

稀土掺杂氟化镁钾纳米晶的合成及其光谱特性

朱国贤^{1,3}, 闫景辉², 莫凤珊¹, 连洪州³, 石春山³

(1. 湛江师范学院生命科学与化学学院, 湛江 524048; 2. 长春理工大学材料与化工学院, 长春 130022;
3. 中国科学院稀土化学与物理重点实验室, 长春 130022)

摘要 采用微乳液法合成了 Eu^{2+} , Ce^{3+} 单掺和双掺 KMgF_3 纳米晶, 分析了样品的结构与形态. 结果表明, 所合成的样品均为单相, 颗粒粒度分布均匀. 讨论了光谱特性并与高温固相法合成的产物作了对比. 研究发现, 在 KMgF_3 纳米晶双掺体系中, 由于 Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 竞争吸收激发能, 只能观察到 Ce^{3+} 的发射带; 而在 KMgF_3 多晶共掺体系中, 因为存在 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 能量传递过程, 只能观察到 Eu^{2+} 的发射峰.

关键词 微乳液; 稀土离子; KMgF_3 纳米晶; 光谱; 能量传递

中图分类号 O612

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)03-0401-05

氟化镁钾晶体(KMgF_3)具有广泛的应用, 其在高能粒子轰击下会产生 KMgF_3 交叉发光, 作为闪烁材料可用于高能粒子的探测^[1]; 在紫外波段具有很高的透过率, 是很好的窗口材料^[2]. 由于 KMgF_3 晶体具有良好的光学均匀性和热稳定性, 熔点低, 各向同性和光学透明度高, 容易实现各种不同价态离子的掺杂. 因此, 它也是理想的光学功能材料的基质. 关于 KMgF_3 及其稀土掺杂晶体的光谱特性研究, 国内外已有较多报道^[3~5].

Eu^{2+} 一般呈现为宇称允许的电偶极 $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$ 跃迁宽带发射和宇称禁阻的构型内 $4f^7 \rightarrow 4f^7$ 跃迁线状发射. Eu^{2+} 在 KMgF_3 晶体中的发射光谱属后者, 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^[6]. 为了提高 Eu^{2+} 的发射效率, 常常引入特定电子构型的离子, 通过能量传递可以实现敏化发光.

Ce^{3+} 只有一个 $4f$ 电子, 一般呈现为电偶极允许的 $d \rightarrow f$ 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 Ce^{3+} 常被用作一些稀土发光离子的敏化剂. 有关氟化物或复合氟化物基质中 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 之间的能量传递研究已有许多报道, 如 KCaF_3 和 BaYF_5 ^[7], KZnF_3 和 BaY_2F_8 ^[8,9] 及 BaLiF_3 ^[10] 等基质中均观察到 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 能量传递的过程.

稀土掺杂氟化物纳米体系具有许多特殊的光谱特性^[11,12], 为稀土发光材料的广泛应用展现了新的前景. 有关 KMgF_3 纳米晶的制备与研究的报道极少^[13]. 本工作采用微乳液方法分别制备了 Eu^{2+} 或 Ce^{3+} 单掺杂和双掺杂的 KMgF_3 纳米晶, 考察了它们的光谱性质, 并与相应的体相多晶体系作了比较, 获得了新的实验结果, 为探寻新型短波固体激光材料提供了有价值的信息.

1 实验部分

1.1 仪器

XRD 采用日本 Rigaku D/max II B 型 X 射线衍射仪测量, 辐射源 $\text{Cu K}\alpha_1$ ($\lambda = 0.1541 \text{ nm}$); 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

1.2.1 Eu^{2+} 或 Ce^{3+} 单掺杂及双掺杂纳米 KMgF_3 的微乳液法制备 称取两份 7 g 十六烷基三甲基溴化

收稿日期: 2005-08-22.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 90201032) 资助.

