

LaOX-Pr³⁺ (X = Cl, Br) 体系的荧光特性 及其配位场理论解析

杨 频* 李思殿 王越奎

(山西大学分子科学研究所, 太原, 030006)

LaOX-Pr³⁺ (X=Cl, Br) 体系在室温和液氮温度下均只观察到 ³P₀ 能级的发射, 其原因在于 Pr³⁺ 离子的 4f5d 激发态具有较高能量 (>37 kK), 且 ³P₂, ³P₁ 向 ³P₀ 存在有效的电子弛豫; 本文基于 DSCPCF 配位场模型的计算结果, 对该体系的发射光谱和激发光谱进行了理论归属, 实测峰位与计算值较好吻合。

LnOX-RE³⁺ (X=Cl, Br; Ln³⁺=La³⁺, Gd³⁺, Y³⁺) 磷光体是性能优良的 X 射线增感材料, 其光激励发光 (PSL) 性质近来也已引起人们的注意^[1]。由于基质 LnOX 形成同晶序列, 阳离子 Ln³⁺ 或阴离子 X⁻ 可以有规律地替换, 这为探讨晶场效应随配位环境的变化规律带来很大方便。Hölsä 等^[2] 曾由 LnOX-Eu³⁺ 及 LnOX-Tb³⁺ 的实测光谱直接拟合晶场参数 B_m^k , 但没有涉及到掺有其它稀土离子的光谱归属, 而且他们给出的 B_m^k 属唯象参数, 不可能反映稀土离子周围电荷分布等微观结构信息。我们对卤化法^[3] 略加改进, 合成了整个稀土系列的 LaOX-RE³⁺ (X=Cl, Br) 磷光体, 测定了它们在室温和液氮温度下的荧光光谱, 并按照双层点电荷配位场 (DSCPCF) 模型的计算结果对其可分辨荧光光谱进行了理论归属。本文报道 LaOX-Pr³⁺ 的有关结果。

样品合成与光谱测定

主要试剂 La₂O₃, 99.9%, 上海跃龙化工厂产品; Pr₆O₁₁, 99.99%, 湖南稀土材料研究所产品; 其余试剂均为分析纯。

样品合成 按 La:Pr³⁺=1:0.005 的摩尔比合成混合稀土草酸盐沉淀, 该沉淀在 1000°C 转化为稀土氧化物; 与过量 3—5% 的 NH₄X (X=Cl, Br) 混合研细, 在光谱纯碳粉或 N₂+H₂ (10%) 气氛保护下先于 400°C 反应 3h, 再升温至 1000°C 灼烧 2—3h, 即得 LaOX-Pr³⁺ 磷光体。X 射线衍射表明, 两种条件下合成的样品的结构均与文献^[4-6] 一致, 但 N₂+H₂ 保护下的样品具有较强的荧光发射, 还原性气氛可以有效地防止 Pr³⁺ 的进一步氧化。

光谱测定 在日立-850 型荧光仪上完成。200—800 nm 波长范围内启用仪器的能量自动校正系统, 液氮温度下的光谱测定使用仪器的低温磷光附件。图 1—图 3 是 LaOX-Pr³⁺ (X=Cl, Br) 在室温和液氮温度下的荧光光谱。该体系的高效绿色发射主要来自于 ³P₀→³H₄ 跃迁, 其发射主峰分别位于 501.2 和 501.9 nm (见图 2); 而 ³P₀→³H₅ 弱发射只在室温下观察到 (见图 3); 另外, ³H₄→⁵P_J (J=0, 1, 2) 激发谱带呈现良好的分辨率, 4f5d 激发带的位置在两种基质中发生较大位移 (≈2.4 kK, 见图 1)。

1989 年 1 月 16 日收到。

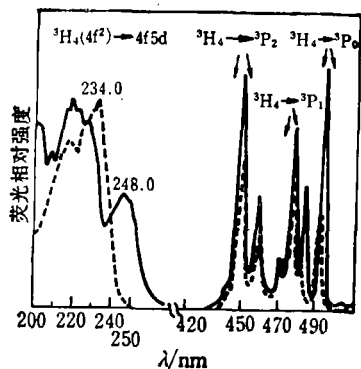


图1 液氮温度下 LaOCl-Pr³⁺(虚线) 和 LaOBr-Pr³⁺(实线) 的激发光谱 (λ_{em} = 640 nm)

