

YF₃:Eu³⁺ 的水热合成和发光性质

朱国贤^{1,2} 李永大¹ 王兴权¹ 李松² 黄玉亮²

¹ 长春理工大学理学院, 吉林 长春 130022
² 湛江师范学院化学科学与技术学院, 广东 湛江 524048

摘要 采用水热法合成了 Eu³⁺ 单掺 YF₃ 荧光粉。分析了样品的结构与形貌, 结果表明, 所合成的样品为单相, 颗粒粒度分布均匀。测定了 YF₃:Eu³⁺ 的激发和发射光谱, 结果显示, 激发光谱峰值分别为 320, 365, 386, 397, 418 和 467 nm, 激发主峰峰值位于 397 nm; 发射光谱由位于 591 nm(⁵D₀→⁷F₁) 和 612 nm(⁵D₀→⁷F₂) 两组线状峰构成, 并以 ⁵D₀→⁷F₁ 磁偶极跃迁发射最强, 表明 Eu³⁺ 离子在 YF₃ 中主要占据反演对称中心的格位, 呈现橙红色发光。分析了 Eu³⁺ 离子浓度对样品发光强度的影响, 随 Eu³⁺ 浓度的增大, 发射峰强度先增大; 当 Eu³⁺ 浓度为 2% 时, 峰值强度最大; 而后随 Eu³⁺ 浓度的增大, 峰值强度减小。

关键词 材料; 水热法合成; 发光; YF₃; 稀土离子

中图分类号 O614.31

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP48.031602

Synthesis of Eu³⁺-Doped YF₃ and Photoluminescence Property

Zhu Guoxian^{1,2} Li Yongda¹ Wang Xingquan¹ Li Song² Huang Yuliang²

¹ College of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China
² School of Chemistry Science and Technology, Zhanjiang Normal College, Zhanjiang, Guangdong 524048, China

Abstract Eu³⁺-doped YF₃ was prepared by a hydrothermal process. The structure and morphology of the sample were analyzed. The results indicate that the synthesized sample is single phase and the particle size is homogeneous. The excitation and emission spectra of YF₃:Eu³⁺ were investigated by fluorescence spectrophotometer. The excitation spectrum has several excitation bands at 320, 365, 386, 397, 418 and 467 nm, and the main peak value is 397 nm. Typical Eu³⁺ emission peaks at 591 nm(⁵D₀→⁷F₁) and 612 nm(⁵D₀→⁷F₂) are observed when excited by 397 nm, and the strongest emission is 591 nm, demonstrating that the rare earth ions occupy the centrosymmetrical sites in YF₃. The influence of the concentration of Eu³⁺ ions to the emission intensity was investigated, and the results show that the emission spectrum intensity increases with increasing Eu³⁺ concentration, and reaches the maximum value when the molar fraction of Eu³⁺ is 2%, and then decreases due to the concentration quenching.

Key words materials; hydrothermal synthesis; photoluminescence; YF₃; rare earth ion

OCIS codes 160.2540; 300.6280; 260.2510

1 引言

氟化钇(YF₃)化学稳定性好、折射率低、在红外区透射性能强,其单晶体可用作光学镀膜、光纤掺杂、激光晶体和激光放大器^[1]。Y³⁺无4f电子,具有密闭的壳层,结构稳定,光的吸收和发射较弱,属于荧光惰性,是研究稀土离子光谱性质的合适基质材料^[2,3]。稀土Eu³⁺离子具有较好的发光性能。它能发射单色性好,量子效率高的红色荧光而广泛用于照明、阴极射线管(CRT)和等离子平板显示(PDP)等多个领域的发光材料中^[4~8]。

氟化物一般通过传统的高温固相反应法来合成,然而,固相反应法需要高温和惰性气体保护,而且发光中心在基质中分散很不均匀,影响其发光效率。因此寻求一种适宜的合成方法,对氟化物发光材料的应用与