联系人简介: 石春山 (1939 年出生), 男, 研究员, 博士生导师, 从事稀土固体化学研究. E-mail: cshi@ciac.jl.cn

铵(CTAB)及 42 g 2-辛醇, 分别置于两只 200 mL 烧杯中, 在 25 °C 下磁力搅拌 1 h; 称取 0.641 0 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.002 5 mol) 和 0.303 3 g KNO_3 (0.003 mol) 溶于 4.8 mL 水中, 再加入 5 滴 1.00 mol/L $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (0.000 25 mol), 形成 A 液.

称取 0.370 4 g NH_4F (0.01 mol) 溶于 4.8 mL 水中形成 B 液.

将 A 和 B 两液分别缓慢滴入以上两只烧杯中, 继续搅拌 2 h 后, 将两只烧杯中的溶液混合, 反应 20 min 后, 离心分离 30 min (4 000 r/min), 用无水甲醇洗涤 (8 mL \times 5), 于室温下干燥, 即得 $\text{KMgF}_3: 10\% \text{Eu}^{2+}$ 纳米晶. 在还原气氛中, 将该纳米晶加热至 400 °C, 恒温 30 min, 然后冷却至室温, 即得到待测样品. 用同样的方法合成了 $\text{KMgF}_3: \text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{KMgF}_3: \text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ 纳米晶.

1.2.2 $\text{KMgF}_3: \text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ 多晶的高温固相反应法合成 EuF_3 和 CeF_3 由相应的高纯稀土氧化物 (99.999%) 制备 (所用 KF 和 MgF_2 均为分析纯试剂), 具体制备方法见文献 [14]. 按相应的计量比分别称取原料, 在玛瑙研钵中研细, 放入石墨坩埚中, 于管式炉内通入高纯氮气 (0.2 L/min), 于 900 °C 下恒温 6 h 后, 冷却至室温, 即得 $\text{KMgF}_3: \text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ 白色多晶粉末.

2 结果与讨论

2.1 纳米晶的结构与形貌

图 1 是在水/CTAB/2-辛醇微乳液体系中制备的 $\text{KMgF}_3: \text{Eu}^{2+}$ 纳米晶的 X 射线粉末衍射图. 结晶学数据与 JCPDS18-1033 的 KMgF_3 标准卡一致, 表明制备出来的 $\text{KMgF}_3: \text{Eu}^{2+}$ 纳米颗粒为单相, 属典型的立方钙钛矿型结构. $\text{KMgF}_3: \text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{KMgF}_3: \text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ 纳米晶的 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. 根据谢乐 (Debye-Scherrer) 公式 $d = 0.89 \lambda / B \cos \theta$ ($\lambda = 0.154 1 \text{ nm}$) 算得颗粒直径约为 30 nm.

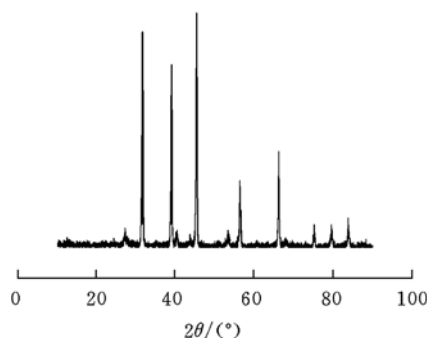


Fig. 1 XRD pattern of $\text{KMgF}_3: \text{Eu}^{2+}$ nanoparticles

图 2 为产物氟化镁钾钠米晶的 ESEM 图, 从图 2 可以看出, 在微乳液体系中制备的三种纳米粒子的颗粒均存在团聚现象, 观察到的平均粒径比计算值略小, 约为 28 nm.