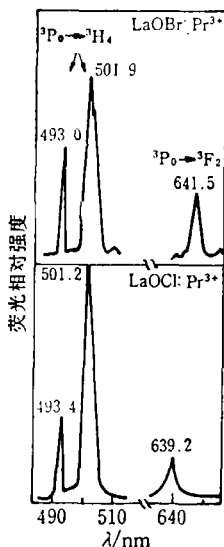


图2 液氮温度下 LaOX-Pr³⁺ (X=Cl, Br) 的发射光谱 (λ_{ex} = 450 nm)

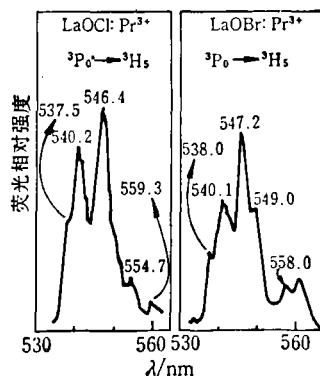


图3 室温下 LaOX-Pr³⁺ (X=Cl, Br) 的 ³P₀ → ³H₅ 弱发射 (λ_{ex} = 450 nm)

LaOX-Pr³⁺ 体系的发射能级

Blasse^[7] 认为, 激发组态 4f5d 的能量高低及其与基态的位形差 Δr 是影响 Pr³⁺ 发光特性的重要因素. 典型的例子是 Pr³⁺ 在 CaZrO₃ 和 ZrO₂ 中的发光. 在萤石相中, 4f5d 位于 34 kK, ³P₀ 与 ¹D₂ 均参与发射, 二者同等重要; 而在钙钛矿中, 4f5d 位于 41 kK, 这时只观察到 ³P₀ 的发射. 这种现象可能与晶场效应导致的组态相互作用有关. 当 4f5d 能级足够低, 以至于它与 4f² 组态相互作用导致 ³P₀ → ¹D₂ 非辐射跃迁增强, 大大提高 ¹D₂ 能级的集居数时, ¹D₂ 的发射变得重要起来. 在 LaOCl 和 LaOBr 基质中, Pr³⁺ 的 4f5d 激发峰分别位于 234 nm 及 248 nm (42.7 kK 及 40.3 kK); LaOI 基质中, 该峰位于 265 nm (37.7 kK)^[8]. 这表明, 在整个 LaOX 系列中, 4f5d 能级具有较高能量 (>37 kK), 按照 Blasse 的观点, ¹D₂ 发射应当消失. 实验中曾选择性地激发 ³P₂ (450 nm), ³P₁ (478 nm), ³P₀ (493 nm) 及 4f5d (240 nm) 能级, 得到相同的发射谱(图 2—图 3); 在激发 ¹D₂ 能级 (590 nm) 时, 640 nm 附近的发射消失; 选择 502, 640 nm 作为监控波长, 可以得到相同的激发光谱(图 1). 以上事实表明, 在 LaOX 系列基质中 Pr³⁺ 的发射均来自于 ³P₀ 能级; 而 ³P₂, ³P₁ 能级向 ³P₀ 存在有效的非辐射弛豫, 因而猝灭了其自身的发射.

Pr³⁺ 离子的 DSCPCF 配位场微扰能级

LnOX (X=Cl, Br) 属四方晶系, P4/nmm-D_{2h} 空间群 (TmOCl, YbOCl 除外), 其结构特征体现为复合阳离子层 (LnO)₂²⁺ 与卤素阴离子层 XX' 交替出现 (见图 4)^[4-6]. 激活剂离子 RE³⁺ 取代基质阳离子 Ln³⁺, 占据 C_{4v} 格点位置, 具有特殊的九配位形式. 就中心离子感受到的配位场效应而言, 这九个配体可以分为三个等价类型: 4O, 4X, 及 1X'. 这里 X 与 X' 是化学上非等位的卤素离子, 它们对 RE³⁺ 晶场效应的贡献也当略有差异. 配位场计算中选择

图 4 的坐标系, 配体极坐标列在表 1 中. 其中, 天顶角 Θ (图中 α, β) 由下式确定:

$$\begin{cases} \alpha = \arcsin(a/2R_0) \\ \beta = 180^\circ - \arcsin(d/\sqrt{2}R_x) \end{cases} \quad (1)$$

式中, R_0, R_x 分别表示氧原子及卤素配体与中心离子的核间距, a 为晶格参数.

