

GdVO₄: Eu³⁺ 的激发光谱特性研究

张庆礼, 郭常新, 施朝淑

(中国科学技术大学 物理系, 安徽 合肥 230026)

摘要: 测量了 GdVO₄: Eu³⁺ 在室温下的光致发光光谱; 研究了不同掺杂方式和烧结气氛对多晶 GdVO₄: Eu³⁺ 发光性质的影响, 探讨了 GdVO₄: Eu³⁺ 的激发光谱在 200~ 350nm 范围内激发带的来源和 GdVO₄: Eu³⁺ 中的能量传递。在 200~ 350nm 范围内的激发带可解释为来自于钒酸根团的配体 O 到 V 的电荷迁移跃迁吸收; 硝酸溶液使部分正 GdVO₄ 形成多钒酸盐, 还原气氛使 GdVO₄ 产生 O 空位和部分 V 变价, 影响了钒酸根团间的电荷迁移跃迁吸收和钒酸根团间、钒酸根团与 Eu³⁺ 间的能量传递, 产生激发谱带蓝移和激发带间强度比例变化。GdVO₄ 中 VO₄³⁻ 的 π 轨道能使得 VO₄³⁻ 和稀土离子 (Gd³⁺、Eu³⁺) 的电子波函数有效地重叠, 从而 VO₄³⁻ 和稀土离子可通过交换作用有效地传递能量。GdVO₄: Eu³⁺ 在 200nm 处的吸收很弱, 在此位置也没有 Gd³⁺ 或 Eu³⁺ 的 4fⁿ⁻¹5d 的吸收和明显的 4fⁿ 高能级吸收, 而激发却十分有效, 可解释为由于存在 VO₄³⁻ 与 Gd³⁺ 或 Eu³⁺ 的 4fⁿ 高能级间有效的能量传递所致; 由于 Gd³⁺ 的特征发射恰好在基质的强激发带, 且 Gd³⁺ 的特征发射没有出现, 可存在 Gd³⁺ → VO₄³⁻ → Eu³⁺ 的能量传递。Gd³⁺ 的 ⁶G_J、⁶P_J 能级间隔与 Eu³⁺ 的 ⁷F₁、⁵D₀ 能级间隔相近, 处于 ⁶G_J 态的 Gd³⁺ 可通过共振能量传递激发 Eu³⁺ 到 ⁵D₀ 态, 这可导致 Gd³⁺ → Eu³⁺ 离子的能量传递。

关键词: GdVO₄: Eu³⁺; 激发光谱; 电荷迁移跃迁; 能量传递

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1000-7032(2000)04-0353-06

1 引 言

GdVO₄: RE³⁺ (RE³⁺ 为稀土离子) 的发光性质在 60 年代已有报道^[1~4]。GdVO₄ 作为优异的激光介质近来引起人们的极大兴趣, 其中, GdVO₄ 掺 Nd³⁺、Ho³⁺、Er³⁺、Tm³⁺、Yb³⁺ 的二极管泵浦微片激光器已经被报道^[5~7]; GdVO₄: Pr³⁺ 的发光性质研究近期也有报道^[8]。与 YAG 和 YVO₄ 相比, 作为二极管泵浦激光器, GdVO₄ 具备以下基本优点^[6,9]: (1) 具有大的受激发射截面; (2) 在泵浦波段有宽吸收带; (3) 对泵浦波长和二极温度控制依赖低; (4) 低激光发射阈值; (5) 高热传导率。因此 GdVO₄ 及其掺杂稀土的发光性质备受关注。GdVO₄: Eu³⁺ 是优良的红光材料^[1~4], 在 254nm 光激发下, GdVO₄: Eu³⁺ 和 YVO₄: Eu³⁺、LuVO₄: Eu³⁺ 具有相同量级的发射强度, 在所有掺稀土的正钒酸盐 GdVO₄: RE_{0.05} 中, 以 GdVO₄: Eu³⁺ 的发光强度最强^[4]; 但作为普通荧光材料用 GdVO₄ 作为基质在价格上没有优势。近来在实验中发现它具有非常优异的温度特性, 在 365nm

