

KZnF₃:Ce, Tb 的溶剂热合成及光谱性质

朱国贤^{1,2,3} 陈毅昭¹ 连洪州³ 刘应亮^{*2}

(¹ 湛江师范学院化学科学与技术学院, 湛江 524048)

(² 暨南大学化学系, 纳米化学研究所, 广州 510632)

(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 Ce³⁺, Tb³⁺ 单掺和双掺 KZnF₃ 发光粉。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, 颗粒粒度分布均匀。讨论了它们的光谱特性。研究发现, 在 KZnF₃:Ce³⁺ 激发光谱中激发带劈裂成 2 个带峰, 最大发光中心分别位于 263 nm(主峰)和 246 nm, 而在发射光谱中只观察到 1 个带状发射峰, 最大发射中心位于 330 nm。在 KZnF₃:Tb³⁺ 激发光谱中存在较强的基质激发峰, 而在发射光谱中, 发现 Tb³⁺ 的 ⁵D₄→⁷F_J (J=6, 5, 4, 3) 跃迁。在 KZnF₃ 双掺体系中, Tb³⁺ 的发光强度随 Ce³⁺ 的浓度增加而增强, 存在 Ce³⁺→Tb³⁺ 能量传递, 尤其是 Tb³⁺ 的 ⁵D₄→⁷F₅ 跃迁发射显著增强, 有望成为一种有发展前途的绿色荧光材料。

关键词: 溶剂热; 稀土离子; KZnF₃; 光谱; 能量传递

中图分类号: O614.113; O614.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)01-0008-05

Solvothermal Synthesis and Fluorescence of KZnF₃:Ce, Tb

ZHU Guo-Xian^{1,2,3} CHEN Yi-Zhao¹ LIAN Hong-Zhou³ LIU Ying-Liang^{*2}

(¹ School of Chemistry Science and Technology, Zhanjiang Normal College, Zhanjiang, Guangdong 524048, China)

(² Department of Chemistry and Institute of Nanochemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

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

Abstract: Phosphors of KZnF₃:Ce³⁺, KZnF₃:Tb³⁺ and KZnF₃:Ce³⁺, Tb³⁺ were synthesized respectively through solvothermal method at 220 °C. X-ray diffraction (XRD) pattern was used to identify the formation of KZnF₃ phase without detectable impurity. Environment scanning electron microscopy (ESEM) image showed the grain size distribution was uniform with cubic morphology. Spectral characteristics of the rare earth ions doped KZnF₃ had been investigated. In Ce-doped KZnF₃ system, there were two emission peaks in the excitation spectrum, located at 246 and 263 nm, respectively, while the emission spectrum of Ce-doped KZnF₃ appeared as a broad range with the maximum center located at 330 nm. In Tb-doped KZnF₃ system, there was strong matrix exciting peak in the excitation spectrum, while the transition from ⁵D₄→⁷F_J (J=6, 5, 4, 3) of Tb³⁺ was found in the emission spectrum. The luminescence intensity of Tb³⁺ strengthened with the increase of the Ce³⁺ ion concentration in co-doped system of KZnF₃. It was found that there was an effective energy transfer from Ce³⁺ to Tb³⁺ and especially the emission peaks ascribed to Tb³⁺ ions transition from ⁵D₄→⁷F₅ strengthened greatly in KZnF₃. It was expected that the phosphor of KZnF₃:Ce³⁺, Tb³⁺ would become a promising green-emitting fluorescent material.

