

NaGdF₄:Eu³⁺和 GdBaB₉O₁₆ 的 VUV 荧光性质

由芳田¹ 杨智¹ 路培超¹ 王颖霞¹ 林建华^{1;1)} 陶冶²

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

2(中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

摘要 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, 将能量分两步传递给 Eu³⁺ 离子, 发生红色双光子发射. 立方结构的 NaGdF₄:Eu³⁺ 中存在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 VUV 光波长一致, 并且其荧光色纯度较高. 在 VUV 激发下, GdBaB₉O₁₆ 中的 Gd³⁺ 离子发生双光子(紫外和红色或远红外)发射.

关键词 真空紫外(VUV) 双光子发射 稀土复合氟化物 稀土硼酸盐

1 引言

近年来, 随着等离子平板显示器件(PDP)的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, 迫切需要量子效率大于 100% 的光子倍增材料, 即吸收一个 VUV 光子后能产生两个或更多个可见光子的材料. 这种由一个能量高的光子转变为两个能量低的光子的过程称为双光子发射(two-photon luminescence)或量子劈裂(quantum cutting)或光子级联发射(photon-cascade emission)^[1]. 到目前为止, 已观察到的能发生双光子发射的稀土离子有 Gd³⁺, Pr³⁺ 和 Tm³⁺ 等^[1-4]; 最近 Wagh 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^[5]. 在氟化物体系中, Eu³⁺ 离子的电荷迁移态能级位置较高, 是研究稀土离子双光子发射的合适基质材料^[6]. 另外, 稀土硼酸盐具有优良的 VUV 吸收特性, 在 Eu³⁺ 掺杂时荧光效率较高, 是发展前景良好的 VUV 荧光材料^[7]. 本文研究了稀土掺杂的复合氟化物 NaGdF₄:Eu³⁺ 和稀土硼酸盐 GdBaB₉O₁₆ 在真空紫外的荧光性质.

1) E-mail: jhlin@chem.pku.edu.cn

2 实验

2.1 样品的制备

六方结构的 NaGdF₄ 和 Eu³⁺ 掺杂的样品利用文献[8]报道的水热方法合成. 将分析纯的原料按摩尔比为 4.0NaF : (1-x)Gd₂O₃ : xEu₂O₃ : 10.0NH₄HF₂ : 200H₂O (x=0, 0.5%) 混合均匀, 调整 pH 为 4—5, 将混合物装入聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 于 240℃ 晶化 5 天, 得到的产物用两次水充分洗涤并烘干. 立方结构的 NaGdF₄ 是将水热方法得到的六方结构的样品在空气中于 950℃ 加热 1 小时, 骤冷至室温得到的.

LnBaB₉O₁₆: 以稀土氧化物(99.99%), BaCO₃(A.R)和 H₃BO₃(A.R)为原料, 利用高温固相反应合成了 LnBaB₉O₁₆: Eu³⁺ 样品; 原料中的 H₃BO₃ 过量 3%, 充分研磨后在 800℃ 和 900℃ 下两次焙烧, 得到所需样品.

2.2 测试仪器

物相分析是在 Rigaku D/max 2000 型 X 射线粉末衍射仪上进行的, 使用 Cu K_α 辐射源和石墨单色器. 真空紫外光谱在中国科学院高能物理研究所同步辐射生物光谱站进行, 激发光谱利用水杨酸钠校正.

3 结果与讨论

利用水热方法合成的 NaGdF₄ 属于六方晶系, 在空气中 950℃ 加热 1 小时后, 转变成立方结构, 即典型的 CaF₂ 结构. 图 1 分别给出了六方结构和立方结构的 NaGdF₄: Eu³⁺

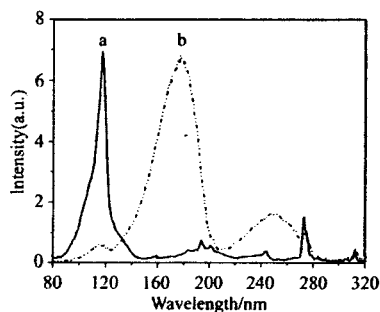


图 1 NaGdF₄: Eu³⁺ (0.5mol%) 的激发光谱

a: 六方结构 ($\lambda_{em}=616\text{nm}$); b: 立方结构 ($\lambda_{em}=612\text{nm}$).