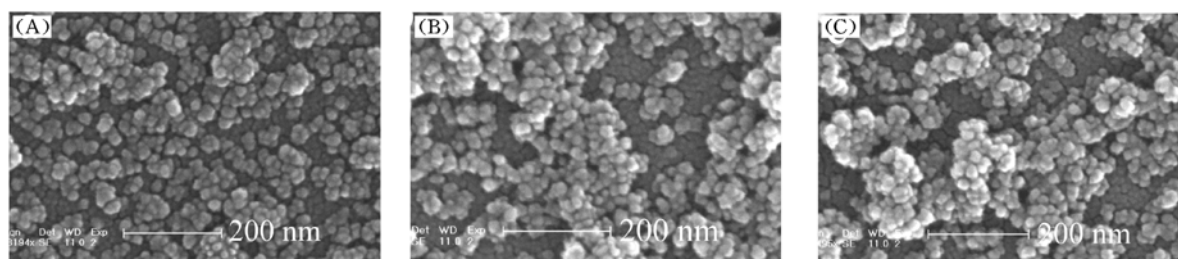


Fig. 2 ESEM images of $\text{KMgF}_3: \text{Eu}^{2+}$ (A), $\text{KMgF}_3: \text{Ce}^{3+}$ (B) and $\text{KMgF}_3: \text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ (C)

2.2 $\text{KMgF}_3: \text{Eu}^{2+}$ 纳米晶的激发光谱和发射光谱

图 3(A) 示出 $\text{KMgF}_3: 10\% \text{Eu}^{2+}$ 纳米晶的激发光谱 (用波长 360 nm 监测). 图 3(A) 中在 230 ~ 310 nm 波长范围内有一个激发带, 最大峰值位于 250 nm 处. 与采用高温固相法制备的 $\text{KMgF}_3: \text{Eu}^{2+}$ 多晶相比, 激发峰由 312 nm^[15] 移至 250 nm, 蓝移约 60 nm; 与采用坩埚下降法生长的 $\text{KMgF}_3: \text{Eu}^{2+}$ 单晶相比, 激发峰由 330 nm^[16] 移至 250 nm, 蓝移约 80 nm. 纳米晶的谱峰位置所发生的蓝移可能是由于颗粒尺寸下降、能隙变宽而引起的^[17,18].

图 3(B) 为 $\text{KMgF}_3: 10\% \text{Eu}^{2+}$ 纳米粒子在 250 nm 光激发下的发射光谱. 由图 3(B) 可见, 发射光谱峰位于 360 nm 附近, 锐峰发射, 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.

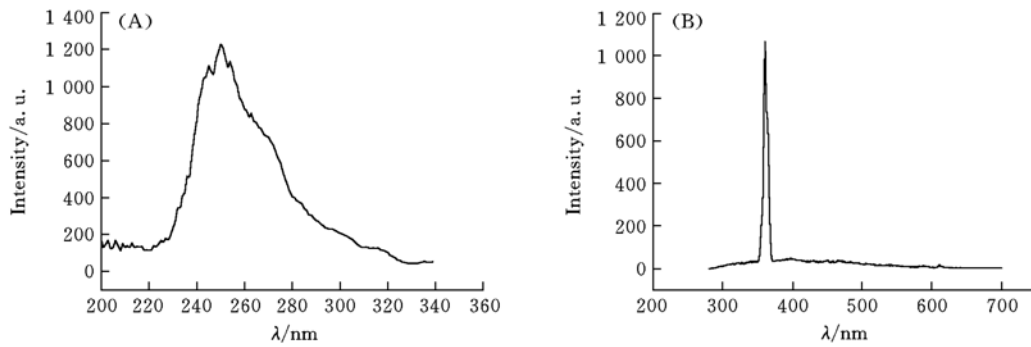


Fig. 3 The excitation (A, $\lambda_{em} = 360$ nm) and emission spectra (B, $\lambda_{exc} = 250$ nm) of $\text{KMgF}_3:10\% \text{Eu}^{2+}$ nanocrystals

2.3 $\text{KMgF}_3:\text{Ce}^{3+}$ 纳米晶的激发光谱和发射光谱

图4(A)示出了 $\text{KMgF}_3:10\% \text{Ce}^{3+}$ 纳米晶的激发光谱($\lambda_{em} = 330$ nm), 图4(A)中有一位于200~310 nm 激发带, 最大峰值位于250 nm. 与多晶粉末相比, Ce^{3+} 的激发带峰蓝移了近20 nm(267→250 nm). 图4(B)为 $\text{KMgF}_3:10\% \text{Ce}^{3+}$ 纳米晶于250 nm 激发下的发射光谱. 在300~420 nm 有一宽带, 最大峰值位于330 nm, 归属于 Ce^{3+} 的 $d \rightarrow f$ 跃迁.

