

KMgF₃:Ce³⁺,Tb³⁺纳米粒子中 Ce³⁺→Tb³⁺的发光及能量传递

张海燕 曹亮军 王琳琨 郭海燕 祁芸芸 闫景辉*

(长春理工大学化学与环境工程学院, 长春 130022)

摘要: 利用微乳液方法,合成了铈、铽共掺杂的氟镁钾纳米粒子,研究了体系中 Ce³⁺→Tb³⁺的发光特性以及它们之间的相互作用,结果表明 KMgF₃:Ce³⁺,Tb³⁺纳米粒子中存在 Ce³⁺→Tb³⁺的能量传递过程,即 Ce³⁺可以将吸收的能量直接传递给 Tb³⁺离子,使得 Tb³⁺的绿色发光强度大为增加。

关键词: KMgF₃:Ce³⁺, Tb³⁺; 纳米粒子; 能量传递

中图分类号: O614.113; O614.22; O614.33*2; O614.341

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)05-0822-05

Luminescence and Energy Transfer of Ce³⁺→Tb³⁺ in KMgF₃:Ce³⁺, Tb³⁺ Nanoparticles

ZHANG Hai-Yan CAO Liang-Jun WANG Lin-Kun GUO Hai-Yan QI Yun-Yun YAN Jing-Hui*

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022)

Abstract: Nanoparticles of KMgF₃:Ce³⁺, Tb³⁺ were prepared by microemulsion method. Luminescence properties and interactions between Ce³⁺ and Tb³⁺ were studied. The results show that there is an energy transfer process from Ce³⁺ to Tb³⁺ in KMgF₃:Ce³⁺, Tb³⁺ nanoparticles, namely, Ce³⁺ ion can directly transfer the absorbed energy to Tb³⁺ ion, which makes the green luminescence intensity of Tb³⁺ ion stronger.

Key words: KMgF₃:Ce³⁺, Tb³⁺; nanoparticles; energy transfer

Tb³⁺离子掺杂的一系列化合物,如稀土氧化物、稀土硫化物、铝酸盐、硫酸盐、磷酸盐等,在紫外光激发下都能发射出绿光。Ce³⁺只有一个 4f 电子,一般呈现为电偶极允许的 *d-f* 跃迁,带状发射,由于晶体场效应,发光颜色可以从紫色到红色,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。Ce³⁺作为敏化剂将吸收的能量传递给 Tb³⁺离子能进一步提高它的发光效率。Ce³⁺对 Tb³⁺的敏化发光在不少文献中报道过^[1],但所用的基质多为含氧的化合物,未见以纳米氟化物作基质的报道,只有少数 Ce³⁺对 Eu³⁺的敏化发光相关报道^[2]。然而复合氟化物晶体是探索短波固体激光材料的重要对象,在 *d* 过渡族离子掺杂体系中 KMgF₃ 作为可调谐固体激光晶体的基质材料已引起了人们的广泛注意^[3],在单

一基质中实现不同稀土离子的共掺杂,可望开发出具有新颖特征的稀土发光或激光材料。本文研究了 KMgF₃ 纳米体系掺杂 Ce³⁺、Tb³⁺的发光性质及能量传递。结果表明在 KMgF₃:Ce³⁺,Tb³⁺纳米体系中存在 Ce³⁺→Tb³⁺的能量传递过程,Ce³⁺是 Tb³⁺发光极好的敏化剂。

1 实验部分

1.1 测试仪器及表征条件

XRD 采用 Rigaku D/max-II B 型 X 射线衍射仪,Cu Kα₁ 射线(配有德国布鲁特万特探测器,仪器本身带有扣除 Cu Kα₁ 的功能)(λ=0.154 06 nm),扫描速度为 4.0°·min⁻¹,步长为 0.02°,硅为内标。XRD 的主要表征条件如下:工作电压 40 kV,工作电流

收稿日期:2009-11-25。收修改稿日期:2010-03-01。

吉林省科技厅基金(No.20050507)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:yanjinghui8888@yahoo.com.cn