收稿日期: 2010-08-20; 收到修改稿日期: 2010-11-30

基金项目: 广东省湛江师范学院科学研究(L0604)资助课题。

作者简介: 朱国贤(1965—),男,博士,副教授,主要从事稀土固体化学与新材料等方面的研究。

E-mail: zhugxian@163.com

研究具有重要的意义。水热合成法是以水为溶剂,在密闭体系中,在一定的温度和溶液的自生压力下,原始混合物进行反应合成新化合物的方法。该方法具有合成温度低,反应过程易于控制,产物纯度高,晶向好,粒度小和物相均匀等优点而成为有效的新材料合成方法之一^[9~13]。本文采用水热法合成了 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$,并考察了其光谱性质。

2 实 验

以 Y_2O_3 (99.99%), Eu_2O_3 (99.99%), HF (分析纯), NH_4HF_2 (分析纯) 为原始原料,分别称取 1.1312 g Y_2O_3 (0.01 mol), 0.1404 g Eu_2O_3 (0.0004 mol), 用去离子水调至糊状,缓慢加热并不断搅拌;再加入少量去离子水,在不断搅拌下小心加入 5.7050 g NH_4HF_2 (0.1 mol),待它们溶解后,迅速转入 20 mL 聚四氟乙烯为衬套的不锈钢反应釜中;加入适量的无离子水,用氢氟酸把混合物的 pH 值逐渐调整为 3~4,搅拌均匀后,再加入无离子水至填充度为 80%。拧紧釜盖,在烘箱中于 220 °C 晶化 5 天,自然冷却至室温取出,过滤,分别用去离子水 (5×10 mL) 和用无水乙醇 (5×10 mL) 洗涤,于空气中自然干燥,即得 Eu^{3+} 摩尔分数为 2% 的 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{YF}_3:2\%\text{Eu}^{3+}$) 白色粉末。

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 $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=0.1541$ 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;用日立 Hitachi F-4500 荧光光谱仪测试样品的激发和发射光谱。

3 结果与讨论

3.1 产物的结构与形貌表征

图 1 是水热法合成的 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 图。结晶学数据与 JCPDS32-1431 的 YF_3 标准卡一致,属正交晶系。在基质 YF_3 中掺杂少量稀土离子对产物结构无明显影响,表明制备出的 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 为单相。

图 2 是水热法合成的 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 于室温下的 ESEM 照片。取少量样品,利用乙醇溶解超声分散后,在 Si 片上镀金,经环境扫描电子显微镜测试所得。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 1.5 μm ,说明在水热条件下反应物浓度分布均匀,得到结晶良好的纯净产物。

