

KCaF₃中Eu²⁺的光谱性质和价态稳定

刘应亮*

(暨南大学化学系, 广州 510632)

石春山

(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)

本文报道 KCaF₃基质中 Eu²⁺ 的光谱特征及浓度对 Eu²⁺ 发光的影响并观察到 Eu²⁺ 对 Tb³⁺ 产生能量传递的新现象, 详细讨论 Eu²⁺ 在基质中的价态稳定及其转换。

关键词: 氟化钙钾 二价铕 光谱性质 价态稳定

前言

关于 KCaF₃基质中 Eu²⁺ 的光谱性质已有一些报道^[1,2], 但有关掺杂浓度与 Eu²⁺ 发光的关系、Eu²⁺ 对 Tb³⁺ 的能量传递、Eu²⁺ 的价态稳定及其转换等方面尚未见文献报道。本文报道我们对 KCaF₃·Eu²⁺ 研究的新结果。

实验部分

一. 试剂

KF、CaF₂均为分析纯试剂。由相应的高纯(99.99%)稀土氧化物制备 EuF₃、TbF₃。EuF₂用 H₂分别在1100 和900 两次高温还原由 EuF₃制得。

二. 制备

按化学计量比关系分别称量相应试剂, 研磨均匀后放入加盖的刚玉坩埚中, 置于管式炉内, 通高纯Ar气流(0.5 l/min)于850~900 灼烧反应6~8 h, 冷却出炉, 得白色多晶粉末。

三. 测试

样品结构分析采用 RIGAKU D/MAX-II B 型 X 射线粉末衍射仪; 组成分析用英国产 SP-1900型原子吸收光谱分析仪; 激发和发射光谱用日立 MPF-4型荧光分光光度计; 用日本产 MB-2型磁天平在室温下测量样品的磁化率。

* 收稿日期: 1995-07-24。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 刘应亮, 男, 35岁, 副教授, 研究方向新型荧光材料和贮氢材料。

结 果 与 讨 论

一. 基质的组成和结构

X 射线衍射分析和化学组成分析表明, KCaF₃为立方钙钛矿结构, 晶胞参数为0.8744 nm, K 的含量27.95(28.71), Ca 含量30.12(29.43) (括弧内为理论值), 卡片值和理论值符合较好。

二. Eu²⁺ 的光谱特征和浓度猝灭

图1是 KCaF₃基质中 Eu²⁺ 的激发和发射光谱, 最大激发和发射波长分别为379 nm 和425 nm。由于 Eu²⁺ 在ABF₃钙钛矿型复合氟化物中取代格位的不同, 可产生 $d \rightarrow f$ 和 $f \rightarrow f$ 两种不同的跃迁发射, 当 Eu²⁺ 取代较大的 A⁺ 离子格位时产生 $f \rightarrow f$ 跃迁尖峰, 而取代较小的 B²⁺ 离子格位则出现 $d \rightarrow f$ 跃迁带发射^[3]。对于 KCaF₃, Eu²⁺ 取代的是 Ca²⁺ 离子而不是 K⁺ 离子格位^[4], 因此 Eu²⁺ 产生的是 $d \rightarrow f$ 跃迁带发射。我们的实验结果与 Eu²⁺ 取代格位和光谱的关系是一致的。

由图1可以看到, Eu²⁺ 的激发和发射光谱存在较大的重叠, 满足 Dexter 能量传递条件^[5], 因此在 KCaF₃基质中可发生 Eu²⁺ → Eu²⁺ 的能量传递或迁移。Blasse^[6]指出, 激活离子的激发与发射重叠越大, 能量传递几率越高, 猝灭浓度就越低。图2是 KCaF₃中 Eu²⁺ 发射强度与浓度的变化关系, 可见 Eu²⁺ 的猝灭浓度约为0.01摩尔。这是由于 Eu²⁺ 的激发和发射存在部分重叠, 产生 Eu²⁺ → Eu²⁺ 能量迁移, 使得 Eu²⁺ 吸收的能量容易通过晶格迁移于某种猝灭中心, 以非辐射形式损失, 因此 Eu²⁺ 的猝灭浓度较低。而在某些氧化物基质中 Eu²⁺ 的掺杂浓度高达百分之几十仍能产生有效的荧光^[7], 原因是这些离子之间的偶极—偶极相互作用可以忽略。