第一作者:张海燕,女,31岁,硕士研究生;研究方向:稀土纳米发光材料。

40 mA, 镍滤波, Cu K α_1 (Cu K α 经 K α_2 stripping, $\lambda = 0.156\ 406\ \text{nm}$), 万特计数器(德国布鲁特万特探测器)记录 X-射线强度, 扫描范围(2θ) $20^\circ \sim 80^\circ$ 。采用荷兰 Philips XL30 型环境扫描电镜观察样品的形状和粒度大小, 在高真空条件下二次电子检测, 工作电压 20.0 kV, 数斑 3.0, 放大倍数 80 000 $\times$, 工作距离 10.0; 用日本 Hitachi F-4500 荧光光谱仪测定样品的激发和发射光谱。

1.2 样品合成

称取 2 份 19.04% 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), 15.24% 正丁醇, 51.4% 正辛烷^[4](3.8 g CTAB, 3.1 g 正丁醇, 10.6 g 正辛烷) 分别置于烧杯 I 与烧杯 II 中, 在 25 $^\circ\text{C}$ 下磁力搅拌 1 h 直至形成分散良好的 CTAB 乳浊液。其中一份在搅拌下加入含有 1.08 mmol (0.256 4 g) Mg(NO₃)₂·6H₂O、1.0 mmol (0.1011 g) KNO₃、0.2 mL 0.5 mol·L⁻¹ 的 Ce(NO₃)₃、0.3 mL 0.5 mol·L⁻¹ 的 Tb(NO₃)₃ 和 14.3% 蒸馏水的混合溶液, 形成的微乳液 A。另一份在搅拌中加入含有 36 μmol NH₄F 和 6 mL 蒸馏水形成的微乳液 B。将微乳液 A 和 B 迅速混合并在室温下快速搅拌反应 70 min, 反应所得产物以 12 000 r·min⁻¹ 离心 15 min。产物用甲醇和二氯甲烷混合液(1:1)清洗 5 次并都以 1 2000 r·min⁻¹ 的速度离心 15 min。经红外灯加热干燥形成粉末, 在还原气氛中以 400 $^\circ\text{C}$ 焙烧 1 h, 然后冷却到室温得到 KMgF₃:Ce³⁺、KMgF₃:Tb³⁺、KMgF₃:Ce³⁺, Tb³⁺ 的纳米粒子。

2 结果与讨论

2.1 KMgF₃:Ce³⁺ 纳米粒子的表征

2.1.1 KMgF₃:Ce³⁺ 纳米粒子的 XRD 分析

图 1 是在水/CTAB/正丁醇/正辛烷微乳液体系中制备的 KMgF₃:Ce³⁺ 纳米粒子的 X 射线粉末衍射

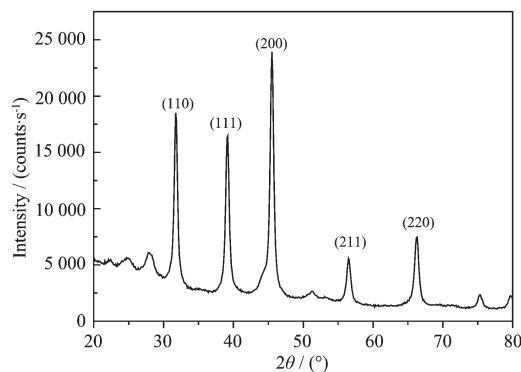


图 1 KMgF₃:Ce³⁺ 纳米粒子的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of KMgF₃:Ce³⁺ nanoparticles

图。图中所有衍射峰的位置都与 PDF#18-1033 的 KMgF₃ 标准卡片基本一致, 且图中无其它杂质峰出现, 表明在此微乳液体系中制备出的 KMgF₃:Ce³⁺ 纳米粒子属典型的立方钙钛矿型结构。从图可得掺杂稀土离子对产物结构无明显影响。由谢乐(Debye-Scherrer)公式计算 KMgF₃:Ce³⁺ 纳米晶粒, (110) 面粒径为 22.68 nm, (111) 面为 17.36 nm, (200) 面为 14.18 nm, (211) 面为 12.30 nm, (220) 面为 18.90 nm, 平均粒径为 17.08 nm。