光激发下, 从几 K 温度到室温, 发射主峰 619nm 的强度随温度升高变化很小, 而 300~ 600K 范围内则随着温度的升高发光增强, 在 600K 发光强度约增加了一个量级仍未见饱和, 其发光的温度特性明显优于 YVO₄: Eu³⁺, 所以, GdVO₄: Eu³⁺ 可用于高温环境。另外, 由于 GdVO₄: Eu³⁺ 的发光强度高, 便于测量, 是研究许多基础物理问题 (如 Eu³⁺ 和 Gd³⁺ 间的能量传递) 的良好材料。因此, 无论从实际运用和理论上, 研究 GdVO₄: Eu³⁺ 的性质都具有重要意义。

从所见的关于 GdVO₄: Eu³⁺ 的文献看来, 在 200~ 350nm 间其激发光谱均为典型的三个激发带结构 (见后) 而无明显的变化。实验中发现, 不同的掺杂方式、灼烧气氛可使 GdVO₄: Eu³⁺ 的 200~ 300nm 间激发带的位置和带间强度比例发生很大变化, 由此而对 Eu³⁺ 的发光强度产生很大影响。为此, 专门对还原气氛、硝酸对激发谱的影响做了研究, 借助已有的一些对 VO₄³⁻ 的计算结果, 解释了这些变化的起源, 在一定程度上也证明了这些理论计算的合理性。激发谱丰富的变化,

为揭示众多的过度金属四面体 MO_4 根团在发光能量传递过程中所起的作用提供了实验资料, 如果与理论(例如 $GdVO_4$ 的电子结构计算)相结合, 将有助于揭示发光动力学中的一些基本过程和原理, 如缺陷在发光中所起的作用等。

2 实 验

$GdVO_4$ 晶体粉末由固相法按下列化学反应制备: $V_2O_5 + Gd_2O_3 \rightarrow 2GdVO_4$ 。把化学配比的 V_2O_5 和 Gd_2O_3 的均匀混合物在 $800^\circ C$ 下灼烧而得到测试样品 $GdVO_4$ 的基质。掺杂 Eu^{3+} 用 Eu_2O_3 的硝酸溶液或者 Eu_2O_3 粉末掺入(前者用于低浓度后者用于高浓度的 Eu^{3+} 掺杂); 制备中的还原气氛用碳粉或者碳粉、升华硫粉产生。为简洁起见, 样品的具体制备过程将在后叙述。

实验中所用的 Gd_2O_3 、 V_2O_5 和 Eu_2O_3 的纯度分别为 99.95%、99.99% 和 99.99%。 $GdVO_4$ 和 $GdVO_4: Eu^{3+}$ 的 X 光衍射图用日本理学会的 D/M Rax-ra 转靶 X 射线衍射仪测定; 光谱用日本 HITACHI 公司的 850 荧光分光光度计测量; 漫反射光谱用日本 Shimadzu 公司的 uv-240 紫外可见记录分光光度计测量。在测量漫反射光谱实验中的标准漫反射体为 MgO , 其反射率定标为 100%。

3 结果和讨论

3.1 $GdVO_4: Eu^{3+}$ 的 X 光结构分析

$GdVO_4$ 属于 $ZrSiO_4$ 结构、空间群 $14/ amd$, 为四角晶系, 晶格参数为: $a = 7.2176$, $c = 6.3483$, $Z = 4$; 密度 $D_x = 5.474 g/cm^3$ ^[10]。为了确定其物相, 测量了在空气烧结气氛下所制备的 $GdVO_4$ 的 X 射线衍射结果, 与粉末衍射卡(Powder Diffraction File, PDF) No. 17-260^[10] 上的衍射峰在位置、强弱分布上一致, 表明样品结晶良好。根据实验数据, 用最小二乘法计算其晶格参数, 结果为 $a = 7.22$, $c = 6.38$ 。同时由 $D_x = 1.66 ZM/V$ (M 为分子量, V 为晶胞体积, Z 为晶胞容纳的分子个数) 计算了 XRD 估算密度, 结果为 $D_x = 5.43 g/cm^3$ 。