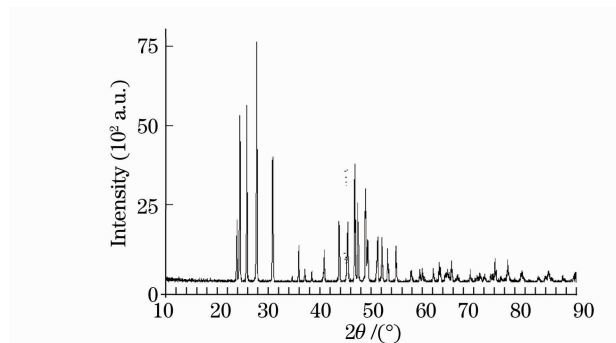


图 1 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$

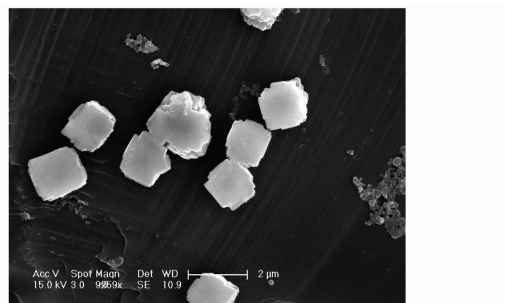


图 2 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的 ESEM 图

Fig. 2 ESEM image of $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$

3.2 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱和发射光谱

图 3 示出 $\text{YF}_3:2\%\text{Eu}^{3+}$ 中 Eu^{3+} 的激发光谱(监测波长为 591 nm),从图中可见在 350~500 nm 的多个锐峰对应于 Eu^{3+} 的 f-f 中跃迁吸收,峰值波长分别 320, 365, 386, 397, 418 和 467 nm,分别对应于 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_2$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 能级跃迁,其中为最大峰值位于 397 nm,归属于 Eu^{3+} 的基态 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 能级的跃迁。

图 4 为 $\text{YF}_3:2\%\text{Eu}^{3+}$ 在 397 nm 激发下的发射光谱,可观察到 591 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$), 612 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) 的跃迁发射,为典型 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D} \rightarrow {}^7\text{F}$ 跃迁发射。其中 591 nm 处为磁偶极跃迁,612 nm 处为电偶极跃迁, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (591 nm) 发射最强。 Eu^{3+} 激活的发光一般表现为 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 的跃迁发射:若 Eu^{3+} 占据反演对称中心位置,则以 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 跃迁产生的橙区发射为主。若占据非反演对称中心位置,由于 4f^6 组态中混入了相反

宇称的 5d 组态,使晶体中的宇称选择定则放宽, $f\sim f$ 禁戒跃迁被部分解除,则在红区 ${}^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ 产生发射^[14]。比较两个跃迁的相对强度可以看出: Eu^{3+} 在 YF_3 中的发光以 ${}^5D_0\rightarrow{}^7F_1$ (591 nm) 磁偶极跃迁发射最强,发出明亮的橙红色光,表明 Eu^{3+} 在 YF_3 中主要占据反演对称中心的格位。

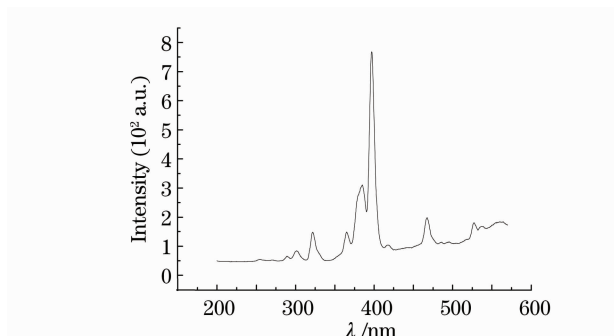


图3 $\text{YF}_3:2\% \text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱($\lambda_{\text{em}}=591 \text{ nm}$)

Fig.3 Excitation spectrum of $\text{YF}_3:2\% \text{Eu}^{3+}$

($\lambda_{\text{em}}=591 \text{ nm}$)

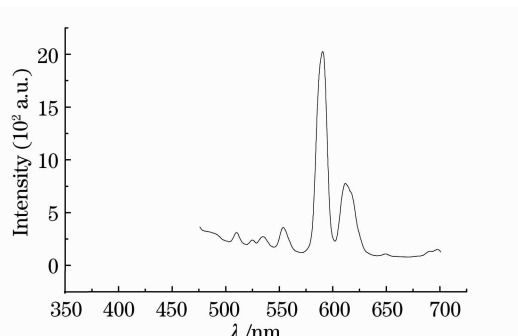


图4 $\text{YF}_3:2\% \text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱($\lambda_{\text{exc}}=397 \text{ nm}$)

Fig.4 Emission spectrum of $\text{YF}_3:2\% \text{Eu}^{3+}$

($\lambda_{\text{exc}}=397 \text{ nm}$)

