

文章编号: 1000-7032(2023)12-2120-08

稀土离子的多格位占据及能量传递

林利添*

(广东省科学院 资源利用与稀土开发研究所, 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室,

广东省稀土开发及应用研究重点实验室, 广东 广州 510651)

摘要: 多格位占据及其能量传递普遍存在于稀土发光材料的各个领域, 且具有重要的科学及现实意义。Ce³⁺的4f-5d和Eu³⁺的4f-4f跃迁代表了稀土离子两种典型的电子跃迁类型。我们以Ce³⁺或Eu³⁺分别激活的E(δ)-Gd₂Si₂O₇(*Pnma*)、G-La₂Si₂O₇(*P2₁/n*)和F-Eu₂Si₂O₇(*P1*)为代表案例, 讨论和思考稀土离子的多格位占据及其非辐射能量传递, 重点阐述了晶体结构、样品相纯度、掺杂浓度、光谱测试、格位间能量传递和光谱分辨率等需关注的事项。在稀土离子激活的发光材料研究中, 我们既需考量材料晶体结构与光谱的自洽, 也要从光谱及发光衰减动力学对格位间能量传递(包括传出能量和接收能量)方面进行分析。希望这些内容在实验及表征上对刚涉足相关领域的读者有所启发。

关键词: 稀土发光材料; 格位占据; 能量传递; 晶体结构; 光谱分辨率

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230227

Multi-site Occupations and Energy Transfers of Rare-earth Ions

LIN Litian*

(State Key Laboratory of Rare Metals Separation and Comprehensive Utilization, Guangdong Provincial

Key Laboratory of Rare Earth Development and Application, Institute of Resources Utilization and Rare Earth Development,

Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510651, China)

* Corresponding Author, E-mail: letin.lyn@gmail.com

Abstract: The multi-site occupations and the energy transfers are ubiquitous in various fields of rare-earth ions activated luminescence materials and have important scientific and practical significance. The Ce³⁺ 4f-5d and the Eu³⁺ 4f-4f transitions represent two typical electronic transition types of rare-earth ions. We take Ce³⁺/Eu³⁺-activated E(δ)-Gd₂Si₂O₇(*Pnma*), G-La₂Si₂O₇(*P2₁/n*), and F-Eu₂Si₂O₇(*P1*) as the representative cases to discuss and revisit the multi-site occupations and the non-radiative energy transfers, focusing on the crystal structure, the phase purity of samples, the doping concentration, the spectral characterization, the energy transfer between lattice sites, and the spectral resolution. In the studies of luminescence materials activated by rare-earth ions, we must not only consider the self-consistency of the materials' crystal structures and their spectra, but also analyze the energy transfers (including the outgoing energy and the receiving energy) between lattice sites from the spectra and the luminescence decay dynamics. We hope that these contributions could inspire experiments and characterization for readers who are new to the related fields.

Key words: rare-earth luminescence materials; site occupation; energy transfer; crystal structure; spectral resolution

收稿日期: 2023-10-06; 修订日期: 2023-10-17

基金项目: 国家自然科学基金(52002086); 广东省基础与应用基础研究基金(2020A1515011211, 2022A1515011011); 广东省科学院科技发展项目(2020GDASYL-20200504001)

Supported by National Natural Science Foundation of China(52002086); Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation(2020A1515011211, 2022A1515011011); GDAS' Project of Science and Technology Development(2020GDASYL-20200504001)

1 引 言

多格位占据及能量传递在稀土离子掺杂的发光材料研究中是较常见的,这是材料晶体结构和稀土离子半径及价态共同作用的结果。在闪烁晶体领域,低浓度掺杂有利于维持以高能量发光中心(格位体积大,晶体场强度弱,跃迁能量高/发光波长短,衰减快)为主导的闪烁光输出,如高能量的 $Ce_{RE(1)}^{3+}$ (370 ~ 460 nm)^[1] 贡献了 $(Lu,Y)_2SiO_5:Ce^{3+}$, Ca^{2+} 的主要闪烁光。在荧光粉领域,通过中等浓度掺杂及能量传递有利于实现不同格位的同时发光从而拓宽光谱范围;而通过较高浓度掺杂及由高能量发光中心向低能量发光中心(格位体积小,晶体场强度强,跃迁能量低/发光波长长,衰减慢)的能量传递,则可实现材料在低能量发光中心的高效发光,如 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ ^[2] 和 $Ba_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ ^[3] 等。在激光晶体领域,多格位占据有利于输出多波长的激光^[4]。另一方面,通过选择性占据特定格位可实现特定光色的调控,即所谓的格位工程(Site engineering),较典型的例子有 $(Ba,Sr)_2SiO_4:Eu^{2+}$ 和 $Sr_2Li(Al,Ga)O_4:Eu^{2+}$ 。对于前者, Ba^{2+} 的固溶显著地抑制了 Eu^{2+} 在 $AE(1)$ 格位(体积大,跃迁能量高)的占据^[5];而对于后者, Ga^{3+} 的固溶则明显地抑制了 Eu^{2+} 在 $Sr(2)$ 格位(跃迁能量低)的发光^[6]。综上,稀土离子的多格位占据及其能量传递普遍存在于无机掺杂发光材料的各个领域,且具有重要的研究及现实意义。

关于掺杂格位的具体分析方法及其能量传递结果,如光谱调控,可参考相关的综述论文^[7-8]。本工作旨在结合我们遇到的几个案例(Ce^{3+} 和 Eu^{3+}),讨论和思考稀土离子的多格位占据及能量传递研究的注意事项,包括晶体结构、样品相纯度、掺杂浓度、光谱测试、格位间能量传递和光谱分辨率等。文章涉及的样品合成、表征仪器和测试条件详见文献^[9]。希望本文在实验及表征上对刚涉足相关领域的读者有所启发。

