

氟化镁锶中铈和铽的电荷迁移及其平衡解析*

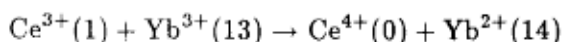
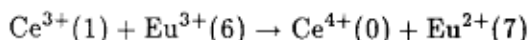
吴 郢 石春山

(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)

摘要 在氩气氛中, 合成了 $\text{SrMgF}_4: x\text{Eu}, y\text{Tb}$ 复合氟化物磷光体. 该体系中 Eu^{3+} 和 Eu^{2+} 共存. 随共掺入 Tb 浓度的增加, Eu^{3+} 的荧光发射强度降低, Eu^{2+} 的发光增强; 并且 Eu^{2+} 的 ESR 信号增强. 认为 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 之间存在电荷迁移, 即 $\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+} + \text{Tb}^{4+}$. 通过半定量手段研究了这一电荷迁移反应的平衡常数.

关键词: 稀土价态, 电荷迁移, ESR 谱

稀土功能特性与价态密切相关. 稀土离子价态变化不但会改变稀土掺杂磷光体的发光颜色, 而且严重影响其发光强度. 对于 Ce-Eu、Eu-Tb、Ce-Yb 共掺杂磷光体其发光强度严重降低的现象, 目前仍没有得到合理的解释^[1,2]. 令人感兴趣的是, 这三对稀土离子都具有变价特性, 并且存在着相互补偿电子, 以达稳定构型的趋势. 即



(括号中数字表示 4f 电子数目)

我们曾系统考察了镧系元素 4f 电子运动导致的变价行为, 并首次发现了稀土离子对之间电子组态共轭性与价态变化的相关性^[1], 我们将上列各共轭电子组态之间的价态变化过程用电荷迁移加以描述. 但是, 关于这一现象存在的报道仅有两篇, 如 LaPO_4 中 $\text{Ce}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ ^[2] 及 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ 中 $\text{Eu}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ ^[3]. 本文采用高温固相反应法, 于氩气氛中, 合成了 $\text{SrMgF}_4: \text{Eu}, \text{Tb}$ 复合氟化物磷光体, 首次在复合氟化物中观察到 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 之间存在电荷迁移. 这一现象的发现有助于了解固相反应中稀土离子对的价态变化, 为共轭电子转移理论提供了有力的证据. 也将为新型异常价态稀土化合物预测与合成, 为新材料的设计与制备提供重要依据.

1 实验部分

1994-12-03 收到初稿, 1995-03-10 收到修改稿. 联系人: 石春山. * 国家自然科学基金资助项目

1.1 原料

SrF₂, 分析纯; EuF₃ 和 TbF₃ 由相应的高纯 (99.99%) 氧化物自制^[4]. EuF₂ 由 EuF₃ 在高纯氢气中制备^[5].

1.2 SrMgF₄: xEu²⁺ 体系合成

按化学计量比准确称取各原料, 在玛瑙研钵中加入适量酒精充分研混, 放入刚玉坩埚中置于管式炉内, 先升温至 300 °C 于 Ar 气流 (流速 0.6L·min⁻¹) 中加热 2 小时, 然后快速升温到 850 °C, 同时通入氢气 (Ar/H₂ 体积比为 5:1), 恒温 5 小时, 冷至室温, 所得样品为白色粉末.

1.3 SrMgF₄: xEu, yTb 体系合成

合成方法同上, 只是以 EuF₃ 为激活离子源, 反应气氛为氢气.

1.4 测试

合成样品经 RIGAKU D/max IIB 型 X-射线粉末衍射仪检测均为单一相化合物, 且与文献^[6]数据符合. 激发和发射光谱在岛津产 RF-5000 型荧光光谱仪上测定. ESR 谱采用日本 JES-FE-3AX 顺磁共振波谱仪测定.

2 结果与讨论

2.1 SrMgF₄: xEu, yTb 体系中 Eu³⁺ 和 Tb³⁺ 之间的电荷迁移现象

合成了 SrMgF₄: 0.01Eu, yTb (y=0, 0.001, 0.002, 0.004) 及 SrMgF₄: x%Eu, 0.002Tb (x=0, 0.002, 0.005, 0.010) (x, y 分别为摩尔分数, 下同) 两组样品, 分别测定了样品的激发谱与发射光谱.