2.1.2 KMgF₃:Ce³⁺ 纳米粒子的 ESEM 分析

图 2 是 KMgF₃:Ce³⁺ 纳米粒子 ESEM 图。从图 2 中可以看出, 所得粒子呈球形, 粒子粒径分布比较均匀, 平均粒径为 19.5 nm。

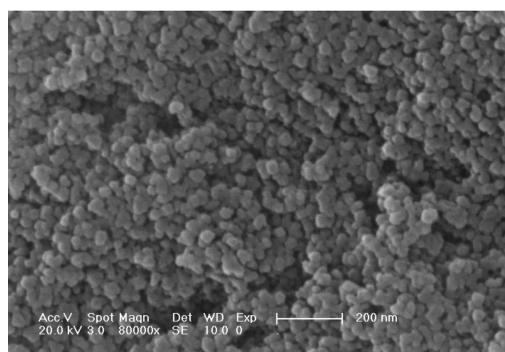


图 2 KMgF₃:Ce³⁺ 纳米粒子的环境扫描电镜图

Fig.2 ESEM image of KMgF₃:Ce³⁺ nanoparticles

2.1.3 KMgF₃:Ce³⁺ 样品的光谱性质

图 3(A) 示出了 KMgF₃:Ce³⁺ 纳米粒子的激发光谱(用波长 330 nm 监控)。图中在 230~300 nm 波长范围内有一激发带, 最大峰值位于 254 nm 处。与高温固相法制备的 KMgF₃:Ce³⁺ 多晶粉末相比^[5], 激发峰由 265 nm 移至 254 nm, 蓝移约 11 nm。纳米粒子激发谱峰位置发生蓝移可能是由于量子尺寸效应和表面效应引起的^[6]。图 3(B) 是 KMgF₃:Ce³⁺ 纳米粒子在 254 nm 波长的光激发下的发射光谱。在 300~450 nm 波长范围内有一宽带, 最大峰值位于 330 nm, 归属于 Ce³⁺ 的 *d-f* 跃迁。与 KMgF₃:Ce³⁺ 多晶粉末相比发射谱带半高宽宽化了约 10 nm^[5]。

2.2 KMgF₃:Tb³⁺ 纳米粒子的表征

2.2.1 KMgF₃:Tb³⁺ 纳米粒子的 XRD 分析

图 4 是 KMgF₃:Tb³⁺ 纳米粒子的 XRD, 所有衍射峰的位置都与 PDF#18-1033 的 KMgF₃ 标准卡片基本一致, 且图中无其它杂质峰出现, 结晶良好, 物相纯净, 属立方晶系, 掺杂稀土离子对基质 KMgF₃ 的结构无明显影响。由谢乐(Debye-Scherrer)公式计算

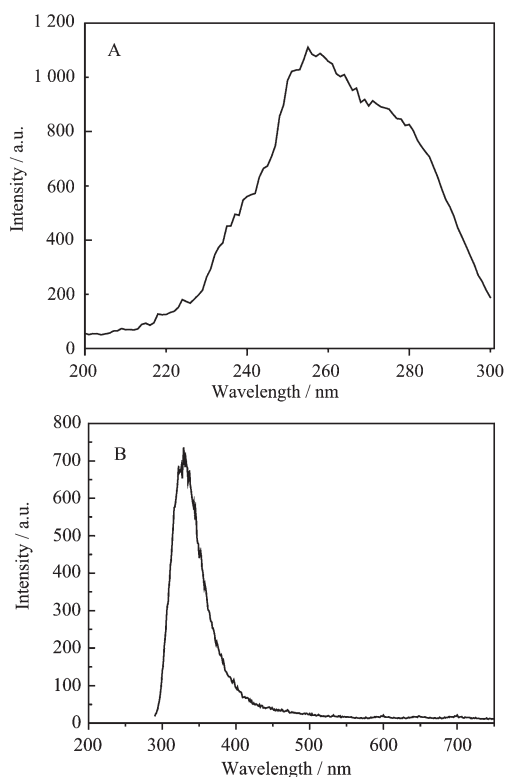


图 3 $\text{KMgF}_3\text{:Ce}^{3+}$ 纳米晶的激发(A, $\lambda_{\text{em}}=330$ nm)和发射(B, $\lambda_{\text{ex}}=254$ nm)光谱

Fig.3 Excitation(A, $\lambda_{\text{em}}=330$ nm) spectrum of $\text{KMgF}_3\text{:Ce}^{3+}$ nanoparticles and emission spectrum(B, $\lambda_{\text{ex}}=254$ nm) of $\text{KMgF}_3\text{:Ce}^{3+}$ nanoparticles