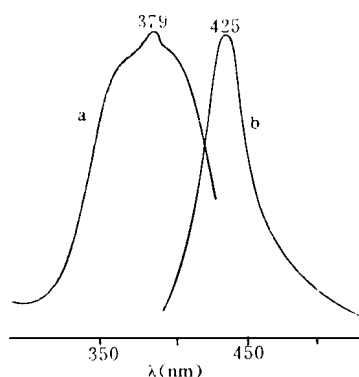


图1 KCaF₃基质中 Eu²⁺ 的激发(a)和发射(b)光谱

Fig 1 Excitation (a) and emission (b) of Eu²⁺ in KCaF₃

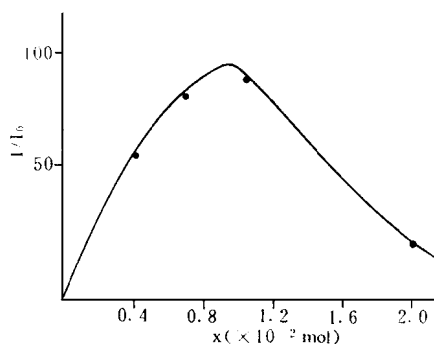


图2 KCaF₃·xEu²⁺ 中 Eu²⁺ 发射强度与掺杂浓度 x 的关系

Fig 2 Relation between emission strength of Eu²⁺ and doped concentrations

三. Eu²⁺ 对 Tb³⁺ 的能量传递

KCaF₃基质中 Eu²⁺ → Eu²⁺ 能量迁移的存在对于在紫外区吸收很弱或没有吸收的希土离子的能量传递是十分有利的^[8]。我们发现和研究了 KCaF₃基质中 Eu²⁺ 对 Tb³⁺ 能量传递的现象。

图3a 是 KCaF₃基质中单掺 Tb³⁺ 和双掺 Eu²⁺、Tb³⁺ 的样品在 Tb³⁺ 的发射波长(544 nm) 监控下的激发光谱。通过分析可知, 214 nm 和250 nm 激发带是 Tb³⁺ 的 4f → 5d 跃迁产生, 在 350和400 nm 附近的强宽激发带是 KCaF₃基质中 Eu²⁺ 的特征激发光谱。在379 nm 波长紫外

光激发下, Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4$ 到 $^7\text{F}_J$ 的跃迁发射强度大为增加, 而 Eu^{2+} 的425 nm 发射带强度显著降低。这表明 Eu^{2+} 对 Tb^{3+} 产生了能量传递。图3b 是 Eu^{2+} 和 Tb^{3+} 的能级示意图。由图4可见, Eu^{2+} 的激发光谱与 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_3$ 能级跃迁到 $^7\text{F}_J$ 能级产生的发射光谱存在较好的重叠。因此当用379 nm 紫外光激发双掺杂样品时, Eu^{2+} 的4f 电子跃迁到 $4f^65d$ 激发态($26.39 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$), 然后以共振的方式将激发能量传给 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_3$ 能级, $^5\text{D}_3$ 能级晶格弛豫到 $^5\text{D}_4$ 能级, 之后 Tb^{3+} 产生发射强度增大的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1-6$) 跃迁发射, 对于 Eu^{2+} 由于能量的传递, 激发态粒子数必然减少, 其发射强度降低。

