

KMgF₃:Ce³⁺,Eu²⁺的溶剂热合成与光谱性质

朱国贤^{*,1,2,3} 连洪州³ 李永大¹ 王兴权¹ 石春山³

(¹ 长春理工大学理学院, 长春 130022)

(² 湛江师范学院化学科学与技术学院, 湛江 524048)

(³ 中国科学院稀土化学与物理重点实验室, 长春 130022)

摘要: 采用溶剂热法合成了 Eu²⁺, Ce³⁺单掺和双掺 KMgF₃。分析了样品的结构与形貌。结果表明, 所合成的样品均为单相, 颗粒粒度分布集中。测定了它们的激发和发射光谱, 结果显示: 在单掺 Eu²⁺的 KMgF₃ 中, 没有观察到位于 420 nm 附近由微量氧色心引起的宽带发射, 只发现峰值位于 360 nm 附近的锐峰线发射, 说明溶剂热合成的 KMgF₃:Eu 中氧含量极低; 在 KMgF₃ 双掺体系中由于 Eu²⁺和 Ce³⁺竞争吸收激发能, Eu²⁺把能量传递给 Ce³⁺, 存在 Eu²⁺→Ce³⁺能量传递过程, 观察到 Ce³⁺的较强的发射带和 Eu²⁺的较弱的线发射, 并讨论了能量传递机理。

关键词: 溶剂热; 稀土离子; KMgF₃; 光谱; 能量传递

中图分类号: O614.113; O614.22; O614.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)11-1822-05

Solvothermal Synthesis and Fluorescence of KMgF₃:Ce³⁺,Eu²⁺

ZHU Guo-Xian^{*,1,2,3} LIAN Hong-Zhou³ LI Yong-Da¹ WANG Xing-Quan¹ SHI Chun-Shan³

(¹ College of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022)

(² School of Chemistry Science and Technology, Zhanjiang Normal College, Zhanjiang, Guangdong 524048)

(³ Key Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Chinese Academy of Science, Changchun 130022)

Abstract: Phosphors of KMgF₃ single-doped and co-doped with Ce³⁺ and/or Eu²⁺ were synthesized respectively through solvothermal method at 180 °C and characterized by means of X-ray powder diffraction (XRD) and environment scanning electron microscopy (ESEM). The excitation and emission spectra of the rare earth ions doped KMgF₃ through solvothermal process was also studied. In the KMgF₃:Eu²⁺ sample, there was only one sharp line emission located at 360 nm arising from *f-f* (⁶P_{7/2}→⁸S_{7/2}) transition of Eu²⁺ in the host lattice and the broad bands appearing at 420 nm arising from Eu²⁺←O could not be observed. The results showed that the oxygen content was low. In the system of KMgF₃ co-doped with Ce³⁺ and Eu²⁺, the strong emission band of the Ce³⁺ could be observed due to the competitive absorption of the exciting energy between the Eu²⁺ and Ce³⁺, while the emission peak of the Eu²⁺ could only be observed due to energy transfer from Ce³⁺ to Eu²⁺ appearing in the KMgF₃:Eu²⁺, Ce³⁺ polycrystalline powder prepared by solid state reaction at a high temperature. In addition, the mechanism of energy transfer was discussed.

Key words: solvothermal synthesis; rare earth ion; KMgF₃; photoluminescence; energy transfer

氟化镁钾晶体(KMgF₃)属典型立方钙钛矿型复合氟化物,空间群为 *O_h*¹(*Pm3m*),其晶体场较弱,声子能量低,光子通道区域宽,非辐射跃迁几率小,掺杂

某些过渡金属离子可实现激光运转^[1],其晶体色心已实现可调谐激光输出^[2],故被认为是理想的固体激光基质材料。更为重要的是 KMgF₃ 晶体具有良好

收稿日期:2008-05-26。收修改稿日期:2008-07-01。

国家自然科学基金(No.50702057)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhuguo-xian@163.com; Tel: 0759-3183372; 13692369319

