

NH<sub>4</sub>F-LnF<sub>3</sub> 体系的合成及荧光性质

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 巨新 侯雪颖

(中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室, 北京 100039)

利用稀土氧化物与 NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 的直接反应和水热合成方法系统地研究了 NH<sub>4</sub>F-LnF<sub>3</sub> 体系。直接反应的主要产物是 NH<sub>4</sub>LnF<sub>4</sub>、LnF<sub>3</sub> 和 NH<sub>3</sub>Ln<sub>2</sub>F<sub>7</sub>; 水热反应的主要产物则是 NH<sub>4</sub>Ln<sub>3</sub>F<sub>10</sub> 和 LnF<sub>3</sub>。同时研究了 NH<sub>4</sub>GdF<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> 的 VUV 荧光性质。Gd<sup>3+</sup> 与 Eu<sup>3+</sup> 离子之间存在能量传递过程, Eu<sup>3+</sup> 离子的发光以 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> 为主, 表明稀土离子在 NH<sub>4</sub>GdF<sub>4</sub> 中处于非中心对称的格位。

关键词: 稀土氟化物 水热合成 真空紫外 能量传递

分类号: O611.6

人们对稀土离子的光谱性质的研究主要集中在紫外和可见区域, 对真空紫外 (VUV) 波段的荧光性质了解较少。最近, 等离子平板显示器件 (PDP) 的发展和对无汞荧光灯的需求, 使材料在真空紫外光激发下的荧光性质备受关注<sup>[1,2]</sup>。氟化物的能量间隙比较宽, 是研究稀土离子在真空紫外光激发下的荧光性质的合适基质材料<sup>[3]</sup>。人们曾对 AF-LnF<sub>3</sub> (A = 碱金属, Ln = 稀土离子) 氟化物体系的结构和性质进行了大量的研究。LiLnF<sub>4</sub> 具有白钨矿结构, 其中 LiYF<sub>4</sub> 是良好的激光晶体基质<sup>[4]</sup>; 当 A = Rb 时可以得到 Rb<sub>3</sub>LnF<sub>8</sub>、Rb<sub>2</sub>LnF<sub>5</sub>、RbLnF<sub>4</sub>、RbLn<sub>2</sub>F<sub>7</sub> 和 RbLn<sub>3</sub>F<sub>10</sub> 五种化合物, 稀土离子在这些化合物中的光谱性质也曾有报道<sup>[5]</sup>。碱金属-稀土氟化物是可以在 HF 气氛保护下和高温下由 AF 与 LnF<sub>3</sub> 直接反应得到<sup>[6]</sup>, 但高温反应容易引入氧杂质。NH<sub>4</sub>F-LnF<sub>3</sub> 复合氟化物在高温下不稳定, 不能用高温固相方法合成。Zalkin 和 Templeton<sup>[7]</sup> 利用溶液反应得到立方结构的 NH<sub>4</sub>Ln<sub>3</sub>F<sub>10</sub> (Ln = Ho, Er 和 Tm); Russo<sup>[8]</sup> 利用类似的方法合成出 (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Ln<sub>3</sub>F<sub>9</sub> · H<sub>2</sub>O (Ln = La, Pr, Sm, Er 和 Y) 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ln<sub>3</sub>F<sub>11</sub> · H<sub>2</sub>O (Ln = Dy, Ho, Er 和 Y)。Rajeshwar<sup>[9]</sup> 利用低温固相反应在 130 ~ 150°C 对 NH<sub>4</sub>F-LnF<sub>3</sub> 体系进行了研究。Plitzko<sup>[10]</sup> 利用稀土金属与 N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>F<sub>2</sub> 的反应在 80 ~ 350°C 合成出 NH<sub>4</sub>LnF<sub>4</sub>

(Ln = La-Dy)。最近我们利用水热方法合成 NaGdF<sub>4</sub><sup>[11]</sup> 和 NH<sub>4</sub>Ln<sub>3</sub>F<sub>10</sub> (Ln = Dy, Ho, Y, Er 和 Tm)<sup>[12]</sup>。在本文中, 我们分别利用密闭体系中稀土氧化物与 NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 的直接反应和水热合成方法系统研究了 NH<sub>4</sub>F-LnF<sub>3</sub> 体系的物相、结构及真空紫外光激发下 NH<sub>4</sub>GdF<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> 的荧光性质。