2 准确的结构模型

结构决定性质,因而准确的晶体结构模型对于理解发光性质尤为重要;反过来,发光性质也能反映材料的晶体结构信息。正交相的 $E(\delta)-Gd_2Si_2O_7:Ce^{3+}$ 是性能优异的高温闪烁材料,在特深地层的油气资源勘探方面有潜在应用价值^[10]。先前报道认为 $E(\delta)-Gd_2Si_2O_7$ 的正交结构的空

群应是非中心对称性的 $Pna2_1$ ^[11]。图 1(a) 呈现的是 $E(\delta)-Gd_2Si_2O_7$ 的 X 射线粉末衍射数据及其基于 $Pna2_1$ 模型的 Rietveld 精修结果。此时的结构中有 $Gd(1)O_7(C_1)$ 点群对称性, $Gd-O$ 平均键长 0.242 2 nm) 和 $Gd(2)O_7(C_1, 0.237 7$ nm) 两种可供稀土离子占据的阳离子格位。 Ce^{3+} 和 Gd^{3+} 离子半径相差不大,因此 Ce^{3+} 可同时占据这两种晶体学独立的稀土格位从而形成两种发光中心。如果 $Pna2_1$ 空间群是正确的,则 $E(\delta)-Gd_2Si_2O_7:Ce^{3+}$ 的光谱和发光衰减曲线应依赖于激发/监测波长的改变而呈现变化。但是,我们发现 $E(\delta)-Gd_2Si_2O_7:Ce^{3+}$ 的发光性质并不依赖于波长变化(图 2(a)、(b)),并且这种不依赖现象同样出现在更高能量区的真空紫外(VUV)及 11 K 低温的光谱^[9]。起初我们认为这种现象是两种稀土格位的差异性不大导致的;但其实不然,因为所得的光谱信息暗示 $Pna2_1$ 的结构模型可能是不完善的,即在 $E(\delta)-Gd_2Si_2O_7$ 的结构中可能仅有一种稀土格位。随后

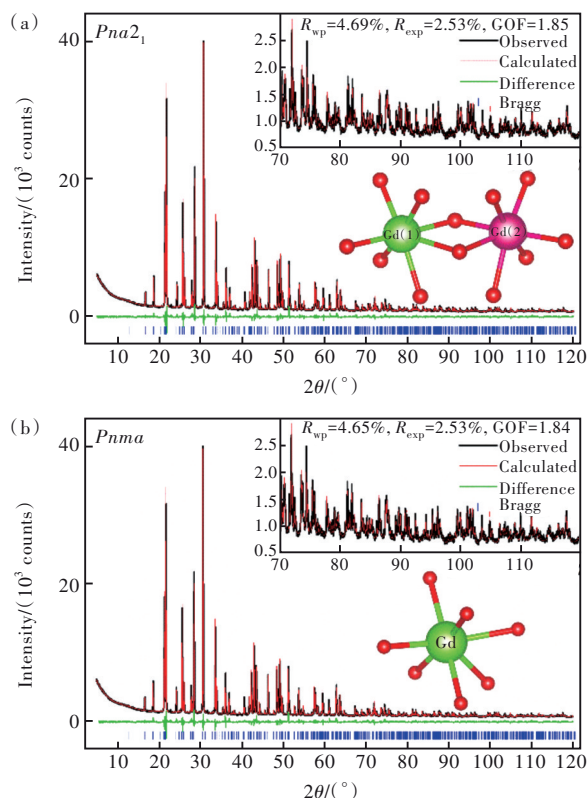


图 1 $E(\delta)-Gd_2Si_2O_7$ 的室温 X 射线粉末衍射数据、Rietveld 精修(采用 $Pna2_1$ (a) 或 $Pnma$ (b) 模型)和对应的 GdO_7 配位多面体^[9]。

Fig.1 X-ray powder diffraction data(RT), Rietveld plot with the $Pna2_1$ (a) or $Pnma$ (b) model and the corresponding GdO_7 polyhedrons of $E(\delta)-Gd_2Si_2O_7$ ^[9].