Key words: solvothermal synthesis; rare earth ion; KZnF₃; photoluminescence; energy transfer

收稿日期: 2011-06-30。收修改稿日期: 2011-08-25。

国家-广东联合基金(No.U0734005), 中央高校基本科研业务费专项资金(No.21610102)和国家自然科学基金(No.20906037)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: tliuyil@jnu.edu.cn; 会员登记号: S060017521P。

0 引言

KZnF₃ 具有钙钛矿型结构,空间点群是 O_h ,是一种很有应用价值的复合氟化物,掺杂某些过渡金属离子已实现了激光输出和激光运转^[1-2],由于 KZnF₃ 具有较低的声子能量、较宽的能带间隙,是各向同性的强离子性晶体,故被认为是理想的光学功能材料的基质^[3]。关于 KZnF₃ 及其稀土掺杂 KZnF₃ 的光谱特性研究已有较多报道^[4-5]。

Tb³⁺离子的荧光发射主要源于 $^5D_J \rightarrow ^7F_J$ 跃迁,其中 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 发射(峰值位于 543 nm 左右)是最强的,其发光强度高,量子效率高,能发射特征的绿色荧光,常常用作高效绿色荧光体的激活离子^[6]。为了提高 Tb³⁺离子的发射效率,通常引入敏化剂以实现敏化发光,因此,围绕铽添加不同的稀土敏化剂以合成高效绿色发光材料一直是人们所感兴趣的课题^[7-8]。

Ce³⁺离子一般呈现为电偶极允许的 $d \rightarrow f$ 跃迁,其发射光谱呈现宽谱带^[9],由于 d 轨道易受基质晶体场影响,使其发光颜色可以从紫色到红色,具有较宽的能量分布,因而 Ce³⁺离子可用作增强其它离子发光的敏化剂^[10-12]。有关 Ce³⁺→Tb³⁺之间能量传递的研究已有许多报道^[13-15]。

稀土掺杂复合氟化物荧光体通常采用传统的高温固相反应法来制备^[16],然而反应条件苛刻,需要惰性气体保护,并且容易烧结和被氧化,影响荧光体的发光效率,因此寻找一种适宜的合成方法,对稀土掺杂复合氟化物发光材料的应用与研究具有重要的意义。目前溶剂热合成法操作简便,反应过程易于调控,所合成产物的粒度分布均匀,可有效地合成纯度较高的复合氟化物^[12,17-19]。本工作采用溶剂热方法合成了以 KZnF₃ 为基质的 Tb³⁺和 Ce³⁺掺杂的复合氟化物材料,并且系统地考察了 KZnF₃ 掺 Tb³⁺以及共掺 Tb³⁺和 Ce³⁺的光谱性质。

1 实验部分

氟化钾(KF·2H₂O)和氟化锌(ZnF₂)均是分析纯,氟化铈(CeF₃)和氟化铽(TbF₃)的纯度为 99.99%。分别称取 1.0344 g ZnF₂(10 mmol),1.4120 g KF·2H₂O(15 mmol),0.043 2 g CeF₃(0.2 mmol),置于玛瑙研钵中,充分研细,混匀后,小心放进 20 mL 以聚四氟乙烯为衬套的不锈钢反应釜中,慢慢地加入乙二醇,直至填充度为 80%。拧紧釜盖,放在烘箱中于 220 °C 恒温 4 d,自然条件下冷却至室温,取出,用离心机

将此混合物离心分离 30 min(4 000 r·min⁻¹),再用无水乙醇(5×20 mL)洗涤,于空气中自然晾干,可以得到 KZnF₃:2mol% Ce³⁺白色粉末,采用同样的条件下合成了 KZnF₃:2mol% Tb³⁺和 KZnF₃:2mol% Ce³⁺,2mol% Tb³⁺。

(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(与 PDF 标准卡片对比),辐射源 Cu K α_1 ($\lambda=0.154\ 06$ nm),操作电压为 40 kV,电流为 20 mA,扫描速度为 4.0°·min⁻¹,步长 0.02°,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 100^\circ$,硅为内标;采用日本生产的 Hitachi S-570 环境扫描电子显微镜(ESEM)观察产物的外貌和微粒的粒径大小;用日本生产的日立 Hitachi F-4500 荧光光谱仪测试样品的荧光光谱(激发光谱和发射光谱),激发光源为 150 W 的 Xe 灯光源,分辨率为 0.2 nm。

