

在空气下制备掺二价稀土的硼酸盐及二价稀土离子 ($RE^{2+} = Sm, Eu, Tm, Yb$) 的光谱特征

苏 锵* 曾庆华 裴治武

(中国科学院长春应用化学研究所, 稀土化学与物理实验室, 长春 130022)

本文讨论了 Sm^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Tm^{2+} 、 Yb^{2+} 等二价稀土离子的光谱特征, 特别是在一些含四面体硼酸根的硼酸盐如 SrB_4O_7 、 SrB_6O_{10} 和 BaB_8O_{13} 中它们的光谱性质。当以三价稀土离子取代化合物中的二价碱土离子时, 利用不等价取代而产生的缺陷所带的电荷, 可在高温的空气下使上述的稀土离子还原成二价, 不需加入化学还原剂, 从而提出了一个简便、安全的制备含二价稀土离子发光材料的方法。

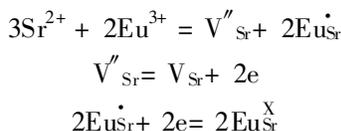
关键词: 合成 二价稀土离子 光谱 硼酸盐

分类号: O614.33 O613.8

1 用不等价取代法还原三价稀土离子

在二价稀土离子的光谱研究中, 研究得最多的是 Eu^{2+} , 其次是 Sm^{2+} , 对 Yb^{2+} 和 Tm^{2+} 的光谱研究很少。一方面是因为在这几个稀土中, Eu^{3+} 最容易被还原成二价, 而 Tm^{3+} 则最难被还原; 另一方面是因为 Eu^{2+} 在发光材料中已找到广泛的应用。

过去采用的还原方法一般是用氢气、碳粉或一氧化碳, 或稀土金属蒸汽等还原剂, 或采用射线辐照, 既不方便, 也不安全。我们首次提出了使用不等价取代的新方法使三价稀土离子 RE^{3+} 还原。当用三价稀土离子 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 部分取代基质中的二价离子如碱土离子时, 利用产生的缺陷所带的电子作还原剂, 即使在高温的空气下也可使掺入的三价稀土离子还原成二价。例如, 以三价的 Eu^{3+} 取代 SrB_4O_7 中二价的 Sr^{2+} 时, 为了维持电荷平衡, 产生带负电荷的锶空位, 此负电荷使掺入的三价 Eu^{3+} 还原成二价 Eu^{2+} 而取代 Sr^{2+} 的格位 (Eu_{Sr}^X), 可能的反应式如下:



其时需满足以下的条件^[1]: (1) 基质中必需不含氧化性的离子 (2) 掺入的三价稀土离子 (RE^{3+}) 必需取代基质中二价的非稀土阳离子, 从而可产生使 RE^{3+} 还原的带电子的空位缺陷 V'' , 从空位释出的电子可用作还原剂使掺入的三价稀土离子还原成二价 (3) 为了满足条件 (2) 的要求, 基质的组分中必需不含三价稀土离子, 否则掺入的三价稀土离子将优先等价取代基质组分中的三价稀土离子而不取代非稀土离子。为了使用缺陷中的电子作为还原剂, 不等价取代是必要的条件 (4) 被取代的非稀土离子必需具有类似于二价稀土离子的离子半径, 并处于化合物中合适的格位。最合适的被取代的非稀土离子是二价的碱土离子, 因它们的离子半径类似于

收稿日期: 1999 11 08。

国家重点基础研究资助项目和国家自然科学基金资助项目 (No. 29771029)。

* 通讯联系人。

第一作者: 苏 锵, 男, 69 岁, 中国科学院院士, 研究方向: 稀土化学与物理。

Sm^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Yb^{2+} 、 Tm^{2+} 的离子半径(5) 基质化合物必需具有合适的结构。对于碱土硼酸盐必需是含有四面体硼酸根 BO_4 的三维网络结构。这样的结构可包围被缺陷所还原的二价稀土离子, 从而保护它不致被外界的空气所氧化。因此, 这种还原过程即使在高温和空气下也可进行。