3.3 掺杂离子浓度对 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 发光强度的影响

改变 Eu^{3+} 的浓度,在相同条件下合成了 $\text{YF}_3:x\text{Eu}^{3+}$ (x 在 0.1%~4%) 共 10 个样品。并在相同的测试条件 ($\lambda_{\text{exc}}=397 \text{ nm}$) 激发下,测试样品中 Eu^{3+} 的发射光谱。图 5 表示了 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0\rightarrow{}^7F_1$ (591 nm) 的跃迁发射的强度与 Eu^{3+} 浓度的关系。荧光粉的发射强度主要取决于掺入稀土离子的含量,即发射中心的多少,因此, Eu^{3+} 浓度是影响 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 材料发射强度的主要因素。从图 5 可以看出,随着 Eu^{3+} 浓度的增大, $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 材料发射光谱峰值强度先增大,原因是发光中心的数量在增多, Eu^{3+} 吸收的能量增加。在 Eu^{3+} 摩尔分数为 2% 时发射强度最大;随着 Eu^{3+} 浓度的继续增大,峰强度开始减小,即出现了浓度猝灭现象,可能是因为激活剂 Eu^{3+} 的浓度增大到一定程度时,能量传递几率超过发射几率,同时 Eu^{3+} 位置相互靠近,处于激发态的激活剂离子间发生相互作用,从而增加了新的能量损耗而造成发射峰强度减小。

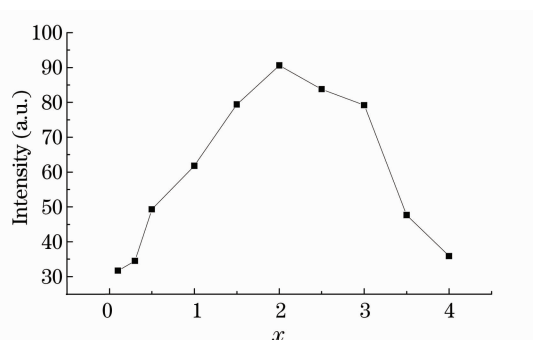


图5 Eu^{3+} 的浓度对 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的发光强度的影响

Fig.5 Influence of Eu^{3+} ion concentration on luminescence of phosphors $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$

4 结 论

采用水热法合成了 Eu^{3+} 单掺 YF_3 。XRD 研究结果表明产物为单相,ESEM 观察表明 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 颗粒分布比较均匀。讨论了 Eu^{3+} 单掺 YF_3 体系的光谱性质。荧光光谱结果表明, Eu^{3+} 离子在 YF_3 中的激发主峰峰值位于 397 nm,发射光谱主峰峰值位于 591,612 nm,分别对应于 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0\rightarrow{}^7F_1$, ${}^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ 的跃迁发射,其中以 ${}^5D_0\rightarrow{}^7F_1$ 磁偶极跃迁发射最强,表明 Eu^{3+} 离子在 YF_3 中主要占据反演对称中心的格位。研究发现,随着 Eu^{3+} 离子浓度的增大, $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 材料发射光谱强度先增大,在 Eu^{3+} 离子摩尔分数为 2% 时,发射峰强度最大,而后随着 Eu^{3+} 离子浓度的增大,发射峰强度减小,即在 Eu^{3+} 离子浓度大于 2% 时出现了浓度猝灭效应。

参 考 文 献

- Zhang Kai, Xiong Changxin, Yang Fang *et al.*. Determination of YF_3 film optical constants[J]. *J. Ships and Warships Optics*, 2003, **39**(2): 21~24
- 张 凯,熊长新,杨 放等. 氟化钇薄膜光学常数的测量[J]. 舰船光学, 2003, **39**(2): 21~24