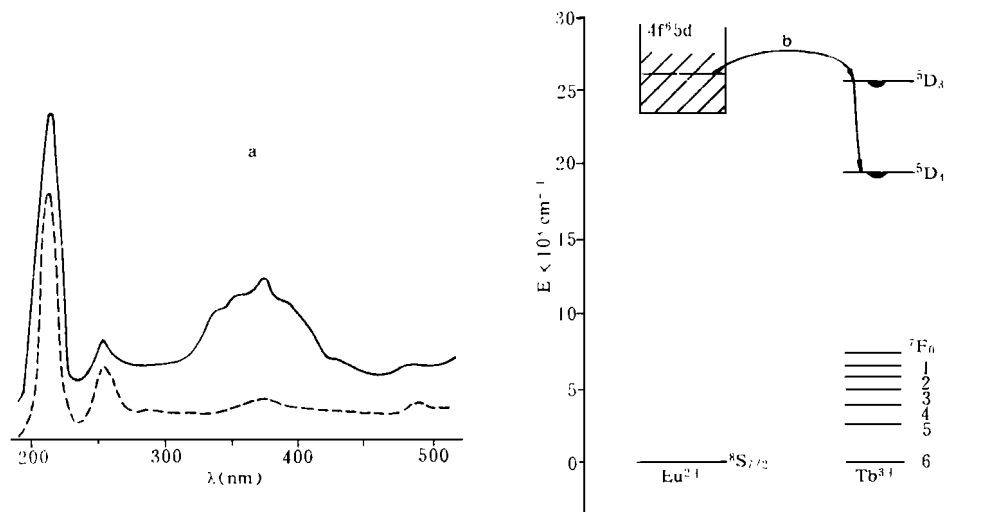


图3a KCaF_3 基质中 Tb^{3+} 的激发光谱

b KCaF_3 基质中 Eu^{2+} 和 Tb^{3+} 的能级示意图

Fig 3 a Excitation of Tb^{3+} in KCaF_3 ($\lambda_{\text{em}} = 544 \text{ nm}$)

— $\text{KCaF}_3: 0.01 \text{ Tb}^{3+}, 0.01 \text{ Eu}^{2+}$; - - - $\text{KCaF}_3: 0.01 \text{ Tb}^{3+}$

b Energy-level diagram of Eu^{2+} and Tb^{3+} in KCaF_3

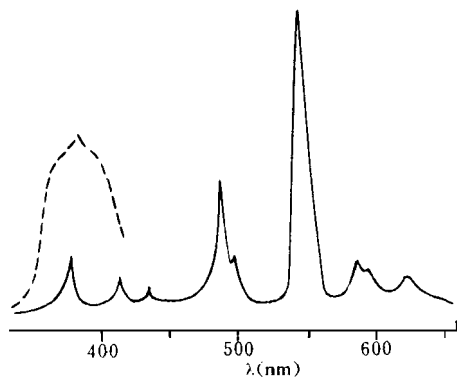


图4 KCaF_3 基质中 Eu^{2+} 的激发(虚线)和 Tb^{3+} 的发射(实线)光谱

Fig 4 Excitation (dashed line) of Eu^{2+} and emission (solid line) of Tb^{3+} in KCaF_3

· Eu^{2+} 的价态稳定和转换

我们采用磁化率和荧光光谱法第一次详细讨论了 KCaF_3 基质中 Eu^{2+} 的价态稳定和转换。应用磁化率法测量 KCaF_3 基质中掺杂 Eu^{3+} 高温反应后转换为 Eu^{2+} 的百分含量, 从定量的角度考察 Eu^{2+} 的价态稳定与转换。先作标准工作曲线, 在完全还原气氛下合成掺杂 Eu^{3+} (EuF_3) 分别为0.1%、0.5%、1%、1.5% mol 的四个样品, 得到克磁化率 χ_g 与 Eu^{2+} 浓度 x 的关系, 如图5所示。可见, Eu^{2+} 的浓度与 χ_g 呈线性关系。将上述四个样品作荧光光谱分析, 结果表明, 即使掺杂 Eu^{3+} 量为1.5% mol, 也只出现