四面体硼酸根 BO_4 的三维网络结构存在于 SrB_4O_7 、 $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ 、 $\text{BaB}_8\text{O}_{13}$ 等碱土硼酸盐中, 这些基质完全符合上述的条件。因此, 当 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 等三价离子掺入这些基质中并在空气下加热时, 它们取代了 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 等碱土离子的格位, 可被形成的空位缺陷 V'' 所带的电子还原成二价。 SrB_4O_7 中的硼酸根全部是四面体, 图 1 是与它同构的 EuB_4O_7 结构沿 c 轴和 a 轴的投影图^[2]。从图可见, 被缺陷所还原的二价稀土离子被四面体的硼酸根三维网络所包围, 从而保护它不致被外界的空气所氧化, 生成 SrB_4O_7 : Sm^{2+} ^[1, 3] (Eu^{2+} ^[11]、 Yb^{2+} ^[11]、 Tm^{2+} ^[4])。存在部分四面体硼酸根和部分三角形硼酸根的 $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ 和 $\text{BaB}_8\text{O}_{13}$ 也可稳定二价稀土离子, 在空气下合成时也可生成 $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$: Sm^{2+} (Eu^{2+}) 和 $\text{BaB}_8\text{O}_{13}$: Sm^{2+} ^[5, 6] (Eu^{2+} ^[7]、 Tm^{2+} 、 Yb^{2+})。这些二价稀土离子可用激发光谱和荧光光谱检查出来(见图 2, 3)。 SrB_4O_7 : Eu^{2+} 是一种优良的紫外荧光体, 它的发射波长在 367 nm, 可作为防伪的荧光灯用。 SrB_4O_7 : Sm^{2+} 可用作测量高压的光学传感器^[8], 因为它的位于 684.5 nm 的不被劈裂的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 非简并跃迁的谱带随压力而位移, 可根据谱带的位移来测定压力。

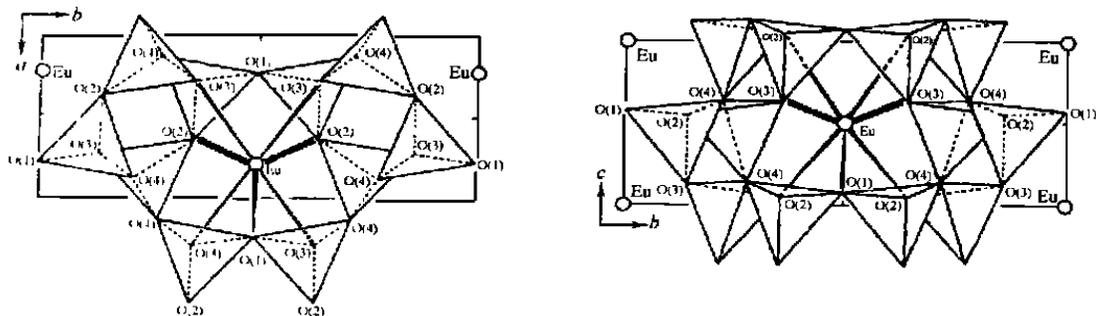


图 1 EuB_4O_7 结构的投影图

Fig. 1 Projection of the EuB_4O_7 structure viewed along the c axis (left) and a axis (right)

然而, 如果把 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 掺入含有平面三角形硼酸根 BO_3 的碱土硼酸盐如 SrB_2O_4 、 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_6$ 和 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 中, 虽然也满足了上述 1~ 4 的条件, 但在空气下灼烧时却不能把这些三价稀土还原成二价。从与 SrB_2O_4 同构的 EuB_2O_4 结构图可见^[9](图 4), 这些平面三角形的硼酸根不能把二价稀土离子严密包围, 不能保护和防止被缺陷所还原的二价稀土受空气的侵袭而氧化。在这些含平面三角形硼酸根的碱土硼酸盐 SrB_2O_4 、 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_6$ 和 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 中, 上述的三价稀土离子只能被强的还原剂如 H_2 、 $\text{H}_2 + \text{N}_2$ 或 B 所还原。