第一作者: 朱国贤, 43 岁, 讲师, 在职博士生; 研究方向: 稀土固体化学与新材料。

的光学均匀性和各向同性,能带隙值大,容易实现各种不同价态离子的掺杂,是研究稀土离子光谱性质的合适基质材料^[3]。

二价铕的基态构型为[Xe]4f⁷,其光学跃迁主要包括宇称允许的电偶极 4f⁶5d→4f⁷ 跃迁宽带发射与和宇称禁阻的构型内 4f⁷→4f⁷ 跃迁线状发射。Eu²⁺在 KMgF₃ 晶体中的发射光谱属 f-f 跃迁线状发射,发射峰位于 360 nm 附近,是寻找短波可见固体激光材料的重要研究对象^[4,5]。关于 KMgF₃:Eu²⁺中 Eu²⁺的 f-f(360 nm)受激发射的光谱特性研究,国内外已有较多报道^[6-8]。

三价铈的电子结构为[Xe]4f¹, 只有一个 4f 电子,一般呈现为电偶极允许的 d-f 跃迁,其发射光谱呈现宽谱带,由于受基质晶场的影响较大,发光颜色可从紫色到红色,具有较宽的能量分布,因而 Ce³⁺常被用作一些稀土发光离子的敏化剂^[9,10]。有关 Ce³⁺→Eu²⁺之间能量传递的研究已有许多报道^[11-13]。

复合氟化物一般通过传统的高温固相反应法来合成^[14],所需设备复杂,反应条件苛刻,并且难以避免氧杂质的生成。而基质的纯度,特别是氧杂质的含量直接影响材料的发光性质。因此寻求一种适宜的合成方法,对复合氟化物发光材料的应用与研究具有重要的意义。目前溶剂热反应已成为简便、有效合成纯度较高的复合氟化物的方法^[14,15],为稀土发光材料的广泛应用展现了新的前景。本工作采用溶剂热方法分别制备了 Eu²⁺或 Ce³⁺单掺和双掺的 KMgF₃,考察了它们的光谱性质,获得了一些新的实验结果。

1 实验部分

氟化钾(KF·2H₂O),氟化镁(MgF₂)均为分析纯试剂,EuF₃和 CeF₃的纯度为 99.99%。分别称取 0.941 3 g KF·2H₂O (0.01 mol), 0.623 0 g MgF₂ (0.01 mol), 0.041 8 g EuF₃ (0.000 2 mol),置于玛瑙研钵中,混匀,研细后,放入 20 mL 聚四氟乙烯为衬套的不锈钢反应釜中,加入乙二醇至填充度为 80%。拧紧釜盖,在烘箱中于 180 ℃晶化 7 d,冷却至室温取出,过滤,用无水乙醇(5×10 mL)洗涤,于空气中自然干燥,即得 KMgF₃:2mol% Eu²⁺白色粉末。用同样方法合成了 KMgF₃:Ce³⁺和 KMgF₃:Ce³⁺,Eu²⁺。

(1) 用日本 Rigaku D/max II B 型 X 射线衍射仪(XRD) 测量样品的晶体结构, 辐射源 Cu Kα₁(λ=0.154 06 nm),扫描速度为 4.0°·min⁻¹,步长 0.02°,扫

描范围 2θ=10°~100°, 硅为内标; 用日本 Hitachi S-570 环境扫描电子显微镜(ESEM)观察样品的形貌和粒径大小; 用日立 Hitachi F-4500 荧光光谱仪测试样品的激发和发射光谱。

2 结果与讨论

2.1 产物的结构与形貌表征

图 1 是溶剂热合成的 KMgF₃:Ce³⁺,Eu²⁺的 X 射线粉末衍射图。结晶学数据与 PDF18-1033 的 KMgF₃ 标准卡一致,表明制备出的 KMgF₃:Ce³⁺,Eu²⁺为单相,属典型的立方钙钛矿型结构。KMgF₃:Ce³⁺和 KMgF₃:Eu²⁺的 X 射线粉末衍射图与图 1 相同,表明掺杂少量稀土离子对产物结构无明显影响。图 2 是溶剂热合成的 KMgF₃:Ce³⁺,Eu²⁺于室温下的环境扫描电子显微镜照片(ESEM 图),从图 2 中可以看出,产物外形为规则立方体且颗粒分布均匀,颗粒大小约为 5.1 μm,说明在溶剂热条件下反应物浓度分布均匀,得到结晶良好的纯净产物。