表 1 列出室温下 SrMgF₄: 0.01Eu 及 SrMgF₄: 0.002Tb 的激发谱与发射谱的峰值位置和激活离子类型.

表 1 SrMgF₄: 0.01Eu 及 SrMgF₄: 0.002Tb 的激发谱与发射谱的峰值位置和激活离子类型

Table 1 Activated ion, excitation line and emission line of SrMgF₄: 0.01Eu and SrMgF₄: 0.002Tb

Sample	Activated ion	Excitation line(nm)			Emission line(nm)		
SrMgF ₄ : 0.01Eu	Eu ²⁺	328.8	344.8	356.8	417.6(band)		
		Eu ³⁺	527.3		572.8*	589.4	610.4
					612.8	617.6	628.0
	SrMgF ₄ : 0.002Tb	Tb ³⁺			381.0*	415.2	438.1
			210.0	442.4	450.0	470.5	
				483.3	495.2	542.0	

(* points to strong line)

由表可知 SrMgF₄: Eu 中 Eu²⁺ 与 Eu³⁺ 共存, 而 SrMgF₄: Tb 中 Tb 以三价形式存在.

对于 Eu、Tb 双掺样品, Tb³⁺ 的掺入不影响 Eu³⁺ 的光谱峰位置和结构, 只改变峰的强度. 随 Tb³⁺ 掺入浓度的增加, Eu³⁺ 的激发光谱峰强度逐渐减弱, 而 Eu²⁺ 的发射强度逐渐增强. 反之, Eu 的掺入不影响 Tb³⁺ 的光谱峰位置和结构, 只改变峰的强度. 随 Eu 掺入浓度的增加, Tb³⁺ 的发射强度逐渐减弱.

以上结果表明, Eu³⁺ 和 Tb³⁺ 之间存在电荷迁移, 即 Eu³⁺(6)+Tb³⁺(8)→Eu²⁺(7)+Tb⁴⁺(7). 为了进一步证明电荷迁移现象的存在, 进行了 SrMgF₄: 0.01Eu, yTb 样品的 ESR 测试.

2.2 电荷迁移现象的确定

为了证实电荷迁移现象的存在是 Eu^{3+} , Tb^{3+} 共掺杂磷光体发光强度严重降低的直接原因, 进行了 $\text{SrMgF}_4: 0.01\text{Eu}, y\text{Tb}$ 样品的 ESR 测试. 因为室温下 Eu^{3+} 自身无信号, 所以 ESR 的强度反映了 Eu^{2+} 的浓度变化 [7]. 由图 1 知, 随 Tb^{3+} 浓度的增加, Eu^{2+} 的信号逐渐增强, 即 Eu^{2+} 的浓度逐渐增加. 为了证明 Eu^{2+} 的 ESR 增强是由 Tb^{3+} 离子增加引起的, 我们合成了 $\text{SrMgF}_4: 0.01\text{Eu}$ 和 $\text{SrMgF}_4: 0.01\text{Eu}, 0.004\text{RE}(\text{RE}=\text{La}, \text{Tb}, \text{Lu})$ 样品, 进行对照实验. 发现电荷相同、半径相近的 La^{3+} 及 Lu^{3+} 对 Eu^{2+} 的 ESR 信号不产生影响, 即 Eu^{2+} 的浓度并未增加. 只有掺杂 Tb^{3+} 样品, ESR 信号明显增强. 说明 Eu-Tb 共掺杂致使 Eu^{2+} 浓度增加的直接原因在于铕的变价特性. 即 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 之间的电荷迁移使 Eu^{2+} 浓度增加. 这一实验结果与 Park [2] 等人在 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}: 0.04\text{Eu}, y\text{Tb}$ 中的 ESR 谱结果一致.