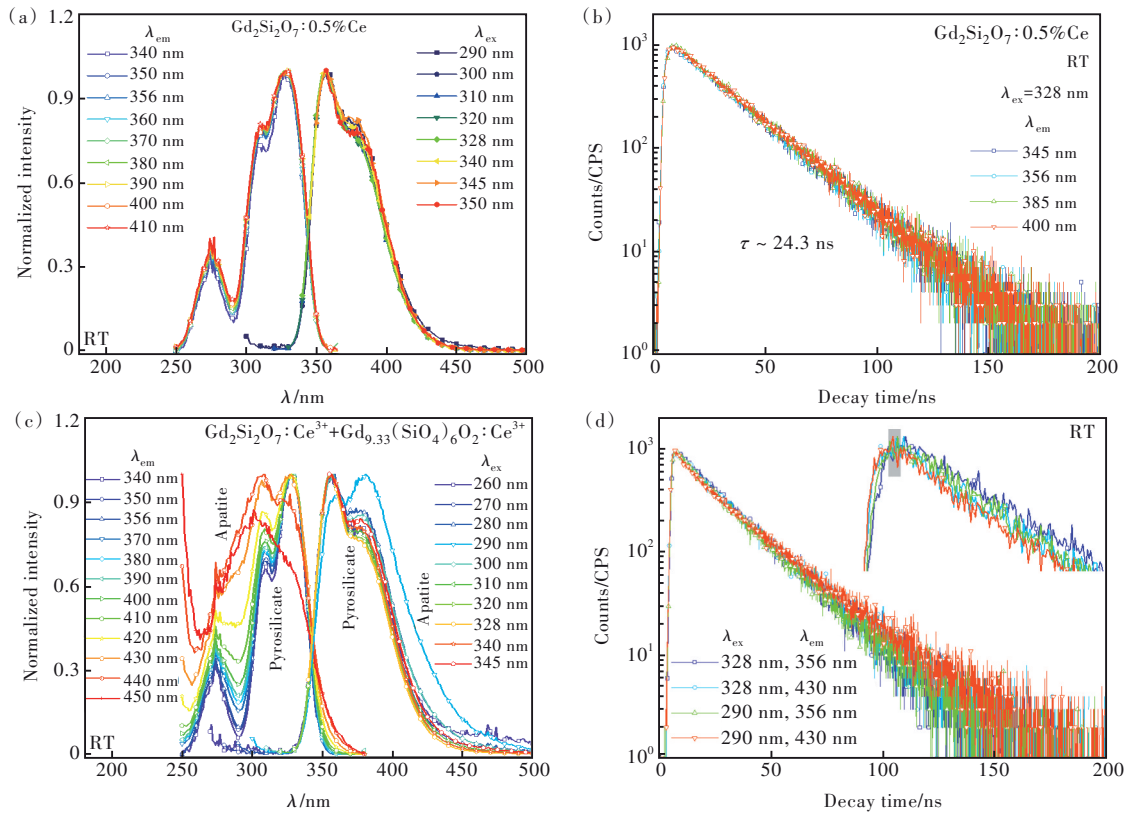


图2 单相的 $E(\delta)$ - $Gd_2Si_2O_7:Ce^{3+}$ ((a)^[9]、(b)), $E(\delta)$ - $Gd_2Si_2O_7:Ce^{3+}$ 和 $Gd_{9.33}(SiO_4)_6O_2:Ce^{3+}$ (~16%)两相((c)^[9]、(d))的室温激发/发射光谱和发光衰减曲线

Fig.2 RT excitation and emission spectra of single-phase $E(\delta)$ - $Gd_2Si_2O_7:Ce^{3+}$ ((a)^[9], (b)), $E(\delta)$ - $Gd_2Si_2O_7:Ce^{3+}$ and $Gd_{9.33}(SiO_4)_6O_2:Ce^{3+}$ (~16%) mixtures((c)^[9], (d)).

我们对 $E(\delta)$ - $Gd_2Si_2O_7$ 粉末样品进行二次谐波产生(SHG)测试,发现其并没有明显的倍频效应。因此,为了进一步确定化合物的结构信息,我们对 $E(\delta)$ - $RE_2Si_2O_7$ ($RE = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$)系列样品进行X射线单晶衍射测试和分析,最终发现它们的空间群实际为中心对称性的 $Pnma$ (与 $E(\delta)$ - $Y_2Si_2O_7$ 同构),而非此前认为的非中心对称性的 $Pna2_1$ ^[9]。此时对应的结构中仅有一种 $GdO_7(C_1, 0.2394 \text{ nm})$ 格位可供 Ce^{3+} 掺杂而形成一种发光中心。这种 $Pnma$ 结构模型不仅可以很好地描述样品的X射线粉末衍射数据(图1(b)),还与 $E(\delta)$ - $Gd_2Si_2O_7:Ce^{3+}$ 的发光性质和 $E(\delta)$ - $Gd_2Si_2O_7$ 粉末无明显倍频效应的实验现象自洽。另外,在文献中把 $Pna2_1$ 和 $Pnma$ 空间群定错的情况, $E(\delta)$ - $RE_2Si_2O_7$ 并不是孤例^[9]。

从图1可知,对于 $E(\delta)$ - $RE_2Si_2O_7$ 的X射线粉末衍射数据,无论是采用 $Pna2_1$ 还是 $Pnma$ 空间群的结构模型,Rietveld精修都给出了不错的拟合结果。由此可见,X射线粉末衍射结果不足以判断 $Pna2_1$ 和 $Pnma$ 空间群的合理性。实际上, $Pna2_1$

是 $Pnma$ 的非中心对称性子群;与母群相比, $Pna2_1$ 的对称性更低,因为它丢失了反演对称中心和垂直于 b 轴的对称面。用更低对称性的 $Pna2_1$ 子群模型去精修 $E(\delta)$ - $RE_2Si_2O_7(Pnma)$ 的X射线粉末衍射数据必然可获得不错的结果,类似的情况还有使用 $P\bar{1}$ 子群模型精修 $G-La_2Si_2O_7(P2_1/n)$ 的X射线粉末衍射数据^[9]。与之相反,使用更高对称性的 $P2_1/n$ 母群模型去精修 $F-Sm_2Si_2O_7$ 和 $F-Eu_2Si_2O_7(P\bar{1})$ 的X射线粉末衍射数据获得的拟合结果则较差^[9]。X射线单晶衍射技术是确定材料准确晶体结构的最有效的方法,进行相应测试的前提条件之一是获得质量好的单晶样品(几十微米粒径)。对于高熔点的无机化合物,获得单晶的最好方法是从熔体中生长晶体,比如提拉法、顶部籽晶法、光学浮区法、助熔剂法和下降法等。这些方法的优点是能生长出大的单晶,但需要非常扎实的技术积累和长时间探索合适的晶体生长条件。更为便捷的方法是:直接将样品加热到略微(针对非同成分熔融)至完全(适用同成分熔融)熔化的状态后缓慢地降温,以析出小的单晶块/颗粒;若实