2 结果与讨论

2.1 产物的结构与形貌表征

用 X 射线粉末衍射仪对溶剂热合成的 KZnF₃:Ce³⁺,Tb³⁺测定的 X 射线粉末衍射图如图 1 所示,所测量样品的各个衍射峰与标准卡片 PDF No.6-0439 的各个衍射峰非常吻合,表明制备出的 KZnF₃:Ce³⁺,Tb³⁺结晶良好,为单相,属典型的立方钙钛矿型结构。KZnF₃:Ce³⁺和 KZnF₃:Tb³⁺的 X 射线粉末衍射图与图 1 相同,亦为立方晶系,说明掺杂少量稀土离子对产物结构无明显影响。图 2 在室温下,通过环境扫描电子显微镜(ESEM)对溶剂热合成的 KZnF₃:Ce³⁺,Tb³⁺的形貌进行观察的图片,从照片可见,溶剂热合成的 KZnF₃:Ce³⁺,Tb³⁺具有规则的小立方体形貌且颗粒分布均匀,颗粒大小约为 4.9 μm ,说明在溶剂热条件下反应物浓度分布均匀,易得到结晶良好的纯净产物。

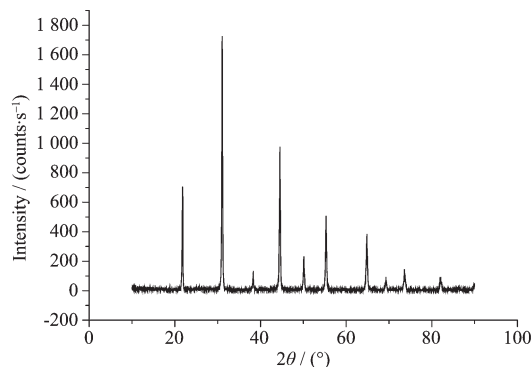


图 1 KZnF₃:Ce³⁺,Tb³⁺的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of KZnF₃:Ce³⁺,Tb³⁺

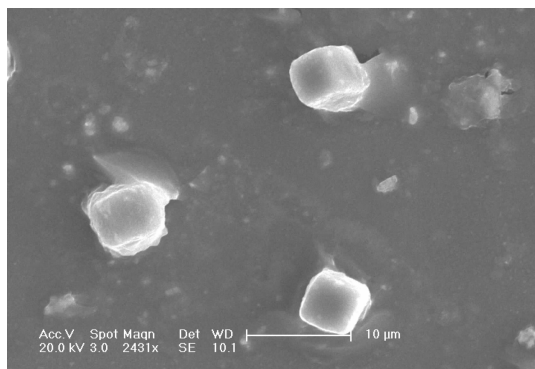


图 2 KZnF₃:Ce³⁺, Tb³⁺的 ESEM 像
Fig.2 ESEM image of KZnF₃:Ce³⁺, Tb³⁺

2.2 KZnF₃:Ce³⁺的荧光光谱

以 330 nm 为监测波长, KZnF₃:2mol% Ce³⁺的激发光谱如图 3 所示。激发光谱由 2 个宽谱带构成, 最大峰值分别位于 246 nm, 263 nm(主峰), 归属于 Ce³⁺离子的 ²F_{5/2}→⁵D 和 ²F_{7/2}→⁵D 跃迁。这是由于 Ce³⁺易受晶体场的影响产生劈裂而引起的^[9]。

