

Tm³⁺ 激活无水芒硝在真空紫外光激发下的发光性质

塔西买提·玉苏甫¹, 阿吉木·阿不来¹, 克尤木·尼亚孜², 苏宗才¹, 艾尔肯·斯地克^{1*}

1. 新疆师范大学物理与电子工程学院物理系, 新疆 乌鲁木齐 830054
2. 新疆维吾尔自治区地质矿产研究所, 新疆 乌鲁木齐 830000

摘要 采用高温固相反应方法在空气中制备了 Na₂SO₄ : Tm³⁺ 发光材料。用 X 射线衍射对晶体结构进行了表征。发射光谱由 Tm³⁺ 内 4f¹² 电子跃迁的窄峰组成。激发光谱分别由 Tm³⁺ 离子 4f¹² → 4f¹¹ 5d 跃迁(183 nm), O²⁻-Tm³⁺ 之间的电荷转移带(170 nm)引起的强激发谱和基质吸收(130, 223, 258 nm)引起的弱激发谱组成。TmF₃ 激活无水芒硝在真空紫外的激发光谱在浓度大于 8 mg 时有猝灭现象。

关键词 无水芒硝; Na₂SO₄ : Tm³⁺; 真空紫外光谱

中图分类号: O482.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)02-0349-04

引言

Tm³⁺ 激活硫酸盐是一种很好的稀土发光材料, 很多研究者报道过 Tm³⁺ 激活硫酸盐的光致和热释发光性质^[1,2]。Zhang^[3]和唐强^[4]曾研究了 MgSO₄ : Tm 的 TL 发光光谱。Aierken 等于艾丁湖采集了一种发光无水芒硝, 成分为硫酸钠, 并研究了它的发光性质。发现了激发谱带相当宽(260~560 nm), 激发峰从 310 nm 一直延伸到 450 nm。呈现了宽带发射谱(400~650 nm), 峰位于 509 nm。芒硝在空气中 900 °C 加热 30 min 后骤冷至室温时, 它的荧光效率下降了 1/100。并发现了 γ 线辐照后的样品的荧光效率下降了原芒硝荧光效率的一半^[5]。

Aierken 等报道了 EuF₃ 掺杂于无水芒硝的发光性质, 结果发现, 不同掺杂 EuF₃ 浓度下 Eu²⁺ 和 Eu³⁺ 呈现的发光性质是不同的^[6]。最近何久洋等研究了真空紫外-紫外光激发下 Na₂SO₄ : Tb³⁺ 的发光性质。报道了发射和激发光谱呈现由于 Tb³⁺ 禁戒的 f—f 和允许的 f—d 跃迁生成的峰, 激发光谱还呈现了芒硝的基质吸收谱^[7]。基于上面两个方面的考虑, 以新疆无水芒硝作发光材料的基质, 对其掺杂 Tm³⁺ 合成新型发光材料, 开发新疆矿物资源, 使资源优势转化为产业优势, 具有很好的研究价值和应用前景。据我们所知, 关于 Tm³⁺ 激活天然无水芒硝或合成 Na₂SO₄ 在真空紫外光激发下的发光性质的相关研究还未见有报道。

1 实验部分

在新疆收集了发光无水芒硝标本。所用 TmF₃ 的纯度为 99.99%。首先, 把(4 g)的粉末无水芒硝分别和(2, 4, 8, 和 16 mg)TmF₃ 的混合在研钵中研磨均匀。炉温控制在 900 °C, 加热 20 min。然后, 把样品迅速骤冷至室温得到了 Tm³⁺ 激活无水芒硝的白色粉末发光材料。

样品的晶体结构用 X 射线粉末衍射仪(DX-2000)检验, 通过比较 ICDD 标准卡 37-1465 分析各样品的晶体结构。

样品的激发和发射光谱在中国科学技术大学同步辐射光源 VUV 站测定。真空紫外光谱光束线 U24 采用的是 Seya-Namioka 型真空紫外单色器, 发光信号经多色仪和 AC-TON275 和光子计数系统测量。整组样品在室温下测量。

2 结果和讨论

2.1 天然无水芒硝和 Na₂SO₄ : Tm³⁺ 的 XRD

无水芒硝化学式为 Na₂SO₄, 单斜晶系。高纯度硫酸钠 Na₂SO₄ 是白色均匀细颗粒或粉末。图 1 为不同 TmF₃ 掺杂浓度的 Na₂SO₄ : Tm³⁺ 和天然无水芒硝的 X 射线衍射图。经过 ICDD 卡 37-1465 比较可知道, Na₂SO₄ : Tm³⁺ 与标准卡一致, 只是 Na₂SO₄ : Tm³⁺ 和天然无水芒硝的(0 4 0), (3 1 1)和(0 2 2)面的相对强度不同, 表明少量的 TmF₃ 掺杂于无水芒硝不会改变晶体结构。

