

YTaO₄: Gd, Eu 体系光致发光中的能量传递

李 博 顾镇南 林建华¹ 苏勉曾¹

(北京大学化学系; ¹稀土材料化学与应用国家重点实验室, 北京 100871)

摘要 用高温固相反应法合成了钆、铕离子双掺杂的正钽酸盐化合物 YTaO₄: Gd, Eu, 研究了该体系在紫外光激发下的发光性能。对该体系激发、发射及漫反射光谱的研究表明, Gd³⁺离子在发光过程中可以作为能量传递的中介, 该体系在发光过程中存在钽酸根到 Eu³⁺离子, 或者钽酸根到 Gd³⁺离子、再到 Eu³⁺离子的能量传递。

关键词: 发光, 钽酸盐, 稀土

学科代码: B030702

稀土钽酸盐是一类很有希望的 X 射线发光材料。其中的正钽酸钇是人们比较感兴趣的一种。因为钽原子量大, 对 X 射线吸收强, 正钽酸钇的化学稳定性好, 又耐辐射, 所以有可能作为 X 射线发光材料的基质, 适当掺入其它稀土离子作为发光中心, 可以制备新型的、响应速度快、分辨率高的 X 射线成像屏。稀土正钽酸盐有三种结构: (1) I4₁/a 型; (2) I2 或 M 型(褐钇铌型); (3) P2/a 或 M'型。1957 年 Ferguson 首次研究了 YTaO₄ 的结构^[1]; 此后, Wolten 报导了 M'型 YTaO₄ 的结构和晶胞参数^[2], 并讨论了三种结构之间的关系; 1970 年, Blasse 研究了褐钇铌型结构的钽酸盐 YTaO₄ 和 GdTaO₄ 等以及 Nb⁵⁺、Eu³⁺、Tb³⁺、Bi³⁺等离子激活的钽酸盐在紫外光激发下的发光性能^[3], 提出在发光过程中存在基质和激活剂离子之间的能量传递; 他还研究了 YTaO₄ 的振动光谱^[4]。而 M'型稀土正钽酸盐的精确结构和发光性质, 是 Brixner 等人详细研究和报导的。他们对 NbO₄³⁻ 在 YTaO₄ 中的发光做了详细论述, 并且对 X 射线激发下 Tb³⁺、Eu³⁺离子激活的钽酸钇、钽酸钆的发光进行了研究^[5]。1993 年 Schipper 等报导了 M'型掺杂的 YTaO₄ 的发光和 X 射线存储性能^[6]。M'型 YTaO₄ 是比 M 型更为有效的发光基质。因此选择 M'型钽酸盐作为基质, 可能得到性能更优越的发光材料。我们研究发现 M'型 YTaO₄: Eu³⁺ 是一种发光效率较好的、将 X 射线转变为红色可见光的转换材料, 该体系在发光过程中存在 TaO₄³⁻ 到 Eu³⁺ 的能量传递^[7]。在许多基质中, Gd³⁺ 离子在敏化剂到激活剂的能量传递过程中可以作为中间媒介^[8-11]。因此, 研究 Gd³⁺ 和 Eu³⁺ 离子共激活的 M'型 YTaO₄, 对于提高发光效率, 寻找新型 X 射线到可见光的转换材料, 具有重要意义。本文用高温固相反应法合成了 M'型 YTaO₄: Gd, Eu, 详细报导了 Gd³⁺、Eu³⁺ 离子共激活的 M'型 YTaO₄ 的发光性质, 研究了发光过程中基质、敏化剂和激活剂之间的能量传递现象。

1998-11-27 收到初稿, 1999-02-09 收到修改稿。联系人: 顾镇南。

1 实验

起始反应物 Y_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 纯度为 99.999% (质量分数, 下同), Ta_2O_5 纯度为 99.99%. 其他试剂均为分析纯. 用高温固相反应法合成稀土钽酸盐. 稀土氧化物和 Ta_2O_5 预先单独在 800~1000 °C 之间预烧 4 h 以除去其中未焙烧分解完全的水分和草酸根. 按照化学反应式量称取 Ta_2O_5 及稀土氧化物, Eu^{3+} 和 Gd^{3+} 以硝酸盐溶液或氧化物形式加入. 将反应物充分研磨、均匀混合, 1300 °C 灼烧三次, 每次灼烧时间为 8 h. 另外一种合成方法

