

LaOX : Dy³⁺ 体系荧光光谱的理论解析

杨 频 李思殿* 王越奎

(山西大学分子科学研究所, 太原, 030006)

摘要 用改进的卤化法合成了 LaOX : Dy³⁺ 磷光体 (X=Cl, Br), 测定了它们在室温和液氮温度下的荧光光谱; 基于 DSCPCF 模型的计算结果, 对 Dy³⁺ 离子在该系列基质中的 ⁴F_{9/2} → ⁶H_{11/2} (J=15/2, 13/2, 11/2) 发射及 ⁶H_{15/2} → ⁴G_{11/2}、⁴I_{15/2} 激发带进行了理论归属, 理论能级与实测光谱吻合。

关键词 LaOX : Dy³⁺ 磷光体 荧光光谱 配位场微扰能级 DSCPCF 模型 PCF 模型

LnOX 晶体 (Ln³⁺=La³⁺, Gd³⁺, Y³⁺; X=Cl, Br, I) 是研究稀土离子光谱性质的良好基质. 由于阳离子 Ln³⁺ 及阴离子 X⁻ 可有规律地替换, 该系列基质可用来探讨晶场效应随配位环境的变化规律. 文献^[1]曾报道 LaOX : Dy³⁺ 在室温下的黄白色发光, 作者^[2,3]也曾就 LaOX : Pr³⁺ 及 LaOX : Ho³⁺ 等体系的合成、荧光特性及其配位场理论分析进行了研究. 本文研究了 LaOX : Dy³⁺ 在室温和液氮温度下荧光光谱的精细结构及其配位场效应。

样品合成及光谱测定

LaOX : 0.005Dy³⁺ 磷光体由稀土氧化物与相应 NH₄X (X=Cl, Br) 通过草酸盐共沉淀法及改进的卤化法高温反应合成^[1~3], 并经 XRD 验证其晶体结构. 室温及液氮荧光光谱均在日立-850 型荧光仪上测定, 在 200~800 nm 波长范围内启用仪器的能量自动校正系统, 其光谱

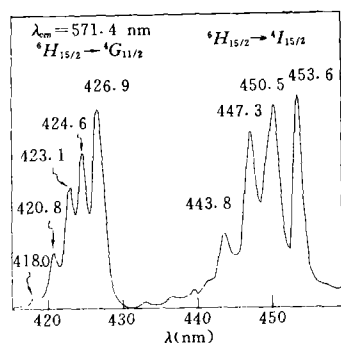


图 1 液氮温度下 LaOBr : Dy³⁺ 的 ⁴H_{15/2} → ⁴G_{11/2}, ⁴I_{15/2} 激发光谱

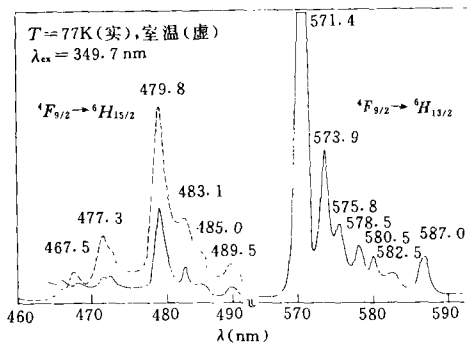


图 2 室温和液氮温度 (77K) 下 LaOBr : Dy³⁺ 的 ⁴F_{9/2} → ⁶H_{15/2} 及 ⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2} 发射峰

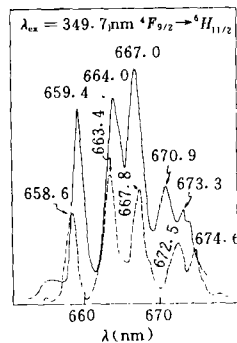


图 3 室温下 LaOCl : Dy³⁺ (实线) 和 LaOBr : Dy³⁺ (虚线) 的 ⁴F_{9/2} → ⁶H_{11/2} 发射峰

收稿日期: 1991-06-06. 联系人: 李思殿.

* 山西运城高等师范专科学校.

见图 1~3.

图 1 表明, 液氮温度下可较好的分辨 Dy^{3+} 的 ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ 及 ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 激发带; ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ 发射具有明显的七重峰结构(图 2), 反映出 ${}^6H_{13/2}$ 在 C_{4v} 微扰场下的能级劈裂, 而 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ 发射呈现宽且分辨率差的峰群, 其总裂距达 961 cm^{-1} (LaOBr 基质); ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ 在低温下发射很弱, 只在室温下才能观察到其五重峰结构(图 3). 为确认发射能级, 选择性地激发 ${}^6P_{7/2}$ 能级 (349.7 nm) 与 ${}^4F_{9/2}$ 能级 (469.5 nm), 得到相同的发射光谱, 表明 $\text{LaOX} : \text{Dy}^{3+}$ 体系的发射来自于最低发射能级 ${}^4F_{9/2}$ 与 Dy^{3+} 的激发态间存在有效的电子弛豫.