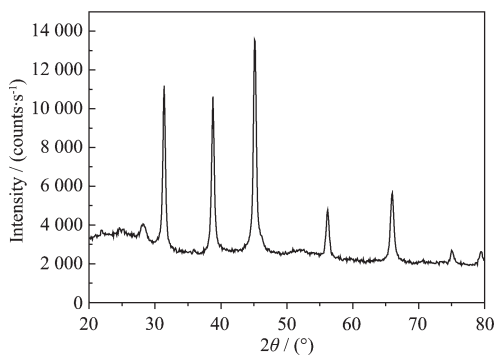


图 4 XRD $\text{KMgF}_3\text{:Tb}^{3+}$ 纳米粒子的 XRD 图

Fig.4 XRD Pattern of $\text{KMgF}_3\text{:Tb}^{3+}$ nanoparticles

$\text{KMgF}_3\text{:Tb}^{3+}$ 纳米晶粒径, (110) 面为 16.31 nm, (111) 面为 20.81 nm, (200) 面为 21.26 nm, (211) 面为 17.80 nm, (220) 面为平均粒径为 23.4 nm。

2.2.2 $\text{KMgF}_3\text{:Tb}^{3+}$ 纳米粒子的 ESEM 分析

图 5 为 $\text{KMgF}_3\text{:Tb}^{3+}$ 纳米粒子的 ESEM 图。从图中可以看出, 所得粒子均呈球形, 2 种粒子的大小差别不大, 粒子粒径分布比较均匀, 平均粒径为 25.6

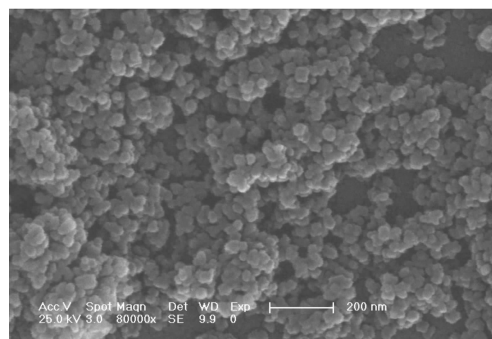


图 5 $\text{KMgF}_3\text{:Tb}^{3+}$ 纳米粒子的环境扫描电镜图

Fig.5 ESEM image of $\text{KMgF}_3\text{:Tb}^{3+}$ nanoparticles

nm, 比谢乐公式计算的结果略大, 其原因是纳米粒子是由晶粒部分团聚形成, 从而导致 ESEM 测试的结果比 XRD 的测试结果偏大。

2.2.3 $\text{KMgF}_3\text{:Tb}^{3+}$ 样品的发射光谱和激发光谱性质

$\text{KMgF}_3\text{:Tb}^{3+}$ 纳米粒子的发射光谱图见图 6(A) 中, 图中出现了 4 个发射峰 487、543、582、618 nm 的线状发射对应于 Tb^{3+} 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ 跃迁发射^[7], 且 543 nm 的发射最强。 $\text{KMgF}_3\text{:Tb}^{3+}$ 的激发光谱见图 6(B), 从图

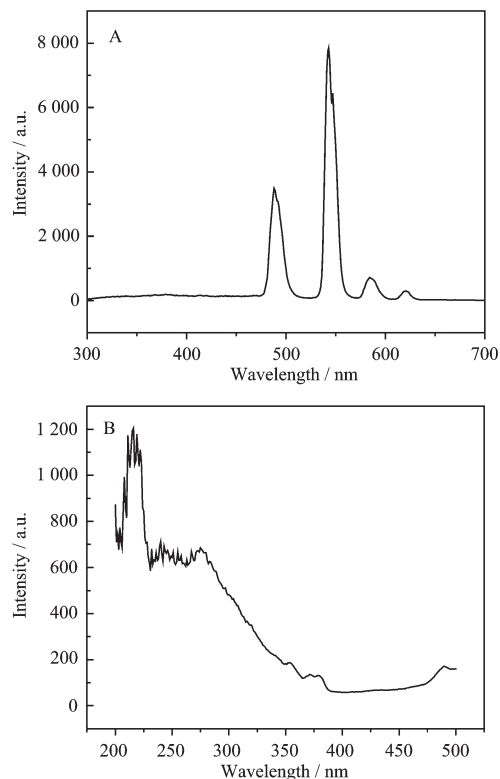


图 6 $\text{KMgF}_3\text{:Tb}^{3+}$ 纳米粒子的发射光谱(A, $\lambda_{\text{ex}}=254$ nm)和 $\text{KMgF}_3\text{:Tb}^{3+}$ 的激发光谱图(B, $\lambda_{\text{em}}=543$ nm)