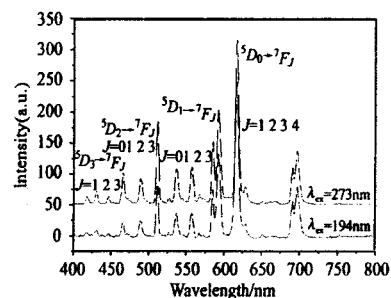


图 2 六方 NaGdF₄: Eu³⁺ (0.5mol%)

不同激发下的发射光谱

(0.5mol%) 的激发光谱. 六方 NaGdF₄: Eu³⁺ (图 1a) 在紫外和真空紫外区有多组激发峰, 分别归属于 Gd³⁺ 离子从基态 ⁸S_{7/2} 到激发态 ⁶P₁(311nm), ⁶I₁(273nm), ⁶D₁(244nm) 和 ⁶G₁(202nm 和 194nm) 的跃迁. 位于 120nm 附近的较强的宽峰, 很少部分是基质的吸收^[9], 主要归属于 Gd³⁺ 离子的 4f-5d 跃迁^[10,11]. 立方 NaGdF₄: Eu³⁺ 在 250nm 附近有较强的宽带吸收, 这是典型的 O²⁻ → Eu³⁺ 电荷迁移跃迁^[12], 表明在空气中加热过的 NaGdF₄: Eu³⁺ 中部分 F⁻ 被 O²⁻ 取代. 同时, 因为配位场作用的改变, Gd³⁺ 离子的 4f-5d 跃迁移到 177nm 附近, 正好与惰性气体(PDP 与无汞荧光灯内的填充气体)放电产生的真空紫外辐射波长($\lambda \approx 172\text{nm}$)

对应, 因此经空气加热处理的 $\text{NaGdF}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 有可能成为良好的 VUV 荧光材料.

图 2 给出六方 $\text{NaGdF}_4 : \text{Eu}^{3+}$ (0.5mol%) 在 194nm ($^8S_{7/2} \rightarrow ^6G_J$) 和 273nm ($^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$) 光激发下的荧光光谱. 以 194nm VUV 光激发, Gd^{3+} 离子被激发到 6G_J 能态; 处于 6G_J 激发态的 Gd^{3+} 离子通过双光子发射释放能量 ($^6G_J \rightarrow ^6P_J$ 和 $^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$), 并分别将能量传递给晶体中的 Eu^{3+} 离子, 发出两个红色光子. 由于第 1 个光子 ($^6G_J \rightarrow ^6P_J$) 只能将 Eu^{3+} 从 7F_J 激发到 5D_0 能态, 仅得到 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ 的跃迁; 而第 2 个光子 ($^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$) 可将 Eu^{3+} 离子从 7F_J 激发到更高的激发态, 得到从 $^5D_0, ^5D_1, ^5D_2, ^5D_3$ 到 7F_J 的一系列跃迁. 以 273nm 紫外光激发, 其发光过程与第 2 个光子发射过程一致.

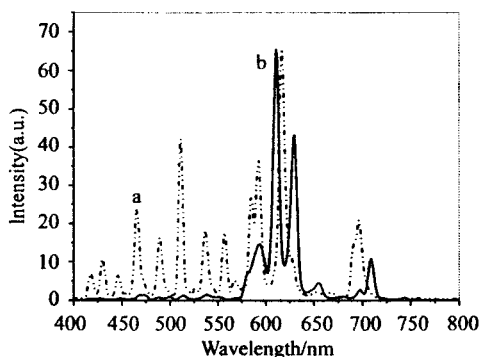


图 3 不同结构的 $\text{NaGdF}_4 : \text{Eu}^{3+}$ (0.5mol%) 的发射光谱

(a) 六方结构 ($\lambda_{\text{ex}} = 117\text{nm}$); (b) 立方结构 ($\lambda_{\text{ex}} = 177\text{nm}$).