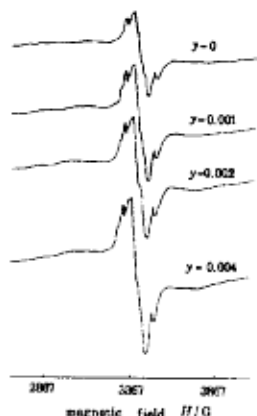


图 1 $\text{SrMgF}_4: 0.01\text{Eu}, y\text{Tb}$ 中 Eu^{2+} 的 ESR 谱

Fig.1 ESR spectra of Eu^{2+} in $\text{SrMgF}_4: 0.01\text{Eu}, y\text{Tb}$

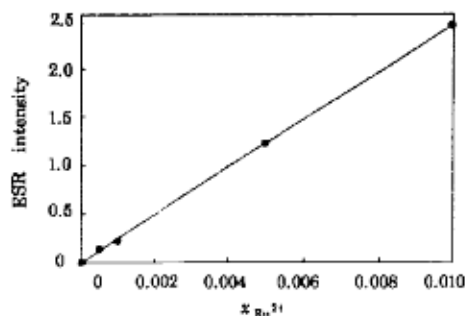
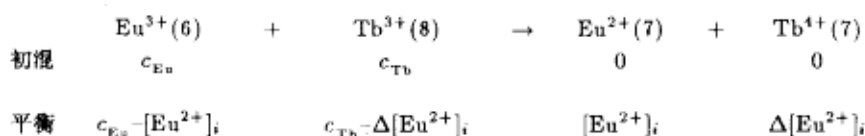


图 2 ESR 强度与 Eu^{2+} 关系图

Fig.2 ESR intensity against concentration of Eu^{2+}

2.3 电荷迁移现象的平衡解析

为考察 $\text{Eu}^{3+}(6) + \text{Tb}^{3+}(8) \rightarrow \text{Eu}^{2+}(7) + \text{Tb}^{4+}(7)$ 这一平衡的平衡常数, 必须获得合成样品中 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Eu^{2+} 及 Tb^{4+} 的平衡浓度. 初始混样时, 样品中只有 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} , 其浓度分别记为 c_{Eu} 和 c_{Tb} . 高温固相反应后, 假定冷至室温的样品保持了高温固相反应时的平衡状态. 单独掺 Eu 时, 产物中 Eu^{3+} 与 Eu^{2+} 的浓度分别记为 $[\text{Eu}^{3+}]_0$ 及 $[\text{Eu}^{2+}]_0$. 对于 Eu 和 Tb 共掺杂的样品, 基于电离平衡原理, 样品 i 中 Tb^{4+} 的浓度 $[\text{Tb}^{4+}]_i$ 即为 $[\text{Eu}^{2+}]_i$ 与单掺样品中 Eu^{2+} 的浓度 $[\text{Eu}^{2+}]_0$ 的差值, 记为 $\Delta[\text{Eu}^{2+}]_i$, 而 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 的浓度分别为 $[\text{Tb}^{3+}]_i = c_{\text{Tb}} - [\text{Tb}^{4+}]_i = c_{\text{Tb}} - \Delta[\text{Eu}^{2+}]_i$, $[\text{Eu}^{3+}]_i = c_{\text{Eu}} - [\text{Eu}^{2+}]_i$. 如下式所示:



$$K = \frac{[\text{Eu}^{2+}]_i \times \Delta[\text{Eu}^{2+}]_i}{(c_{\text{Eu}} - [\text{Eu}^{2+}]_i) \times (c_{\text{Tb}} - \Delta[\text{Eu}^{2+}]_i)} \quad (1)$$

由公式 (1) 可见, 只要测得双掺及单掺样品中 Eu^{2+} 的浓度, 即可求得平衡常数.

在单掺或双掺样品中, 存在四种离子: Eu^{2+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} 及 Tb^{4+} . 室温下 Eu^{3+} , Tb^{3+} 无信号; 但是 Eu^{2+} 和 Tb^{4+} 具有相同的电子构型 ($4f^7$), 在同一基质中, 若取代同一格位将有

相同的 ESR 信号; 从 Gd^{3+} 与 Eu^{2+} 的情形看, Gd^{3+} 的信号明显强于 Eu^{2+} , 故而在二者双掺的体系中, Eu^{2+} 的 ESR 信号被湮没, 从而被忽略. 依此估计 Tb^{4+} 的信号与 Eu^{2+} 相比, 更是微弱, 可以忽略其对 ESR 信号的贡献. 因此, 可以认为我们测得 ESR 信号全部由 Eu^{2+} 贡献.