Dy^{3+} 离子的配位场微扰能级

LnOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}$) 晶体属四方晶系, $P_4/nmm-D_{2h}^2$ 空间群, 以阳离子层 (LnO) $^{2+}$ 与卤素阴离子层 (XX') 交替出现^[4~6] 为其结构特征. 痕量 Dy^{3+} ($\leq 0.5\%$) 进入 LnOX 基质, 随机地取代 Ln^{3+} 离子, 并占据 C_{4v} 格点位置, 具有特殊的九配位形式(图 4). 9 个配体可分为 4O、4X 及 1X' 3 个价态类型, 其极坐标见表 1.

表 1 $\text{LaOX} : \text{Dy}^{3+}$ ($X^-=\text{Cl}^-, \text{Br}^-$) 体系配体的有效核电荷 Z_{xj} , 负电荷 Q_j 及其极坐标 (R, θ, ϕ)

等价配体	$\text{LaOCl} : \text{Dy}^{3+}$ ($a=0.4119\text{ nm}, c=0.6883\text{ nm}$)					$\text{LaOBr} : \text{Dy}^{3+}$ ($a=0.4155\text{ nm}, c=0.7392\text{ nm}$)				
	$Z_{xj}(\text{e})$	$Q_j(\text{e})$	$R_j(\text{nm})$	$\theta(\text{deg})$	$\phi(\text{deg})$	$Z_{xj}(\text{e})$	$Q_j(\text{e})$	$R_j(\text{nm})$	$\theta(\text{deg})$	$\phi(\text{deg})$
4O	2.924	-1.072	0.239	59.510	0, 90, 180, 270	3.119	-1.105	0.240	59.954	0, 90, 180, 270
4X	4.125	-0.569	0.318	113.666	45, 135, 225, 315	4.195	-0.663	0.328	116.396	45, 135, 225, 315
1X'	3.778	-0.430	0.314	180.0	0.0	3.778	-0.418	0.347	180.0	0.0

在四角场下, 配位场微扰 Hamiltonian 具有如下形式:

$$H_d = B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_4^1 (C_{-4}^1 + C_4^1) + B_4^3 C_0^3 + B_4^5 (C_{-4}^5 + C_4^5) \quad (1)$$

式中, $C_m^k = \sqrt{4\pi/(2k+1)} Y_m^k, B_m^k = A_m^k \langle r^k \rangle$. 按照双层点电荷配位场 (DSCPCF) 模型^[7], 晶格和 A_m^k 是配体有效核电荷 Z_{xj} 与键电荷 q_j 的贡献之和:

$$A_m^k = \sum_j (q_j/r_j^{k+1} - Z_{xj}/R_j^{k+1}) C_m^k(\theta_j, \phi_j) \quad (2)$$

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

$$q_j = Z_M^* Z_{xj} / (\sqrt{Z_M^*} + \sqrt{Z_{xj}})^2, r_j = R_j \sqrt{Z_M^*} / (\sqrt{Z_M^*} + \sqrt{Z_{xj}}) \quad (3)$$

式中, 中心离子有效核电荷 $Z_M^* = 18.10 + 0.65(N-1)$, N 为 4f 电子数^[8]; Z_{xj} 为配体有效核电荷, 是光谱拟合中的唯一可调参数. 令 $q_j \equiv 0$, Z_{xj} 取配位负电荷 Q_j , 式 (2) 即成为经典点电荷 (PCF) 模型的相应表达式. 采用图 4 坐标系可导出 C_{4v} 九配位对称形式下 DSCPCF 模型的 A_m^k 表达式^[2,3]. 利用 C_{4v} 与 D_4 群的同构关系, 可将 D_4 场下的不可约表示基矢 $|\tau SLJ \Gamma P \rho\rangle$ 及有关矩阵元表达式推广到 C_{4v} 场, 其中, τSLJ 为支谱项标记, Γ, P 分别为 O 群及 C_{4v} 群的不可约表示, ρ 为 P 的分量指标^[8]. 据此, 我们建立了四角场 (D_4, C_{4v}, D_{2d}) f^N 组态的配位场微扰能计算程序.