验温度达不到样品熔点时,可在样品中添加少量的助熔剂以降低晶体生长温度。以非同成分熔融的 $E(\delta)-RE_2Si_2O_7$ 为例,它们的熔点 $\sim 1750\text{ }^\circ\text{C}$, 超过普通硅钼棒马弗炉的极限加热温度 $\sim 1650\text{ }^\circ\text{C}$ 。因此,我们在 $E(\delta)-RE_2Si_2O_7$ 中加入了 $\sim 0.5\%$ 的 MgO 或 BaF_2 作助熔剂并使用铂坩埚作容器而获得最终的表征样品^[9]。从文献来看,X射线单晶衍射技术虽然在发光多晶粉体研究中运用较少,但它无疑是获得准确结构信息的强力手段,在确定“新”化合物^[12-13]和有争议的“老”化合物^[9]的晶体结构方面的重要性不言而喻。如果还能进一步结合光谱(发光、红外和拉曼等)和核磁共振等技术手段,将可给出更令人信服的结果。

3 研究样品的晶相纯度

所研究样品的晶相纯度对于材料的“构效”关系研究尤为重要。具体于发光材料而言,样品中最好不要出现会发光的第二相,否则可能干扰我们对光谱的认识,特别是当第二相发光较强时,如 Ce^{3+} 掺杂的 $REBO_3$ 、 $REALO_3$ 、 AE_2SiO_4 ($AE = Ca, Sr, Ba$)、 $RE_3(Al,Ga)_5O_{12}$ 和 Eu^{2+} 掺杂的 AE_2SiO_4 、 CaS 及 SrS 等。一个较典型的例子是: $\sim 1\%$ 的 $LaBO_3:Ce^{3+}$ 第二相已对 $Ca_3La_3(BO_3)_5:Ce^{3+}$ 主相的光谱分析产生明显的干扰^[4]。回到上文提及的 $E(\delta)-Gd_2Si_2O_7$, 它和 $Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ 磷灰石(Apatite)非常容易互为彼此的第二相,这可能是因为:(1)它们的稀土与硅比例相对较接近(1.0和1.6),(2) $E(\delta)-Gd_2Si_2O_7$ 在熔化后会分解成 $Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ 和 SiO_2 。在合成 $E(\delta)-Gd_2Si_2O_7$ 过程中(合成条件与文献[9]一致),如果 SiO_2 原料未过量($\geq 5\%$),则 $E(\delta)-Gd_2Si_2O_7:Ce^{3+}$ 样品中会出现较多 $Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2:Ce^{3+}$ 第二相(图2(c)、(d), $\sim 16\%$)而明显干扰光谱的结果。此时样品的光谱特性和发光衰减曲线依赖于激发/监测波长的改变而呈现变化,特别是前者。这里需强调的是:虽然两相的存在导致其发光衰减曲线出现波长依赖现象(图2(d)),但并未出现不同格位间能量传递的表现,这一点后文还将进一步讨论。总之,如果我们粗略认为 $Pna2_1$ 就是 $E(\delta)-Gd_2Si_2O_7$ 正确的空间群,再结合上述被干扰的光谱结果,则很可能可能会出现误判。为消除 $Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2:Ce^{3+}$ 对 $E(\delta)-Gd_2Si_2O_7:Ce^{3+}$ 光谱的干扰,需要在原料中加入过量 SiO_2 以抑制磷灰石相的出现,这一点不难理解: $Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ 的硅含量较 $E(\delta)-Gd_2Si_2O_7$ 的低。当 SiO_2 过量太多时其会成为

$E(\delta)-Gd_2Si_2O_7$ 的第二相,但因为它基本不发光所以不会明显干扰光谱的结果。最后,我们遇到过另一个例子。碳热反应因能提供 CO 还原气氛,可使 Ce^{4+} 和 Eu^{3+} 还原成具有 $4f-5d$ 跃迁发光的 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 离子。我们将 Eu_2O_3 、 $SrCO_3$ 、 SiO_2 和 MgO 等原料混合后置于 CO 气氛中煅烧,所得产物的表面形成了一层很薄的橙红色物质。它的体色和发光显著不同于主要产物,且在紫外灯激发下呈现出明显的红色发光。同时,在收集该表层样品时,可闻到臭鸡蛋气味;进一步表征确定其为 Eu^{2+} 掺杂的 SrS 。硫元素可能来源于碱土碳酸盐中残留的微量硫酸根离子在 CO 气氛中被还原的硫及碱土硫化物,或碳块/粉中残留的硫。

4 分辨不同格位的发光

4.1 对掺杂浓度的要求

除了前面提到的样品的晶相要纯外,还要制备具有梯度浓度的系列样品,特别是要有低掺杂量的样品——在样品发光强度满足测试信噪比要求的情况下,掺杂浓度应尽可能低;对于 Ce^{3+}/Eu^{2+} ($4f-5d$ 跃迁)的浓度一般不高于 0.5% 。降低掺杂浓度能较好地抑制样品的自吸收和能量传递,从而帮助我们较好地分辨出不同发光中心的光谱,特别是高能量发光中心的光谱。在单斜相的 $G-(Gd_{1-x}La_x)_2Si_2O_7$ ($0.25 \leq x \leq 1$) 固溶体中,存在 $RE(1)O_8$ (体积大)和 $RE(2)O_8$ (体积小)两种稀土格位^[9]。文献光谱表明,较高的 Ce^{3+} 掺杂浓度(1%)使得高能量 $Ce_{RE(1)}^{3+}$ 的 X 射线激发辐射发光因自吸收和能量传递几乎被完全耗散掉,这是造成光谱理解不完善的原因之一^[15];而显著降低 Ce^{3+} 掺杂浓度至 0.01% 后,源自高能量 $Ce_{RE(1)}^{3+}$ 的发光则可被清晰分辨^[16]。另外,低温测试可进一步抑制上述自吸收和能量传递而获得更清晰的光谱,前提是材料在低温状态下不发生结构相变。