收稿日期: 2010-03-22, 修订日期: 2010-06-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(10964013)和新疆维吾尔自治区自然科学基金项目(2009211A09)资助

作者简介: 塔西买提·玉苏甫, 1984 年生, 新疆师范大学理论物理研究生 e-mail: taxmamat_84@sina.com

* 通讯联系人 e-mail: aierkenjiang@sina.com

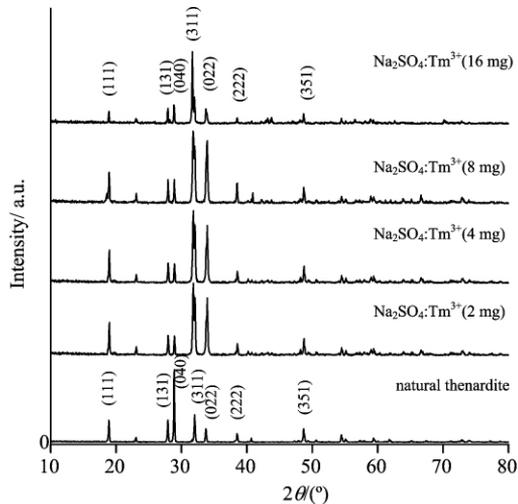


Fig 1 XRD analysis results of the samples

2.2 $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Tm}^{3+}$ 的发射光谱和激发光谱

首先, 测量 $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Tm}^{3+}$ 新型发光材料的发射光谱。由图 2 可得到发射光谱的形状依赖于激发波长。 $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Tm}^{3+}$ 在 180 nm 激发下的发射光谱[图 2(a)]由峰值约在 292, 350, 362, 384, 451, 456, 478, 518 和 657 nm 的九个窄带构成, 这些窄发射带归属于电子在 Tm^{3+} 内 $4f^{12}$ 价的电子跃迁(表 1)。

Table 1 Emission spectra band of $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Tm}^{3+}$ under 180nm excitation and corresponding transitions within Tm^{3+}

谱带	波长/nm	跃迁
1	292	$^1I_6 \rightarrow ^3H_6$
2	350	$^1I_6 \rightarrow ^3F_4$
3	362	$^1D_2 \rightarrow ^3H_6$
4	384	$^1I_6 \rightarrow ^3H_5$
5	451	$^1D_2 \rightarrow ^3F_4$
6	456	$^1I_6 \rightarrow ^3H_4$
7	478	$^1G_4 \rightarrow ^3H_6$
8	518	$^1D_2 \rightarrow ^3H_5$
9	657	$^1G_4 \rightarrow ^3F_4$

True^[8] 和 Makhov^[9] 研究了 Tm^{3+} 掺杂 LiCaAlF_6 和 Tm^{3+} 掺杂 Cs_2NaYF_6 晶体在真空紫外激发下的发射光谱。与 True 和 Makhov 的结果比较, $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Tm}^{3+}$ 的发射谱形状没有明显的变化。 $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Tm}^{3+}$ 在 170 nm 光激发下的发射光谱[图 2(b)]由峰值约在 360 nm、半高宽约 100 nm 的宽谱带构成, 尽管 Tm 以三价的形式存在于 Na_2SO_4 基质中, 但在 170 nm 光激发下 Tm^{3+} 的窄带发射却几乎没有, 原因是 170 nm 激发的激发能量不易传递到 Tm^{3+} 的电子跃迁。因此, 宽带发射可能源于 $\text{Tm}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 之间的电荷转移。