Dy^{3+} 离子的有关计算参数为: $\langle r^2 \rangle = 0.726a_0^2, \langle r^4 \rangle = 1.322a_0^4, \langle r^6 \rangle = 5.102a_0^6, Z_M^* = 23.30\text{e}$ ^[8]. 配体有效核电荷

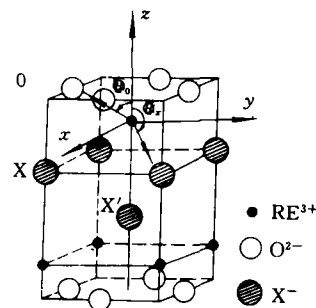


图 4 LnOX 晶胞结构及配位场计算中所选取的坐标系

Z_{ij} 按 Slater 方法取初值, 程序通过实测晶场劈裂与相应计算值的均方根偏差极小化给出优化电荷参数及相应的配位场劈裂(表 1, 图 5). 图 5 左侧同时给出 PCF 模型的相应结果, 中间括号内的数据为 $\text{LaOCl} : \text{Dy}^{3+}$ 的自由离子能级(计算过程中未考虑 $J \neq J'$ 支谱项间的进一步耦合, 因光谱拟合中所涉及的谱项与其它能级的能量相距甚远). 比较两种模型的计算结果发现, 对 $J \geq 9/2$ 的所有光谱支项, 尤其是 ${}^4I_{15/2}$ 、 ${}^4G_{11/2}$ 及 ${}^6H_{15/2}$, DSCPCF 能级劈裂均比相应的 PCF 计算值大, 其合理性需要与实测光谱比较才能证实.