3.2 $GdVO_4: Eu^{3+}$ 的激发光谱

3.2.1 还原气氛对 $GdVO_4: Eu^{3+}$ 激发光谱的影响

$GdVO_4: Eu^{3+}$ 的激发谱如图 1 所示。把 V_2O_5 、 Gd_2O_3 、 Eu_2O_3 的化学比均匀混合物分别放

入炉中灼烧 8 小时, 气氛分别为空气气氛、还原气氛。它们的激发谱分别为(1-a)、(1-b)和(1-c)、(1-d)。用高斯线型对图 1 激发谱中的宽带部分进行了拟合, 拟合参数和结果分别如表 2、图 2 所示。对于 200nm 附近的峰, 由于在此位置恰好处于光度计的起始测量波长位置, 测量信号有较大噪音, 从而给拟合带来一些偏差。但可以看到, 200nm 附近的峰的存在是显然的。另外, 从样品的发射谱上没有观测到明显的 Eu^{2+} 发射, 这说明 Eu^{3+} 没有被还原为 Eu^{2+} 。

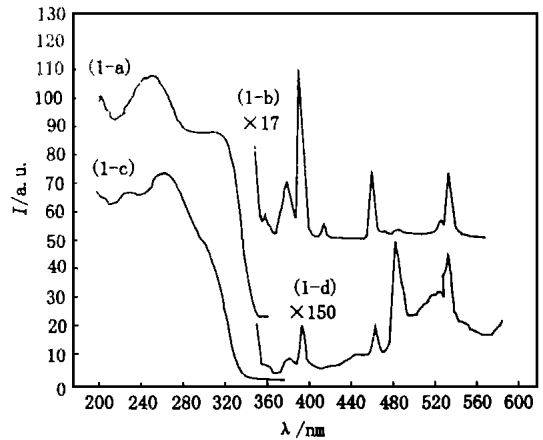


图 1 在空气气氛下(1- a, 1- b)和还原气氛下(1- c, 1- d)灼烧的 $GdVO_4: Eu^{3+}$ (10mol%) 的激发光谱($\lambda_{em} = 619nm$)。

Fig. 1 Excitation spectra of $GdVO_4: Eu^{3+}$ (10mol%), sintered in the air atmosphere(2- a, 2- b) and reduced atmosphere(2- c, 2- d), respectively.

比较二者的激发谱可以看出, 还原气氛对样品的 200~ 350nm 范围内的激发谱峰造成了两个明显的影响: (1) 谱峰蓝移; (2) 激发谱带相对强度比例发生了显著的变化。由拟合结果, 在空气气氛下烧制的样品的激发峰分别在 180、254、303、320、331nm, 最强的激发峰为 254nm; 在 350nm 以后, 为 Eu^{3+} 的特征激发, 对应于 Eu^{3+} 的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ 及其更高能态的跃迁; 在还原气氛下烧制的样品的激发峰分别在 193、222、264、298、315nm, 除 193nm 外(原因见前所述), 激发峰蓝移了 16~ 39nm, 最强激发峰也变成了 264nm。在 350nm 以后除了 Eu^{3+} 的特征激发外, 还出现了微弱的带状激发峰, 这可能是来自部分 V 变价或者 O 空位引起的缺陷吸收。

在过渡族化合物中, 电荷迁移吸收是普遍的, $GdO_4: Eu^{3+}$ 在 200~ 350nm 范围内的宽激发带可能来自于 O 配体到 V 的电荷迁移跃迁吸收, 即对

应着 $V^{5+} O_n^{2-} 2n \rightarrow V^{4+} O_n^{2n+1}$ 。

表 1 激发谱的拟合参数

Table 1 Fitting parameters of the excitation spectrum.

拟合曲线	谱峰位置/nm	半高宽/nm	高度/a.u
(1- a)	180	55.1	85.2
	254	57.9	82.5
	303	30.3	38.3
	320	19.6	27.0
	330	15.4	24.6
(1- c)	193	24.4	51.7
	222	33.2	52.0
	264	42.2	68.9
	298	28.5	26.7
	315	19.4	16.2