是助熔剂法. 加入助熔剂 Li_2SO_4 后可有效降低稀土氧化物和 Ta_2O_5 之间的反应温度. 首先将反应混合物在 1000 °C 预烧 12 h, 然后加入 Li_2SO_4 (占总质量的 20%), 混合均匀, 再在 1000 °C 灼烧 12 h. 反应物冷却后, 用去离子水洗去助熔剂, 120 °C 干燥. 用 Rigaku D/Max2000 型转靶 X 射线粉末衍射仪作物相分析, 工作电压 40 kV, 工作电流 100mA. 用日立 M850 型荧光分光光度计测定试样的激发和发射光谱, 用 SHIMADZU UV3100 型 UV-VIS-NIR 分光光度计测定漫反射光谱.

2 结果和讨论

M' 型 YTaO_4 属单斜晶系. 掺杂的 Eu^{3+} 离子和 Gd^{3+} 离子占据晶格中 Y^{3+} 离子的格位. 将试样的 X 射线粉末衍射分析结果与 M' 型 YTaO_4 标准卡片 (PDF24-1425) 比较可知, 试样衍射峰的 d 值和相对强度均与卡片数据一致, 属于单斜晶系. 表明组成为 YTaO_4 : Gd , Eu 的试样为单一物相, 即 M' 型 YTaO_4 .

在波长短于 230 nm 的紫外光激发下, M' 型 YTaO_4 在紫外区有发射. 发射峰位于 328 nm, 半高峰宽 60 nm, 可以归属为 YTaO_4 中 TaO_4^{3-} 的电荷转移态跃迁发射. 其最强激发峰位于 225.2 nm, 半高峰宽为 24 nm^[7].

在 Eu^{3+} 离子激活的正钽酸钇的发射光谱中, 当激活剂浓度比较低时 (< 0.02) 可以观察到钽酸根的电荷转移态跃迁发射^[7].

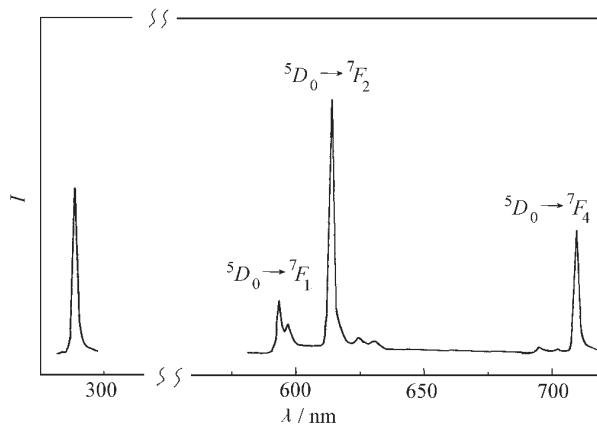


图 1 M' 型 $\text{Y}_{0.94}\text{Gd}_{0.05}\text{Eu}_{0.01}\text{TaO}_4$ 在紫外光激发下的发射光谱

Fig. 1 Emission spectrum of M' type
 $\text{Y}_{0.94}\text{Gd}_{0.05}\text{Eu}_{0.01}\text{TaO}_4$ under UV exciation

是助熔剂法. 加入助熔剂 Li_2SO_4 后可有效降低稀土氧化物和 Ta_2O_5 之间的反应温度. 首先将反应混合物在 1000 °C 预烧 12 h, 然后加入 Li_2SO_4 (占总质量的 20%), 混合均匀, 再在 1000 °C 灼烧 12 h. 反应物冷却后, 用去离子水洗去助熔剂, 120 °C 干燥. 用 Rigaku D/Max2000 型转靶 X 射线粉末衍射仪作物相分析, 工作电压 40 kV, 工作电流 100mA. 用日立 M850 型荧光分光光度计测定试样的激发和发射光谱, 用 SHIMADZU UV3100 型 UV-VIS-NIR 分光光度计测定漫反射光谱.

