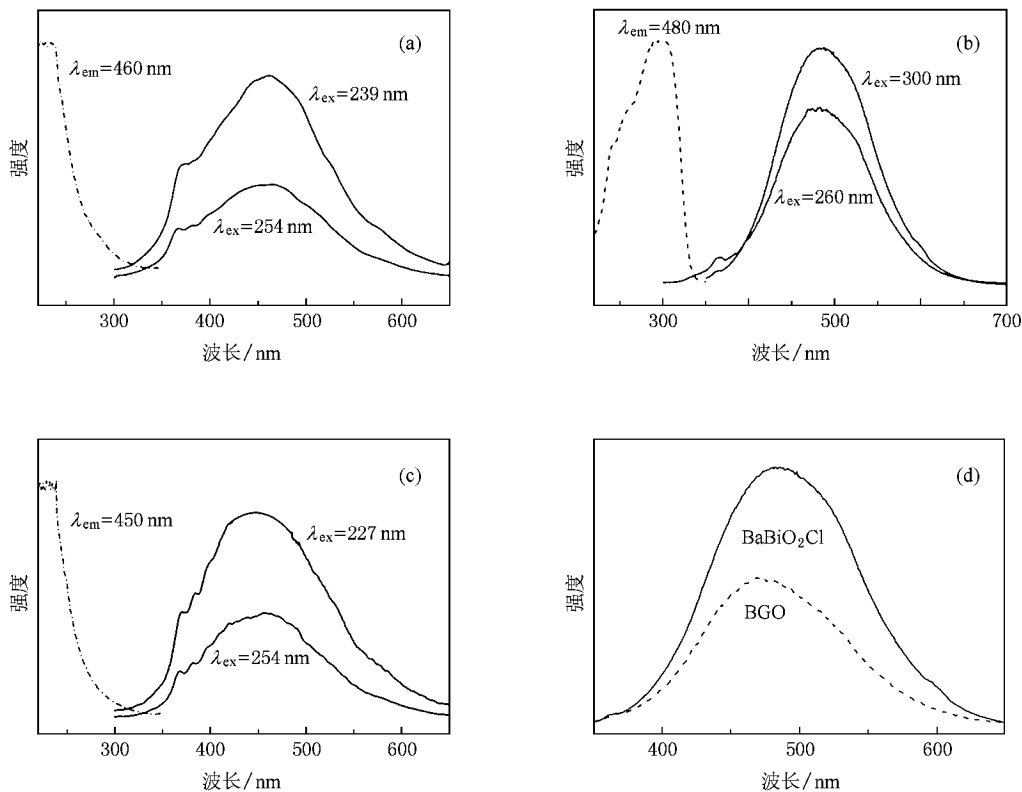


图 6 $M\text{BiO}_2\text{Cl}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 粉体在不同激发条件下的发射光谱 (a) CaBiO_2Cl 粉体紫外激发及发射光谱, (b) BaBiO_2Cl 粉体紫外激发及发射光谱, (c) SrBiO_2Cl 粉体紫外激发及发射光谱, (d) BaBiO_2Cl 和 BGO 粉体在 X 射线激发条件下的发射光谱

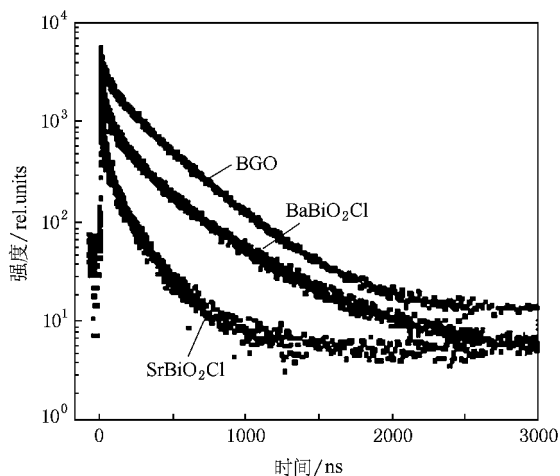


图 7 室温下 BaBiO_2Cl 和 BGO 粉体荧光衰减曲线

可见光区的发光性能与晶体结构、 Bi^{3+} 配位环境密切相关. $M\text{BiO}_2\text{Cl}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 化合物中 $M-\text{O}$ 键长随 M^{2+} 半径增大而增大, 其平均键长分别为 0.2375, 0.2465 和 0.2657 nm. $M-\text{Cl}$ 的键长随 M^{2+} 半径增大而增大, 其平均键长分别为 0.3123, 0.3304 和 0.3339 nm. 它们的 $M-\text{O}$ 键长小于 $M-\text{Cl}$ 键长, Bi^{3+} 位置偏离双八面体中心. $\text{Bi}-\text{O}$ 键长小于 $\text{Bi}-\text{Cl}$ 键长, 说明 Bi^{3+} 的 $6s^2$ 孤对电子是光活性的. $\text{Bi}-\text{Cl}$ 键长随 M^{2+} 半径增大而增大, 其平均键长分别为 0.3443, 0.3509 和 0.3663 nm. 这三种粉体的发光性能变化规律与键长变化规律相一致.