## 1 实验部分

## 1.1 样品的制备

分别用两种方法: 稀土氧化物与 NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 的直接反应和水热方法合成了 NH<sub>4</sub>F-LnF<sub>3</sub> 体系的样品。实验中所用稀土氧化物纯度均为 99.99%, NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 为分析纯, 水为二次蒸馏水。直接反应是将稀土氧化物和 NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 按摩尔比为 1:10 混合均匀, 在聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 在一定温度下使稀土氧化物与 NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 直接发生反应, 生成相应的复合氟化物。我们分别研究了在两个不同条件下的反应; 一是在 120°C 反应 4 天 (表示为 A-1), 一是在 220°C 反应 4 天 (表示为 A-2)。水热反应是将原料按 1.0Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10.0NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>: 200H<sub>2</sub>O 的摩尔比, 在反应釜中于 220°C 晶化 4 天 (表示为 B)。用于 VUV 荧光性质研究的 NH<sub>4</sub>GdF<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> 是按反应 A-2 的条件制备的, 原料的摩尔比为 (1-x) Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: xEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10.0NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>

收稿日期: 2001-10-30。收修改稿日期: 2001-11-12。

国家自然科学基金资助项目 (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。E-mail: jhlin@chem.pku.edu.cn

第一作者: 由芳田, 女, 30 岁, 博士研究生; 研究方向: 无机固体化学。

表 1 不同反应条件的产物物相以及阳离子半径与产物的相互关系

Table 1 Products Obtained under Different Reaction Conditions and the Correlation of the Cation Size to the Formation of Ammonium Rare Earth Fluorides

system	$r_{\text{M}^{3+}}/r_{\text{La}^{3+}}$	product		
		A-1	A-2	B
La	1.121	$\text{NH}_4\text{LaF}_4 + \text{LaF}_3$	$\text{LaF}_3$	$\text{LaF}_3$
Pr	1.156	$\text{NH}_4\text{PrF}_4 + \text{PrF}_3$	$\text{PrF}_3$	$\text{PrF}_3$
Nd	1.175	$\text{NH}_4\text{NdF}_4 + \text{NdF}_3$	$\text{NH}_4\text{NdF}_4 + \text{NdF}_3$	$\text{NdF}_3$
Sm	1.203	$\text{NH}_4\text{SmF}_4$	$\text{NH}_4\text{SmF}_4$	$\text{SmF}_3$
Eu	1.223	$\text{NH}_4\text{EuF}_4$	$\text{NH}_4\text{EuF}_4$	$\text{EuF}_3$
Gd	1.233	$\text{NH}_4\text{GdF}_4$	$\text{NH}_4\text{GdF}_4$	$\text{GdF}_3$
Tb	1.254	$\text{NH}_4\text{TbF}_4$	$\text{NH}_4\text{TbF}_4$	$\text{NH}_4\text{Tb}_2\text{F}_{10}$
Dy	1.265	$\text{NH}_4\text{DyF}_4$	$\text{NH}_4\text{DyF}_4$	$\text{NH}_4\text{Dy}_2\text{F}_{10}$
Ho	1.276	$\text{NH}_4\text{Ho}_2\text{F}_7$	$\text{NH}_4\text{Ho}_2\text{F}_7$	$\text{NH}_4\text{Ho}_3\text{F}_{13}$
Y	1.281	$\text{NH}_4\text{Y}_2\text{F}_7$	$\text{NH}_4\text{Y}_2\text{F}_7$	$\text{NH}_4\text{Y}_3\text{F}_{10}$
Er	1.298	$\text{NH}_4\text{Er}_2\text{F}_7$	$\text{NH}_4\text{Er}_2\text{F}_7$	$\text{NH}_4\text{Er}_3\text{F}_{13}$
Tm	1.310	$\text{NH}_4\text{Tm}_2\text{F}_7$	$\text{NH}_4\text{Tm}_2\text{F}_7$	$\text{NH}_4\text{Tm}_3\text{F}_{13}$
Yb	1.321	$\text{NH}_4\text{Yb}_2\text{F}_7$	$\text{NH}_4\text{Yb}_2\text{F}_7$	$\text{NH}_4\text{Yb}_3\text{F}_{10}$
Lu	1.333	$\text{NH}_4\text{Lu}_2\text{F}_7$	$\text{NH}_4\text{Lu}_2\text{F}_7$	$\text{NH}_4\text{Lu}_3\text{F}_{13}$

