

NaGdF₄: Eu³⁺ 的结构和 VUV 荧光性质

由芳田 王颖霞 林建华*

(稀土材料化学与应用国家重点实验室 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

陶 冶

(中国科学院高能物理研究所 同步辐射国家重点实验室, 北京 100037)

利用水热方法合成了纯度较高的六方结构的 NaGdF₄, 在氧气存在条件下 950℃ 加热处理可以使其转变为 CaF₂ 型立方结构。在真空紫外光激发下, 六方结构的 NaGdF₄: Eu³⁺ 中的 Gd³⁺ 离子吸收一个光子, 并将能量分两步传递给 Eu³⁺ 离子, 发生双光子发射。立方结构的 NaGdF₄: Eu³⁺ 中存在有一定量的氧离子取代缺陷, 使 Gd³⁺ 离子 4f-5d 跃迁移到 177nm 附近, 这与惰性气体放电产生的真空紫外光波长一致。

关键词: 稀土离子 氟化物 真空紫外 双光子发射
分类号: O611.6

随着等离子平板显示器件 (PDP) 发展和对无汞荧光灯的需求, 人们对真空紫外激发的荧光材料十分关注。真空紫外光子的能量较高, 即使荧光材料的量子效率为 100%, 器件的能量效率仍然很低。为提高等离子平板显示器件和无汞荧光灯的能量效率, 需要使用量子效率大于 100% 的光子倍增材料。到目前为止, 人们在一些基质中观察到了稀土离子如 Gd³⁺、Pr³⁺ 和 Tm³⁺ 离子的双光子发射^[1-3]; 最近, Wegh 等人利用 Gd³⁺ 作为能量劈裂剂, 通过 Gd³⁺-Eu³⁺ 之间的能量传递在 LiGdF₄ 基质中实现了红色双光子发射^[4]。他们提出的双光子发射过程如图 1 所示。在真空紫外光激发下, Gd³⁺ 离子被激发到 ⁶G_J 能态; 处于 ⁶G_J 激发态的 Gd³⁺ 离子通过双光子发射释放能量 (⁶G_J → ⁶P_J 和 ⁶P_J → ⁸S_{7/2}), 并分别将能量传递给晶体中的 Eu³⁺ 离子, 发出两个红色光子。

在氟化物体系中, Eu³⁺ 离子的电荷迁移态能级位置较高, 因此是研究稀土离子双光子发射的合适基质材料。氟化物的合成通常采用高温固相法, 这需要复杂的设备和苛刻的合成条件^[5], 而且在合成过程中容易引入氧杂质。最近, 冯守华等人^[6]报道了稀土氟化物的水热合成, 发现水热条件下得到的氟化物一般不含有氧离子杂质, 样品的纯度较高。组成为 NaLnF₄ (Ln = 稀土) 的复合氟化物很早就有报道, 人们发现六方结构的 NaLnF₄ 在高温下可转变成立方

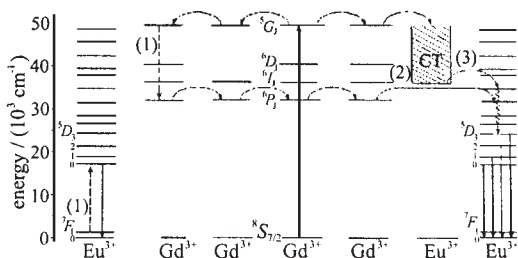


图 1 Gd³⁺-Eu³⁺ 体系的能级图

Fig. 1 Energy level diagram of the Gd³⁺-Eu³⁺ system, showing the possibility of the visible quantum cutting by a two-step energy transfer from Gd³⁺ to Eu³⁺