4.2 对多格位样品的光谱表征

有了满意的样品后,我们就可对多格位样品进行光谱表征。首先初步测试样品在不同波长下的系列激发和发射光谱(如图2(a)、(c)和3(a)所示);接着将这些光谱进行系统性的对比和理解,从而选择对应不同格位的特征性光谱响应以测试更为细致的光谱(图3(b));最后再选择特征性的波长监测高能量发光中心(传出能量)、低能量发光中心(本征)以及激发前者而监测后者(接收能量)这三种类型的发光衰减曲线以表征不同格位

的发光寿命及格位间的能量传递(图3(c))。对于光谱,高能发光中心的激发光谱和低能量发光中心的发射光谱通常能较清晰地确定,藉由这些确定的光谱响应再进一步去分析其他对应的光谱(图3(a)、(b));而对于发光衰减曲线,低能量发光中心的衰减行为一般较易确认(图3(c)曲线ii)。低温测试通常可给出更完善的光谱结果,比如在测试温度和掺杂浓度都足够低时可显著抑制能量传递,此时高能发光中心较本征的发光衰减行为/寿命一般也可得到^[17]。

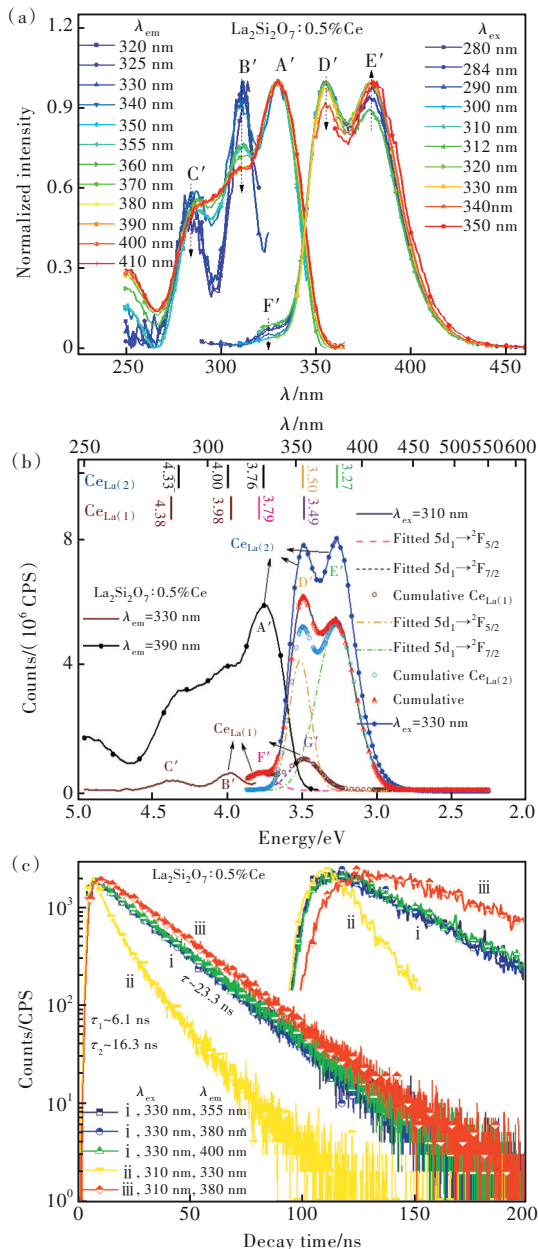


图3 G-La₂Si₂O₇:Ce³⁺的室温激发/发射光谱((a)~(b)) and 发光衰减曲线(c)^[9]

Fig.3 Excitation/emission spectra((a)~(b)) and luminescence decay curves(c) of G-La₂Si₂O₇:Ce³⁺ at RT^[9]

4.3 不同格位间的能量传递

这里的能量传递指的是非辐射能量传递过程。对不同格位间的能量传递过程既要从常规的稳态光谱也要从发光衰减动力学方面进行分析,且对于后者还应从传出能量和接收能量两个方向进行考虑。单斜相G-La₂Si₂O₇(P2₁/n)的结构中存在La(1)O₈(C₁点群对称性,La—O平均键长为0.2588 nm)和La(2)O₈(C₁,0.2559 nm)两种稀土格位可被Ce³⁺离子掺杂从而形成两种发光中心。La(1)O₈的体积略大,因而Ce³⁺_{La(1)}感受到的晶体场强度略弱,导致其Ce³⁺ 4f-5d跃迁能量将较高。图3是G-La₂Si₂O₇:0.5%Ce³⁺在不同波长下的室温光谱和发光衰减曲线,结果呈现明显的双格位现象:(1)光谱和发光衰减曲线是波长依赖的且存在两套Ce³⁺光谱;(2)存在高能发光中心Ce³⁺_{La(1)}(能量供体)往低能量发光中心Ce³⁺_{La(2)}(能量受体)的能量传递。关于Ce³⁺_{La(1)}和Ce³⁺_{La(2)}的光谱特性(如归属和能量),请见图中标注或文献[9]的讨论。如图3(c)发光衰减曲线所示,上述能量传递表现为传出能量和接收能量两方面:(1)高能Ce³⁺_{La(1)}往低能量Ce³⁺_{La(2)}传出能量,导致激发和监测Ce³⁺_{La(1)}能量供体时其衰减初始阶段(曲线ii,<30 ns)出现明显的加速并偏离一阶指数衰减行为;(2)激发和监测低能量Ce³⁺_{La(2)}时(曲线i),其衰减都保持一阶指数衰减行为(本征的);(3)激发Ce³⁺_{La(1)}并监测Ce³⁺_{La(2)}(曲线iii),Ce³⁺_{La(2)}能量受体的发光衰减曲线因接收了Ce³⁺_{La(1)}传来的能量导致其脉冲上升末段和衰减初始阶段出现了减速/抬升,该现象为能量供体Ce³⁺_{La(1)}的5d电子向能量受体Ce³⁺_{La(2)}的5d能级的布居过程。与此不同,两相之间的辐射再吸收则不会出现如此的实验现象,正如前面我们所提到的E(δ)-Gd₂Si₂O₇:Ce³⁺和Gd_{9.33}(SiO₄)₆O₂:Ce³⁺两相的发光衰减曲线(图2(d))。可见,格位间的电子布居过程是不同发光行为源于同一材料的重要证据。另外,上述能量传递的分析角度除了适用于占据不同格位的相同稀土离子外^[2,17],也适用于占据相同格位的不同稀土离子,比如Ce³⁺和Pr³⁺^[18],这主要是因为它们有相近的辐射速率。