因此, 假定 273nm 光激发量子效率为 100%, 根据 Wegh 等人给出的量子效率计算公式^[9], 利用各跃迁的积分强度, 可以计算出材料在 194nm 紫外光激发下的量子效率为 160%.

不同结构的 $\text{NaGdF}_4 : \text{Eu}^{3+}$ (0.5mol%) 的发射光谱的对比见图 3. 两者的发射均以 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁为主, 表明晶体中 Eu^{3+} 离子处于非中心对称的格位. 这与六方结构中稀土离子不对称的格位是一致的, 但与稀土离子在 CaF_2 型结构中格位对称性不一致, 进一步表明在 NaGdF_4 立方结构中 O^{2-} 取代部分 F^- , 破坏立方体中心对称性, 使 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁成为宇称允许跃迁. 同时可以看出立方结构 $\text{NaGdF}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 的发射集中于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的红色跃迁, 色纯度进一步提高, 是具有发展前景的 VUV 荧光材料.

表 1 稀土硼酸盐的结构与 VUV 吸收的关系

组成	VUV 吸收	晶系	硼酸根的结构	Ln^{3+} 配位数	特征发射
$(\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_3\text{BO}_6$	Very weak	Monoclinic	BO_3	7	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
$(\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_3\text{BO}_6$	Very weak	Monoclinic	$\text{BO}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$	7	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
$(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_3\text{BO}_6$	Very weak	Monoclinic	$\text{BO}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$	7	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
$\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$	Very weak	Orthorhombic	BO_3	8	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
$\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$	Strong	Trigonal	B_3O_9	8	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1, ^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
$\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$	Strong	Trigonal	B_3O_9	8	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1, ^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
$\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$	Middle	Hexagonal	BO_3	8	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
$\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{B}_3\text{O}_6$	Weak	Monoclinic	$\text{BO}_3 : \text{BO}_4 = 2 : 1$	10	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1, ^5D_0 \rightarrow ^7F_4$
$\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{B}_3\text{O}_6$	Strong	Monoclinic	$\text{BO}_3 : \text{BO}_4 = 2 : 1$	10	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1, ^5D_0 \rightarrow ^7F_4$
$\text{Y}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}\text{CaBO}_4$	Very weak	Orthorhombic	BO_3	7	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
$\text{La}_{0.30}\text{Eu}_{0.70}\text{MgB}_3\text{O}_{10}$	Weak	Monoclinic	$\text{BO}_3 : \text{BO}_4 = 2 : 3$	9	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
$\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BaB}_9\text{O}_{16}$	Weak	Trigonal	$\text{BO}_3 + \text{BO}_4$	12	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
$\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BaB}_9\text{O}_{16}$	Weak	Trigonal	$\text{BO}_3 + \text{BO}_4$	12	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
$\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BaB}_9\text{O}_{16}$	Weak	Trigonal	$\text{BO}_3 + \text{BO}_4$	12	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
$\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BaB}_9\text{O}_{16}$	Weak	Trigonal	$\text{BO}_3 + \text{BO}_4$	12	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$

稀土硼酸盐因其组成的多样性及结构中 B-O 配位方式的不同, 适合做不同光源激发的基质材料. 人们已开发出多种 UV 激发的硼酸盐基质的荧光材料, 但对稀土掺杂的硼酸盐在 VUV 激发下荧光性质研究较少. 比较 Eu³⁺ 离子在不同硼酸盐基质中的激发光谱, 可以清楚地看到基质的组成与结构对 VUV 吸收的影响. 表 1 总结了我们的研究的部分硼酸盐体系的晶体结构、VUV 激发光谱和发射光谱的特征. 表中的 VUV 吸收主要指在 140nm—170nm 波段的吸收, 这个波段对应于惰性气体放电产生的 VUV 光, 所以对于 VUV 材料的研究和筛选非常重要.