( $x = 0.5 \sim 15.0 \text{ mol}\%$ )。上述反应所得产物均用二次水充分洗涤,并在  $80^\circ\text{C}$  烘干。

## 1.2 测试仪器

X 射线衍射分析在 Rigaku D/max 2000 型粉末衍射仪上进行,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。

## 2 结果和讨论

### 2.1 反应条件对 $\text{NH}_4\text{F-LnF}_3$ 体系的产物物相的影响

表 1 列出在不同反应条件下得到的  $\text{NH}_4\text{F-LnF}_3$  体系的产物;直接反应与水热方法得到的产物不同:稀土氧化物与  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  直接反应的主要产物是  $\text{NH}_4\text{LnF}_4$  和  $\text{NH}_4\text{Ln}_2\text{F}_7$  两种复合氟化物和稀土三氟化物;水热反应的主要产物则是  $\text{NH}_4\text{Ln}_3\text{F}_{10}$  和稀土三氟化物。产物的结构与稀土离子大小具有一定的相关性。表中同时列出了化合物中阳离子半径的比值 ( $R = r_{\text{M}^{3+}}/r_{\text{La}^{3+}}$ );在直接反应得到的产物中,半径较小的稀土离子 ( $R > 1.27$ ) 生成  $\text{NH}_4\text{Ln}_2\text{F}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Ho-Lu}$  和  $\text{Y}$ );离子半径比值在  $1.20 < R < 1.27$  时,产物是  $\text{NH}_4\text{LnF}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Sm-Dy}$ );而对较大的稀土离子 ( $R < 1.20$ ) 体系 ( $\text{Ln} = \text{La, Pr}$  和  $\text{Nd}$ ),复合氟化物不稳定。在较低温度下 (A-1),产物是  $\text{NH}_4\text{LnF}_4$  和  $\text{LnF}_3$  的混合物;而在较高温度下 (A-2),离子半径较大的体系只出现简单稀土三氟化物 ( $\text{Ln} = \text{La}$  和  $\text{Pr}$ )。从以上实验事实可以知道,复合氟化物的稳定性受稀土

离子尺寸影响很大,而产物中的稀土三氟化物可以看成是复合氟化物的分解产物。水热反应 (B) 的产物不同于直接反应。当  $R < 1.25$  时,只得到  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Gd}$ );  $R > 1.25$  的产物为  $\text{NH}_4\text{Ln}_3\text{F}_{10}$  ( $\text{Ln} = \text{Tb-Lu}$  和  $\text{Y}$ )。

图 1 给出了上述产物中几个典型化合物  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{Tm}_2\text{F}_7$  和  $\text{NH}_4\text{Lu}_3\text{F}_{10}$  的 X 射线粉末衍射图。 $\text{NH}_4\text{GdF}_4$  属于正交晶系,空间群  $Pbcm$ ,晶胞参数为  $a = 8.555(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.237(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.316(1) \text{ \AA}$ ;直接反应 (A-1 和 A-2) 得到产物  $\text{NH}_4\text{LnF}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Sm-Dy}$ ) 都具有正交结构,Plitzko 等<sup>[10]</sup>在  $300^\circ\text{C}$  也曾得到正交结构的  $\text{NH}_4\text{DyF}_4$ ,但 Rajeshwar<sup>[9]</sup>等在  $130 \sim 150^\circ\text{C}$  则得到立方结构  $\text{NH}_4\text{LnF}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Sm-Tb}$ )。直接反应得到的  $\text{NH}_4\text{Ln}_2\text{F}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Ho-Lu}$  和