4.4 光谱分辨率

当测试准线状光谱时良好的光谱分辨率是非常重要的,常见的准线状光谱有稀土离子的4f-4f跃迁和其他跃迁的零声子线,如Ce³⁺/Eu²⁺ 4f-5d和过渡金属离子Cr³⁺/Mn⁴⁺ 3d-3d等跃迁^[19]。这里

我们以 $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_0$ 跃迁为例进行说明。 $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_0$ 跃迁可用来分辨化合物的阳离子格位数,前提是对应格位的点群对称性属于 C_1 、 C_s 、 C_2 、 C_{2v} 、 C_3 、 C_{3v} 、 C_4 、 C_{4v} 、 C_6 和 C_{6v} 中的一种或多种^[20-21]。三斜相的 $\text{F-Eu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($P\bar{1}$) 存在四种 C_1 点群对称性的 Eu^{3+} 格位,理论上我们应在其发射光谱中观察到 4 个 $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_0$ 跃迁。图 4(a) 呈现的是 $\text{F-Eu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 在不同狭缝宽度(发射侧)和测试步长条件下所测得的 $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_0$ 跃迁发射光谱。 $\text{F-Eu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 中 Eu^{3+} 浓度高达 100%, 这导致我们没法选择性激发特定格位的 Eu^{3+} , 因此所测光谱是所有 Eu^{3+} 发光的叠加^[9]。从图中可看出,当狭缝宽度降低到 0.1 nm 时,光谱的分辨率显著提高,此时

我们可以在 $\sim 2 \text{ nm}$ 的波长范围内清晰地分辨出 $\text{F-Eu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的 4 个 $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_0$ 跃迁;而更宽的狭缝宽度则不足以分辨这 4 个跃迁,特别是位于 $\sim 580 \text{ nm}$ 强度较弱的那两个。显著降低发射侧狭缝宽度后,样品所发射的光子中能进入检测器的数量将明显下降,因此我们适当增大了激发侧狭缝(不利于选择性激发)和增加了光谱测试的叠加次数及积分时间(测试时长增加)以获得足够的信号强度。如果实验条件允许,使用可调激光器作为激发光源会是更优的选择。 $\text{Eu}^{3+} \ 4f-4f$ 跃迁除了表征格位数外,还可用于判断或检验占据格位的点群对称性。图 4(b) 为 Eu^{3+} 掺杂 $\text{E}(\delta)\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($Pnma$) 后对应于 $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) 跃迁的发射光谱,该光谱很好地分辨出了 $\text{Eu}^{3+} \ ^7\text{F}_0$ 、 $^7\text{F}_1$ 、 $^7\text{F}_2$ 和 $^7\text{F}_4$ 能级的分裂数(晶体场组分数),即分别为 1, 3, 5, 9;符合这种 $^7\text{F}_J$ 能级分裂数组组合的点群对称性仅有 C_1 、 C_2 和 C_s ^[20],这与 GdO_7 的 C_1 点群对称性是自洽的。另外我们注意到,尽管 Eu^{3+} 此时所处配位环境的点群为非中心对称性的,但其 $^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_1$ 跃迁积分强度却比 $^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_2$ 的更强。所以,如果仅基于这两者的强度差异甚至样品发光颜色去评判 Eu^{3+} 所处配位环境是否存在反演对称性中心显然是不太合适的。最后,宽谱带的光谱对于分辨率的要求相对较低,在发光强度足够的条件下尽量选择小的狭缝即可。

5 其他

在讨论不同格位的光谱或 Ce^{3+} 的 $5d_1 \rightarrow \ ^2\text{F}_j$ ($j = 5/2$ 和 $7/2$) 发射光谱时,研究者们通常会对光谱进行高斯拟合以区分不同的跃迁。这里我们必须注意:务必将波长转换成能量形式(电子伏特 eV 或波数 cm^{-1})后,再进行这样的拟合。类似的要求也适用于开展稀土离子 $4f-4f$ 跃迁的 Judd-Ofelt 分析时的光谱强度积分。

6 结论与展望

我们结合案例讨论和思考了以 Ce^{3+} 和 Eu^{3+} 为代表的稀土离子多格位占据及其不同格位间的非辐射能量传递,主要阐述了“构效”关系研究过程中的几个关注点。首先,需考虑化合物晶体结构与光谱的自洽,当光谱不能反映结构特征时,除了要检查光谱测试的准确性也要通过多种技术手段(如 X 射线单晶衍射等)检验结构的合理性,特别是对于早年报道的“老”化合物。要保证光谱的准