收稿日期 2000-09-18。收修改稿日期: 2000-11-08。

国家自然科学基金委员会 (No. 29731010), 国家重点基础研究规划项目 (973 项目), 国家杰出青年基金资助。

* 通讯联系人。

第一作者: 由芳田, 女, 29 岁, 博士研究生, 研究方向: 稀土掺杂荧光材料的结构及性能研究。

CaF_2 结构^[7, 8]。在研究中我们发现水热合成得到的 NaGdF_4 为六方结构, 惰性气氛 (Ar) 保护下高温 (950°C) 处理并不能改变化合物的晶体结构; 但当在氧气气氛中处理时, 化合物从六方结构转变为立方 CaF_2 结构。而且 Eu^{3+} 掺杂的六方结构的 NaGdF_4 在真空紫外激发下可以发生双光子发射。本文报道了 NaGdF_4 的制备与 $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的双光子荧光发射现象。

1 实验部分

1.1 样品的制备

六方结构的 NaGdF_4 和 Eu^{3+} 掺杂的样品利用文献^[6, 8]报道的水热方法合成。将分析纯的原料按摩尔比为 $4.0\text{NaF}:(1-x)\text{Gd}_2\text{O}_3:x\text{Eu}_2\text{O}_3:10.0\text{NH}_4\text{HF}_2:200\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.0, 0.5\%$) 混合均匀, 调整 pH 约 4~5, 并将混合物装入聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 于 240°C 晶化 5 天, 得到的产物用二次水充分洗涤并烘干。样品的高温处理在管式反应炉中进行; 将水热方法得到的六方结构 NaGdF_4 分别在氩气保护下和空气中于 950°C 加热一小时, 骤冷至室温; 我们也曾利用液氮为冷却介质, 淬火经空气加热处理的样品, 但得到的结果与空气中冷却基本一致。

1.2 测试仪器

X 射线衍射分析是在 Rigaku D/max 2000 型粉末衍射仪上进行的, 使用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源和石墨单色器。真空紫外光谱在北京电子对撞机同步辐射生物光谱站进行, 激发光谱利用水杨酸钠校正, 发射光谱未进行校正。

2 结果和讨论

2.1 不同条件下合成的 NaGdF_4 的结构分析

图 2a 给出了利用水热方法得到的 NaGdF_4 的 X 射线衍射图谱; 水热方法得到的 NaGdF_4 属于六方晶系^[9], 空间群为 $P6_3$, 精修得到的晶胞参数为 $a=0.603911(6)\text{ nm}$, $c=0.360314(5)\text{ nm}$ 。将六方结构的 NaGdF_4 在 Ar 气氛中 950°C 加热一小时后测量的 X 射线衍射如图 2b 所示, 样品仍保持六方结构。在空气中 950°C 加热一小时后, NaGdF_4 由六方结构完全转变为 CaF_2 立方结构 (图 2c)。以 CaF_2 为结构模型, 利用 Rietveld 方法精修 X 射线衍射图谱得到的 R 因子分别为 $R_p=0.078$, $R_w=0.107$ 。结构中 Na^+ 和 Gd^{3+} 随机占据 $1a(0, 0, 0)$ 格位, F^- 则占据 $8c(1/4, 1/4, 1/4)$ 格位; 精修得到的晶胞参数为 $a=0.55487(1)\text{ nm}$ ^[10]。虽然我们目前还不能确切了解立方结构样品中氧的含量, 但根据以上实验结果, 可以确信氧的存在是造成六方-立方结构变化的重要因素。

2.2 $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的真空紫外激发光谱

图 3 分别给出了水热方法和经不同气氛高温处理得到的 $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($0.5\text{mol}\%$) 样品的

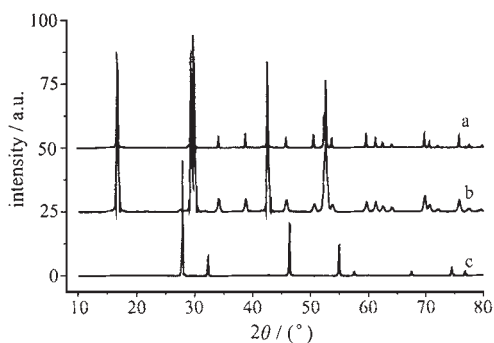


图 2 NaGdF_4 的 X 射线粉末衍射图 (a) 240°C 水热合成 (b) 950°C 氩气气氛中加热 (c) 950°C 空气中加热

Fig. 2 X-ray powder diffraction patterns of NaGdF_4 obtained by (a) hydrothermal synthesis at 240°C , and after (b) heat treatment in argon atmosphere at 950°C and (c) heat treatment in air at 950°C