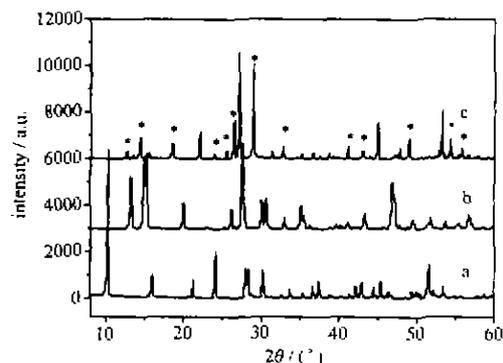


图 1 不同稀土氨氟化物的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of ammonium rare earth fluorides (a)  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$ ; (b)  $\text{NH}_4\text{Tm}_2\text{F}_7$ ; (c)  $\text{NH}_4\text{Lu}_3\text{F}_{10}$  (\* hexagonal structure)

Y) 为六方晶系, 其中  $\text{NH}_4\text{Tm}_2\text{F}_7$  的晶胞参数为  $a = 13.411(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.897(2) \text{ \AA}$ ; Rajeshwar<sup>[9]</sup> 得到的则是立方结构的  $\text{NH}_4\text{Ln}_2\text{F}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Dy-Lu}$  和 Y)。水热方法得到的产物中同时存在六方和立方结构的  $\text{NH}_4\text{Lu}_3\text{F}_{10}$ , 直接反应可以用下式表示:



### 2.2 $\text{NH}_4\text{GdF}_4: \text{Eu}^{3+}$ 的 VUV 荧光性质

$\text{NH}_4\text{GdF}_4: \text{Eu}^{3+}$  (1.0mol%) 的 VUV 激发光谱如图 2 所示。 $\text{NH}_4\text{GdF}_4: \text{Eu}^{3+}$  在真空紫外和紫外波段的几组锐峰, 分别属于  $\text{Gd}^{3+}$  离子从基态  $^8\text{S}_{7/2}$  到激发态  $^6\text{I}_1$  (274nm)、 $^6\text{D}_1$  (252nm 和 245nm) 和  $^6\text{G}_1$  (202nm 和 196nm) 的跃迁。根据稀土离子在  $\text{CaF}_2$  中的吸收光谱以及对  $\text{F}^- \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  的电荷迁移态和稀土离子在氟化物中的基质的吸收的研究<sup>[13-16]</sup>, 位于 125nm 附近强的宽带吸收基本上属于  $\text{Gd}^{3+}$  离子  $4f-5d$  跃迁。

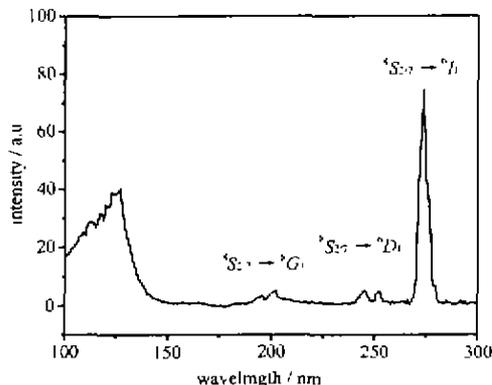


图 2  $\text{NH}_4\text{GdF}_4: \text{Eu}^{3+}$  (1.0mol%) 的激发光谱  
Fig. 2 Excitation spectrum of  $\text{NH}_4\text{GdF}_4: \text{Eu}^{3+}$  (1.0mol%)  $\lambda_{ex} = 620\text{nm}$

图 3 给出了  $\text{NH}_4\text{GdF}_4: \text{Eu}^{3+}$  (1.0mol%) 的荧光发射光谱。位于 311nm 的锐峰归属于  $\text{Gd}^{3+}$  离子的  $^6\text{P}_1 \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$  跃迁, 位于长波的发射属于  $\text{Eu}^{3+}$  离子的  $f-f$  跃迁发射。 $\text{Eu}^{3+}$  离子的发光对所处的晶体场的对称性相当敏感, 当  $\text{Eu}^{3+}$  离子处于中心对称的格位时, 磁偶极跃迁  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  为宇称允许跃迁; 当  $\text{Eu}^{3+}$  离子处于非中心对称的格位时, 则以电偶极跃迁  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$  为主。可以看出,  $\text{Eu}^{3+}$  离子的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$  的发射强度高于  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  的发射强度, 并且  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$  的发射也相当强。这与稀土离子在正交结构的  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$  (空间群  $Pbcm$ ) 处于非中心对称的  $4d$  格位是一致的。