在四角场下, 配位场微扰 Hamiltonian 具有如下形式:

$$\hat{H}_{cf} = B_0^2 O_0^2 + B_0^4 O_0^4 + B_4^2 (O_{-4}^2 + O_4^2) + B_0^6 O_0^6 + B_4^6 (O_{-4}^6 + O_4^6) \quad (2)$$

其中, $O_m^k = \sqrt{4\pi/(2k+1)} Y_m^k, B_m^k = A_m^k \langle r^k \rangle$. 按照 DSCPCF 模型^[9], 晶格和 A_m^k 成为配体有效核电荷 z_j^* 与键电荷 q_j 的贡献之和:

$$A_m^k = \sum_j \left(\frac{q_j}{r_j^{k+1}} - \frac{z_j^*}{R_j^{k+1}} \right) O_m^k(\Theta_j, \Phi_j) \quad (3)$$

式中 (q_j, r_j) 分别为 DSCPCF 模型所定义的键电荷的量值与位置:

$$\begin{cases} q_j = z_M^* z_j^* / (\sqrt{z_M^*} + \sqrt{z_j^*})^2 \\ r_j = R_j \sqrt{z_M^*} / (\sqrt{z_M^*} + \sqrt{z_j^*}) \end{cases} \quad (4)$$

式中 z_M^* 为稀土离子的有效核电荷, 其值按较为成熟的经验公式 $z_M^* = 18.10 + 0.65(N-1)$ 求得, 其中 N 为 $4f$ 电子数^[10]. 在式(3)中, 令 $q_j = 0, z_j^*$ 取配体有效负电荷 Q_j , 即得经典点电荷模型(PCF)的相应表达式:

由式(3)及图 4 可以推得 O_{4v} 九配位对称形式下 A_m^k 的表达式:

$$\left\{ \begin{aligned} A_0^2 &= 2 \left[(3 \cos^2 \alpha - 1) \left(\frac{q_0}{r_0^3} - \frac{z_0^*}{R_0^3} \right) + (3 \cos^2 \beta - 1) \left(\frac{q_x}{r_x^3} - \frac{z_x^*}{R_x^3} \right) \right] + \left(\frac{q_{x'}}{r_{x'}^3} - \frac{z_{x'}^*}{R_{x'}^3} \right) \\ A_0^4 &= \frac{1}{2} \left[(35 \cos^4 \alpha - 30 \cos^2 \alpha + 3) \left(\frac{q_0}{r_0^5} - \frac{z_0^*}{R_0^5} \right) \right. \\ &\quad \left. + (35 \cos^4 \beta - 30 \cos^2 \beta + 3) \left(\frac{q_x}{r_x^5} - \frac{z_x^*}{R_x^5} \right) \right] + \left(\frac{q_{x'}}{r_{x'}^5} - \frac{z_{x'}^*}{R_{x'}^5} \right) \\ A_0^6 &= \frac{1}{4} \left[(231 \cos^6 \alpha - 315 \cos^4 \alpha + 105 \cos^2 \alpha - 5) \left(\frac{q_0}{r_0^7} - \frac{z_0^*}{R_0^7} \right) \right. \\ &\quad \left. + (231 \cos^6 \beta - 315 \cos^4 \beta + 105 \cos^2 \beta - 5) \left(\frac{q_x}{r_x^7} - \frac{z_x^*}{R_x^7} \right) \right] + \left(\frac{q_{x'}}{r_{x'}^7} - \frac{z_{x'}^*}{R_{x'}^7} \right) \\ A_4^2 &= \frac{\sqrt{70}}{4} \left[\sin^4 \alpha \left(\frac{q_0}{r_0^3} - \frac{z_0^*}{R_0^3} \right) - \sin^4 \beta \left(\frac{q_x}{r_x^3} - \frac{z_x^*}{R_x^3} \right) \right] \\ A_4^4 &= \frac{3}{8} \sqrt{14} \left[\sin^4 \alpha (11 \cos^2 \alpha - 1) \left(\frac{q_0}{r_0^5} - \frac{z_0^*}{R_0^5} \right) \right. \\ &\quad \left. - \sin^4 \beta (11 \cos^2 \beta - 1) \left(\frac{q_x}{r_x^5} - \frac{z_x^*}{R_x^5} \right) \right] \end{aligned} \right. \quad (5)$$