激发光谱。水热方法得到的 NaGdF₄: Eu³⁺ 在真空紫外和紫外波段有几组激发峰, 位于 273nm、237nm 和 194nm 的激发峰分别属于 Gd³⁺ 离子从基态 $^8S_{7/2}$ 到 6I_J 、 6D_J 和 6G_J 激发态的跃迁。位于 100 ~ 125nm 之间有一个强的吸收峰, 根据 Jørgensen^[11] 提出的关于稀土离子电荷迁移态计算公式和稀土离子在 CaF₂ 中的吸收光谱^[12, 13], 可以知道这个激发峰应属于 Gd³⁺ 离子 $4f-5d$ 跃迁。从图 3 可以看到, 水热方法得到的 NaGdF₄: Eu³⁺ 在 250nm 附近观察不到 $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ 电荷迁移跃迁, 表明样品中几乎没有氧离子杂质存在。空气氛 950℃ 处理的 NaGdF₄: Eu³⁺ 在 250nm 附近出现氧杂质造成的 $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ 电荷迁移跃迁, 表明样品中的部分 F⁻ 被 O²⁻ 部分取代; 同时, Gd³⁺ 离子 $5d$ 能态由于氧离子的配位场作用降低到 140 ~ 200nm 附近。需要指出这个激发峰正好与 Xe 放电产生的真空紫外辐射波长 ($\lambda \approx 172nm$) 对应, 因此, 经在空气中加热处理的 NaGdF₄: Eu³⁺ 有可能成为良好的 VUV 荧光材料。在 Ar 气氛中加热处理的 NaGdF₄: Eu³⁺ 虽然保持六方结构, 但激发光谱发生一些变化, Gd³⁺ 离子 $4f-5d$ 跃迁红移至 143nm 附近, 这可能是微量氧离子进入晶格造成的。

2.3 NaGdF₄: Eu³⁺ 的荧光光谱

从图 1 给出的双光子发射过程可以知道, 当基质中的 Gd³⁺ 离子被激发到 6G_J 能态时, 可以发生 $^6G_J \rightarrow ^6P_J$ 和 $^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$ 双光子过程; 这两个跃迁都可以将能量传递给晶体中的 Eu³⁺ 离子, 而发出特征 Eu³⁺ 离子发射。与第一个光子对应的 Gd³⁺ 离子的 6G_J 与 6P_J 的能量间隔比较小, 只能将 Eu³⁺ 离子从 7F_J 激发到 5D_0 能态, 相应的发射主要为 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ 的跃迁。与第二个光子对应的能级间隔比较大 (从 6P_J 能态到 $^8S_{7/2}$), 可以将 Eu³⁺ 离子从 7F_J 激发到 5D_3 能态, 因此可以得到从 Eu³⁺ 离子激发态 5D_0 、 5D_1 、 5D_2 、 5D_3 到基态 7F_J 的一系列发射跃迁。激发 Gd³⁺ 离子的 6I_J 能态 (273nm) 的发光过程与第二个光子一致, 假定在 273nm 紫外光激发下体系的量子效率为 100%, 在相同条件下分别测量在 273nm 和 194nm 激发下的发射光谱, 并利用 Wegh 等人给出的量子效率表达式^[4]可以计算出样品的量子效率。

$$\frac{P_{CR}}{P_{CR} + P_{DT}} = \frac{R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{G_1} - R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{I_1}}{R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{I_1} + 1} \quad (1)$$