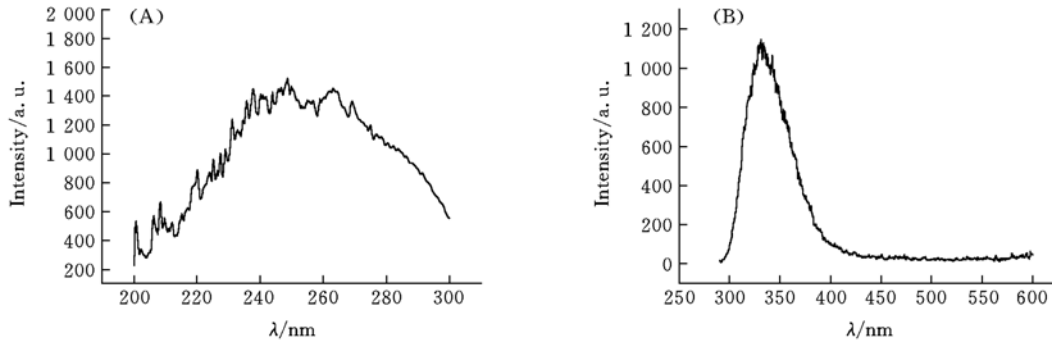


Fig. 4 The excitation (A, $\lambda_{em} = 330$ nm) and emission spectra (B, $\lambda_{exc} = 250$ nm) of $\text{KMgF}_3:10\% \text{Ce}^{3+}$ nanocrystals

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

从图3(A), 图4(A)可知, 单掺杂 Eu^{2+} 或 Ce^{3+} 的 KMgF_3 纳米晶的激发带明显重叠, 最大峰值均位于250 nm 左右. 从图3(B)和图4(B)中可以看出, 在250 nm 光激发下, 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+} 双掺杂体系中, 两者发射具有“协同”作用. 而由图3(A)和图4(A)的激发带强度又可明显看出, 双掺杂体系 Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 对激发能的竞争吸收, Ce^{3+} 占有优势. 因此双掺杂体系的“协同发射”会促使 Ce^{3+} 的发射强度得到更大增强. 图5 示出的 $\text{KMgF}_3:10\% \text{Eu}^{2+}, 10\% \text{Ce}^{3+}$ 纳米晶发射光谱只观察到 Ce^{3+} 的发射峰证明了这一点.

2.5 $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{KMgF}_3:\text{Ce}^{3+}$ 多晶体系的光谱

图6 为多晶粉末 $\text{KMgF}_3:\text{Ce}^{3+}$ 的发射光谱和多晶 $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$ 的激发光谱, 图6 中两个谱带都有相

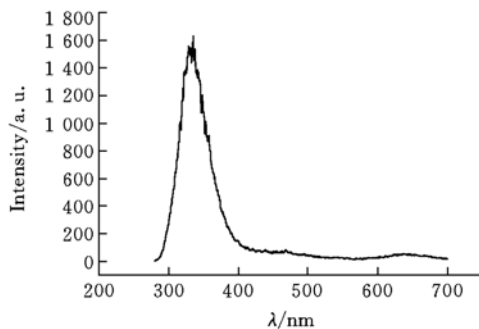


Fig. 5 The emission spectrum of $\text{KMgF}_3:10\% \text{Eu}^{2+}, 10\% \text{Ce}^{3+}$ nanocrystals ($\lambda_{exc} = 250$ nm)