图 1

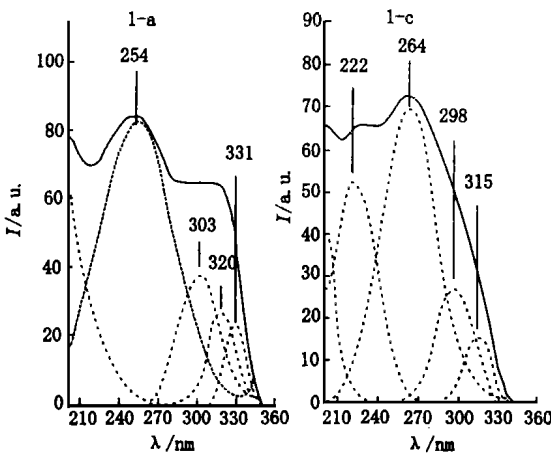


图 2 图 1 激发谱(1- a)、(1- c) (实线)的拟合曲线 (圆点曲线)

Fig. 2 The fitting curves (the dot curves) of the excitation spectra(1- a), (1- c)(the solid curves) in Figure 1.

Eu³⁺ 在 250nm 附近也可能存在电荷迁移带, 但尚无明确证据。在 VO₄³⁻ 的水溶液中, 有一个峰值位于 4.4eV 即 282nm 的强激发峰, 紧挨着在低能边有一个较弱的激发峰^[1]; 在 GdVO₄: Eu³⁺ 中, VO₄³⁻ 间的互斥作用较水溶液中强, 使得 O 的 2p 轨道上的电子迁移到 V 的 5d 轨道上将耗费较少的能量, 这样激发谱峰将会红移, H. Ronde 等的对许多钒酸盐的报道也证实了这一点^[1]。所以, 至少可以肯定在 280nm 后的激发峰必有很大部分的 VO₄³⁻ 吸收的贡献。

基于 GdVO₄: Eu³⁺ 的 200~ 350nm 范围内激发峰来自于 VO₄³⁻ 里的电荷迁移跃迁吸收, 可对还原气氛所引起的两个效应作出如下解释:

(1) 谱峰蓝移

首先, 还原气氛可能引起 O²⁻ 空位缺陷和部分 V 变价如 V⁵⁺ → V⁴⁺。对 O 空位, 这将使

VO₄³⁻ 变为 VO₃¹⁻, 这样, 在 VO₃¹⁻—VO₄³⁻ 位置的 VO₄³⁻ 将感受到比 VO₄³⁻—VO₄³⁻ 相邻更强的势场, 使得一个在 O²⁻ 的 2p⁶ 满轨道上的电子将需要更多的能量才能迁移到 V⁵⁺ 的全空的 3d 轨道上。对于 V 变价如变为 +4 价, 使得 V⁵⁺ O₄²⁻ 变为 V⁴⁺ O₄²⁻, 此时, V⁴⁺ 的 3d 轨道上有一个电子, 如果再有电子往 3d 轨道填充, 将会填充到能量较高一点的 3d 轨道位置, 这样, 在 V⁴⁺ O₄²⁻ 内部, 一个电子从全充满的 O²⁻ 的 2p⁶ 轨道上迁移至 V⁴⁺ 的 3d¹ 轨道上也将会需要更多的能量。这两种情况都将引起激发谱峰的蓝移。

(2) 激发谱带强度比例变化

对 O 空位缺陷, 使得 VO₃¹⁻—Eu³⁺—VO₄³⁻ 中, 由于 VO₃¹⁻—Eu³⁺ 间的相互作用相对于 Eu³⁺—VO₄³⁻ 弱些, 从而 Eu³⁺—VO₄³⁻ 距离会相对靠近, 相互作用较强; 对于 V⁵⁺ 变价, (V⁴⁺ O₄²⁻)⁴⁻—Eu³⁺ 间的相互作用强于 VO₄³⁻—Eu³⁺; 这些都有利于钒酸根团⁻ 到 Eu³⁺ 间的能量传递, 从而使得激发带的强度发生变化。

如果把 200~ 300nm 的带谱解释为稀土离子和 O 之间的电荷迁移吸收, 则对于 V⁵⁺ 变价为 V⁴⁺, 使得 V⁴⁺—O²⁻—Re³⁺ 中 V⁴⁺—O²⁻ 间相互作用减小, O²⁻ 更靠近 Re³⁺ 一边些, 虽然有利于 V—O 间的能量传递, 谱峰相对强度发生变化, 但却会引起激发谱峰的红移, 这与实验结果相悖; 对于 O 空位, 造成 V⁵⁺—[O]—Re³⁺—O—V 缺陷, 这样, V⁵⁺ 与 Re³⁺ 间的排斥增强, 使得 Re³⁺—O 间距离减小, 虽然相互作用增强, 但引起激发谱峰红移。故从 Re³⁺ 和 VO₄³⁻ 间的电荷迁移出发不能解释上述二效应。