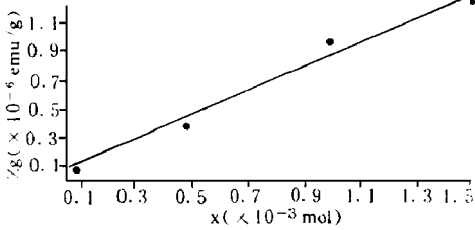


图5 KCaF₃·xEu²⁺ 克磁化率与 x 的关系
Fig 5 Dependence of gram magnetic susceptibility of KCaF₃·xEu²⁺ on concentration of Eu²⁺

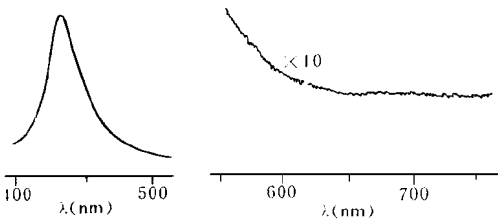


图6 KCaF₃·Eu²⁺ 发射光谱
Fig 6 Emission of Eu²⁺ in KCaF₃

加, 而Eu³⁺发射强度则随H₂含量增加而减弱。从表1和图7还可说明, 在KCaF₃基质中即使完全掺杂Eu³⁺, 高温反应后也有相当数量的Eu²⁺稳定存在于KCaF₃基质晶格之中, 或者说KCaF₃基质中Eu²⁺的价态是稳定的。

Eu²⁺的特征发射, 放大10倍仍未观察到Eu³⁺的发射光谱, 如图6所示。因此可以认为完全还原气氛中反应后Eu³⁺已完全转变为Eu²⁺, 即Eu²⁺的量等于掺杂的Eu³⁺量。将掺1% mol EuF₃的试样分别在三种不同气氛中反应, 测得的克磁化率与对应的Eu²⁺的浓度如表1。表1中Eu³⁺含量以差减法求得。不同气氛中反应后Eu²⁺和Eu³⁺的发射光谱变化如图7所示。从表1可看到, 随反应气氛中H₂含量的增大, 基质中Eu³⁺转换成Eu²⁺的含量增加, Eu²⁺和Eu³⁺发射光谱的变化也表现出与表1中结果的一致性, 由图7可见,

Eu²⁺ 425 nm 发射强度随H₂含量增加而增

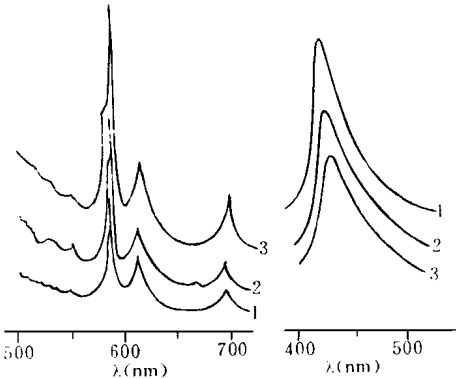


图7 KCaF₃基质中Eu²⁺, Eu³⁺发射与反应气氛关系

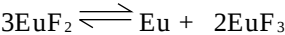
Fig 7 Relation between emission of Eu²⁺ and Eu³⁺ and reaction atmosphere
1 Ar + 20% H₂; 2 Ar + 5% H₂; 3 Ar

表1 KCaF₃基质中反应气氛和Eu²⁺价态的关系

Table 1 Dependence of Reaction Atmosphere on Valence of Eu²⁺ in KCaF₃

reaction atmosphere	χ _g (× 10 ⁻⁶ emu/g)	concentration of Eu ²⁺	concentration of Eu ³⁺
Ar	0.3123	0.35	0.65
Ar + 5% H ₂	0.3232	0.40	0.60
Ar + 20% H ₂	0.4876	0.57	0.43