利用 O_{4v} 与 D_4 群的同构关系, 可以将 D_4 场下的不可约表示基矢及相应的矩阵元表达式^[10]不加修改地推广到 O_{4v} 场. 据此, 我们编制了四角场 f^N 组态的配位场计算程序, 并已将其扩展到二角场^[11]. 对 Pr^{3+} , $\langle r^2 \rangle = 1.086a_0^2, \langle r^4 \rangle = 2.822a_0^4, \langle r^6 \rangle = 15.726a_0^6$ ^[12]; 配体有效核电荷按改进的斯莱特方法取定初值, 由程序在实测晶场劈裂的约束下自动优化给出最终取值 (见表 1). 图 5 是 LaOX-Pr^{3+} 的配位场微扰能级, 作为对照, 图 5 左侧同时给出 PCF 模型的计算结果. 中间括号内的数据为 LaOCl-Pr^{3+} 的自由离子能级.

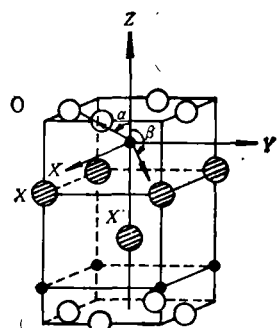


图 4 LnOX 晶胞结构及坐标系的选取

● Ln^{3+} ; ● X^-, X' ;
○ O^{2-}

表 1 LaOX-Pr³⁺ 体系配体的有效核电荷 z*、负电荷 Q 及其极坐标 (R, Θ, Φ)

体系	等价配体	R/Å	Θ/deg.	Φ/deg.	z*/e	Q/e
LaOCl-Pr ³⁺ a=4.119 Å c=6.883 Å	4O	2.39	59.5097	0, 90, 180, 270	2.6752	-1.2121
	4Cl	3.18	113.6656	45, 135, 225, 315	3.1333	-0.4313
	1O'	3.14	180	0	3.7852	-0.7606
LaOBr-Pr ³⁺ a=4.155 Å c=7.392 Å	4O	2.40	59.9541	0, 90, 180, 270	2.6271	-1.1784
	4Br	3.28	116.3963	45, 135, 225, 315	3.1233	-0.4248
	1Br'	3.47	180	0	3.7210	-0.6715

荧光光谱的理论归属

按照图 5 所示 DSCPCF 微扰能级, 根据 O_{4v} 微扰场下的光谱选律 (见表 2) 及自由离子跃迁定则 ΔJ ≤ 6, ΔL ≤ 6, ΔS = 0, 可以给出该体系发射光谱和激发光谱的理论归属 (见表 3—表 4)。可以看出, 计算结果与实测值较好吻合。

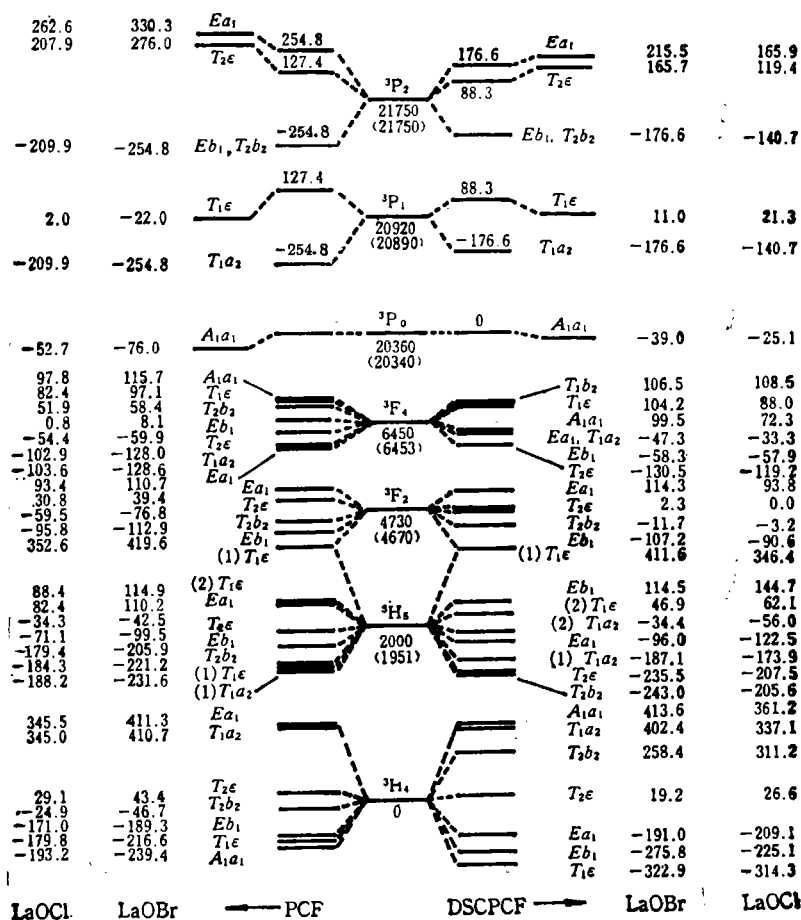


图 5 LaOX-Pr³⁺(X=Cl, Br)体系的配位场微扰能级(cm⁻¹)