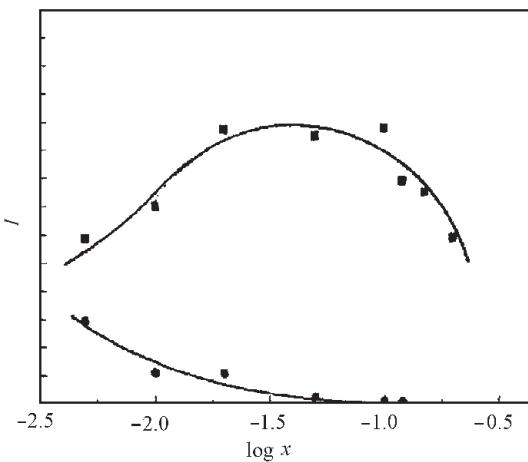


图 2 M' 型 $\text{Y}_{0.90-x}\text{Gd}_{0.10}\text{Eu}_x\text{TaO}_4$ 在紫外光激发下 Eu^{3+} 浓度对 Eu^{3+} 和 Gd^{3+} 发射强度的影响

Fig. 2 The influence of Eu^{3+} concentration on the emission intensities of Eu^{3+} and Gd^{3+} in M' type $\text{Y}_{0.90-x}\text{Gd}_{0.10}\text{Eu}_x\text{TaO}_4$ under UV exciation

- Intensities of Eu^{3+} $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition emission;
- Intensities of Gd^{3+} emission ($\lambda = 312.5 \text{ nm}$)

图1是 YTaO_4 :Gd, Eu在紫外光($\lambda=220\text{ nm}$)激发下的发射光谱。在图1中没有钼酸根的发射峰。这是因为钼酸根到 Gd^{3+} 的能量传递所致。位于312.5 nm的锐线谱是 Gd^{3+} 离子的发射，归属为 Gd^{3+} 离子 $^6P_{7/2}\rightarrow^8S_{7/2}$ 跃迁发射；位于400~720 nm之间的锐线谱属于 Eu^{3+} 4f组态内的跃迁发射。其中最强发射峰位于612.2 nm，归属为 Eu^{3+} 离子 $^5D_0\rightarrow^7F_2$ 跃迁发射；在 YTaO_4 中，Y原子格位为 C_2 对称。掺入 Eu^{3+} 离子后，它将占据 YTaO_4 中Y的晶格位置，处于非对称格位，所以最强发射为 $^5D_0\rightarrow^7F_2$ 跃迁发射。位于592 nm和706 nm附近的发射分别归属为 $^5D_0\rightarrow^7F_1$ 和 $^5D_0\rightarrow^7F_4$ 跃迁发射。由于受晶体场的影响，可以看到 $^5D_0\rightarrow^7F_1$ 分裂为两条谱线， $^5D_0\rightarrow^7F_2$ 有三条谱线， $^5D_0\rightarrow^7F_4$ 有三条谱线。

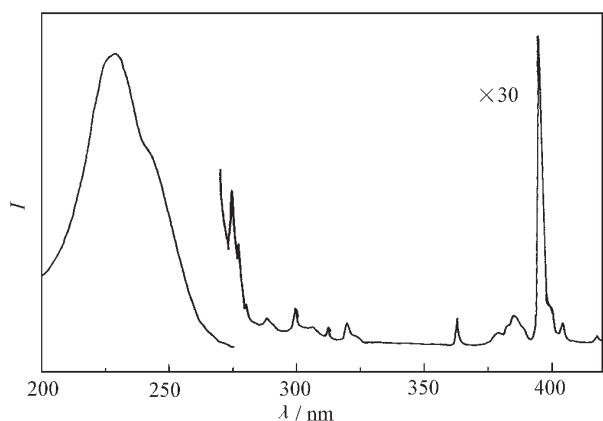


图3 M'型 $\text{Y}_{0.94}\text{Gd}_{0.05}\text{Eu}_{0.01}\text{TaO}_4$ 中监控 Eu^{3+} 离子 $^5D_0\rightarrow^7F_2$ 跃迁发射的激发光谱