图 3 是通过监测紫色发光获得的激发光谱。经过分析(图 3)可得到, 在 183 nm 处的激发峰谱线强度大, 属于 Tm^{3+} 允许的 $4f^{12} \rightarrow 4f^{11} 5d$ 跃迁, Tm^{3+} 离子的 $f-d$ 谱带在很多 Tm^{3+} 激活的 VUV 荧光体中都能观测到^[10,11]。在 170

nm 左右的激发峰谱线宽、强度大, 属于 $\text{O}^{2-}-\text{Tm}^{3+}$ 之间的电荷转移带(CTB), Zhang^[12] 和 Eiichiro^[13] 分别得到了 $\text{K}_2\text{GdZr}(\text{PO}_4)_3 : \text{Tm}^{3+}$ 和 $\text{YPO}_4 : \text{Tm}^{3+}$ 的电荷转移带在 170 nm。根据图 3 和图 4 分析推断, 在 130, 223 和 258 nm 处的激发带强度因掺杂 Tm^{3+} 浓度的改变而没有明显的变化, 图 4 可推断, $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Tm}^{3+}$ 的这些带可能属于基质 Na_2SO_4 的吸收。稀土离子掺杂的荧光体在真空紫外段的激发光谱基本上都存在基质吸收和 $f-d$ 自旋允许带。可总结, 通过监测紫色发光获得的激发光谱由 $f-d$ 跃迁带、电荷转移带(CTB)和基质吸收带的多种谱带组成。

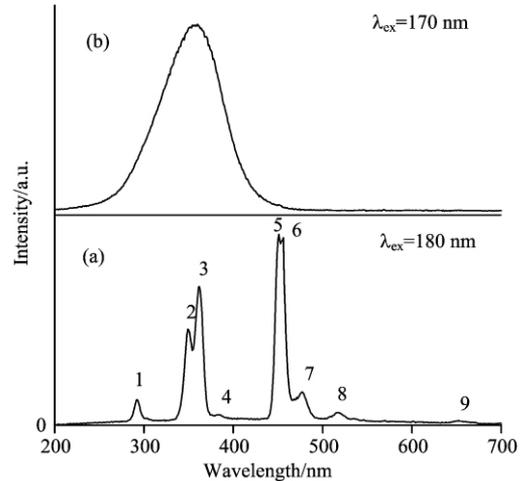


Fig 2 PL spectra of $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Tm}^{3+}$ under (a) 180 nm and (b) 170 nm excitation

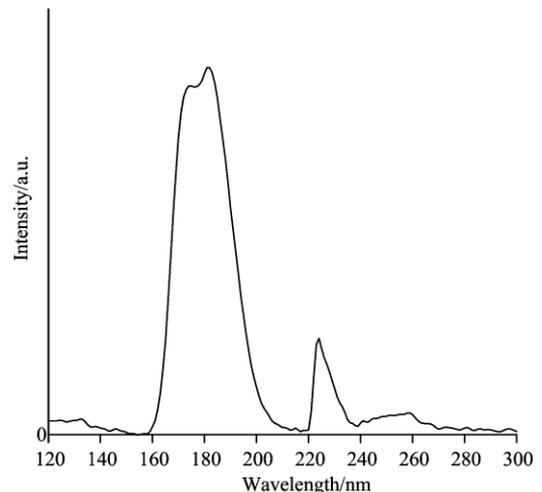


Fig 3 Excitation spectra of thenardite activated with Tm^{3+} obtained by monitoring at 360 nm

2.3 不同 Tm^{3+} 掺杂浓度对 $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Tm}^{3+}$ 激发光谱的影响

研究了 Tm^{3+} 激活无水芒硝发光材料在不同掺杂 TmF_3 含量(在 2~16 mg 范围内)的激发光谱性质。图 4 可知, TmF_3 的含量在 2~8 mg 范围内, 170 和 183 nm 处的激发光谱明显增强, 在 8~16 mg 范围内, 光谱强度有所下降, 这是由于 170 和 183 nm 的激发谱分别来自于 $\text{O}^{2-}-\text{Tm}^{3+}$ 之间的电荷转移和 Tm^{3+} 的 $4f^{12} \rightarrow 4f^{11} 5d$ 跃迁, 表现出浓度猝灭,

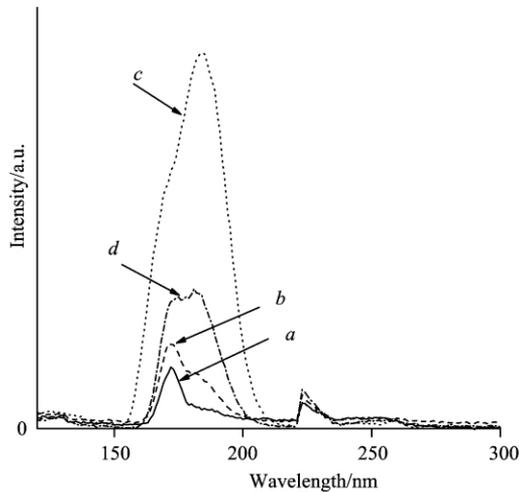


Fig 4 Excitation spectra of (a) $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{TmF}_3$ (2 mg); (b) $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{TmF}_3$ (4 mg); (c) $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{TmF}_3$ (8 mg); (d) $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{TmF}_3$ (16 mg) at different concentration of TmF_3