表 2 O_{4v} 场中光谱跃迁选律

	电 偶 极 跃 迁					磁 偶 极 跃 迁				
	A1	A2	B1	B2	E	A1	A2	B1	B2	E
A1	z				xy		z			xy
A2		z			xy	z				xy
B1			z		xy				z	xy
B2				z	xy			z		xy
E	xy	xy	xy	xy	z	xy	xy	xy	xy	z

表 3 $LaOX-Pr^{3+}$ 发射谱的理论归属(λ/nm)

跃 迁	归 属	LaOCl		LaOBr	
		$\lambda_{实测}$	$\lambda_{计算}$	$\lambda_{实测}$	$\lambda_{计算}$
$^3P_0 \rightarrow ^3H_4$	$A_1a_1 \rightarrow T_1\epsilon$		484.7	484.0 (R. T.)	484.4
	$\rightarrow Ea_1$		487.2		487.5
	$\rightarrow T_2\epsilon$	493.4 (m)	492.9	493.0 (m)	492.6
	$\rightarrow T_1a_2$	501.2 (s)	500.6	501.9 (s)	502.0
$^3P_0 \rightarrow ^3F_2$	$\rightarrow A_1a_2$		501.2		502.3
	$A_1a_1 \rightarrow Ea_1$	639.2 (b. w.)	639.2	641.5 (b. w.)	641.5
$^3P_0 \rightarrow ^3F_4$	$\rightarrow T_2\epsilon$		643.1		646.1
	$A_1a_1 \rightarrow A_1a_1$	725.1 (w)	725.2		726.1
$^3P_0 \rightarrow ^3H_5$	$\rightarrow T_1\epsilon$	726.8 (w)	726.0		726.4
	$A_1a_1 \rightarrow (1) T_1\epsilon$	554.7 (w)	555.0	558.0 (w)	558.4
	$\rightarrow (2) T_1\epsilon$	546.4 (w)	546.5	547.2 (w)	547.2
	$\rightarrow (1) T_1a_2$	540.2 (w)	539.4	540.1 (w)	540.3
	$\rightarrow T_2\epsilon$	537.5 (w)	538.5	538.0 (w)	538.9

表 4 $LaOX-Pr^{3+}$ 激发光谱的理论归属(λ/nm)

跃 迁	归 属	LaOCl		LaOBr	
		$\lambda_{实测}$	$\lambda_{计算}$	$\lambda_{实测}$	$\lambda_{计算}$
$^3H_4 \rightarrow ^3P_2$	$T_1\epsilon \rightarrow Ea_1$		449.8		448.7
	$\rightarrow T_2\epsilon$		450.8		449.7
	$Ea_1 \rightarrow Ea_1$	451.2 (s)	452.0	449.1 (s)	451.3
	$Eb_1 \rightarrow T_2\epsilon$		452.6		450.6
	$T_1\epsilon \rightarrow \begin{cases} Eb_1 \\ T_2\theta_2 \end{cases}$	460.9 (m)	456.1	459.0 (m)	456.7
$^3H_4 \rightarrow ^3P_1$	$Eb_1 \rightarrow \begin{cases} Eb_1 \\ T_2\theta_2 \end{cases}$		458.0		457.7
	$T_1\epsilon \rightarrow T_1\epsilon$	471.6 (m)	471.1	471.1 (m)	470.5
	$Eb_1 \rightarrow T_1\epsilon$		473.1		471.5
	$Ea_1 \rightarrow T_1\epsilon$		473.5		473.4
$^3H_4 \rightarrow ^3P_0$	$Ea_1 \rightarrow T_1a_2$	478.1 (s)	477.1	478.3 (s)	478.8
	$T_1\epsilon \rightarrow A_1a_1$	483.0 (m)	484.7	484.0 (m)	484.4
	$Ea_1 \rightarrow A_1a_1$		487.7		487.5
	$T_2\epsilon \rightarrow A_1a_1$	493.6 (s)	493.0	493.6 (s)	492.6