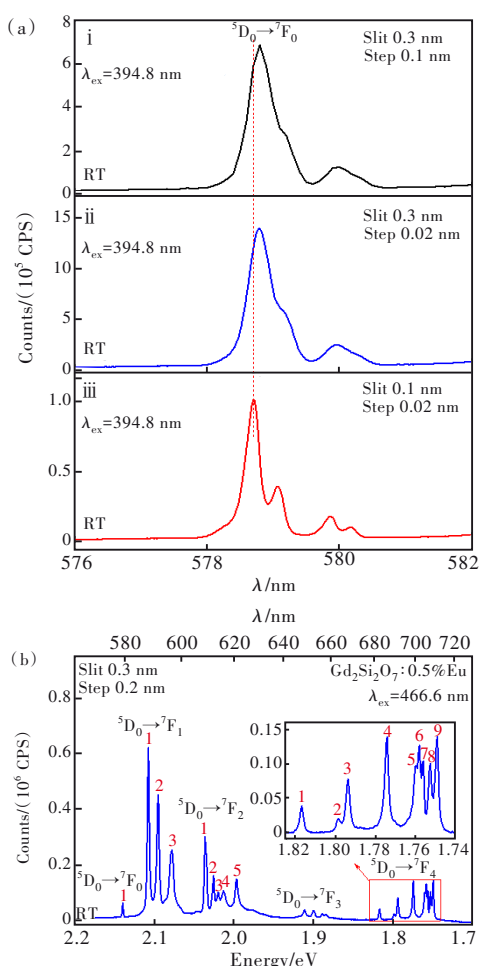


图 4 (a) $\text{F-Eu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 在不同测试步长和狭缝宽度(发射侧)条件下所测得的 $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_0$ 跃迁的室温发射光谱; (b) $\text{E}(\delta)\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7: 0.5\% \text{Eu}^{3+}$ 的室温发射光谱^[9]。

Fig.4 (a) RT emission spectra of $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_0$ transition in $\text{F-Eu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ with various scan steps and emission-slit widths. (b) RT emission spectra of $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_J$ transitions in $\text{E}(\delta)\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{3+}$ ^[9].

确性,首先要获得纯相的研究样品,并测试系列掺杂浓度样品的光谱,特别是低掺杂浓度的样品。接着,测试样品在不同波长下的系列光谱,并将这些光谱进行系统性的对比和理解,从而选择对应不同格位的特征性光谱响应以进一步测试分析。不同格位间的能量传递既要从稳态光谱也要从发光衰减动力学进行分析,对于后者还应从传出能量和接收能量两个方向进行考虑。传出能量,导致衰减初始阶段出现明显的衰减加速;接收能量,导致脉冲上升末段和衰减初始阶段出现了减速/抬升(电子布居过程)。相反,两相之间的辐射再吸收则不会出现这样的实验现象。在测试准线状光谱时,良好的光谱分辨率非常重要。进行光谱拟合前,务必将波长转换成能量形式。最后,在没有低温相变的情况下,低温测试将帮助我们获得更完善的光谱。上述关注点不仅适用于所列举的 Ce^{3+} 和 Eu^{3+} 的研究,也适用于如 Eu^{2+} 等其他稀土离子。

类似于稀土离子,过渡金属离子也存在多格位占据现象^[22],比如通过多格位占据显著拓宽 Cr^{3+}

离子的近红外发光的半峰宽^[23-26]。从现有文献来看,关于过渡金属离子在不同格位间的能量传递研究较少,特别是从发光衰减动力学上的分析,原因之一可能是不同格位 Cr^{3+} 的激发光谱重叠过于严重,低温测试可能有助于减弱这种影响。另一方面,以氟化物为代表的稀土纳米发光材料因具有粒径小、发光稳定和生物相容性好等特点而受到关注^[27-29]。纳米颗粒拥有大的比表面积,表面作用(缺陷、溶剂和配体等)显著影响稀土离子的发光性质^[30]。那么在纳米颗粒的表面是否会出现区别于体相/内核的发光中心呢,即表面发光中心或表面格位,这是值得进一步深究的问题。

总之,多格位占据及其能量传递具有重要的研究及现实意义。对于研究对象的晶体结构、样品相纯度、掺杂浓度、光谱测试、格位间能量传递和光谱分辨率等问题,我们须谨慎且细致地对待。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230227>.

参 考 文 献:

- [1] NING L X, LIN L H, LI L L, *et al.* Electronic properties and $4f \rightarrow 5d$ transitions in Ce-doped Lu_2SiO_5 : a theoretical investigation [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(27): 13723-13731.
- [2] DUTCZAK D, JÜSTEL T, RONDA C, *et al.* Eu^{2+} luminescence in strontium aluminates [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17(23): 15236-15249.
- [3] PIAO X Q, MACHIDA K I, HORIKAWA T, *et al.* Self-propagating high temperature synthesis of yellow-emitting $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphors for white light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91(4): 041908.
- [4] FENG J C, CHENG Y L, TANG C, *et al.* Nd^{3+} -doped $\text{La}_2\text{CaB}_8\text{O}_{16}$ crystals for orthogonally polarized dual-wavelength near-infrared lasers [J]. *Chem. Mater.*, 2023, 35(2): 739-746.
- [5] LIN L T, NING L X, ZHOU R F, *et al.* Site occupation of Eu^{2+} in $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4$ ($x=0-1.9$) and origin of improved luminescence thermal stability in the intermediate composition [J]. *Inorg. Chem.*, 2018, 57(12): 7090-7096.
- [6] QIAO J W, ZHOU Y Y, MOLOKKEEV M S, *et al.* Narrow bandwidth luminescence in $\text{Sr}_2\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga})\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ by selective site occupancy engineering for high definition displays [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2021, 15(11): 2100392.
- [7] 姬海鹏. 荧光粉中激活剂离子掺杂格位分析 [J]. *发光学报*, 2022, 43(1): 26-41.
JI H P. Analysis of site-occupation of activator in phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(1): 26-41. (in Chinese)
- [8] LI G G, TIAN Y, ZHAO Y, *et al.* Recent progress in luminescence tuning of Ce^{3+} and Eu^{2+} -activated phosphors for pc-WLEDs [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44(23): 8688-8713.
- [9] CHEN P Y, ZHOU Y Q, HE J, *et al.* On the crystal chemistry of $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$: revisited structures, group-subgroup relationship, and insights of Ce^{3+} -activated radioluminescence [J]. *Chem. Mater.*, 2023, 35(6): 2635-2646.
- [10] TSUBOTA Y, KANEKO J H, HIGUCHI M, *et al.* High-temperature scintillation properties of orthorhombic $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ aiming at well logging [J]. *Appl. Phys. Express*, 2015, 8(6): 062602.
- [11] SMOLIN Y I, SHEPELEV Y F. The crystal structures of the rare earth pyrosilicates [J]. *Acta Cryst.*, 1970, B26: 484-492.
- [12] HIROSAKI N, TAKEDA T, FUNAHASHI S, *et al.* Discovery of new nitridosilicate phosphors for solid state lighting by