另外, 在相同浓度、相同灼烧温度和时间条件下所制备的样品中, 还原气氛下烧制的样品较之空气气氛下烧制的样品天色更偏深黄色, 这可解释为由于 V⁵⁺ 变为 V⁴⁺ 所至。

由此看来, V⁵⁺ 变价和 O²⁻ 空位缺陷是引起激发谱峰蓝移和激发峰强度比例变化的最可能原因。

3.2.2 酸溶液对 GdVO₄: Eu³⁺ 激发光谱的影响

如图 3 所示, 图中激发谱 1、2 分别来自样品 1#、2#。它们的制备过程如下: 按化学比把 Gd₂O₃、V₂O₅、Eu₂O₃ 粉末配料研磨均匀后, 在 800℃ 下的空气气氛中灼烧 8 小时得到 GdVO₄: Eu³⁺ 多晶, 把 2# 滴入浓度约 20% 的硝酸(酸溶

液完全浸泡了 $\text{GdVO}_4: \text{Eu}^{3+}$ 粉末), 烘干, 然后分别把 1、2# 放入炉中, 再在空气气氛下灼烧 11 个小时后得到 1、2# 测试样品。它们的谱型用 5 个高斯线形峰拟合符合的很好。可以看到, 与未用硝酸溶液处理过的样品的激发谱相比, 经酸溶液处理过的样品在 310nm 左右的激发带明显的蓝移和相对 250nm 左右的峰强明显凸起。酸使得 V^{5+} 产生变价而对激发谱产生上述影响看来不太可能, 因为即使产生 V^{5+} 的变价, 在高温的空气气氛下长时间的灼烧, V 应该以 +5 价存在; 但酸能使得钒酸根逐渐脱水, 缩合成多钒酸根, 且多钒酸根的形成与 pH 值有关^[12]。

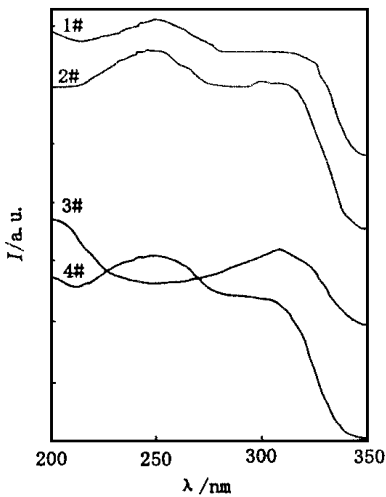


图 3 不同制备条件所得 $\text{GdVO}_4: \text{Eu}^{3+}$ (10mol%) 的激发谱 ($\lambda_{\text{em}} = 619 \text{ nm}$) (图中未指明灼烧气氛的, 均在空气中灼烧)

Fig. 3 Excitation spectra of $\text{GdVO}_4: \text{Eu}^{3+}$ (10mol%) prepared at different conditions. ($\lambda_{\text{em}} = 619 \text{ nm}$) (If the sintering air condition of the sample was not pointed out definitely, it was sintered in the air atmosphere).

这种酸对 310nm 附近激发带的增强在用 Eu_2O_3 硝酸溶液掺杂 GdVO_4 多晶的作用尤其明显。把 V_2O_5 和 Gd_2O_3 按化学的混合均匀的配料在 800°C 下灼烧 8 小时, 得到 GdVO_4 多晶; 然后再用 Eu_2O_3 的硝酸溶液进行掺杂, 在 800°C 下的空气气氛中灼烧 8 小时得到样品 3#。它使得在 300nm 左右的激发带占了绝对强度, 如图 3 的曲线 3# 所示。把 3# 样品再在还原气氛下灼烧 3 小时, 得到 4# 样品, 其激发谱如图 3 的曲线 4# 所示。可发现 4# 样品在 250nm 的激发带相对于 3# 会大大增强。此时还原气氛使得 V^{5+} 变价和产生 O^{2-} 空位, 可见 V^{5+} 变价和 O^{2-} 空位极大