据此, 在还原气氛中合成了 $SrMgF_4: xEu$ 标样, 经荧光测试, 未获得 Eu^{3+} 的特征发射, 认为样品中 Eu 仅以正二价形式存在. 通过对样品的 ESR 曲线进行积分求得 ESR 的相对强度, 以 ESR 强度对 Eu^{2+} 浓度作图, 得到图 2 所示的标准曲线, 其线性回归方程为

$$y = 239.86x \quad (2)$$

将 $SrMgF_4: 0.01Eu, yTb$ 中 Eu^{2+} 的 ESR 强度代入公式 (2), 即可求得其中 Eu^{2+} 的浓度, 列入表 2.

表 2 $SrMgF_4: 0.01Eu, yTb$ 中 Eu^{2+} 的 ESR 强度与 c_{Tb} 的关系
Table 2 Relation between ESR intensity of Eu^{2+} and c_{Tb} in $SrMgF_4: 0.01Eu, yTb$

Sample	c_{Tb}	ESR intensity	$[Eu^{2+}]$
1	0	0.35	0.0015
2	0.001	0.46	0.0019
3	0.002	0.51	0.0022
4	0.004	0.62	0.0026

根据所得的 $SrMgF_4: 0.01Eu, yTb$ 各样中 Eu^{2+} 的浓度进行数据处理, 求得平衡常数为 0.15. 如表 3 所示.

表 3 $SrMgF_4: 0.01Eu, yTb$ 中的 $Eu^{3+} + Tb^{3+} \rightarrow Eu^{2+} + Tb^{4+}$ 平衡计算
Table 3 Equilibrium calculation of $Eu^{3+} + Tb^{3+} \rightarrow Eu^{2+} + Tb^{4+}$ in $SrMgF_4: 0.01Eu, yTb$

Sample	c_{Tb}	$[Eu^{2+}]_i$	$\Delta[Eu^{2+}]_i$	$c_{Eu} - [Eu^{2+}]_i$	$c_{Tb} - \Delta[Eu^{2+}]_i$	K
0	0	0.0015				
1	0.001	0.0019	0.0004	0.0081	0.0006	0.16
2	0.002	0.0022	0.0007	0.0077	0.0013	0.15
3	0.004	0.0026	0.0011	0.0074	0.0029	0.13

3 结论

实验证实了 Eu^{3+} 与 Tb^{3+} 两个电子组态共轭离子在 $SrMgF_4$ 体系中存在电荷迁移, 说明了稀土共掺杂磷光体的荧光强度降低机理. 通过 ESR 技术及引入的近似定量讨论, 将溶液平衡概念应用于固体化学, 求得 $Eu^{3+}(6) + Tb^{3+}(8) \rightarrow Eu^{2+}(7) + Tb^{4+}(7)$ 这一平衡的平衡常数为 0.15.

参 考 文 献

- 1 石春山, 苏 铮主编. 变价稀土元素化学与物理, 北京: 科学出版社, 1994, p.28
- 2 Schaik W Van, Lizzo S, Smit W, Blasse G. *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, *140*(1): 216
- 3 Park S H, Mho S I. *Solid State Commun.*, **1992**, *83*(1): 47
- 4 石春山, 安部文敏, 高桥胜绪. 日本化学会志, **1985**, *4*:166
- 5 石春山, 叶泽人, 韩 平, 王鸿燕. 中国科学 B 辑, **1988**, *12*:1235
- 6 Banks E, Nakajima S, Shone M. *J. Electrochem. Soc.*, **1980**, *127*(10): 2234
- 7 苏勉曾, 孙小平. 中国稀土学报, **1981**, *5*(1): 27

Electron Transfer and its Equilibrium between Eu and Tb in SrMgF₄ System

Wu Ying Shi Chunshan

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

Abstract Emission of europium(II) and europium(III) have been observed in SrMgF₄:*x*Eu, *y*Tb phosphors which are synthesized in Ar flow. The valence state of Eu is influenced by terbium. It is noted that the intensities of the ESR peaks corresponding to Eu²⁺ are increased when terbium ion is codoped, this can be explained by electron transfer mechanism which is $\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+} + \text{Tb}^{4+}$. And its equilibrium constant is calculated.

Keywords: Rare earth valence, Electron transfer, ESR spectrum