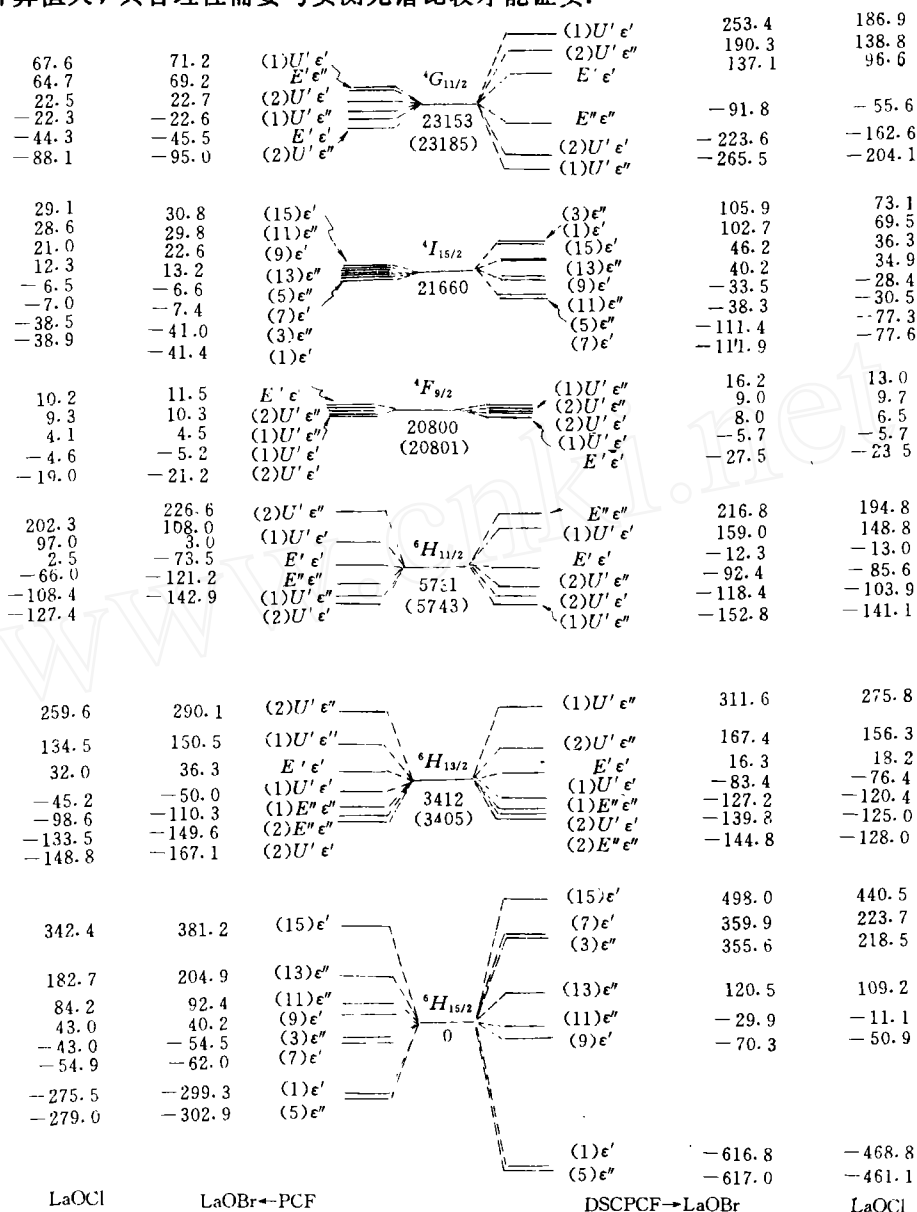


图 5 $\text{LaOX} : \text{Dy}^{3+}$ ($X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$)体系的配位场微扰能级(cm^{-1})

$f-f$ 跃迁计算值与实测光谱的比较

根据图 5 所示的 DSCPCF 微扰能级, 考虑到稀土离子在 C_{4v} 场下的光谱选律^[2], 可给出

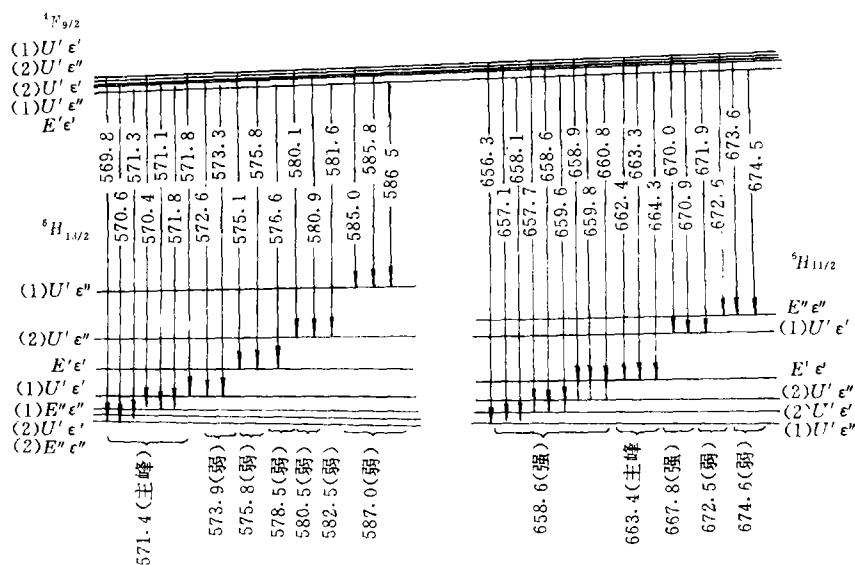


图6 LaOBr : Dy³⁺的⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}及⁴F_{9/2}→⁶H_{11/2}发射峰的理论归属

LaOX : Dy³⁺系列磷光体荧光光谱的理论归属. 图 6、7 给出了 LaOBr : Dy³⁺ 的 ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}、⁶H_{11/2} 发射及 ⁶H_{15/2}→⁴G_{11/2}、⁴I_{15/2} 激发谱带的理论归属. 从中看出, 实测光谱与理论计算能级吻合较好. 由于 ⁴F_{9/2} 劈裂很小 (<50 cm⁻¹), 即使在液氮温度下, 其较高 Stark 组分的发射仍然可能, 发射谱的归属中只给出有代表性的跃迁. DSCPCF 计算还表明, 基谱项 ⁶H_{15/2} 的最低 Stark 组分 (1)ε'、(5)ε'' 与其它配位场能级相距较远 (>400 cm⁻¹), 根据布居数分析得知, 可观察的激发跃迁均应以二组分为始态, 图 7 的理论归属恰好说明这一点.