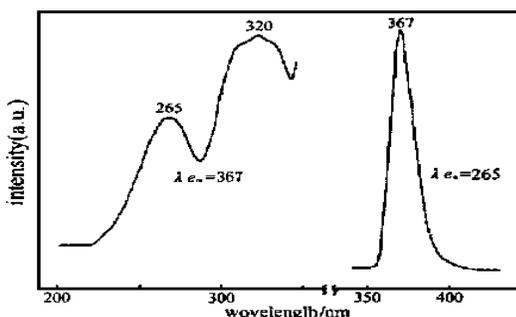


图 2 空气下制备的 SrB_4O_7 : Eu^{2+} 的激发光谱和荧光谱

Fig. 2 Excitation and emission spectra of SrB_4O_7 : Eu^{2+} prepared in air

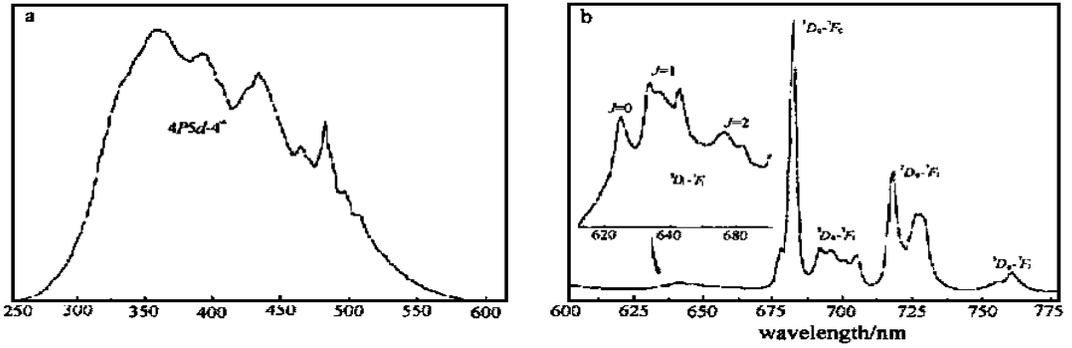


图 3 空气下制备的 $BaB_8O_{13}:Sm^{2+}$ 的激发光谱和荧光光谱

Fig. 3 Excitation and emission spectra of $BaB_8O_{13}:Sm^{2+}$ prepared in air a: $\lambda_{em} = 682nm$ b: $\lambda_{ex} = 355nm$

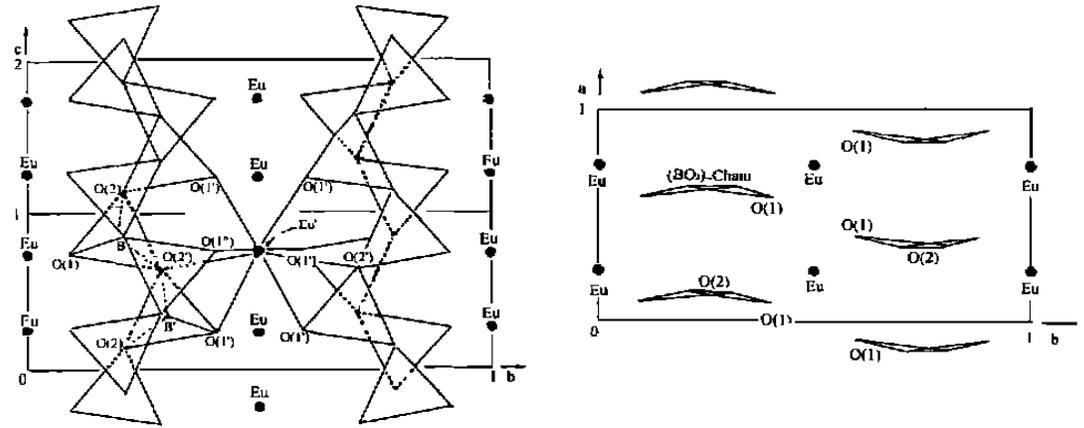


图 4 EuB_2O_4 结构投影图

Fig. 4 Projection of the EuB_2O_4 structure viewed along the a axis (left) and c axis (right)

2 Eu^{2+} 离子的光谱

Eu^{2+} 存在宽带的 $4f^65d \sim 4f^7$ 跃迁, 但当基质满足如下的要求时, 将在约 360 nm 处出现窄谱线的 ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ 的 $f-f$ 跃迁^[10]: (1) 基质中被 Eu^{2+} 取代的阳离子的半径要大和电负性要小(2) 基质中阳离子的摩尔比要适当大(3) 基质中阴离子的电负性要大(4) Eu^{2+} 的配位数要高, 其时 Eu^{2+} 处于较弱的晶场, d 组态的晶场劈裂小, 从而其下限位于 f 组态的 ${}^6P_{7/2}$ 能级之上, 因而将呈现窄谱线的 $f-f$ 跃迁(5) 低温常有利于 $f-f$ 跃迁窄谱线发射的出现。