地影响了 250nm 处的激发带。

综合 3.2.1 和 3.2.2 所述, 可以看出 220~350nm 范围内的激发峰可能来源于配体 O 到 V 间的电荷迁移跃迁吸收, O^{2-} 空位和 V^{5+} 变价使基质吸收增强, 使钒酸根团和 Eu^{3+} 间的能量传递更有效。

3.3 $\text{GdVO}_4: \text{Eu}^{3+}$ 中的能量传递

$\text{GdVO}_4: \text{Eu}^{3+}$ 中的基质到激活剂 Eu^{3+} 间的能量传递是极其显著的, 因为从激发谱和发射谱来看, 来自于基质的最强的 200~350nm 激发带与 Eu^{3+} 的 $4f^n$ 组态高能级特征激发虽然有交迭, 但 Eu^{3+} 的高能级吸收几率小, 从激发谱上看 200~350nm 范围内没有明显的 $4f^n$ 吸收; 另一方面, 很低浓度的 Eu^{3+} 便可产生很强的发射。显然, GdVO_4 基质间、 GdVO_4 基质和 Eu^{3+} 间的能量传递都是极其有效的。

根据过渡族元素的定域轨道分析方法, 对 VO_4^{3-} , 每一个 O^{2-} 配位体的轨道为 sp^3 杂化, 而 V^{5+} 的轨道为全空的 sd^3 轨道杂化, sd^3 杂化轨道中的 $3dx^2 - y^2$ 和 $3dz^2$ 分别与 O^{2-} 配位体成 π 键轨道, 它在稀土离子 (Gd^{3+} 、 Eu^{3+}) 方向有最大的电子云密度。从结构上考虑, 一个 VO_4^{3-} 的 π 轨道沿其 S_4 轴与两个不同的稀土离子重叠 ($\text{V}-\text{O}-\text{Re}^{3+}$ 夹角为 170° , 很接近直线), 这样, VO_4^{3-} 之间的能量便可以通过稀土离子来进行有效的传递。当 Eu^{3+} 取代 Gd^{3+} 时, Eu^{3+} 的 $4f$ 轨道和 VO_4^{3-} 的 π 轨道重叠, Eu^{3+} 和 VO_4^{3-} 间便可通过交换作用来传递能量, 使 Eu^{3+} 被有效地激发。这与 $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$ 的能量传递^[14] 类似。

实验中, Gd^{3+} 的 ${}^6P_{5/2}$ 、 ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ 的 306 和 312nm 发射没有被观察到。从 $\text{GdVO}_4: \text{Eu}^{3+}$ 的激发谱上可以看到, 在 310nm 左右, 有强的基质激发, Gd^{3+} 的 306、312nm 可能通过共振直接传递给 VO_4^{3-} , 然后再传递给 Eu^{3+} , 即有 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的能量传递, 这样就使得 Gd^{3+} 的 306、312nm 发射不能被观测到。

从漫反射谱上可见, 在 200nm 左右, 基质的吸收较弱, 而由激发谱上可见在此位置对应着较强的激发, 如前所分析, 在 200nm 左右的激发峰不含有来自 Gd^{3+} 或 Eu^{3+} 的 $4f^{n-1}5d$ 的吸收, 也没有明显的 Gd^{3+} 或者 Eu^{3+} 的 $4f^n$ 高能级的线谱吸收, 但由于在 200nm 附近, Gd^{3+} 或者 Eu^{3+} 的 $4f^n$ 高能级与 VO_4^{3-} 的吸收相重叠, 所以 Eu^{3+} 或

Gd³⁺与VO₄³⁻间很容易通过交换作用实现能量传递,另外,因为Gd³⁺也可能传递能量给Eu³⁺(见后分析),所以Eu³⁺能被有效地激发。

如前所述,在200nm左右可能存在VO₄³⁻和Gd³⁺的4fⁿ高能级间的能量传递。在此波长左右,Gd³⁺可被激发到⁶G_J态,由于Gd³⁺的⁶G_J、⁶P_J能级间隔与Eu³⁺的⁷F₁、⁵D₀能级间隔相近,所以处于⁶G_J态的Gd³⁺可通过共振能量传递激发Eu³⁺到⁵D₀态,同时Gd³⁺跃迁到⁶P_J态,再通过共振传递把能量传递给VO₄³⁻,返回基态,即存在Gd³⁺→Eu³⁺的能量传递。在GdVO₄:Eu³⁺发光光谱中,没有观察到VO₄³⁻约在380~530nm内,峰值为440nm的发射带^[13],因为这个带与Eu³⁺的特征吸收相重叠,所以,这将导致VO₄³⁻通过共振传递能量而激发Eu³⁺。