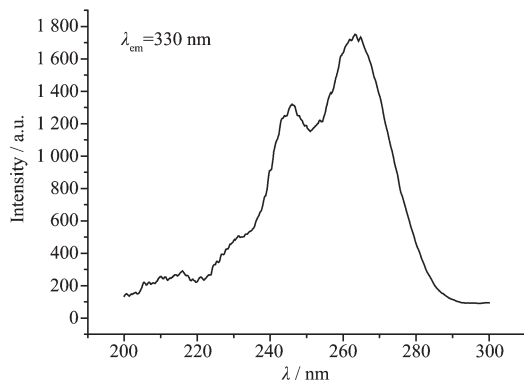


图 3 KZnF₃: 2mol% Ce³⁺的激发光谱
Fig.3 Excitation spectrum of KZnF₃: 2mol% Ce³⁺

图 4 示出 Ce³⁺的发射光谱 (监测波长为 263 nm), 它是由最大发光中心位于 330 nm 的宽带峰构成, 显然在 380 nm 附近还存在一个很弱的肩峰, 因

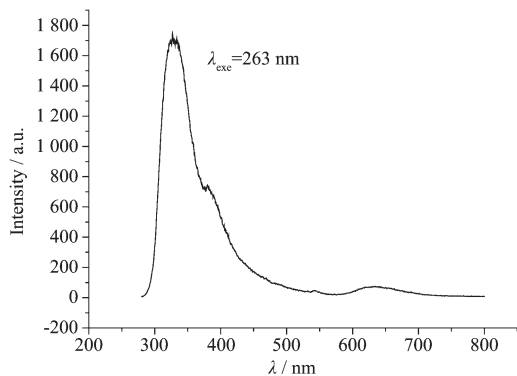


图 4 KZnF₃: 2mol% Ce³⁺的发射光谱
Fig.4 Emission spectrum of KZnF₃: 2mol% Ce³⁺

此从 5d 激发态跃迁到 ²F_{5/2} 和 ²F_{7/2} 基态特征发射峰不明显, 也就是说 Ce³⁺的 5d-4f 跃迁特征双峰重叠较大。这是因为 Ce³⁺易受基质晶体场影响, 使 4f 能级劈裂较小, 从而导致 d→f 跃迁双峰重叠较大, 而呈现出宽谱带状^[20]。246 nm 激发下, 发射特性相同。

2.3 KZnF₃:Tb³⁺的激发光谱和发射光谱

以 541 nm 为监测波长, KZnF₃:2mol% Tb³⁺中 Tb³⁺离子的激发光谱如图 5 所示, 在短波光谱区有基质的强激发峰, 峰值位于 218 nm; 而峰值波长位于 251 nm 的弱谱带为 Tb³⁺的 4f⁸→4f⁷5d¹ 允许跃迁的激发带。这与文献^[15]报道的相一致。

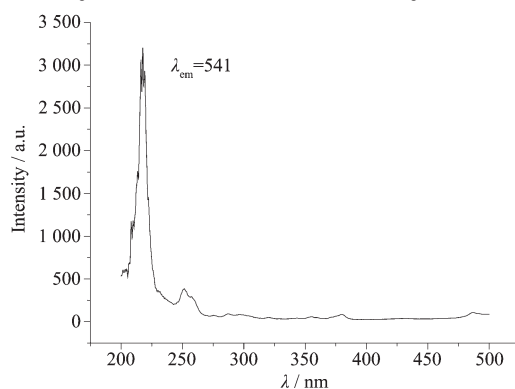


图 5 KZnF₃: 2mol% Tb³⁺的激发光谱
Fig.5 Excitation spectrum of KZnF₃: 2mol% Tb³⁺

以 254 nm 紫外光激发下, KZnF₃:2mol% Tb³⁺中 Tb³⁺离子的发射光谱如图 6 所示, 它由多条线谱构成, 发射峰的峰值分别为 488 nm, 541 nm, 582 nm, 619 nm, 归属于 Tb³⁺的 ⁵D₄→⁷F_J(J=6, 5, 4, 3) 跃迁, 其中 ⁵D₄→⁷F₅ 发射(峰值位于 541 nm 左右)是最强的, 这是因为在所有基质中它对于电偶极和磁偶极跃迁几率都是最高的^[6]。