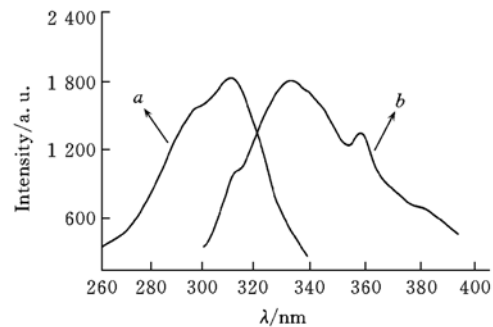


Fig. 6 Excitation spectrum of $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$ (a, $\lambda_{em} = 360$ nm) and emission spectrum of $\text{KMgF}_3:\text{Ce}^{3+}$ polycrystal power (b, $\lambda_{exc} = 267$ nm)

当部分面积的重叠,依据 Dexter^[19]理论,在双掺杂的 $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+},\text{Ce}^{3+}$ 的多晶体系中应存在 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 的能量共振传递过程.

2.6 $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+},\text{Ce}^{3+}$ 中 Ce^{3+} 与 Eu^{2+} 能量传递

图 7 示出了 $\text{KMgF}_3:1.0\% \text{Eu}^{2+},x\text{Ce}^{3+}$ 多晶分别在 267 和 312 nm 激发下的发射光谱. 由图 7 可以看出,当 Eu^{2+} 掺杂摩尔分数固定为 1.0% 时,其发射强度随 Ce^{3+} 掺杂量的增加而逐渐增强, Ce^{3+} 掺杂摩尔分数为 0.5% 时, Eu^{2+} 发射强度达最大值. 当 Ce^{3+} 掺杂摩尔分数达 1.0% 时, Eu^{2+} 发射强度明显下降. 如果固定 Ce^{3+} 掺杂摩尔分数为 0.5%, 同样可观察到随 Eu^{2+} 掺杂量增加, Ce^{3+} 的发射强度逐渐下降,当 Eu^{2+} 掺杂摩尔分数达 0.5% 时, Ce^{3+} 的发射强度就会产生猝灭,只能观察到 Eu^{2+} 发射(见图 8). 实际上,不管是在多晶 $\text{KMgF}_3:\text{Eu},\text{Ce}$ 中,还是在纳米晶 $\text{KMgF}_3:\text{Eu},\text{Ce}$ 中,都存在着 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 两种能量传递过程. 前者是因为 Ce^{3+} 的发射谱带与 Eu^{2+} 的激发谱量重叠,符合 Dexter 能量传递理论条件^[19],而后者是由于体系中存在近邻的 $\text{Ce}^{3+}-\text{Eu}^{2+}$ 离子对^[20]. Eu^{2+} 的振子强度大,其吸收与发射强度都比 Ce^{3+} 大,离子间 $d \rightarrow d$ 相互作用使 Eu^{2+} 将能量传递给 Ce^{3+} . 在 $\text{KMgF}_3:\text{Eu},\text{Ce}$ 多晶中, Ce^{3+} 发射谱与 Eu^{2+} 激发谱重叠部分多,所以 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 能量传递过程占优势. 而在 $\text{KMg}_3:\text{Eu},\text{Ce}$ 纳米晶中,由于密度大, $\text{Ce}^{3+}-\text{Eu}^{2+}$ 离子对间 $d-d$ 相互作用增强,同时 Ce^{3+} 发射谱与 Eu^{2+} 激发谱重叠很小,所以 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 能量传递过程占有优势.