- the single-particle-diagnosis approach [J]. *Chem. Mater.*, 2014, 26(14): 4280-4288.
- [13] PUST P, WEILER V, HECHT C, *et al.* Narrow-band red-emitting Sr[LiAl₃N₄]:Eu²⁺ as a next-generation LED-phosphor material [J]. *Nat. Mater.*, 2014, 13(9): 891-896.
- [14] LIU C M, LIANG H B, KUANG X J, *et al.* Structure refinement and two-center luminescence of Ca₃La₃(BO₃)₅:Ce³⁺ under VUV-UV excitation [J]. *Inorg. Chem.*, 2012, 51(16): 8802-8809.
- [15] JARY V, NIKL M, KUROSAWA S, *et al.* Luminescence characteristics of the Ce³⁺-doped pyrosilicates: the case of La-admixed Gd₂Si₂O₇ single crystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118(46): 26521-26529.
- [16] YOSHINO M, HORIAI T, TAKASUGI T, *et al.* Temperature dependence and quenching characteristics of (La, Gd)₂Si₂O₇ scintillators at various Ce concentrations [J]. *arXiv*: 2110.13482, 2021.
- [17] SHI R, HUANG X X, LIU T T, *et al.* Optical properties of Ce-doped Li₄SrCa(SiO₄)₂: a combined experimental and theoretical study [J]. *Inorg. Chem.*, 2018, 57(3): 1116-1124.
- [18] ZHOU W J, HOU D J, PAN F J, *et al.* VUV-Vis photoluminescence, X-ray radioluminescence and energy transfer dynamics of Ce³⁺ and Pr³⁺ doped LiCaBO₃ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(35): 9161-9169.
- [19] BRIK Mikhail G, 马崇庚, SRIVASTAVA Alok M, 等. 用于固态照明的 Mn⁴⁺离子光谱学 [J]. *发光学报*, 2020, 41(9): 1011-1029.
- BRIK M G, MA C G, SRIVASTAVA A M, *et al.* Mn⁴⁺ ions for solid state lighting [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(9): 1011-1029. (in English)
- [20] BINNEMANS K. Interpretation of europium(III) spectra [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2015, 295: 1-45.
- [21] TANNER P A. Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42(12): 5090-5101.
- [22] 陈巧玲, 景伟国, 尚龙兵, 等. 固体中过渡金属离子占位、价态及光谱性质的第一性原理研究 [J]. *发光学报*, 2023, 44(7): 1220-1238.
- CHEN Q L, JING W G, SHANG L B, *et al.* First-principles calculations on site occupancy, valence state and luminescent properties of transition metal activators in solids [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(7): 1220-1238. (in Chinese)
- [23] ZENG H T, ZHOU T L, WANG L, *et al.* Two-site occupation for exploring ultra-broadband near-infrared phosphor—double-perovskite La₂MgZrO₆:Cr³⁺ [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(14): 5245-5253.
- [24] ZHANG Q Q, LIU D J, DANG P P, *et al.* Two selective sites control of Cr³⁺-doped ABO₄ phosphors for tuning ultra-broadband near-infrared photoluminescence and multi-applications [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2022, 16(2): 2100459.
- [25] RAJENDRAN V, FANG M H, DE GUZMAN G N, *et al.* Super broadband near-infrared phosphors with high radiant flux as future light sources for spectroscopy applications [J]. *ACS Energy Lett.*, 2018, 3(11): 2679-2684.
- [26] ZHAO F Y, SONG Z, LIU Q L. Advances in chromium-activated phosphors for near-infrared light sources [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2022, 16(11): 2200380.
- [27] ZHOU B, SHI B Y, JIN D Y, *et al.* Controlling upconversion nanocrystals for emerging applications [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2015, 10(11): 924-936.
- [28] LI X M, ZHANG F, ZHAO D Y. Lab on upconversion nanoparticles: optical properties and applications engineering via designed nanostructure [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44(6): 1346-1378.
- [29] SUN L D, WANG Y F, YAN C H. Paradigms and challenges for bioapplication of rare earth upconversion luminescent nanoparticles: small size and tunable emission/excitation spectra [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2014, 47(4): 1001-1009.
- [30] SHI R, BRITES C D S, CARLOS L D. Hexagonal-phase NaREF₄ upconversion nanocrystals: the matter of crystal structure [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(47): 19771-19782.



林利添(1987-),男,广东汕头人,博士,副研究员,2018年于中山大学获得博士学位,主要从事固体发光材料的研究。

E-mail: letin.lyn@gamil.com