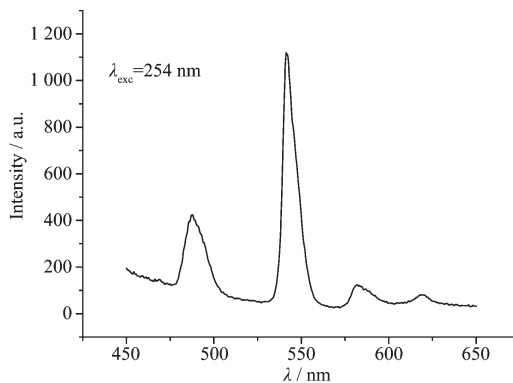


图 6 KZnF₃: 2mol% Tb³⁺的发射光谱
Fig.6 Emission spectrum of KZnF₃: 2mol% Tb³⁺

2.4 KZnF₃:Ce³⁺, Tb³⁺的光谱特征分析

由图 7 可知, 在 KZnF₃:2mol% Ce³⁺, 2mol% Tb³⁺

共掺体系中,用 Tb³⁺的特征发射峰 541 nm 为监测波长,得到的激发光谱中明显出现 Ce³⁺离子的 231~273 nm,275~328 nm 两个宽激发带,而且基质的激发峰明显减弱,表明 Ce³⁺离子很好地吸收激发能并把能量传递给 Tb³⁺,Ce³⁺对 Tb³⁺有敏化作用。图 8 示出 KZnF₃:2mol% Ce³⁺,2mol% Tb³⁺的发射光谱,用 Ce³⁺的特征激发峰 263 nm 激发,得到的发射光谱中明显存在 Tb³⁺离子的强发射峰,特别是 Tb³⁺离子的特征发射峰(⁵D₄→⁷F₅跃迁)显著增强,也即共掺体系中 Tb³⁺的发射强度明显比 Tb³⁺的单掺体系强,而且用 Ce³⁺的另一激发峰 246 nm 激发下得到相同的结果,这很好地表明 Ce³⁺离子能很有效地把能量传递给 Tb³⁺。

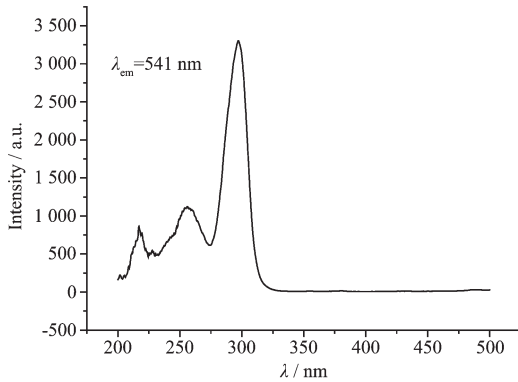


图 7 KZnF₃: 2mol% Ce³⁺,2 mol% Tb³⁺的激发光谱
Fig.7 Excitation spectrum of KZnF₃: 2mol% Ce³⁺, 2mol% Tb³⁺

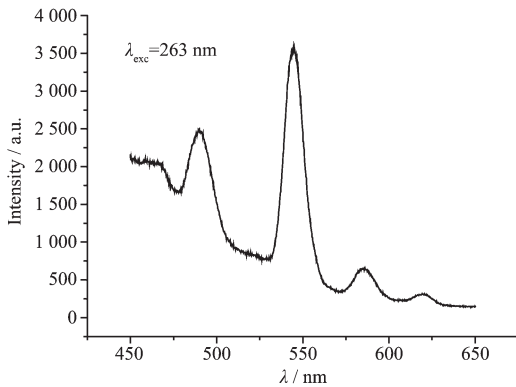


图 8 KZnF₃: 2mol% Ce³⁺, 2mol% Tb³⁺的发射光谱
Fig.8 Emission spectrum of KZnF₃: 2mol% Ce³⁺, 2mol%, Tb³⁺