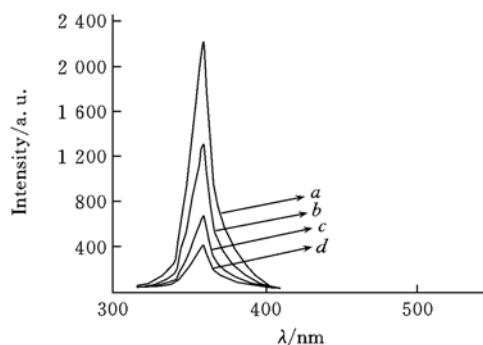


Fig. 7 The emission spectrum of $\text{KMgF}_3:1.0\% \text{Eu}^{2+}, x\text{Ce}^{3+}$ polycrystal power ($\lambda_{\text{exc}} = 267 \text{ nm}$ or 312 nm)
a. $x=0.5\%$; b. $x=0.2\%$; c. $x=0$; d. $x=1.0\%$.

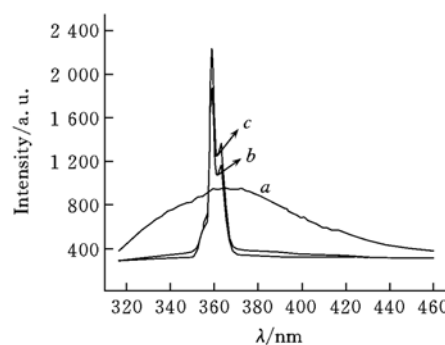


Fig. 8 The emission spectrum of $\text{KMgF}_3:y\text{Eu}^{2+}, 0.5\% \text{Ce}^{3+}$ polycrystal power ($\lambda_{\text{exc}} = 267 \text{ nm}$)
a. $y=0$; b. $y=0.5\%$; c. $y=1.0\%$.

3 结 论

Eu^{2+} 或 Ce^{3+} 单掺或双掺 KMgF_3 , 纳米晶与多晶粉末的光谱特性具有明显差异. 这种差异特性更有利于各自体系作为光学功能材料的应用.

单掺体系: (1) 在 $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$ 纳米体系中, 激发峰蓝移到 250 nm, 比 $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$ 多晶体系 ($\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$), 蓝移了约 60 nm; 比 $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$ 单晶 ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$) 蓝移约 80 nm. 用作发光材料, 更适用于短波紫外光源 ($\lambda = 254 \text{ nm}$) 激发; 用作激光材料, 对有效利用泵浦能量 (YAG: Nd 4ω , 266 nm) 更有利. (2) 在 $\text{KMgF}_3:\text{Ce}^{3+}$ 纳米晶中, Ce^{3+} 的激发带峰产生明显蓝移, 有利于用作紫外可调谐杂化激光材料活性组份.

双掺体系: (1) 在 $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+},\text{Ce}^{3+}$ 纳米晶中, Ce^{3+} 与 Eu^{2+} 荧光发射谱重叠, 增强了 Ce^{3+} 的发射, 有利于实际应用. (2) 在 $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+},\text{Ce}^{3+}$ 多晶体系中, 由于 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 存在能量传递过程, Ce^{3+} 的引入, 使 Eu^{2+} 的发射强度明显增强.

参 考 文 献

- [1] Gektin A. V., Komar V., Shlyahurov V. *et al.*. IEEE Trans. Nucl. Sci. [J], 1996, **43**(3): 1295—1297
- [2] Sato H., Bensalah A., Solovieva N. *et al.*. Radiation Measurements [J], 2004, **38**: 463—466