### 2.3 $\text{Gd}^{3+}$ 与 $\text{Eu}^{3+}$ 离子之间的能量传递

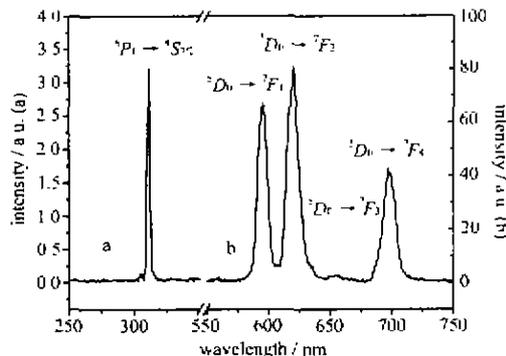


图 3  $\text{NH}_4\text{GdF}_4: \text{Eu}^{3+}$  (1.0mol%) 的发射光谱  
Fig. 3 Emission spectrum of  $\text{NH}_4\text{GdF}_4: \text{Eu}^{3+}$  (1.0mol%)  $\lambda_{ex} = 125\text{nm}$

$\text{Gd}^{3+}$  与  $\text{Eu}^{3+}$  之间的能量传递人们已经做过大量的研究, 并认为是双光子发射的重要途径之一<sup>[17]</sup>。图 2 所示的  $\text{NH}_4\text{GdF}_4: \text{Eu}^{3+}$  (1.0mol%) 激发光谱中没有出现  $\text{Eu}^{3+}$  离子的  $f-f$  跃迁的吸收, 表明在  $\text{NH}_4\text{GdF}_4: \text{Eu}^{3+}$  中,  $\text{Gd}^{3+}$  与  $\text{Eu}^{3+}$  离子之间可以发生有效的能量传递。图 4 给出  $\text{NH}_4\text{Gd}_{1-x}\text{F}_4: x\text{Eu}^{3+}$  体系  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Gd}^{3+}$  离子的发光强度随  $\text{Eu}^{3+}$  离子的浓度的变化。随着  $\text{Eu}^{3+}$  离子浓度的增加,  $\text{Eu}^{3+}$  离子的发射强度逐渐增强; 当  $x$  接近 5.0mol% 时强度最大, 接着又趋于降低。 $\text{Gd}^{3+}$  离子的发射强度随  $\text{Eu}^{3+}$  离子浓度的增加而降低, 这进一步表明  $\text{Gd}^{3+}$  与  $\text{Eu}^{3+}$  离子之间确实存在能量传递过程。

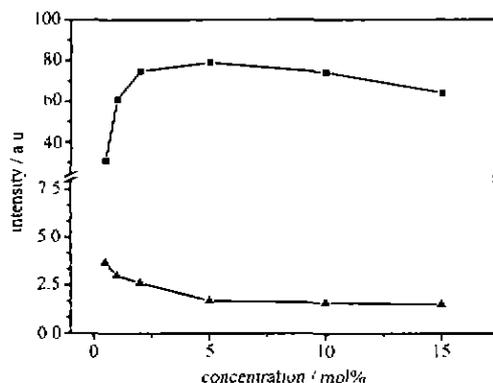


图 4  $\text{NH}_4\text{Gd}_{1-x}\text{F}_4: x\text{Eu}^{3+}$  体系  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Gd}^{3+}$  离子的发光强度与  $\text{Eu}^{3+}$  离子的浓度之间的关系  
Fig. 4 Emission intensity variation of  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$  transition of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $^6\text{P}_1 \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$  transition of  $\text{Gd}^{3+}$  in  $\text{NH}_4\text{Gd}_{1-x}\text{F}_4: x\text{Eu}^{3+}$  ( $0.5 \leq x \leq 15.0\text{mol}\%$ ),  $\lambda_{ex} = 274\text{nm}$   
(■)  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$  transition of  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\lambda_{ex} = 620\text{nm}$ ;  
(▲)  $^6\text{P}_1 \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$  transition of  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\lambda_{ex} = 311\text{nm}$