若 Tb³⁺离子的掺杂量固定 2.0mol%, 改变 Ce³⁺的掺杂量 x mol% ($x=1.0, 3.0, 4.0, 5.0$), 所有样品以 263 nm 为激发波长,测得系列样品的发射光谱如图 9 所示。Tb³⁺离子的发射强度随 Ce³⁺掺杂量增加而逐渐增强,Ce³⁺最佳掺杂量为 4mol%时,Tb³⁺发射强度

达最大值。通过发射峰的积分面积计算,这时 Tb³⁺离子的发光强度是单掺 Tb³⁺离子的 4 倍。当 Ce³⁺掺杂量达 5mol%时,Tb³⁺离子的发射强度明显下降。这进一步说明 Ce³⁺→Tb³⁺具有能量传递效应。

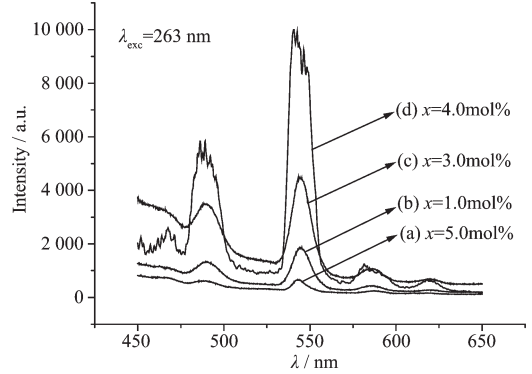


图 9 KZnF₃: x mol% Ce³⁺, 2mol% Tb³⁺的发射光谱
Fig.9 Emission spectrum of KZnF₃: x mol% Ce³⁺, 2mol% Tb³⁺

一个吸收激发能后处于激发态的 Ce³⁺离子或者以发光的方式释放能量,或者传递激发能给 Tb³⁺离子,然后返回到基态,获得 Ce³⁺传递的激发能或吸收光能的 Tb³⁺离子被激发到激发态,处于激发态的 Tb³⁺离子经弛豫后释放能量而发光。图 10 证实了 Ce³⁺和 Tb³⁺共掺 KZnF₃ 体系中这种能量传递途径,当 Ce³⁺从基态 ²F_{7/2} 能级吸收能量激发到 5d 能级时,激发态 5d 能级的能量直接无辐射共振传递到 Tb³⁺的 ⁵D₃ 和 ⁵D₄ 能级; Tb³⁺的 ⁵D₃ 能级的能量迅速地无辐射弛豫到 Tb³⁺的 ⁵D₄ 能级,由 ⁵D₄ 能级跃迁到 ⁷F₅ 能级,产生 Tb³⁺的特征发射。

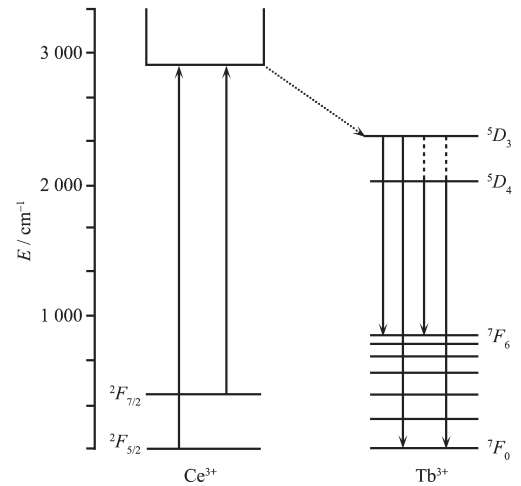


图 10 Ce³⁺和 Tb³⁺共掺 KZnF₃ 体系中,Ce³⁺和 Tb³⁺的能级图和能量传递途径

Fig.10 Schematic diagram of energy levels of Ce³⁺ and Tb³⁺ and energy transfer process of Ce³⁺→Tb³⁺ in KZnF₃:Ce³⁺,Tb³⁺