Eu^{2+} 与 Gd^{3+} 同为 $4f^7$ 的等电子构型, Eu^{2+} 的 ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ 跃迁约为 360nm($27777cm^{-1}$), 而 Gd^{3+} 的 ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ 跃迁约为 312nm($32051cm^{-1}$), Eu^{2+} 的 ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ 能量差比 Gd^{3+} 降低约 $4274cm^{-1}$, 收缩约 86.7%(见图 5 和表 1)。

在掺 Eu^{2+} 的 SrB_4O_7 , SrB_6O_{10} 和 BaB_8O_{13} 的发射光谱中, 室温时只出现 df 的宽带发射。在 $SrB_4O_7:Eu^{2+}$ 中, 当温度降至 30 和 100K 时, 还出现 ${}^6P_{5/2}$, ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ 的 $f-f$ 跃迁的窄谱线。

3 Sm^{2+} 离子的光谱

在掺 Sm^{2+} 的 SrB_4O_7 , SrB_6O_{10} 和 BaB_8O_{13} 的发射光谱中, 均出现窄谱线的 $f-f$ 跃迁。 Sm^{2+}

与 Eu^{3+} 同为 $4f^6$ 的等电子构型, Sm^{2+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 跃迁约为 686 nm (14567 cm^{-1}) (见图 3b), 而 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 跃迁约为 579 nm (17261 cm^{-1}), Sm^{2+} 的 $5D_0 \rightarrow 7F_0$ 能量差比 Eu^{3+} 降低约 2694 cm^{-1} , 收缩约 84.4% (见图 6 和表 1)。

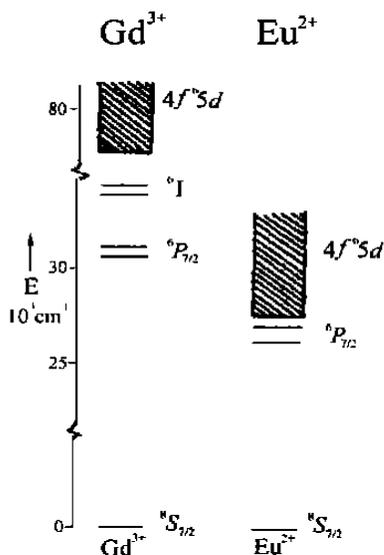


图 5 Gd^{3+} 和 Eu^{2+} 的能级图

Fig. 5 Energy level schemes of Gd^{3+} and Eu^{2+}

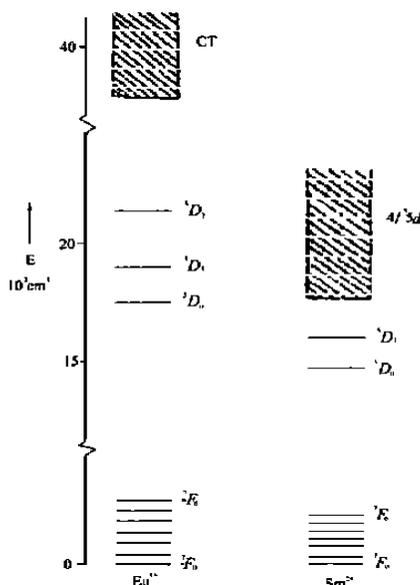


图 6 Eu^{3+} 和 Sm^{2+} 的能级图

Fig. 6 Energy level schemes of Eu^{3+} and Sm^{2+}

10 K 时, Sm^{2+} 在 SrB_4O_7 中只存在一种对称性为 C_{2v} 的格位, 只有一根 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 的谱线, 三根 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 的谱线和五根 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的谱线^[3]。但 Sm^{2+} 在 $\text{BaB}_8\text{O}_{13}$ 中却存在多种格位^[5]。

在 $\text{SrB}_4\text{O}_7: \text{Sm}^{2+}$ 中当温度升高时 (323K), 发生 5D_0 的热反转, 产生 $^5D_0 \rightarrow 4f^55d \rightarrow ^5D_1 \rightarrow ^7F_J$ 的跃迁, 随着温度的升高, $^5D_1 \rightarrow ^7F_J$ 跃迁强度增强, 并在 585nm 处出现宽带的 $4f^55d \rightarrow ^7F_J$ 的跃迁^[3]。但 $\text{BaB}_8\text{O}_{13}: \text{Sm}^{2+}$ 的 $5d$ 能级的下限较高, 离 $^5D_{0,1}$ 较远, 温度升高时不易发生 $^5D_0 \rightarrow 4f^55d$ 的热反转, 故未观察到 $d \rightarrow f$ 跃迁的宽谱带, 但发生 $^5D_0 \rightarrow ^5D_1$ 的热反转, 随温度的升高, $^5D_1 \rightarrow ^7F_J$ 的谱线强度先是增强, 至 370K 以后发生温度猝灭^[5]。