### 3 结 论

通过在不同的反应条件下对  $\text{NH}_4\text{F}-\text{LnF}_3$  体系的研究, 发现稀土氧化物与  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  的直接反应的主要产物是  $\text{NH}_4\text{LnF}_4$  和  $\text{NH}_4\text{Ln}_2\text{F}_7$  两种复合氟化物和稀土三氟化物; 水热反应的主要产物则是  $\text{NH}_4\text{Ln}_3\text{F}_{10}$  和稀土三氟化物。并且产物的结构与稀土离子大小具有一定的相关性。通过研究  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$  的 VUV 荧光性质, 验证了稀土离子在  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$  结构中处于非中心对称的格位, 并且  $\text{Gd}^{3+}$  离子有效地将能量传递给  $\text{Eu}^{3+}$  离子。关于其它条件下的水热反应有待于进一步研究。

### 参 考 文 献

- [1] Krupa J. C., Queffelec M. et al *Mat. Sci. Forum*, **1999**, **315** ~ **317**, 27.
- [2] Ronda C. R. *J. Alloys Comp.*, **1995**, **225**, 534.
- [3] Krupa J. C., Mayolet A., Queffelec M. *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **1998**, **23**, 431.
- [4] Weper M. J. *Methods of Experimental Physics*, Tang C. I. (Ed.), Academic Press: New York, **1979**, **15A**, p167.
- [5] Ellens A., Kroes S. J., Sytsma J., Blasse G. *Mat. Chem. Phys.*, **1991**, **30**, 127.
- [6] Greis O., Haschke J. M. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Gschneider K. A. (Ed.), North-Holland: Amsterdam, **1982**, **5**, p387.
- [7] Zalkin A., Templeton D. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, **75**, 2453.
- [8] Russo R. C., Haendler H. M. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1974**, **36**, 763.
- [9] Rajeshwar K., Secco E. A. *Can. J. Chem.*, **1977**, **55**, 2620.
- [10] Plitzko C., Meyer G. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1997**, **623**, 1393.
- [11] YOU Fang-Tian(由芳田), WANG Ying-Xia(王颖霞), LIN Jian-Hua(林建华), TAO Ye(陶冶) *Wuqi Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**, **17**(1), 27.
- [12] Kang Z. J., Wang Y. X., You F. T., Lin J. H. *J. Solid State Chem.*, **2001**, **158**, 358.
- [13] Krupa J. C., Queffelec M. *J. Alloys Comp.*, **1997**, **250**, 287.
- [14] Szcurek T., Schlesinger M. *Rare Earths Spectroscopy*, World Scientific: Singapore, **1985**, p309.
- [15] Eugene Loh *Phys. Rev.*, **1966**, **147**, 332.
- [16] Dorenbos P. *J. Lumin.*, **2000**, **91**, 91.
- [17] Wegh R. T., Donker H., Oskam K. D., Meijerink A. *Science*, **1999**, **283**, 663.

## Systematic Synthesis of Ammonium Rare Earth Fluorides and the Luminescent Properties of $\text{NH}_4\text{GdF}_4:\text{Eu}$

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

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

TAO Ye JU Xin HOU Xue-Ying

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

$\text{NH}_4\text{F}-\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{rare earth}$ ) systems were systematically studied by direction reaction of  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  and  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  and hydrothermal synthesis. For the direction reactions, the products tend to be  $\text{NH}_4\text{LnF}_4$  for the light rare earths ( $\text{Ln} = \text{La-Dy}$ ) and  $\text{NH}_4\text{Ln}_2\text{F}_7$  for the heavy rare earths ( $\text{Ln} = \text{Ho-Lu}$  and  $\text{Y}$ ); while the hydrothermal condition favors the formation of  $\text{NH}_4\text{Ln}_3\text{F}_{10}$  compounds. The luminescent properties under vacuum ultraviolet light (VUV) were studied for the  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$ . The  $\text{Gd}^{3+}$  ions transfer their energy efficiently to the  $\text{Eu}^{3+}$  ions, and the predominant emission of  $\text{Eu}^{3+}$  is the  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  transition, demonstrating that the rare earth ions occupy the non-centrosymmetrical sites in  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$ .

**Keywords:** ammonium rare earth fluorides hydrothermal synthesis vacuum ultraviolet (VUV) energy transfer