3 结 论

采用溶剂热法合成了 Ce^{3+} 或 Tb^{3+} 单掺和共掺 KZnF_3 荧光体。XRD 研究结果表明产物为单相, ESEM 观察表明所合成的 $\text{KZnF}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 颗粒分布比较均匀。讨论了稀土离子掺杂 KZnF_3 的光谱性质。在 $\text{KZnF}_3:\text{Ce}^{3+}$ 激发光谱中激发带劈裂成 2 个带峰, 最大峰值分别位于 263 nm (主峰) 和 246 nm, 在发射光谱中只观察到最大峰值位于 330 nm 的带状发射。在 Tb^{3+} 单掺 KZnF_3 体系中存在着较强的基质激发峰, 在发射光谱中存在 Tb^{3+} 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J=6, 5, 4, 3$) 跃迁发射。在 $\text{KZnF}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 双掺体系中, 随着 Ce^{3+} 的浓度增加 Tb^{3+} 的发光强度逐渐增强, 尤其是 Tb^{3+} 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁发射显著增强, 说明 Ce^{3+} 能很有效地把能量传递给 Tb^{3+} , 存在 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 能量传递过程, 这有利于用作高效绿色发光材料。

参考文献:

- [1] Mikhail F L. *Appl. Magn. Reson.*, **1998**, **14**(3):427-434
- [2] Freire P T C, Lemos V, Pilla O, et al. *J. Chem. Phys.*, **1999**, **110**(8):3995-3441
- [3] Hagenmuller P. *Inorganic Solid Fluoride Chemistry and Physics*. New York: Academy Press Inc, **1985**:477-487
- [4] 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
- [5] LI Hong (李竑), JIA Zhi-Hong (贾志宏), FENG Shou-Hua (冯守华), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2000**, **21**(12):1805-1808
- [6] Editorial Committee of the China Materials Engineering Canon (中国材料工程大典编委会). *China Materials Engineering Canon: Vol.13* (中国材料工程大典: 第13卷). Beijing: Chemical Industry Press, **2006**:482-548
- [7] Kam C H, Buddhudu S. *Mater. Lett.*, **2002**, **543**(5):337-342
- [8] Ntwaeaborwa O M, Swart H C, Kroon R E, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2006**, **67**(8):1749-1753
- [9] ZHU Guo-Xian (朱国贤), MO Feng-Shan (莫凤珊), LIAN Hong-Zhou (连洪州), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2006**, **27**(2):215-217
- [10] Tan Y W, Shi C S. *J. Phys. Chem. Solids*, **1999**, **60**:1805-1810
- [11] 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
- [12] ZHU Guo-Xian (朱国贤), LIAN Hong-Zhou (连洪州), LI Yong-Da (李永大), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(11):1822-1826
- [13] Abanti N, Kuttly T R N. *Mater. Chem. Phys.*, **2005**, **91**:524-529
- [14] ZHANG Hai-Yan (张海燕), CAO Liang-Jun (曹亮军), WANG Lin-Kun (王琳琨), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(5):822-826
- [15] ZHU Guo-Xian (朱国贤), LI Yong-Da (李永大), SHI Chun-Shan (石春山), et al. *Spectros. Spectr. Anal. (Guanpuxue Yu Guanpu Fenxi)*, **2008**, **28**(3):534-537
- [16] Tan Y W, Shi C S. *J. Solid State Chem.*, **2000**, **150**:178-183
- [17] Hua R N, Jia Z H, Shi C S, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2002**, **37**:1189-1195
- [18] Hua R N, Lei B F, Shi C S, et al. *J. Solid State Chem.*, **2003**, **175**:284-288
- [19] Zhu G X, Lian H Z, Li Y D, et al. *Chin. Chem. Lett.*, **2009**, **20**:106-110
- [20] Kuttly T R N. *Mat. Res. Bull.*, **1990**, **25**:343-348