Fig. 3 Excitation spectrum of Eu^{3+}
 $^5D_0\rightarrow^7F_2$ transition emission in
M' type $\text{Y}_{0.94}\text{Gd}_{0.05}\text{Eu}_{0.01}\text{TaO}_4$

猝灭浓度。从该浓度曲线我们可以初步得出结论：在紫外光激发下 YTaO_4 :Gd, Eu体系中存在 Gd^{3+} 离子到 Eu^{3+} 离子的能量传递。

通过研究 YTaO_4 :Gd, Eu激发光谱，有助于我们弄清这一体系在光致发光中的能量传递过程。一般当 Eu^{3+} 离子取代部分晶格离子发光时，它的 $^5D_0\rightarrow^7F_2$ 发射有两种激发：一种是峰值位于250 nm附近的 Eu^{3+} 离子的电荷转移态跃迁激发，激发光谱为带状；另一种是 Eu^{3+} 离子的4f-4f能级间跃迁激发，位于300~500 nm之间，是一组强度比较弱的锐线光谱。在M'型 YTaO_4 :Eu体系中，钼酸根的发射光谱(260~400 nm)同上述 Eu^{3+} 离子的电荷转移态激发带(主峰250 nm)和4f-4f激发带(300~500 nm)有重叠。说明通过再吸收，钼酸根可能把能量传递给 Eu^{3+} 离子^[7]。

当 Eu^{3+} 离子和 Gd^{3+} 离子共同掺入 YTaO_4 后，激发光谱发生了变化。图3是监控 Eu^{3+} 离子 $^5D_0\rightarrow^7F_2$ 跃迁发射($\lambda=612.2\text{ nm}$)的激发光谱。该激发谱可以分为三部分：在300~420 nm之间的一组锐线谱是由于 Eu^{3+} 离子4f壳层内电子跃迁产生的；位于274、277、306、313 nm的锐线光谱可以分别归属为 Gd^{3+} 离子的 $^8S\rightarrow^6I$ 、 $^8S\rightarrow^6P$ 跃迁；在200~260 nm之间还有一个宽带。Mayolet研究了 Eu^{3+} 离子激活的偏硼酸盐的激发光谱，发现在 Eu^{3+} 离子发射的激发光谱中，在270和310 nm处出现了两条线谱。他把这两条线谱归属为 Gd^{3+} 的 $^8S_{7/2}\rightarrow^6I_J$ 、 $^8S_{7/2}\rightarrow^6P_J$ 跃迁，并认为这表明了 Gd^{3+} 离子可以把能量传给激活剂^[11]。Hao和Blasse在研究 GdB_3O_6 :Eu时也发现

固定 Gd^{3+} 离子浓度，改变 Eu^{3+} 离子浓度对该体系发射强度的影响见图2。由图2可知，当固定 Gd^{3+} 离子浓度(摩尔分数)为0.10时，随 Eu^{3+} 离子浓度的增加， Gd^{3+} 离子($\lambda=312.5\text{ nm}$)的发射强度急剧下降，当 Eu^{3+} 离子浓度大于0.12时 Gd^{3+} 的发射基本消失；而 Eu^{3+} 离子($\lambda=612.2\text{ nm}$)的发射强度开始时比较小，随 Eu^{3+} 离子浓度的增加， Eu^{3+} 离子的发射强度逐渐增加，在含量为0.10附近时达到最大值，而后 Eu^{3+} 离子的发射强度慢慢降低，这是它的浓度猝灭效应所致。该结果同M'型 YTaO_4 :Eu中 Eu^{3+} 离子含量同发射强度的关系是一致的，说明 Gd^{3+} 离子的加入并未改变 Eu^{3+} 离子的