4 结 论

GdVO₄:Eu³⁺在200~350nm范围内的激发带可解释为来自于钒酸根团的电荷迁移跃迁吸

收:V⁵⁺O_n²⁻→V⁴⁺O_n²ⁿ⁺¹⁻;硝酸溶液使部分正GdVO₄形成多钒酸盐,还原气氛使GdVO₄产生O空位和部分V变价,影响了钒酸根团间的电荷迁移跃迁吸收和钒酸根团间、钒酸根团与Eu³⁺间的能量传递,产生激发谱峰蓝移和强度比例变化。GdVO₄中VO₄³⁻的π轨道使得VO₄³⁻和稀土离子(Gd³⁺、Eu³⁺)的电子云有效地重叠,从而VO₄³⁻和稀土离子可通过交换作用有效传递能量。GdVO₄:Eu³⁺在200nm处GdVO₄:Eu³⁺的吸收很弱,在此位置也没有Gd³⁺或Eu³⁺的4fⁿ⁻¹5d的吸收和明显的4fⁿ高能级线谱吸收,而激发却十分有效,可解释为由于存在VO₄³⁻与Gd³⁺或Eu³⁺的4fⁿ高能级间有效的能量传递所致;由于Gd³⁺的特征发射恰好在基质的强激发带,且Gd³⁺的特征发射没有出现,可认为存在Gd³⁺→VO₄³⁻→Eu³⁺的能量传递;由于Gd³⁺的⁶G_J、⁶P_J能级间隔与Eu³⁺的⁷F₁、⁵D₀能级间隔相近,处于⁶G_J态的Gd³⁺可通过共振能量传递激发Eu³⁺到⁵D₀态,这可导致Gd³⁺→Eu³⁺离子的能量传递。

参 考 文 献:

- [1] Brill A, Wannaker W L, Bross J. Photoluminescent properties of some europium activated gadolinium and yttrium compounds [J]. *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**: 311.
- [2] Brixner L H, Abramson E. On the luminescent properties of the rare earth vanadates [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1965, **112**: 70-74.
- [3] Palilla Frank C, Levin Albert K, Rinkevics Maija. Rare earth activated phosphors based on yttrium orthovanadate and related compounds [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1965, **112**: 776-779.
- [4] Ropp R C. Spectra of some rare earth vanadates [J]. *J. Electrochem. Soc.: Solid State Science*, 1968, **115**: 940-945.
- [5] Studenikin P A, Zagumennyi A I, Zavartsev Yu D, et al. GdVO₄ as a new medium for solid-state lasers: some optical and thermal properties of crystal doped with Nd³⁺, Tm³⁺ and Er³⁺ ions [J]. *Quantum Electron (UK)*, 1995, **25**: 1162-1165.
- [6] Zagumennyi A I, Zavartsev T D, Studenikin P A, et al. GdVO₄ crystals with Nd³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ ions for diode pumped microchip laser [J]. *Proc. SPIE. Int. Soc. Opt. Eng. (USA)*, 1996, 2698: 182-192.
- [7] Mikhailov V A, Zavartsev Yu D, Zagumennyi A I. Tm³⁺: GdVO₄—a new efficient medium for diode pumped 2μm lasers [J]. *Quantum Electron (UK)*, 1997, **27**: 13-14.
- [8] Elisabeth Antic Fidancev, Michèle Lemaître Blaise, Pierre Porcher. Optical study of praseodymium on zircon type orthovanadate phase [J]. *Spectrochimica Acta*, Part A, 1998, **54**: 2151-2156.
- [9] Wyss Chr P, Lüthy W, Weber H P, et al. Performance of a diode pumped 5W Nd³⁺: GdVO₄ micro laser at 1.60 μm [J]. *Appl. Phys. B*, 1999, **B68**: 659-661.
- [10] The joint Committee on powder diffraction standards[S], Powder Diffraction File: Sets 16 to 18, Philadelphia: 1974, No. 17-260.
- [11] Ronde H, Blasse G. The nature of the electronic transitions of the vanadate group [J]. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1978, **40**: 215-219.
- [12] Yang Hongxiao. *The Course of Study of Inorganic Chemistry* [M]. 1th Edition of July of 1997, Tianjin: The Press of Tianjin University, 1997, p331.
- [13] Osawa S, Katsumata T, Iyoda T, Enoki Y, Komuro S, Morikawa T. Effects of composition on the optical properties of doped and nondoped GdVO₄ [J]. *J. Crystal Growth*, 1999, **198/199**: 444-448.
- [14] Blasse G. *Energy transfer in oxidic phosphors* [R]. Philips Res. Repts, 1969.