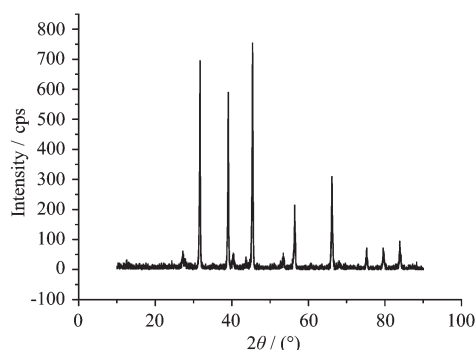


图 1 KMgF₃:Ce³⁺,Eu²⁺的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of KMgF₃:Ce³⁺,Eu²⁺

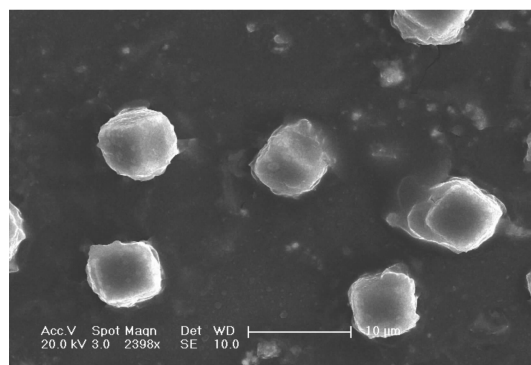


图 2 KMgF₃:Ce³⁺,Eu²⁺的 ESEM 像

Fig.2 ESEM image of KMgF₃:Ce³⁺,Eu²⁺

2.2 KMgF₃:Ce³⁺的激发光谱和发射光谱

图 3 示出 KMgF₃:2mol%Ce³⁺的激发光谱(306 nm 监测),从图中可见有一位于 200~280 nm 激发带,最

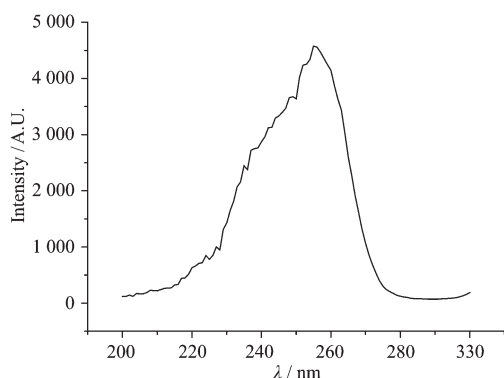
图 3 $\text{KMgF}_3\text{:}2\text{mol}\%\text{Ce}^{3+}$ 的激发光谱($\lambda_{\text{em}}=306\text{ nm}$)

Fig.3 Excitation spectrum of $\text{KMgF}_3\text{:}2\text{mol}\%\text{Ce}^{3+}$
($\lambda_{\text{em}}=306\text{ nm}$)

大峰值位于 255 nm, 归属于 Ce^{3+} 的基态 $^2F_{5/2} \rightarrow d$ 能级的跃迁。

图 4 为 $\text{KMgF}_3\text{:}2\text{mol}\%\text{Ce}^{3+}$ 在 255 nm 激发下的发射光谱。在 280~374 nm 有一宽带, 最大峰值位于 306 nm, 归属于 Ce^{3+} 的 $d \rightarrow f$ 跃迁。由于 Ce^{3+} 发射的 Stokes 位移较小, 约 1 529 nm, 使 Ce^{3+} 的激发光谱和发射光谱均出现在紫外区, 故它能将能量有效地传递给其他稀土离子而起敏化作用。

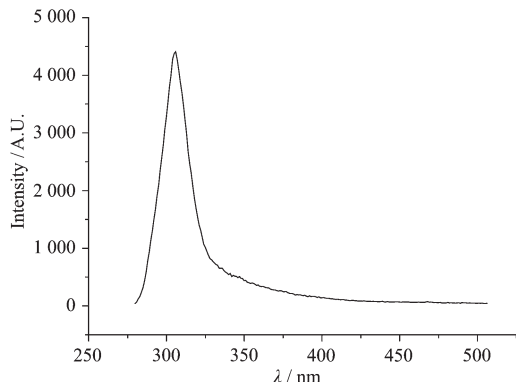
图 4 $\text{KMgF}_3\text{:}2\text{mol}\%\text{Ce}^{3+}$ 的发射光谱($\lambda_{\text{exc}}=255\text{ nm}$)

Fig.4 Emission spectrum of $\text{KMgF}_3\text{:}2\text{mol}\%\text{Ce}^{3+}$
($\lambda_{\text{exc}}=255\text{ nm}$)