了同样的现象^[10]。在Eu³⁺离子发射的激发光谱中存在Gd³⁺离子的激发峰(274、277、306、313 nm)，可以认为在YTaO₄: Gd, Eu体系中也存在能量从Gd³⁺离子到Eu³⁺离子的传递。位于200~260 nm之间的宽带由两部分组成：一个峰值位于227.5 nm的主峰和一个位于250 nm的肩峰。位于227.5 nm的激发带与纯M'型YTaO₄的电荷转移态激发带波长位置相同；位于250 nm的激发带属于Eu³⁺离子的电荷转移态激发带。由此可知，Eu³⁺离子的主要激发带是TaO₄³⁻的电荷转移态激发和Eu³⁺离子的电荷转移态激发的叠加。而且TaO₄³⁻的电荷转移态激发比Eu³⁺离子的强。我们在研究M'型YTaO₄: Eu的发光性能时^[7]，在监控Eu³⁺离子发射的激发光谱中也发现Eu³⁺离子的主要激发带由TaO₄³⁻的电荷转移态激发和Eu³⁺离子的电荷转移态激发组成，表明M'型YTaO₄: Eu体系在发光过程存在TaO₄³⁻和Eu³⁺离子之间的能量传递。Blasse也曾研究了褐钇铌型Y_{0.97}Eu_{0.03}TaO₄中Eu³⁺的荧光光谱，观察到了基质与铕离子之间的能量传递^[3]。

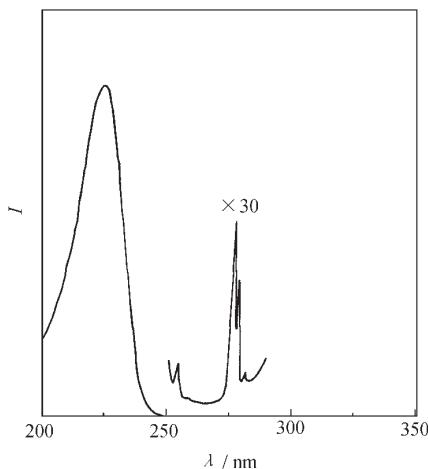


图4 M'型Y_{0.94}Gd_{0.05}Eu_{0.01}TaO₄中Gd³⁺离子发射的激发光谱

Fig. 4 Excitation spectrum of Gd³⁺ emission in M' Y_{0.94}Gd_{0.05}Eu_{0.01}TaO₄

而后者有两种作用方式，电偶极作用和交换作用。在这两种机制中，总能量传递几率是同敏化剂的发射光谱和激活剂的激发光谱的重叠成正比的。Gd³⁺离子的发射(312.5 nm)和Eu³⁺离子主要激发带(200~260 nm)没有重叠，和Eu³⁺离子的弱ff激发有一定的重叠，因此从Gd³⁺离子到Eu³⁺离子之间的总能量传递几率比较小。而TaO₄³⁻到Gd³⁺离子能量传递非常有效。大部分激发能都由TaO₄³⁻传递给了Gd³⁺离子，只有少部分能量由TaO₄³⁻传给了Eu³⁺离子。

同M'型YTaO₄: Eu相比，M'型YTaO₄: Gd, Eu的发光效率稍低，Eu³⁺离子在λ=612.2 nm的发射强度约比前者低20%。这是因为在用短波长(λ=220 nm)的紫外光激发该体系时，Eu³⁺离子本身不能被有效激发，而TaO₄³⁻可以被较短波长的紫外光激发。但是TaO₄³⁻吸收的大部分激发能都传递给了Gd³⁺离子，钽酸根到Gd³⁺离子的能量传递更有效，而Gd³⁺到Eu³⁺的能量传递几率较小。M'型YTaO₄: Eu体系中，激发能量可以由钽酸根直接传递给Eu³⁺离子，产生Eu³⁺离子发射。更深入的能量传递机理和对发光效率的影响有待进一步发光动力学实验验证。

在M'型YTaO₄: Gd, Eu的发光过程中，钽酸根、Gd³⁺和Eu³⁺离子之间存在能量传递，钽酸根可以把能量直接传递给Eu³⁺离子，也同时通过Gd³⁺离子把能量传递给Eu³⁺离子。Gd³⁺在能

图4是监控Gd³⁺离子发射(λ=312.5 nm)的激发光谱。除了在254、270 nm附近的一组Gd³⁺离子4f壳层内电子跃迁产生的激发外，在200~260 nm之间还有一个带谱，根据三价稀土离子的能级图^[12]，在该区域Gd³⁺离子没有相应的激发能级，它仍应归属为TaO₄³⁻的电荷转移态跃迁激发。Gd³⁺离子的激发光谱中出现了钽酸根的激发，说明钽酸根可以有效地把能量传递给Gd³⁺离子。