Excitation Spectrum Properties of GdVO₄: Eu³⁺

ZHANG Qing-li, GUO Chang-xin, SHI Chao-shu

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The excitation and diffusion reflection spectra of GdVO₄: Eu³⁺ were measured at room temperature. The influences of the doping method and sintering atmosphere on the excitation spectrum of GdVO₄: Eu³⁺ were studied. The blue shift and intensity proportion change of the excitation bands, which are due to the effects of acid and deduced sintering atmosphere, are interpreted, the source of the bands at 200~350nm and the possible energy transfer of GdVO₄: Eu³⁺ were discussed.

The polycrystalline GdVO₄: Eu³⁺ was prepared by the high temperature solid reaction. Using X-ray diffraction (XRD) data, the lattice parameters $a = 7.22$ and $c = 6.38$ were calculated by the least square method, calculation gives the estimation density D_x of XRD and $D_x = 5.34$ (g/cm³).

The excitation band of GdVO₄: Eu³⁺ in the range of 200~350nm can be fitted by five Gauss peaks very nicely. They can be interpreted as the absorption of the charge transfer transition of the vanadate group: $V^{5+} O_n^{-2n} \rightarrow V^{4+} O_n^{-2n+1}$.

The acid nitric solution causes some of VO₄³⁻ to form the multivanadate group, such as V₂O₇⁴⁻ and V₃O₉³⁻ etc. This is equivalent to decreasing the negative charge around V⁵⁺ and the near vanadate groups will feel stronger potential field, which causes the absorption band of the charge transfer of these vanadate groups to shift toward higher energy. As for $V_m^{+5m} O_n^{-2n} - Eu^{3+}$, if m increases, the interaction of $V_m^{+5m} O_n^{-2n} - Eu^{3+}$ will decrease and Eu³⁺ will be closer to the near vanadate group on the other side, which benefits to the energy transfer between the vanadate group and Eu³⁺, causes the change of the intensity proportion of the excitation peaks of 220~350nm.

In GdVO₄, the wave functions of the rare earth ion (Gd³⁺, Eu³⁺) and VO₄³⁻ overlap effectively through the π orbital of VO₄³⁻, VO₄³⁻ will have a maximum electron cloud density in the direction of the rare earth ion, by which the energy can be transferred effectively from VO₄³⁻ to the rare earth ion by exchange interaction. Near 200nm, the absorption of GdO₄: Eu³⁺ is very weak and there has no absorption of 4f^{*n*-1}5d and no obvious absorption of 4f^{*n*} of Eu³⁺ or Gd³⁺, which can be interpreted by the effective energy transfer between VO₄³⁻ and the high 4f^{*n*} energy levels of Gd³⁺ or Eu³⁺. The characteristic emissions of Gd³⁺ peak at the strong excitation band of GdVO₄, suggests that there existed the energy transfer of Gd³⁺ \rightarrow VO₄³⁻ \rightarrow Eu³⁺. At the same time, the energy level difference of ⁶G_J and ⁶P_J of Gd³⁺ is close to that of ⁷F₁ and ⁵D₀ of Eu³⁺, a Gd³⁺ in ⁶G_J state can excite Eu³⁺ into ⁵D₀ state by resonance energy transfer, which results in the energy transfer of Gd³⁺ \rightarrow Eu³⁺.

Key words: GdO₄: Eu³⁺; excitation spectrum; charge transfer transition; energy transfer;