4. 结 论

本文研究了 Sillen 系列铋基氧卤化合物

$CaBiO_2Cl$, $SrBiO_2Cl$ 和 $BaBiO_2Cl$ 粉体的光学带隙、电子结构及发光性能. 基于密度泛函理论计算, 得出发光基质本身的物理性质, 为发光性能分析提供了研究思路. 材料电子结构计算结果与紫外-可见光吸收光谱实验相符. 在 X 射线和紫外光激发下, 三者均具有较宽的可见光发射带(400—550 nm), 发射光谱

为 Bi^{3+} 的 $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$ 跃迁, 它对应于 Bi^{3+} 的 $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ 激发跃迁. 发光性能与晶体结构及 Bi^{3+} 配位环境密切相关. $BaBiO_2Cl$ 粉体的光输出强度约为 BGO 粉体光输出强度的 1.4 倍, 并且具有较短的衰减时间, 因此它是一种具有潜在应用价值的闪烁材料.

- [1] McKeag A H ,Ranby P W 1942 *J. Am. Ceram. Soc.* **1** 1
- [2] Xu X R ,Su M Z 2004 *Luminescence and Luminescence Materials* (Beijing :Chemical Industry Press)(in Chinese)[徐叙、苏勉曾 2004 发光学与发光材料(北京:化学工业出版社)]
- [3] Yan C F ,Zhao G J ,Xu J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3745 (in Chinese)[严成锋、赵广军、徐 军 2005 物理学报 **54** 3745]
- [4] Liu B ,Shi C S ,Hu G Q 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2078 (in Chinese)[刘 波、施朝淑、胡关钦 2000 物理学报 **49** 2078]
- [5] Van Sciver W ,Hofstadter R 1951 *Phys. Rev.* **84** 1062
- [6] Zhang M R ,Wei J 2004 *J. Chin. Ceram. Soc.* **32** 384 (in Chinese)[张明荣、韦 瑾 2004 硅酸盐学报 **32** 384]
- [7] Sillen L G 1941 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **248** 122
- [8] Segall M ,Linda P ,Probert M ,Pickard C ,Hasnip P ,Clark S ,Payne M 2002 *J. Phys. :Condens. Matter* **14** 2717
- [9] Fray S M ,Milne C J ,Lightfoot P 1997 *J. Solid State Chem.* **128** 115
- [10] Kennard M A ,Jacques D ,Jean G ,Tressaud A 1995 *J. Solid State Chem.* **117** 201
- [11] Burch R ,Chalker S ,Loader R ,Thomas J M ,Ueda W 1992 *Appl. Catal.* **82** 77
- [12] Butler M A 1977 *J. Appl. Phys.* **48** 1914
- [13] Tang J ,Zou Z ,Ye J 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 14265
- [14] Blasse G 1988 *Prog. Solid State Chem.* **18** 79
- [15] Hernandez J 2001 *J. Alloy Compld.* **323** 714
- [16] Ivanov V Y ,Kruzhalov A V 1987 *Nucl. Instrum. Meth. A* **261** 150
- [17] Gunter P ,Huignard J P 1988 *Materials and Their Applications* (Vol. 61)(Berlin :Springer)
- [18] Mandula G ,Kovacs L ,Peter A ,Hartmann E 1992 *Opt. Mater.* **1** 161
- [19] Setlur A 2006 *Opt. Mater.* **29** 410

Synthesis ,electronic structure and optical properties of $MBiO_2Cl$ ($M = Ca ,Sr ,Ba$)^{*}

Li Hui-Liang Yuan Jun-Lin Wang Xiao-Jun Zhao Jing-Tai[†]

Zhang Zhi-Jun Yang Xin-Xin

(*Shanghai Institute of Ceramics ,Chinese Academy of Sciences ,Shanghai 200050 ,China*)

(Received 2 June 2008 ; revised manuscript received 8 September 2008)

Abstract

The absorption , electronic structure and luminescence spectrum of three Sillen bismuth oxyhalides , $CaBiO_2Cl$, $SrBiO_2Cl$ and $BaBiO_2Cl$, are reported and analyzed. The calculated electronic structure by the density functional theory shows that both $SrBiO_2Cl$ and $BaBiO_2Cl$ are semiconductors with direct band gap , which are consistent with the results of ultraviolet (UV)-vis diffuse reflectance experiment. The X-ray and UV excited luminescent spectra show a broad emission band extending from 400 to 550 nm at room temperature. The light yield of $BaBiO_2Cl$ powders is about 1.4 times that of $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO) powders at room temperature under X-ray excitation , and $BaBiO_2Cl$ powders have shorter decay times of 100 ns (22%) , 300 ns (41%) and 600 ns (37%) , compared with those of the BGO powders. The luminescence properties show a correlation between Bi—O(Cl) distance and radius of M^{2+} ions. Considering that the density of $BaBiO_2Cl$ is 6.98 g/cm^3 , it may be a potential practical scintillator.

Keywords : luminescence , electronic structure , Sillen compounds

PACC : 7855 , 7125 , 7840 , 2940M

^{*} Project supported by the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50332050) , the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2007CB936704) and the International Cooperation Program of Chinese Academy of Sciences.

[†] E-mail : jtzha@ mail . sic . ac . cn