LnBaB₉O₁₆ 是一种性能优良的荧光材料基质^[13]. GdBaB₉O₁₆ 属于三方晶系, Gd³⁺ 离子有 3 种格位, 配位数均为 12, 结构中的多硼酸根是由 BO₃ 和 BO₄ 两种单元构成^[14]. 图 4

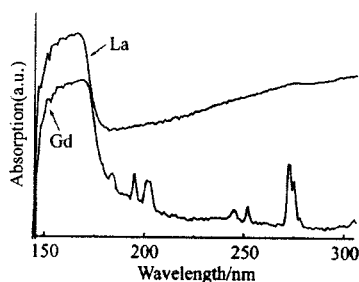


图 4 LaBa₉O₁₆ 和 GdBa₉O₁₆ 的吸收光谱

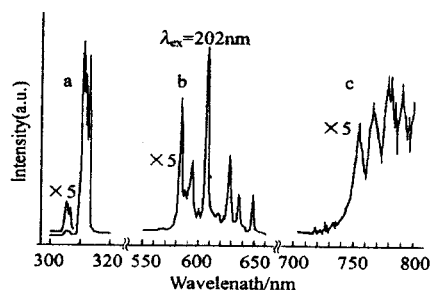


图 5 GdBa₉O₁₆ 的发射光谱

给出 GdBa₉O₁₆ 和 LaBa₉O₁₆ 的 VUV 吸收光谱. 图中的锐峰归属于 Gd³⁺ 离子的 $f-f$ 跃迁, 依能量降低的顺序分别对应于 $^8S_{7/2}$ 到 6G_J , 6D_J 和 6I_J 的跃迁. 在 170nm 附近的宽带吸收是 LnBa₉O₁₆ 化合物从价带到导带的吸收. 该类化合物的价带是由硼酸根的成键轨道组成, 导带由稀土离子的 $5d$ 轨道或硼酸根的 B-O 反键轨道组成. 这就说明 GdBa₉O₁₆ 中 Gd³⁺ 离子的 $5d$ 能带的最低能级高于 6G_J 能级, 如果以高能量的光子激发 Gd³⁺ 离子, 有可能实现双光子发射. 以 202nm ($^8S_{7/2} \rightarrow ^6G_J$) 的 UV 光激发 GdBa₉O₁₆, 观察到了分别对应于 $^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$ (图 5a), $^6G_J \rightarrow ^6P_J$ (图 5b) 和 $^6G_J \rightarrow ^6I_J$ (图 5c) 3 组发射峰. 其中 $^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$ (310nm) 发射远强于其它发射, 并且包含 3 组峰, 表明在 GdBa₉O₁₆ 晶体中, Gd³⁺ 离子占据 3 种不同的格位. $^6G_J \rightarrow ^6P_J$ 的发射更为复杂, 归因于 6P_J 能级的分裂和 Gd³⁺ 离子所占格位的多样性. 受仪器所限, 只能检测到接近 800nm 的 $^6G_J \rightarrow ^6I_J$ 的发射, 而在 1000nm 附近的 $^6G_J \rightarrow ^6D_J$ 的可能发射无法检测. 由上所述, 可得出结论: 以 202nm 光激发, Gd³⁺ 离子由基态 $^8S_{7/2}$ 跃迁到激发态 6G_J 后, 第 1 个光子存在多种跃迁方式: $^6G_J \rightarrow ^6D_J$, $^6G_J \rightarrow ^6I_J$ 和 $^6G_J \rightarrow ^6P_J$, 处于 6D_J 和 6I_J 能态的能量无辐射衰减到 6P_J 能态; 第 2 个光子对应于 $^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$ 的跃迁. 这是首次在氧化物体系测得 Gd³⁺ 离子的双光子发射, 为进一步研究氧化物基质中的红色双光子发射打下了基础.