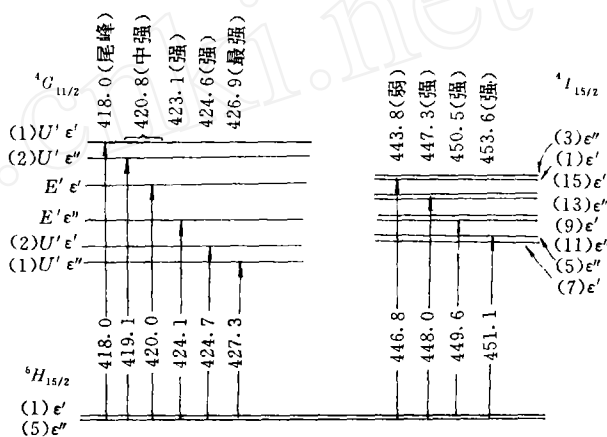


图7 LaOBr : Dy³⁺的⁶H_{15/2}→⁴G_{11/2}及⁶H_{15/2}→⁴I_{15/2}激发峰的理论归属

讨论与结论

观察表 2 中两种模型下的晶格参数 B_m^k 及 LaOX : Pr³⁺ 和 LaOX : Ho³⁺ 的有关结果^[2,3]发现, 与 PCF 模型相比, DSCPCF 模型使 B_m^k 略为减小(一般为 0.7~1 倍), 使 B_m^k (尤其是 B_m^6) 大为增加(一般为 1.5~3.5 倍与 6~10 倍). 这一校正在一定程度上弥补了 PCF 模型的缺陷^[2,3,8], 且其校正倍数与 Morrison 等^[9]对径向积分($\langle r^4 \rangle$)的校正结果(根据他的理论, B_m^k 与 B_m^6 将分别增大 3.2 倍与 5.6 倍)相当, 但由 DSCPCF 模型也可自然导出这一结果, 而无需人为地引进校正因子. 图 5 中 ⁴G_{11/2}、⁴I_{15/2} 等 J 值较大的支谱项的晶场劈裂可以说明这种校正的合理性. 实测光谱(图 1)中 ⁴G_{11/2} 的总裂距达 499 cm⁻¹, 相应 DSCPCF 计算值为 519 cm⁻¹, 二者较接近. 图 6 的理论归属也可较好地说明 ⁶H_{15/2}→⁴G_{11/2} 激发谱带的五重峰结构; 而 ⁴G_{11/2} 的

PCF 裂距仅 166 cm^{-1} , 与实测值偏差甚大. $^4I_{15/2}$ 的 4 组 DSCPCF 组分正好与相应激发谱的四重峰结构(图 1)相对应, 因而 DSCPCF 模型至少可定性解释实验现象; 而 $^4I_{15/2}$ 的 PCF 总裂距仅为相应 DSCPCF 值的 $1/3$, 各 Stark 组分分布非常密集(实际上形成一个能带), 无法对实测光谱提出任何解释. 以上结论与 DSCPCF 模型在溶液络合物的应用中得出的结论一致^[8].

表 2 $\text{LaOX} : \text{Dy}^{3+}$ 体系的晶场参数 $B_n^k(\text{cm}^{-1})^*$

模型及 R_n^k	$\text{LaOCl} : \text{Dy}^{3+}$					$\text{LaOBr} : \text{Dy}^{3+}$				
	B_0^2	B_0^4	B_4^4	B_0^6	B_4^6	B_0^6	B_4^6	B_4^6	B_4^6	B_4^6
DSCPCF	973	675	-353	-551	-371	1076	884	-519	-549	-391
PCF	948	192	-160	-44	-43	1060	200	-168	-44	-41
R_n^k	1.02	3.52	2.21	12.5	8.63	1.01	4.42	3.09	12.5	9.54

* $R_n^k = B_n^k(\text{DSCPCF})/B_n^k(\text{PCF})$.

参 考 文 献

- Hölsä J., Finn. Chem. Lett., 1986, 201
- 杨 频, 李思殿, 王越奎, 化学学报, 1991, 49, 3
- 杨 频, 李思殿, 王越奎, 发光学报, 1990, 11: 286
- Blasse G., Bril A., J. Chem. Phys., 1967, 46(7): 2579
- Templeton D. H., Dauben C. H., J. Am. Chem. Soc., 1953, 75: 6069
- Mayer I., Zolotov S., Kassierer F., Inorg. Chem., 1965, 4(11): 1637
- 杨 频, 黎乐民, 科学通报, 1981, 26: 865
- 杨 频, 王越奎, 物理化学学报, 1986, 2(3): 254
- Morrison C. A., Leavitt R. P., Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Holland, North-Holland Publishing Company, 1982, 5: 461

Theoretical Analysis of the Fluorescence Spectra of $\text{LaOX} : \text{Dy}^{3+}$ Phosphors

YANG Pin, LI Si-dian*, WANG Yue-kui

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

Abstract The phosphors $\text{LaOX} : \text{Dy}^{3+}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) were synthesized by a modified ammonium halide method. Their fluorescence spectra were measured at room and liquid-nitrogen temperatures, and were analysed based on the theoretical energy levels of Dy^{3+} calculated with the Double Sphere Coordination Point Charge Field (DSCPCF) model. The agreement between the calculated and the observed transition wavelengths is generally good.

Keywords $\text{LaOX} : \text{Dy}^{3+}$ phosphor, Fluorescent spectra, Perturbation energy level in ligand field, DSCPCF model, PCF model

(Ed.: Y, X)