然而在微量水或氧的存在下Eu²⁺的价态成为不稳定, 部分Eu²⁺转换为Eu³⁺, 而且有Eu²⁺新的发射中心Eu²⁺(O²⁻)存在^[9]。这是由于微量水在高温反应过程中以O²⁻形式取代F⁻离子格位形成了Eu²⁺(O²⁻)发射中心, 而且由于在高温反应过程中存在如下动态平衡^[10]:



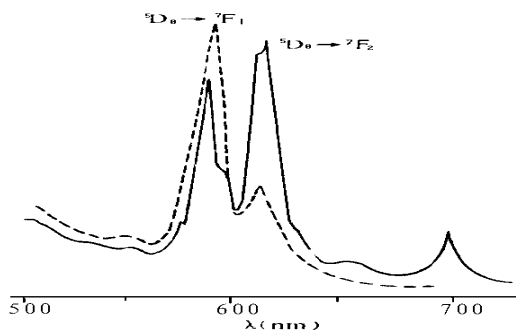


图8 KCaF₃基质中Eu³⁺的发射光谱

Fig 8 Emission of Eu³⁺ in KCaF₃

type 1; - - - type 2

且稀土三氟化物在高温下容易水解,因此在微量水的存在下,EuF₃在高温下发生水解反应:



生成EuOF,甚至可以进一步水解:



生成Eu₂O₃,使动态平衡遭到破坏,向生成Eu³⁺的方向移动。图8是微量水存在和干燥条件下KCaF₃基质中Eu³⁺的发射光谱。图中类型1样品是以EuF₂形式掺杂在有微量水存在下制备,类型2样品是以EuF₃形式掺杂干燥条件下制备。由图可见,即使以EuF₂形式掺杂但由于微量水的影响和作用也有相当数量的

Eu²⁺转换成了Eu³⁺,产生Eu³⁺的特征发射,因此在这种条件下Eu²⁺的价态是不稳定的,在样品制备过程中必须控制好反应条件。从图8中还可看出,由于O²⁻离子的引入,产生晶格畸变,使局部对称性降低,Eu³⁺的电偶极子跃迁增强,且超过磁偶极子跃迁强度。

参 考 文 献

- [1] Garciam, J. et al, *J. Lum in.*, **42**, 35(1988).
- [2] 石春山、叶泽人, *科学通报*, **33**, 433(1988).
- [3] Sommerdijk, J. L., Bril, A., *J. Lum in.*, **11**, 363(1976).
- [4] 刘应亮、石春山、李有谟, *中国稀土学报*, **8**, 13(1990).
- [5] Dexter, D. L., *J. Chem. Phys.*, **21**, 836(1953).
- [6] Blasse, G., Bril, A., *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 1067(1968).
- [7] Stevels, A. L. N., *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 691(1976).
- [8] Li You Mo, Fouassier, C., *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 717(1985).
- [9] 刘应亮、石春山、李有谟, *中国稀土学报*, **8**, 233(1990).
- [10] Greis, O., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, North-Holland, Amsterdam, **5**, 394(1982).

LUMINESCENCE PROPERTIES AND VALENCE STABILITY OF EUROPIUM (II) IN KCaF₃

Liu Yingliang

(Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632)

Shi Chunshan

*(Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Academia Sinica, Changchun 130022)*

Luminescence properties of Eu²⁺ and effect of doped concentration on luminescence of Eu²⁺ are reported. A new phenomenon of energy transfer from Eu²⁺ to Tb³⁺ in KCaF₃ was observed. Valence stability of Eu²⁺ in KCaF₃ is considered by susceptibility method and spectral analysis. The results show that though valence of Eu²⁺ in KCaF₃ is stable, Eu²⁺ ions easily change into Eu³⁺ in KCaF₃ in the presence of minimal water.

Keywords **calcium potassium fluoride** **europium (II)** **spectral property**
valence stability