- [3] Kawano K. K. , Hong B. C. , Sakamoto K. . Rare Earth[J], 2005, **46**: 198—199
- [4] SU Hai-Quan(苏海全), JIA Zhi-Hong(贾志宏), SHI Chun-Shan(石春山). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2001, **22**(7): 1081—1085
- [5] SU Hai-Quan(苏海全), JIA Zhi-Hong(贾志宏), SHI Chun-Shan(石春山). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2001, **22**(10): 1620—1624
- [6] Su Hai-Quan, Jia Zhi-Hong, Shi Chun-Shan. Chem. Mater. [J], 2002, **14**: 310—312
- [7] LIU Ying-Liang(刘应亮), SHI Chun-Shan(石春山), LI You-Mo(李有漠). Chinese J. Rare Earth(中国稀土学报)[J], 1990, **8**(1): 13—17
- [8] ZHANG Xian-Ming(张献明), SU Hai-Quan(苏海全), ZANG Chun-Yu(臧春雨). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1999, **20**(9): 1334—1337
- [9] ZHANG Xian-Ming(张献明), SU Hai-Quan(苏海全), YE Ze-Ren(叶泽人) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2001, **22**(3): 358—361
- [10] Tan Y. , Shi C. . J. Phys. Chem. Solids[J], 1999, **60**: 1805—1810
- [11] Bender C. M. , Burlitch J. M. , Barber D. *et al.*. Chem. Mater. [J], 2000, **12**: 1969—1976
- [12] YAN Jing-Hui(闫景辉), ZHANG Ming(张明), LIAN Hong-Zhou(连洪州) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(6): 1006—1009
- [13] Cao M. H. , Wang Y. H. , Hu C. W. *et al.*. Solid State Chemistry[J], 2004, **177**: 2205—2209
- [14] Shi C. , Ambe F. , Takahashi K. . Nippon Kagaku Kaishi[J], 1985, (2): 152—155
- [15] SHI Chun-Shan(石春山), YE Ze-Ren(叶泽人), LU Hong-De(卢洪德) *et al.*. Luminescence and Display(发光与显示)[J], 1982, (3): 54—61
- [16] Jia Z. , Yu L. , Shi C. . Spectrochimica Acta A. [J], 2003, **59**: 2943—2948
- [17] ZHANG Li-De(张立德), MU Ji-Mei(牟季美). Nanomaterials and Nanostructure(纳米材料和纳米结构)[M], Beijing: Science Press, 2001: 79—84
- [18] Ball P. , Garwin L. . Nature[J], 1992, **355**: 761—766
- [19] Dexter D. L. . J. Chem. Phys. [J], 1953, **21**(5): 837—850
- [20] Caldino U. G. , Gruz C. De. La. , Munoz H. G. *et al.*. Solid State Commun. [J], 1989, **69**(4): 347—351

Synthesis and Spectral Properties of $\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$ Doped Potassium Magnesium Fluoride Nanoparticles

ZHU Guo-Xian^{1,3}, YAN Jing-Hui², MO Feng-Shan¹, LIAN Hong-Zhou³, SHI Chun-Shan^{3*}

(1. School of Life Science and Chemistry, Zhanjiang Normal College, Zhanjiang 524048, China; 2. Department of Materials and Chemical Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China; 3. Key Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract Phosphors of $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$, $\text{KMgF}_3:\text{Ce}^{3+}$ and $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ nanoparticles were synthesized in cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)/2-octanol/water microemulsion systems. X-ray diffraction (XRD) patterns was used to identify the formation of KMgF_3 phase without detectable impurity. Environment scanning electron microscopy (ESEM) images show the even size distribution of the nanoparticles with pellet morphology. Photoluminescence characteristics of the rare earth ions doped nanoparticles were investigated and compared with that of the polycrystalline products prepared by solid state reaction at a high temperature. The emission band of the Ce^{3+} could only be observed due to absorbing the exciting energy competitively between the Eu^{2+} and Ce^{3+} in co-doped system of KMgF_3 nanoparticles, while the emission peak of the Eu^{2+} could only be observed due to energy transfer from Ce^{3+} to Eu^{2+} appearing in the $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ polycrystalline powder. The mechanism on energy transfer from Ce^{3+} to Eu^{2+} in polycrystal and from Eu^{2+} to Ce^{3+} in nanocrystal $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ was discussed by means of Eu^{2+} excitation spectrum and Ce^{3+} emission spectrum.

Keywords Microemulsion; Rare earth ion; KMgF_3 nanoparticles; Spectroscopy; Energy transfer

(Ed.: M, G)