Dexter^[13]认为，在双掺杂的体系中，敏化剂和激活剂之间的能量传递几率可表示如下：

$$P_{SA} = 2\pi/h \left| \langle SA^* | H_{SA} | S^* A \rangle \right| \int g_s(E) g_A(E) dE$$

其中积分代表光谱的重叠，H_{SA}是相互作用哈密顿算符，*表明是激发态。通常敏化剂和激活剂之间的能量传递机理有两种：再吸收和共振传递。前者主要通过敏化剂的激发光谱和激活剂发射光谱的重叠来实现，

量传递过程中能够起到一种中介作用。钽酸根的发射光谱与 Gd^{3+} 离子的激发光谱的重叠部分大于钽酸根的发射光谱与 Eu^{3+} 离子的激发光谱的重叠部分, 因而 TaO_4^{3-} 直接把能量传递给 Eu^{3+} 离子的几率较小, 所以在该体系的发光过程中, $\text{TaO}_4^{3-} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$ 离子的能量传递占主要部分。

参 考 文 献

- 1 Ferguson R B. *Can. Mineral.*, **1957**, *6*: 72
- 2 Wolten G M. *Acta Cryst.*, **1967**, *23*: 939
- 3 Blasse G, Bril A. *J. Lumin.*, **1970**, *3*: 109
- 4 Blasse G. *J. Solid State Chem.*, **1973**, *7*: 169
- 5 Brixner L H, Chen H-y. *J. Electrochem. Soc.*, **1983**, *130*: 2435
- 6 Schipper W J, Hoogendorp M F, Blasse G. *J. Alloys Comps.*, **1993**, *202*: 283
- 7 Li Bo, Gu Zhennan, Dong Yi, et al. *Chemical Research of Chinese Universities*, to be published in No. 3(1999)
- 8 de Hair J Th W, Konijnendijk W L. *J. Electrochem. Soc.*, **1980**, *127*: 161
- 9 de Hair J Th W. *J. Lumin.*, **1979**, *18/19*: 797
- 10 Zhiran H, Blasse G. *Mat. Chem. Phys.*, **1985**, *12*: 257
- 11 Mayolet A, Zhang W, Martin P, Chassagneux B, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, *143*: 330
- 12 Blasse G, Bril A. *Philips Technical Review*, **1970**, *31*: 304
- 13 Dexter D L. *J. Chem. Phys.*, **1953**, *21*: 836

Energy Transfer in the Luminescence Process of YTaO_4 : Gd, Eu

Li Bo Gu Zhennan Lin Jianhua¹ Su Mianzeng¹

(*Chemistry Department, Peking University, Beijing 100871; ¹State Key Laboratory of Rare Earth Materials- Chemistry and Applications, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract Yttrium orthotantalate co-doped by Eu^{3+} and Gd^{3+} has been synthesized by solid state method. The emission and excitation spectra of YTaO_4 : Gd, Eu are studied in detail. In the excitation spectra of $\text{Eu}^{3+} \text{ } ^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition emission in YTaO_4 : Gd, Eu, there appear excitations of Gd^{3+} and TaO_4^{3-} group, which indicate energy transfer from Gd^{3+} and TaO_4^{3-} group to Eu^{3+} in the process of luminescence. The excitation spectra of Gd^{3+} emission ($\lambda = 312.5 \text{ nm}$) including strong excitation of charge transfer of TaO_4^{3-} group show energy transfer from host lattice to Gd^{3+} . So there are two ways of energy transfer in YTaO_4 : Gd, Eu system. The strong evidences from excitation spectra, emission spectra and diffusive reflection spectra of this system show that Gd^{3+} can play an intermediate role in the process of luminescence. There is energy transfer from TaO_4^{3-} to Gd^{3+} and finally to Eu^{3+} via the charge transfer state and spectral overlap. The energy transfer from TaO_4^{3-} to Gd^{3+} is a dominating process in this system.

Keywords: Luminescence, Tantalate, Rare earth

Received 1998-11-27, revised 1999-02-09. Correspondent: Gu Zhennan.