结果和讨论

从表 1 可以看出, 配体 O^{2-} 在两种基质中的 z^* 及 Q 基本接近, 这是容易理解的, 因为两种基质中的核间距 R_{RE-O} 分别为 2.39 与 2.40 Å, 实际位置相差甚微; 配体 X 与 X' 在同一基质中对稀土离子晶场效应的贡献是不一致的, 表现在 z_X^* 与 $z_{X'}^*$ 及 Q_X 与 $Q_{X'}$ 略有差异, 事实上, 它们也确是非等价原子。

比较图 5 中两种模型的微扰能级可以发现, 对 $J \leq 2$ 的支谱项, 二者能级次序一致, 但 PCF 模型给出的劈裂偏大; 当 $J \geq 3$ 时, 能级次序略有不同, 且 DSCPCF 裂距一般大于 PCF 模型的相应值。以 3H_4 为例, 其实测裂距为 736.9 cm^{-1} , 相应 DSCPCF 计算值为 736.5 cm^{-1} , 二者吻合相当好; 而 PCF 计算值仅 650.7 cm^{-1} , 偏差达 86.2 cm^{-1} 。造成这种现象的本质原因在于 DSCPCF 模型的电荷分布 $(q_i/r_i^{k+1} - z_i^*/R_i^{k+1})$ 较 PCF 模型 (Q_i/R_i^{k+1}) 在物理图象上更为合理, 这种分布使得 B_m^k 的计算结果明显改善: 它使 B_m^2 略为减小, B_m^4 , 尤其是 B_m^6 大大增加。以 LaOBr-Pr^{3+} 为例, 令 $R_m^k = B_m^k(\text{DSCPCF})/B_m^k(\text{PCF})$, 则 $R_0^2 = 0.69$, $R_0^4 = 3.45$, $R_4^4 = 2.64$, $R_0^6 = 10.3$, $R_4^6 = 7.93$ 。这一校正使得 J 值较大的谱项与 J 值较小的谱项的劈裂均趋于合理。此结论与 $\text{RE}(\text{TTA})_4 \cdot \text{HP}$ 系列配合物^[10]所反映的趋势是一致的。

参 考 文 献

- [1] 武彦吉, 博士论文, 北京大学, 1988.
- [2] Hölsä, J.; Porcher, P., *J. Chem. Phys.*, **1981**, *75*, 2108; **1982**, *76*, 2790.
- [3] Hölsä, J.; Leskela, M.; Niinisto, L., *Mat. Res. Bull.*, **1979**, *14*, 1403.
- [4] Blasse, G.; Brill, A., *J. Chem. Phys.*, **1967**, *46*, 2579.
- [5] Templeton, D. H.; Dauben, C. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, *75*, 6069.
- [6] Mayer, I.; Zolotov, S.; Kassierer, F., *Inorg. Chem.*, **1965**, *4*, 1637.
- [7] Blasse, G., "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", Vol. 4, North-Holland Publishing Company, **1979**, p. 237.
- [8] Li, Youmo; Lu, Hongde; Li, Jiwen; Miao, Xiugin, *J. Lumin.*, **1986**, *35*, 107.
- [9] 杨 频, 黎乐民, 科学通报, **1981**, *26*, 865.
- [10] 杨 频, 王越奎, 中国科学(B), **1986**(9), 912; **1987**(1), 8.
- [11] 杨 频, 李思殿, 范英芳, 王越奎, "首届全国配位场理论及其应用学术讨论会", 太原, **1988**, p. 71.
- [12] Freeman, A. J.; Watson, R. E., *Phys. Rev.*, **1962**, *127*, 2058.

The Characteristics and Theoretical Analysis of the Fluorescence Spectra of LaOX-Pr³⁺ Phosphors

Yang, Pin* Li, Si-Dian Wang, Yue-Kui

(*Institute of Molecular Science, Shanxi University, Taiyuan, 030006*)

Abstract

The excitation and fluorescence spectra of LaOX-Pr³⁺ (X = Cl, Br) phosphors were measured at room and liquid nitrogen temperatures. The characteristics of the spectra were interpreted and most of the observed f-f transitions were assigned based on the theoretical energy levels of Pr³⁺ calculated by the Double Sphere Coordination Point Charge Field model. The agreement between the calculated and the observed transition wavelengths is generally good.