4 结论

六方结构的 NaGdF₄: Eu³⁺ (0.5mol%) 在 VUV 光激发下, Gd³⁺ 离子跃迁到 6G_J 能级后, 分两步将能量传递给 Eu³⁺ 离子, 实现红色双光子发射, 量子效率约为 160%. 立方结构 NaGdF₄: Eu³⁺ (0.5mol%) 由于少量氧杂质的存在, 在 177nm 附近有很强的吸收, 并

且发射单色性较好的红色光, 有可能成为良好的 VUV 荧光材料. 在 $\text{GdBaB}_9\text{O}_{16}$ 中 Gd^{3+} 离子的 $5d$ 能带的最低能级高于 6G_J 能级, 因此受高能量的 VUV 光激发到 6G_J 能级时, 发生双光子发射.

参考文献(References)

- 1 Wegh R T, Donker H, Meijerink A et al. Phys. Rev., 1997, **B56** (21):13841
- 2 Srivastava A M, Beers W W. J. Lumin, 1997, **71**:285
- 3 Pappalardo R. J. Lumin, 1976, **14**:159.
- 4 Sommerdijk J L, Bril A, de Jager A W. J. Lumin, 1974, **8**:341
- 5 Wegh Rene T, Donker Harry, Meijerink Andries et al. Science, 1999, **283**:663
- 6 Krupa J C, Mayolet A, Queffelec M. Ann. Chim. Sci. Mat., 1998, **23**:431
- 7 Veenis A W, Bril A, Philips J. Res., 1978, **33**:124
- 8 XUN Xiu-Mei, FENG Shou-Hua, WANG Jun-Zuo et al. Chem. Mater. , 1997, **9**:2966
- 9 Krupa J C, Queffelec M. J. Alloys Comps., 1997, **250**:287
- 10 Szczurek T, Schlesinger M. Rare Earths Spectroscopy. Edited by B. Jezowska- Trebiatowska, J. Legendziewicz, W. Streck, Singapore, World Scientific, 1985, 309
- 11 Schlesinger M, Szczurek T, Drake G W F. Solid State Commun., 1978, **28**:165
- 12 Noel Martin, Philippe Boutinaud, Rachid Mahiou et al. J. Mater. Chem., 1999, **9**:125
- 13 GUO F Y, HUANG X H, YAO G Q. Chinese J. Inorg. Chem., 1995, **11**:109
- 14 YANG Z, LIN J H, SU M Z. Mater. Res. Bull., 2000, **35**:2173

VUV Luminescent Properties of Rare Earth Fluorides and Borates

YOU Fang-Tian¹ YANG Zhi¹ LU Pei-Chao¹
WANG Ying-Xia¹ LIN Jian-Hua^{1,1)} TAO Ye²

1(State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

2(Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100039, China)

Abstract The quantum cutting effect was observed in Eu^{3+} doped hexagonal NaGdF_4 . Upon VUV excitation to the 6G_J level of Gd^{3+} , two red photons are emitted by Eu^{3+} through an efficient two-step energy transfer process. The quantum efficiency of this material is about 160%. Cubic NaGdF_4 contains considerable amount of oxygen impurity, so that the $4f-5d$ transition moves to lower energy (177nm), which fits the energy of the VUV photons from discharge of inert gas; the color purity of the emission of cubic NaGdF_4 is also improved by oxygen doping. The photon cascade emission of Gd^{3+} ions was observed in $\text{GdBaB}_9\text{O}_{16}$. Under the 202 nm excitation, a red and a near infrared radiative transition from 6G_J states, ${}^6G_J \rightarrow {}^6I_J$ and ${}^6G_J \rightarrow {}^6P_J$ occur followed by an ultraviolet emission of ${}^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$.

Key words VUV, two-photon luminescence

1)E-mail: jhlin@chem.pku.edu.cn