- 2 Yan Jinghui, Song Lihong, Li Zhongtian *et al.*. Preparation of Er-doped YF₃ nanomaterials by microemulsion[J]. *Chinese J. Inorganic Chemistry*, 2007, **23**(8): 1432~1434
闫景辉, 宋丽红, 李中田 等. 微乳液法制备纳米材料 YF₃:Er[J]. *无机化学学报*, 2007, **23**(8): 1432~1434
- 3 Li Jianyu. Rare-earth Luminescent Materials and its Applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003
李建宇. 稀土发光材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003
- 4 R. R. Tephens, R. A. Mcfarlane. Diode-pumped up-conversion laser with 100-mW output power [J]. *Opt. Lett.*, 1993, **18**(1): 34~36
- 5 G. S. Macel, A. Biswas, P. D. Prasad. Infrared-to-visible Eu³⁺ energy upconversion due to cooperative energy transfer from an Yb³⁺ ion pair in a sol-gel processed multi-component silica glass [J]. *Opt. Commun.*, 2000, **178**: 65~69
- 6 Zhao Siqin, Guo Min, Zhang Mei *et al.*. Study on preparation of Eu³⁺ doped titania nano crystals and photoluminescence property [J]. *Materials Engineering*, 2008, (10): 211~214
赵斯琴, 郭敏, 张梅 等. Eu³⁺ 离子掺杂纳米 TiO₂ 的制备及发光性能的研究[J]. *材料工程*, 2008, (10): 211~214
- 7 L. Y. Zhou, J. X. Shi, M. L. Gong. Preparation of SrR₂O₄:Eu³⁺ (R = Y, Lu) phosphor and its photoluminescence properties [J]. *Mat. Lett.*, 2005, **59**: 2079~2084
- 8 Yang Zhiping, Li Xiaoning, Yang Guangwei *et al.*. Luminescence properties of Eu³⁺ and energy transfer of Eu³⁺ and Bi³⁺ in SrZnP₂O₇[J]. *J. Chinese Rare Earth Society*, 2008, **26**(2): 249~252
杨志平, 李小宁, 杨广伟 等. Eu³⁺ 在 SrZnP₂O₇ 中的发光性能和 Eu³⁺, Bi³⁺ 间的能量传递[J]. *中国稀土学报*, 2008, **26**(2): 249~252
- 9 Feng Shohua. Hydrothermal and solvothermal synthetic chemistry[J]. *J. Jilin Normal University (Natural Science Edition)*, 2008, (3): 7~11
冯守华. 水热与溶剂热合成化学[J]. *吉林师范大学学报(自然科学版)*, 2008, (3): 7~11
- 10 Liu Xiaohua, Sun Ronglin. The applications of hydrothermal technique in inorganic synthesis[J]. *J. Salt Lake Research*, 2008, **16**(2): 60~64
刘小华, 孙荣林. 水热与溶剂热合成技术在无机合成中的应用[J]. *盐湖研究*, 2008, **16**(2): 60~64
- 11 He Ciquan, Du Haiyan, Sun Jiayue. The hydrothermal synthesis method of abio-nanoparticles and it's extending method [J]. *New Chemical Materials*, 2007, **35**(10): 19~21
何赐全, 杜海燕, 孙家跃. 无机纳米材料的水热合成及其衍生方法[J]. *化工新型材料*, 2007, **35**(10): 19~21
- 12 Zhu Guoxian, Yan Jinghui, Mo Fengshan *et al.*. Hydrothermal and solvothermal synthesis of LiSrAlF₆ [J]. *Chinese J. Synthetic Chemistry*, 2005, **13**(6): 543~545
朱国贤, 闫景辉, 莫凤珊 等. 用水热和溶剂热合成 LiSrAlF₆[J]. *合成化学*, 2005, **13**(6): 543~545
- 13 X. M. Xun, S. H. Feng, R. R. Xu *et al.*. Hydrothermal synthesis of complex fluorides NaHoF₄ and NaEuF₄ with fluorite structures under mild conditions [J]. *Chem. Mater.*, 1997, **9**: 2966~2971
- 14 Editorial Committee of the China Materials Engineering Canon. China Materials Engineering Canon, Vol. 13[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006
中国材料工程大典编委会编. 中国材料工程大典(第 13 卷) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006