2.3 $\text{KMgF}_3\text{:Eu}^{2+}$ 的激发光谱和发射光谱

图 5 示出 $\text{KMgF}_3\text{:}2\text{mol}\%\text{Eu}^{2+}$ 的激发光谱 (360 nm 监测), 从图中可见有一位于 225~300 nm 激发带, 最大峰值位于 250 nm。

图 6 为 $\text{KMgF}_3\text{:}2\text{mol}\%\text{Eu}^{2+}$ 在 250 nm 激发下的发射光谱。由图可见, 发射光谱峰值位于 360 nm 附近, 锐峰线状发射归属于 Eu^{2+} 占据基质晶格中 K^+ 格位后产生的 $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$ 跃迁。根据文献^[4]报道, 在 $\text{KMgF}_3\text{:Eu}$ 的单晶中, 位于 420 nm 附近有一由微量氧色心引起的宽带发射, 而在溶剂热合成的 KMgF_3 :

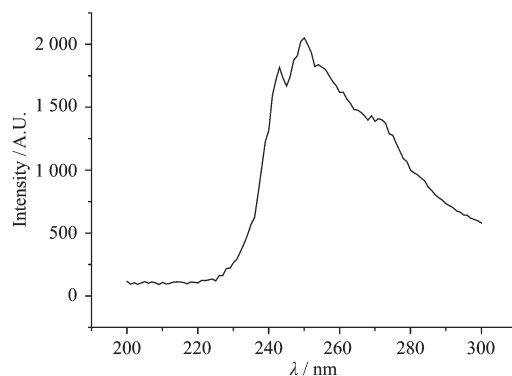
图 5 $\text{KMgF}_3\text{:}2\text{mol}\%\text{Eu}^{2+}$ 的激发光谱($\lambda_{\text{em}}=360\text{ nm}$)

Fig.5 Excitation spectrum of $\text{KMgF}_3\text{:}2\text{mol}\%\text{Eu}^{2+}$
($\lambda_{\text{em}}=360\text{ nm}$)

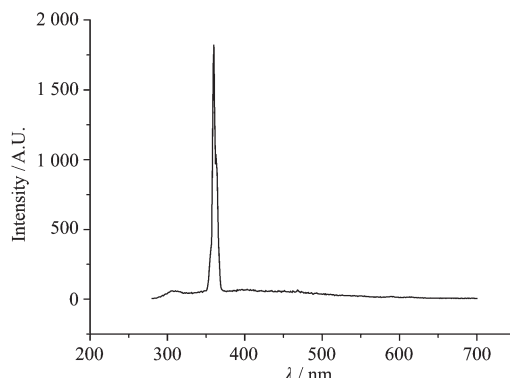
图 6 $\text{KMgF}_3\text{:}2\text{mol}\%\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱($\lambda_{\text{exc}}=250\text{ nm}$)

Fig.6 Emission spectrum of $\text{KMgF}_3\text{:}2\text{mol}\%\text{Eu}^{2+}$
($\lambda_{\text{exc}}=250\text{ nm}$)

Eu 的发射光谱中则没有观察到这一宽带发射, 这说明溶剂热合成的 $\text{KMgF}_3\text{:Eu}$ 中氧含量可能更低。

2.4 $\text{KMgF}_3\text{:Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ 的光谱特征分析

从图 3, 图 5 可知, 单掺 Ce^{3+} 或 Eu^{2+} 的 KMgF_3 的激发带明显重叠, 最大峰值均位于 250 nm 左右。从图 4 和图 6 可以看出, 250 nm 激发下, Eu^{2+} 的 360 nm 线状发射应重叠在 Ce^{3+} 发射带的长波一侧。即在 Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 双掺体系中, 两者发射会具有“协同”作用。而由图 3, 图 5 的激发带强度又可明显看出, 双掺体系 Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 对激发能的竞争吸收, Ce^{3+} 占有优势。因此双掺体系的“协同发射”会促使 Ce^{3+} 的发射强度得到更大增强。图 7 给出的 $\text{KMgF}_3\text{:}2\text{mol}\%\text{Ce}^{3+}, 2\text{mol}\%\text{Eu}^{2+}$ 发射光谱证明了这一点, 可观察到 Ce^{3+} 较强的宽带发射和 Eu^{2+} 较弱的线发射 (360 nm), Eu^{2+} 把能量传递给 Ce^{3+} , 使 Ce^{3+} 的发射强度明显增强, 存在 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 能量传递过程, 这与文献^[6]的高温固相法实验结果相反。在高温固相法合成的 Eu, Ce 双掺 KMgF_3 体系中, Ce^{3+} 把能量传递给 Eu^{2+} , 使 Eu^{2+} 的发射