图 4 分别给出了在 194nm ($^8S_{7/2} \rightarrow ^6G_J$) 和 273nm ($^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$) 紫外光激发下, 水热合成得到的 NaGdF₄: Eu³⁺ 的荧光发射光谱, 图中同时标出了各发射峰对应的发射跃迁。从各跃迁的积分强度和式 (1) 可以得到材料在 194nm 紫外光激发下的量子效率为 160%。

经氩气和空气中加热处理得到的 NaGdF₄: Eu³⁺ 的发射光谱如图 5 所示。氩气中加热处理后样品的荧光发射光谱基本保持不变。但经空气中加热处理后样品的发射光谱发生明显变化, 主要发射跃迁为 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, 而其他跃迁发射很弱。根据光谱选律可以知道, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 发射为主表明晶体中 Eu³⁺ 离子处于非中心对称的格位, 这与稀土离子在 CaF₂ 结构中格位对称性不一致。在 NaGdF₄ 立方结构中 (CaF₂ 结构), 稀土离子位于八个氟离子形成的立方体中心位置, 具

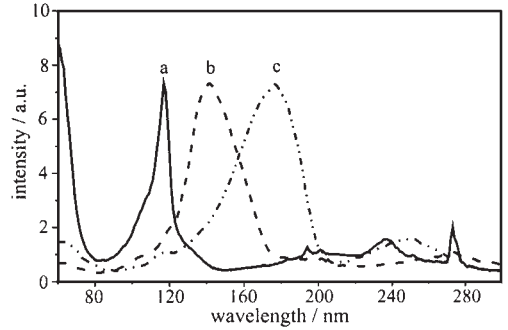


图 3 NaGdF₄: Eu³⁺ 的激发光谱

Fig. 3 Excitation spectra of NaGdF₄: Eu³⁺, obtained by (a) hydrothermal synthesis ($\lambda_{em} = 616nm$), and after (b) heat treatment at 950℃ in Ar ($\lambda_{em} = 616nm$) and (c) heat treatment in air ($\lambda_{em} = 612nm$)

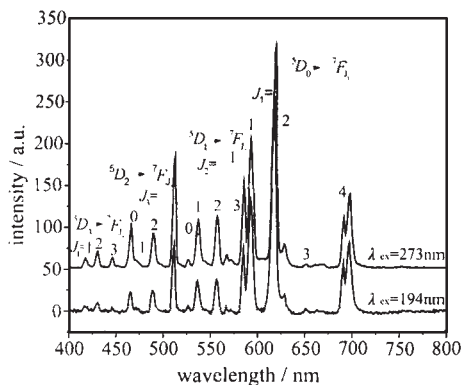


图 4 水热合成的 $\text{NaGdF}_4: \text{Eu}^{3+}$ 的荧光光谱

Fig. 4 Emission spectra of $\text{NaGdF}_4: \text{Eu}^{3+}$ obtained by hydrothermal synthesis excited by 273nm and 194nm VU light

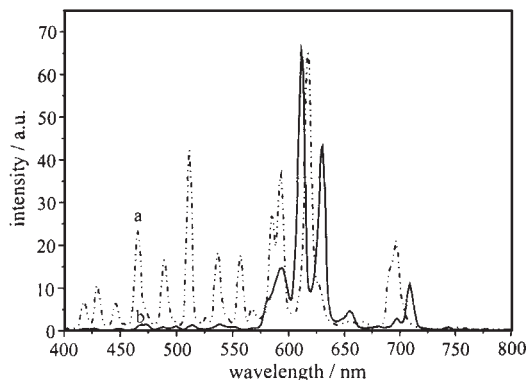


图 5 高温处理的 $\text{NaGdF}_4: \text{Eu}^{3+}$ 的荧光光谱

Fig. 5 Emission spectrum of $\text{NaGdF}_4: \text{Eu}^{3+}$ after heat treatment (a) hexagonal structure ($\lambda_{\text{ex}} = 142\text{nm}$), (b) cubic structure ($\lambda_{\text{ex}} = 177\text{nm}$)