4 Tm^{2+} 离子的光谱

在 SrB_4O_7 和 $\text{BaB}_8\text{O}_{13}$ 中掺入的 Tm^{3+} , 在空气下合成时它可被还原成二价, 但在 $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ 中却不被还原。在掺 Tm^{2+} 的 SrB_4O_7 和 $\text{BaB}_8\text{O}_{13}$ 的发射光谱中, 均出现宽带的 df 跃迁, 其峰值分别为 610 和 450 nm。我们在空气下合成 $\text{SrB}_4\text{O}_7: \text{Tm}^{2+}$ 的结果与 G. Blasse 等用 N_2/H_2 还原的结果相符^[11]。G. Blasse 在 4.2K 时在红外区观察到 $\text{SrB}_4\text{O}_7: \text{Tm}^{2+}$ 的 ff 跃迁, 其 $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ 跃迁的能量差约为 8800 cm^{-1} 。在 $\text{CaF}_2: \text{Tm}^{2+}$ 中, $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ 跃迁的能量差为 8966 cm^{-1} ^[12]。 Tm^{2+} 与 Yb^{3+} 同为 $4f^{13}$ 的等电子构型, Yb^{3+} 的 $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ 跃迁的能量差为 10200 cm^{-1} , Tm^{2+} 的 $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ 的能量差比 Yb^{3+} 降低约 1234 cm^{-1} , 收缩约 87.9% (见表 1)。

5 Yb^{2+} 离子的光谱

在掺 Yb^{2+} 的 SrB_4O_7 和 $\text{BaB}_8\text{O}_{13}$ 的发射光谱中, 均出现宽带的 df 跃迁, 其峰值分别为

360 和 460 nm。在激发光谱中明显出现 5 个峰的宽带, 分别为 327、290、267、242、201 nm 和 366、317、292、262、235nm, 由此求得 Yb^{2+} 在 SrB_4O_7 中晶场劈裂能 Δ 为 $19170cm^{-1}$, $4f^{13}5d$ 组态最低能级与基态之间的能差 E_{fd} 为 $42083cm^{-1}$ 。 Yb^{2+} 在 BaB_8O_{13} 中晶场劈裂能 Δ 为 $15231cm^{-1}$, E_{fd} 为 $36460cm^{-1}$ 。为了便于比较, 列出如下的数据: Yb^{2+} 在 CaF_2 中的 Δ 为 $16300cm^{-1}$ [13], E_{fd} 为 $37300cm^{-1}$; Yb^{2+} 自由离子的 E_{fd} 为 $44073cm^{-1}$ [14]。

在 SrB_6O_{10} 中, 无论是在 N_2/H_2 下或空气下合成, 均未观察到 Yb^{2+} 的光谱。

6 等电子构型的二价和三价稀土离子的离子半径收缩, $4f$ 能级收缩和自旋-轨道耦合系数收缩

Eu^{2+} 与 Gd^{3+} ($4f^7$), Sm^{2+} 与 Eu^{3+} ($4f^6$), Tm^{2+} 与 Yb^{3+} ($4f^{13}$) 是三对等电子构型的稀土离子, 但由于二价离子的有效核电荷小于等电子构型的三价离子, 导致了二价稀土离子的离子半径较大, 大于等电子构型的三价离子的离子半径, 从而导致二价稀土离子内的电子互斥减弱, 使激发态至基态跃迁的能量差小于三价稀土离子相同跃迁的能量差, 使二价离子的 $4f$ 和 $5d$ 能级发生收缩; 也使二价离子的自旋-轨道耦合系数小于三价离子的而发生收缩, 收缩的百分率均约 85% (见表 1)。