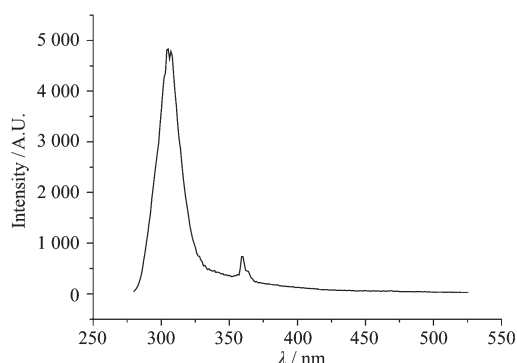


图 7 KMgF₃:2mol%Ce³⁺, 2mol%Eu²⁺的发射光谱
($\lambda_{\text{exc}}=255 \text{ nm}$)

Fig.7 Emission spectrum of KMgF₃:2mol%Ce³⁺,
2mol%Eu²⁺($\lambda_{\text{exc}}=255 \text{ nm}$)

强度明显增强,存在 Ce³⁺→Eu²⁺能量传递过程。

2.5 Eu²⁺对 Ce³⁺能量传递过程

在 Ce³⁺,Eu²⁺单掺 KMgF₃ 体系中,Ce³⁺和 Eu²⁺均取代 K⁺离子的格位,过剩的电荷均由 K⁺离子空位补偿。在 Ce³⁺-Eu²⁺共掺 KMgF₃ 体系中,由于 Eu²⁺的离子半径(0.112 nm)比 Ce³⁺(0.103 nm)更接近 K⁺的离子半径(0.133 nm),而且 Eu²⁺的电荷较低,电荷补偿只需一个阳离子空位,因而 Eu²⁺将优先进入八面体空间格位,而且迅速达到饱和。对于 Ce³⁺,由于受 Eu²⁺空位的微扰,唯一可能的取代格位是 C_{4v}(图 8 点 A),使得 Ce³⁺取代的格位与 Eu²⁺取代的格位处在相邻位置,在体系中形成紧密近邻 Ce³⁺-Eu²⁺离子对^[7],Calidino 等^[17]发现在 CaF₂:Eu-Ce 体系中也存在近邻的 Ce³⁺-Eu²⁺离子对。这使 d-d 能级之间的相互能量交换过程更容易进行,进而使 Eu²⁺到 Ce³⁺的能量

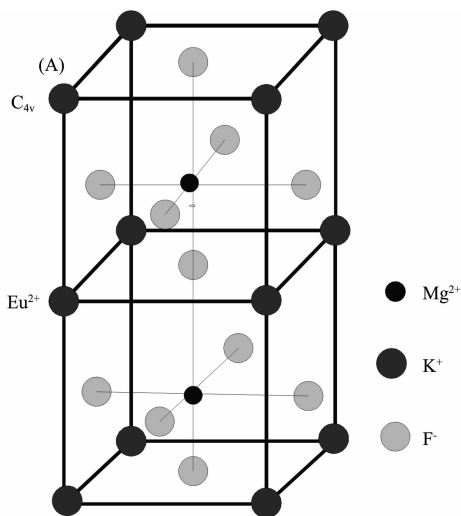


图 8 KMgF₃ 晶体结构

Fig.8 Crystal Structure of KMgF₃

传递发生。实际上,不管是高温固相法合成的 KMgF₃:Eu, Ce,还是溶剂热法合成的 KMgF₃:Eu, Ce,都存在 Ce³⁺→Eu²⁺和 Eu²⁺→Ce³⁺两种能量传递过程。前者因为 Ce³⁺的发射谱带与 Eu²⁺的激发谱带重叠较多,符合 Dexter 能量传递理论条件,使 Ce³⁺将能量传递 Eu²⁺,所以 Ce³⁺→Eu²⁺能量传递过程占优势,而后者是由于体系中存在近邻 Ce³⁺-Eu²⁺离子对,Eu²⁺的振子强度大,其吸收与发射强度都比 Ce³⁺大,离子间 d-d 相互作用较强使 Eu²⁺将能量传递 Ce³⁺,同时 Ce³⁺的发射谱带与 Eu²⁺的激发谱带重叠很小,所以 Eu²⁺→Ce³⁺能量传递过程占优势。因此,在溶剂热法合成的 KMgF₃:Eu, Ce 双掺体系中,Eu²⁺→Ce³⁺之间的能量传递是由 Eu²⁺和 Ce³⁺之间的 d-d 相互作用引起。