Fig.6 Emission spectrum(A, $\lambda_{\text{ex}}=254$ nm) of $\text{KMgF}_3\text{:Tb}^{3+}$ nanoparticles and excitation spectrum(B, $\lambda_{\text{em}}=543$ nm) of $\text{KMgF}_3\text{:Tb}^{3+}$ nanoparticles

中可以看出激发峰位于 245 nm 和 275 nm 处。

2.3 KMgF₃:Ce³⁺,Tb³⁺纳米粒子的表征

2.3.1 KMgF₃:Ce³⁺,Tb³⁺纳米粒子的 XRD 分析

图 7 中所有衍射峰的位置都与 PDF#18-1033 的 KMgF₃ 标准卡片基本一致,且图中无其它杂质峰出现,结晶良好,物相纯净,属立方晶系。由谢乐公式计算 KMgF₃:Ce³⁺纳米晶粒粒径约为 24.3 nm。

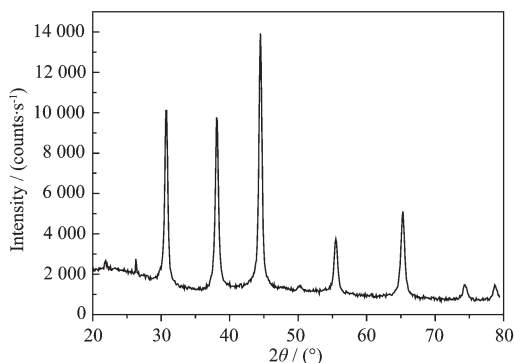


图 7 XRD KMgF₃:Ce³⁺, Tb³⁺纳米粒子的 XRD 图

Fig.7 XRD pattern of KMgF₃:Ce³⁺, Tb³⁺ nanoparticles

2.3.2 KMgF₃:Ce³⁺,Tb³⁺纳米粒子的 ESEM 分析

图 8 为 KMgF₃:Ce³⁺,Tb³⁺纳米粒子的 ESEM 图。从图中可以看出,所得粒子均呈立方型,粒子的大小差别不大,粒子粒径分布比较均匀,平均粒径为 26.5 nm。

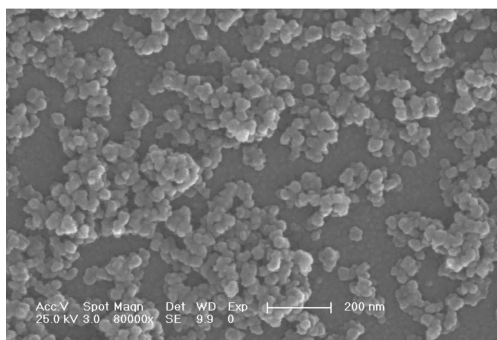


图 8 KMgF₃:Ce³⁺,Tb³⁺纳米粒子的环境扫描电镜图

Fig.8 ESEM image of KMgF₃:Ce³⁺, Tb³⁺ nanoparticles

2.3.3 KMgF₃:Ce³⁺,Tb³⁺纳米粒子的发射光谱和激发光谱性质

图 9(A)为 KMgF₃:Ce³⁺,Tb³⁺纳米粒子在 Ce³⁺特征激发波长 254 nm 激发下的发射光谱图。其发光光谱中不仅出现了 Ce³⁺的特征发射还出现了 Tb³⁺的特征发射,表明 Ce³⁺将能量传递给了 Tb³⁺。Tb³⁺离子的发射来源于 ⁵D₄ 能级到 ⁷F_j 簇的跃迁。图中 Tb³⁺的发射峰分别对应于 487 nm(⁵D₄→⁷F₆)、543 nm(⁵D₄→⁷F₅)、