有中心对称性。但从对合成条件的研究知道,只有在氧存在时才能生成 NaGdF_4 立方结构, O^{2-} 部分取代结构中 F^- 将破坏立方体中心对称性,使 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁成为对称性允许跃迁。

3 结 论

我们利用水热方法合成了六方结构的 NaGdF_4 , 并发现只有在氧气存在条件下六方结构的 NaGdF_4 才能转变为立方 CaF_2 结构。六方结构的 $\text{NaGdF}_4: \text{Eu}^{3+}$ 在真空紫外光激发下可以发生双光子发射,其量子效率约为 160%。立方结构 $\text{NaGdF}_4: \text{Eu}^{3+}$ 的荧光发射以 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 为主,表明结构中的部分氟离子被氧离子取代。

参 考 文 献

- [1] Wegh R. T., Donker H., Meijerink A., Lamminmaki R. J., Holsa J. *Phys. Rev. B*, **1997**, **56**(21), 13841.
- [2] Srivastava A. M., Beers W. W. *J. Lumin.*, **1997**, **71**, 285.
- [3] Pappalardo R. *J. Lumin.*, **1976**, **14**, 159.
- [4] Wegh Rene T., Donker Harry, Oskam Koenraad D. Meijerink Andries *Science*, **1999**, **283**, 663.
- [5] Barton C. J., Redman J. D., Strehlow R. A. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1961**, **20**, 45.
- [6] XUN Xiu-Mei, FENG Shou-Hua, WANG Jun-Suo, XU Ru-Ren *Chem. Mater.*, **1997**, **9**, 2966.
- [7] Thoma R. E., Insley H., Hebert G. M. *Inorg. Chem.*, **1964**, **5**(7), 1222.
- [8] ZHANG Wen-Tao(张文韬), ZHU Lian-Jie(朱连杰), FENG Shou-Hua(冯守华), XU Ru-Ren(徐如人) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, **1998**, **19**(12), 1918.
- [9] Mahiou R., Arbus A., Cousseins J. C., Fournier M. T. *J. Less-Comm. Metals*, **1987**, **136**, 9.
- [10] Roy D. M., Roy R. *J. Electrochem. Soc.*, **1964**, **111**, 421.
- [11] Jørgensen C. K. *Modern Aspects of Ligand-Field Theory*, North-Holland, Amsterdam, **1971**.
- [12] Szczurek T., Schlesinger M. *Rare Earths Spectroscopy*, Jezowska B. -Trebiatowska, Legendziewicz J., Strek W., World Scientific: Singapore, **1985**, p309.

[13] Blasse G. *J. Phys. Chem. Solids*, **1989**, **50**(1), 99.

Structural and VUV Luminescent Properties of NaGdF₄: Eu³⁺

YOU Fang-Tian WANG Ying-Xia LIN Jian-Hua

(*State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, Peking University, Beijing 100871*)

TAO Ye

(*Beijing Synchrotron Radiation Laboratory, Institute of High Energy Physics, Beijing 100037*)

Hexagonal NaGdF₄ was prepared by hydrothermal synthesis, which converts to the fluorite structure by heating at 950°C in air. However, the structure does not change after heat treatment at 950°C in argon atmosphere, indicating that oxygen atoms place a role in the structure transformation. The Eu³⁺ doped hexagonal NaGdF₄ shows quantum cutting effect that involves two visible emission photons for each vacuum ultraviolet photon absorbed. Upon VUV excitation to the ⁶G₇ level of Gd³⁺, two red photons are emitted by Eu³⁺ through an efficient two-step energy transfer process. The quantum efficiency of this material is about 160%. Cubic NaGdF₄ contains considerable amount of oxygen impurity, so that the 4*f* - 5*d* transition moves to lower energy(177nm), which fits the energy of the VUV photons from discharge of inert gas.

Keywords: **rare earth** **fluorides** **vacuum ultraviolet(VUV)**
 quantum cutting