表 1 等电子构型的二价和三价稀土离子的离子半径收缩, 能级收缩和自旋-轨道耦合系数收缩
Table 1 Shrinkages of Ionic Radii, $4f$ Energy Level and Spin-Orbital Coupling Coefficient of Divalent and Trivalent Rare Earth Ions with Isoelectronic Configuration

| coordination number | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--|--|--|---|------|
| shrinkages of ionic radii/% | | | | |
| Eu^{3+}/Sm^{2+} | -- | 82.8 | 83.9 | 84.8 |
| Gd^{3+}/Eu^{2+} | 80.2 | 83.3 | 84.2 | 85.2 |
| Yb^{3+}/Tm^{2+} | 84.2 | 84.8 | -- | -- |
| $f-f$ transition | $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ | $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$ | $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ | |
| | (Sm^{2+}) $14567cm^{-1}$ (Eu^{3+}) $17261cm^{-1}$ | (Eu^{2+}) $27777cm^{-1}$ (Gd^{3+}) $32051cm^{-1}$ | (Tm^{2+}) $8966cm^{-1}$ (Yb^{3+}) $10200cm^{-1}$ | |
| shrinkages of energy level/% | 84.4 | 86.7 | 87.9 | |
| $\zeta_{Ln^{2+}}/\zeta_{Ln^{3+}}$ shrinkages/% | 85 | - | 87.5 | |

从上表可见, 三价稀土离子的离子半径小于等电子构型的二价稀土离子的离子半径而发生收缩, 随配位数的增大, 收缩也随着增大。随 $4f$ 电子数和原子序 Sm^{2+}/Eu^{3+} ($4f^6$), Eu^{2+}/Gd^{3+} ($4f^7$), Tm^{2+}/Yb^{3+} ($4f^{13}$) 的增大, 离子半径收缩, 能级收缩和自旋-轨道耦合系数收缩都有增大的趋势。

参 考 文 献

- [1] PEI Zhi Wu, SU Qiang, ZHANG Ji Yu *J. Alloys and Compounds*, **1993**, **198**, 51.
- [2] Machida K., Adachi G., Shiokawa J. *Acta Cryst.*, **1980**, **B36**, 2008.
- [3] ZENG Qing Hua, PEI Zhi Wu, WANG Shu Bing, SU Qiang, LU Sha She *J. Phys. and Chem. of Solid*, **1999**, **60**, 515.
- [4] Peterson J.R., Xu W., Dai S. *Chem. Mater.*, **1995**, **7**, 1686.

- [5] ZENG Qing Hua, PEI Zhi Wu, SU Qiang, LU Shao She *J. Lumin.*, **1999**, **82**, 241.
- [6] ZENG Qing Hua, PEI Zhi Wu, SU Qiang *Proc. of the 3rd. Inter. Conf. on Rare Earth Development and Applications, Metallurgical Industry Press*, **1995**, **1**, 270.
- [7] ZENG Qing Hua, PEI Zhi Wu, SU Qiang *ibid.*, **1995**, **1**, 274.
- [8] Lacam A., Chateau C. *J. Appl. Phys.*, **1989**, **66**(1), 366.
- [9] Machida K., Adachi G., Shiokawa J. *Acta Cryst.*, **1979**, **B35**, 149.
- [10] SU Qiang (苏 锵) *Chemistry of Rare Earths* (稀土化学), Zhengzhou: He Nan Science and Technology Press, **1993**, p319.
- [11] Schipper W., Meijerink A., Blasse G. *J. Lumin.*, **1994**, **62**, 55.
- [12] Kiss Z.J. *Phys. Rev.*, **1962**, **127**(3), 718.
- [13] Eremin M. *Opt. Spectrosc.*, **1970**, **29**, 53.
- [14] Bryant B., Hopkins J. *J. Opt. Soc. Amer.*, **1965**, **55**, 771.

Preparation of Borates Doped with Divalent Rare Earth Ions (RE²⁺) in Air and Spectroscopy of Divalent Rare Earth Ions (RE²⁺ = Sm, Eu, Tm, Yb)

SU Qiang* ZENG Qing-Hua PEI Zhi Wu

(Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

The spectroscopic feature of divalent Sm²⁺, Eu²⁺, Tm²⁺ and Yb²⁺ is discussed in this paper. Especially the spectroscopic properties of some borates containing tetrahedral BO₄ group such as SrB₄O₇, SrB₆O₁₀ and BaB₈O₁₃ doped with these divalent ions are reported. When the divalent alkaline earth ion in these borates is replaced partially by the above trivalent rare earth ion, the charge carried in the produced defects can be used as reductant to reduce the doped rare earth ion into divalent state at high temperature even in air. Therefore, a convenient and safe method is provided to prepared phosphors doped with these divalent rare earths.

Keywords: synthesis divalent rare earth ions spectroscopy borate