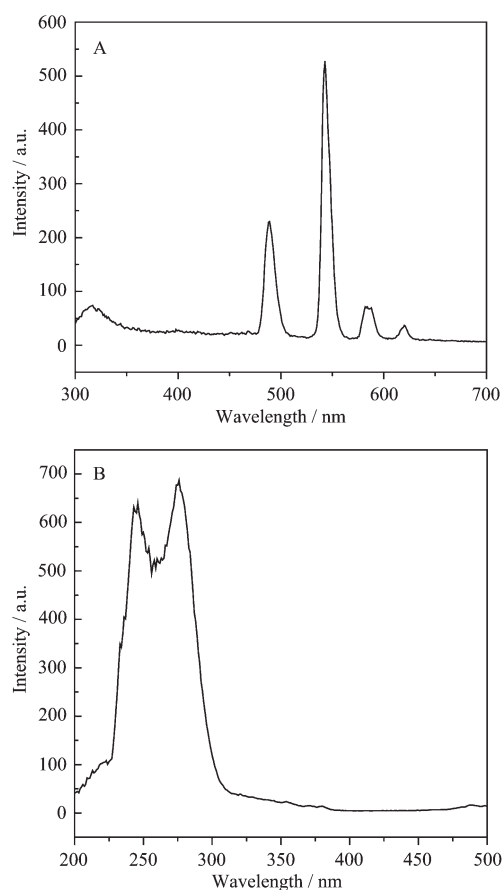


图 9 KMgF₃:Ce³⁺, Tb³⁺纳米粒子的发射(A, λ_{ex}=254 nm)和激发(B, λ_{em}=543 nm)光谱

Fig.9 Emission spectrum(A, λ_{ex}=254 nm) of KMgF₃:Ce³⁺, Tb³⁺ nanoparticles and excitation spectrum (B, λ_{em}=543 nm) of KMgF₃:Ce³⁺, Tb³⁺ nanoparticles

582 nm (⁵D₄→⁷F₄)、618 nm (⁵D₄→⁷F₃), 最大峰值位于 543 nm。在 300~350 之间出现了 Ce³⁺离子的特征发射峰,最大值位于 316 nm 对应于 Ce³⁺的 d-f 跃迁。与 KMgF₃:Ce³⁺纳米粒子的发射光谱(图 3)相比,蓝移了约 13 nm,强度明显减弱,这说明 Ce³⁺吸收能量后有效地传递给了 Tb³⁺离子,增强了 Tb³⁺的发光强度,该体系中存在 Ce³⁺→Tb³⁺的能量传递过程。从图 9(B)中可以看出,KMgF₃:Ce³⁺,Tb³⁺的激发光谱中除了出现 Tb³⁺离子的特征激发峰(275 nm)外,还出现了 Ce³⁺离子的特征激发峰(245 nm),这进一步证实了存在 Ce³⁺和 Tb³⁺的能量传递。

2.4 KMgF₃:Ce³⁺,Tb³⁺纳米粒子中的能量传递

图 10 为纳米粒子 KMgF₃:Ce³⁺的发射光谱和纳米粒子 KMgF₃:Tb³⁺的激发光谱,图中两个谱带都有一小部分面积的重叠,依据 Dexter 理论,在双掺杂的纳米体系中存在 Ce³⁺→Tb³⁺的能量传递过程。

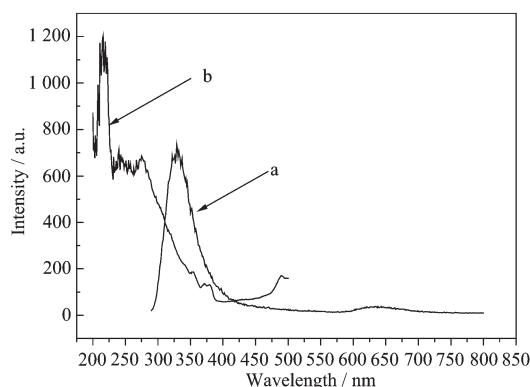


图 10 $\text{KMgF}_3:\text{Ce}^{3+}$ 的发射光谱(a, 254 nm 激发)和 $\text{KMgF}_3:\text{Tb}^{3+}$ 的激发光谱(b, 543 nm 监控)图

Fig.10 Emission spectrum of $\text{KMgF}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ (a, $\lambda_{\text{ex}}=254$ nm) and excitation spectrum of $\text{KMgF}_3:\text{Tb}^{3+}$ (b, $\lambda_{\text{em}}=543$ nm) nanoparticles

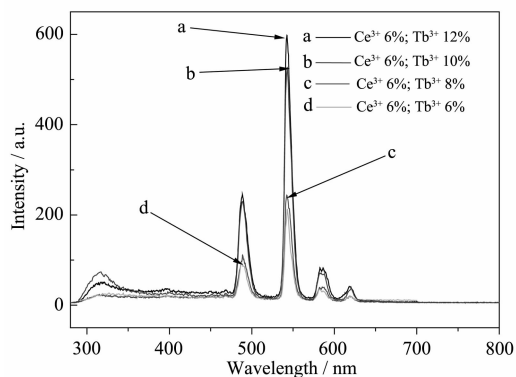


图 11 $\text{KMgF}_3:\text{Ce}^{3+}, x\% \text{Tb}^{3+}$ 纳米粒子的发射光谱图 (室温下 254 nm 激发)