这种浓度猝灭是稀土离子掺杂发光材料的典型特征。而在 130, 223 和 258 nm 处的激发带可能是基质吸收, 因此, 这些激发带强度随掺杂 Tm^{3+} 浓度的改变而没有明显的变化。总而言之, Tm^{3+} 激活无水芒硝在真空紫外激发光谱的最佳含量大约在 8 mg 范围。

3 结 论

采用高温固相反应方法在空气中制备了 $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Tm}^{3+}$ 发光材料。掺杂 TmF_3 后的无水芒硝与标准 Na_2SO_4 的结构是相同的, 表明少量的掺杂不会改变晶体结构。在真空紫外激发下的发射光谱由 Tm^{3+} 内 $4f^{12}$ 电子跃迁的窄带和 $\text{Tm}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 之间电荷转移的宽带发射组成。通过监测紫色发光获得的激发光谱由 $f-d$ 跃迁带、电荷转移带 (CTB) 和基质吸收带的多种谱带组成。 Tm^{3+} 激活无水芒硝在真空紫外激发光谱在浓度大于 8 mg 时有猝灭现象。

感谢: 谨向中国科学技术大学同步辐射实验室的石军岩和张国斌教授致以衷心的感谢。

References

- [1] Upadeo S V, Moharil S V. J. Phys. : Condens. Matter, 1997, 9: 735.
- [2] Liu Li-yan, Zhang Yan-li, Hao Jing-quan, et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007, 68: 1745.
- [3] Zhang Chun-xiang, Chen Li-xia, Tang Qiang, et al. Radiation Measurements, 2000, 32: 123.
- [4] TANG Qiang, ZHANG Chun-xiang, LI Hua-lian, et al(唐 强, 张纯祥, 黎华练, 等). Nuclear Electronics & Detection Technolog(核电子学与探测技术), 2002, 22(5): 405.
- [5] Aierken Sidike, Keyoumu Niyazi, Zhu Heng-jiang, et al. Phys. Chem. Miner, 2009, 36: 119.
- [6] Aierken Sidike, Rahman Abu Zayed Mohammad Saliquir, He Jui-yang, et al. Journal of Luminescence, 2009, 129: 1271.
- [7] HE Jiu-yang, Taximaiti, Ajimu, et al(何久洋, 塔西买提, 阿吉木, 等). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2010, 31(2): 176.
- [8] True M, Kirm M, Negodine E, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 374: 36.
- [9] Makhov V N, Khaidukov N M, Lo D, et al. Optical Materials, 2005, 27: 1131.
- [10] Rao R P. Journal of Luminescence, 2005, 113: 271.
- [11] Wegh R T, Meijerink A. Physical Review, 1999, 60(15): 10820.
- [12] Zhang Zhi-jun, Yua Jun-linn, Chen Hao-hong, et al. Solid State Sciences, 2009, 11: 549.
- [13] Eiichiro Nakazawa. Journal of Luminescence, 2002, 100: 89.

Luminescence Properties of Thenardite Activated with Tm^{3+} under Vacuum Ultraviolet Excitation

Taximaiti Yusufu¹, Ajimu Abulai¹, Keyoumu Niyazi², SU Zong-cai¹, Aierken Sidike^{1*}

1. Department of Physics, School of Physics and Electronic Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China

2. Xinjiang Geology and Mineral Museum, Urumqi 830000, China

Abstract The $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Tm}^{3+}$ phosphor was synthesized by the high temperature solid state reaction method in air. The crystalline structure was examined by X-ray diffraction (XRD). Narrow bands observed in emission spectra were well identified with the electronic transitions within the $4f^{12}$ configurations of Tm^{3+} , and the excitation spectrum is consisted of strong bands assigned to the $4f^{12} \rightarrow 4f^{11} 5d$ transition at 183 nm, the $\text{O}^{2-} - \text{Tm}^{3+}$ charge transfer band at 170 nm and weak bands assigned to host absorption (130, 223 and 258 nm). In addition, the authors also found that the content of Tm^{3+} in the 8~16 mg concentration range caused quenching.

Keywords Thenardite; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Tm}^{3+}$; Vacuum ultraviolet

(Received Mar. 22, 2010; accepted Jun. 26, 2010)

* Corresponding author