3 结 论

采用溶剂热法合成了 Ce³⁺或 Eu²⁺单掺和共掺 KMgF₃。XRD 研究结果表明产物为单相,ESEM 观察表明 KMgF₃:Ce³⁺,Eu²⁺颗粒分布比较均匀。讨论了 Ce³⁺或 Eu²⁺单掺和双掺 KMgF₃ 体系的光谱性质,在单掺 Eu²⁺的 KMgF₃ 中,发射光谱只发现峰值位于 360 nm 附近的锐峰线发射,没有观察到位于 420 nm 附近由微量氧色心引起的宽带发射,这说明了溶剂热合成的 KMgF₃:Eu 中氧含量极低。在高温固相法合成的 KMgF₃:Eu²⁺,Ce³⁺多晶体系中,由于存在 Ce³⁺→Eu²⁺能量传递过程,在发射光谱中只能观察到 Eu²⁺的线状发射。而用溶剂热法合成的 KMgF₃ 双掺体系中由于 Eu²⁺和 Ce³⁺竞争吸收激发能,Eu²⁺把能量传递给 Ce³⁺,使 Ce³⁺的发射强度明显增强,Eu²⁺→Ce³⁺之间的能量传递过程是由 Eu²⁺和 Ce³⁺之间的 d-d 相互作用引起。

参考文献:

- [1] Johnson L F, Guggenheim H J, Bahnck D, et al. *Optics Letters*, **1983**,8(7):371~373
- [2] Shkadarevich A P, Dubinskii M A, Nikanovich M V, et al. *Opt. Commun.*, **1986**,57(6):400~402
- [3] Hagenmuller P. *Inorganic Solid Fluoride Chemistry and Physics*. New York: Academy press Inc, **1985**.477~487
- [4] Su H Q, Jia Z H, Shi C S. *Chem. Mater.*, **2002**,14:310~312
- [5] MO Feng-Shan(莫凤珊), ZHU Guo-Xian(朱国贤), SHI Chun-Shan(石春山), et al. *Spectroscopy and Spectral Analysis (Guanpu Xue Gu Guanpu Fenxi)*, **2007**,27(1):12~14
- [6] Hoffman M V. *J. Electrochem. Soc.*, **1971**,118(6):933~937

- [7] SU Hai-Quan(苏海全), JIA Zhi-Hong(贾志宏), SHI Chun-Shan(石春山). *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2001,22**(7):1081~1085
- [8] SU Hai-Quan(苏海全), JIA Zhi-Hong(贾志宏), SHI Chun-Shan(石春山). *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2001,22**(10):1620~1624
- [9] WU Gen-Hua(吴根华), CHEN Rong(陈荣), ZHANG Qi-Yu(张启运). *Spectroscopy and Spectral Analysis (Guanpu Xue Gu Guanpu Fenxi)*, **2000,20**(4):560~562
- [10] ZHU Guo-Xian(朱国贤), LI Yong-Da(李永大), SHI Chun-Shan(石春山), et al. *Spectroscopy and Spectral Analysis (Guanpu Xue Gu Guanpu Fenxi)*, **2008,28**(3):553~557
- [11] Tan Y, Shi C. *J. Phys. Chem. Solids*, **1999,60**:1805~1810
- [12] ZHANG Xian-Ming(张献明), SU Hai-Quan(苏海全), SHI Chun-Shan(石春山), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1999,20**(9):1334~1337
- [13] ZHANG Xian-Ming(张献明), SU Hai-Quan(苏海全), YE Ze-Ren(叶泽人), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2001,22**(3):358~361
- [14] Hua R N, Jia Z H, Shi C S, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2002,37**:1189~1195
- [15] Hua R N, Lei B F, Shi C S, et al. *J. Solid State Chem.*, **2003,175**:284~288
- [16] ZHU Guo-Xian(朱国贤), MO Feng-Shan(莫凤珊), SHI Chun-Shan(石春山), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2006,27**(3):401~405
- [17] Caldino U G, Gruz C, Munoz H G, et al. *Solid State Commun.*, **1989,69**(4):347~351