Fig.11 Emission spectra ($\lambda_{\text{ex}}=254$ nm) of $\text{KMgF}_3:\text{Ce}^{3+}, x\% \text{Tb}^{3+}$ nanoparticles

图 11 为 $\text{KMgF}_3:\text{Ce}^{3+}, x\% \text{Tb}^{3+}$ 纳米粒子在 Ce^{3+} 特征激发波长 254 nm 激发下的发射光谱图。由图看出, 固定 Ce^{3+} 的浓度, 改变 Tb^{3+} 掺杂浓度(x%)时, 体系中 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 的发射强度均有明显变化。随着 Tb^{3+} 浓度的增大, Ce^{3+} 离子的特征发射逐渐减弱, Tb^{3+} 离子的特征发射逐渐增加, 表明 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的能量传递增加, Ce^{3+} 吸收能量后有效地传递给了 Tb^{3+} 离子。

依据能量传递效率的计算公式 $\eta = I - I_0 / I_0$ (I_0 和 I 分别代表有、无 Tb^{3+} 受主存在时 Ce^{3+} 施主的发射强度)^[8], 当 Ce^{3+} 的浓度为 6%, Tb^{3+} 的掺杂浓度分别为 6%、8%、10%、12% 时, $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的能量传递效率(%)

分别为 71.01%, 66.90%, 28.21%, 18.74%。

3 结 论

利用微乳液法制备合成了 KMgF_3 铈、铽单掺和双掺杂的氟镁钾纳米粒子, 所得的 $\text{KMgF}_3:\text{Ce}^{3+}$ 纳米粒子的最大激发峰值位于 254 nm (用波长 330 nm 监控), 在 254 nm 波长的光激发下的发射光谱最大峰值位于 330 nm; 所得的 $\text{KMgF}_3:\text{Tb}^{3+}$ 纳米粒子的最大发射峰位于 543 nm, 最大激发峰位于 234 nm, 用 Ce^{3+} 特征激发波长 254 nm 激发 $\text{KMgF}_3:\text{Tb}^{3+}$ 的发射光谱中出现了 Tb^{3+} 的特征发射峰, 最大值位于 543 nm 处, 激发峰位于 245 和 275 nm 处; 在 $\text{KMgF}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 双掺纳米体系中, 随着 Ce^{3+} 浓度的增大, Tb^{3+} 的特征峰强度明显增加。实验证明, 用 Ce^{3+} 的 254 nm 激发带激发双掺 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 体系, 可以观察到 Tb^{3+} 的敏化发光, $\text{KMgF}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 纳米体系中存在 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的能量传递过程, 并且随着 Tb^{3+} 的掺杂浓度的增大, 能量传递效率逐渐降低。

参考文献:

- [1] SHI Shi-Kao(石士考). *J. Hebei Univ. (Hebei Daxue Xuebao)*, **2000**, **20**(1):22-24.
- [2] ZHU Guo-Xian(朱国贤), LIAN Hong-Zhou(连洪洲), LI Yong-Da(李永大), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(11):1822-1826
- [3] Gektin A V, Komar V, Shlyahurov V, et al. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **1996**, **43**(3):1295-1297
- [4] Yang J H, Zhang M, Lian H Z, et al. *Chemical Research in Chinese Universities*, **2006**, **22**(3):274-277
- [5] LU Er-Bing(鲁尔兵), SHI Chun-Shan(石春山). *Chemistry (Huaxue Tongbao)*, **1992**, **50**(11):1111-1115
- [6] ZHANG Li-De(张立德), MOU Ji-Mei(牟季美). *Nanomaterial and Nanostructure (纳米材料和纳米结构)*. Beijing: Science Press, **2001**, 79-84
- [7] DING Jin-Shi(丁士进), ZHANG Wei(张卫), XU Bao-Qing(徐宝庆), et al. *Chinese J. Luminescence (Faguang Xuebao)*, **2000**, **21**(2):139-144
- [8] Wegh R T, Donker H, Oskam K D, et al. *J. Lumin.*, **1999**, **8**(2):93-104