

钼酸盐 $\text{Na}_5\text{Tb}_x\text{Eu}_{1-x}(\text{MoO}_4)_4$ 的发射光谱研究

姚连增

(中国科学技术大学材料系, 合肥 230026)

提要 测定了室温下 $\text{Na}_5\text{Tb}_x\text{Eu}_{1-x}(\text{MoO}_4)_4$ 的发射光谱。发现随 x 的增加, Tb^{3+} 离子 546 nm (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) 的荧光发射亦随之增加。同时观察到, 当 $x > 0.7$ 时, 发光相对强度变化会出现突变。被认为是由于 Tb^{3+} 离子中存在 5D_3 能级向 5D_4 能级进行无辐射共振能量转移所致。

关键词 Tb^{3+} 离子发射光谱, 无辐射共振能量转移

1 引言

$\text{Na}_5\text{RE}(\text{MoO}_4)_4$ 和 $\text{Na}_5\text{RE}(\text{WO}_4)_4$ (RE 为稀土离子) 是一类高稀土浓度、低猝灭、高效基质发光材料。同时, 这些复盐又是良好的微晶激光材料, 有报道在此类晶体中已获得了室温下的激光输出^[1]。

在对掺激活离子晶体的研究中, 以掺三价稀土离子晶体的光谱研究最为广泛与深入。作者首先系统地研究了十种稀土离子在 $\text{Na}_5\text{RE}(\text{WO}_4)_4$ 晶体中的吸收光谱和荧光光谱^[2~5]。在此基础上, 深入研究 $\text{Na}_5\text{RE}(\text{MoO}_4)_4$ 材料的发光性质, 旨在寻找更优良的发光晶体, 为进一步研究它们的激光性能做准备。相信此工作的开展对具有 Scheelite 结构或相关结构的稀土钼(钨)酸盐的研究都将是有益的。

2 实验方法

按摩尔比要求, 分别称取一定量的 Tb_2O_3 , Eu_2O_3 (纯度均为 99.95%), H_2WO_4 (优级纯) 和无水 Na_2CO_3 。充分研磨混合后置于刚玉坩埚内, 在烧料炉中 $\sim 640^\circ\text{C}$ 灼烧 5 h, 冷却后用去离子水洗涤、过滤、烘干, 即得白色粉体, 物相鉴定和傅里叶红外吸收分析证明, 白色粉体为 $\text{Na}_5\text{RE}(\text{MoO}_4)_4$ 发光粉, $I4_1/a$ 空间群, $\text{Na}_5\text{Tb}(\text{MoO}_4)_4$ 晶格常数为 $a = 1.1398 \text{ nm}$, $c = 1.1450 \text{ nm}$, $c/a = 1.005$ 。

为保证固相反应完全和稀土原料得以充分利用, 在称料时, 可使稀土元素稍微不足, 而使其他组分原料稍微过量。

反射光谱是在日产 UV-240 紫外可见分光光度计上完成的, 测量范围为 200~700 nm 波段。

发射光谱是在 850 荧光分光光度计上于室温条件下测出的。波长分辨率优于 0.15 nm, 灵

敏度 $S/N > 20$, 激发波长 378 nm, 测量范围为 390~690 nm。

3 结果与讨论

在紫外至可见光范围内, Tb^{3+} 离子有两个发光谱带, 是由第一激发态 5D_3 和第二激发态 5D_4 向基态 $^7F_j (j = 0, 1, \dots, 6)$ 多重态跃迁的 14 条发射谱带构成。由于 $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ 和 $^5D_4 \rightarrow ^7F_{1,0}$ 的跃迁非常弱, 在本实验条件下未能观察到。文献[6]报道, 在 10 K, 286 nm 激发的条件下, 得到了 Tb^{3+} 离子 5D_3 和 5D_4 到 7F_j 基态的 14 个窄发射谱带。图 1 给出了 Tb^{3+} 离子的能级图。

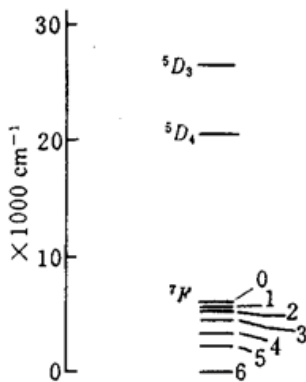


Fig. 1 Energy level diagram of Tb^{3+} ion

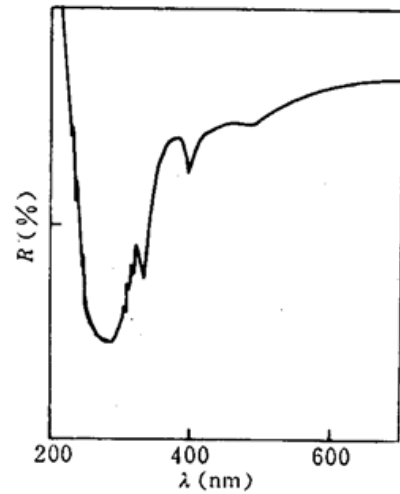


Fig. 2 Reflection spectrum of $Na_5Tb(MoO_4)_4$ powder

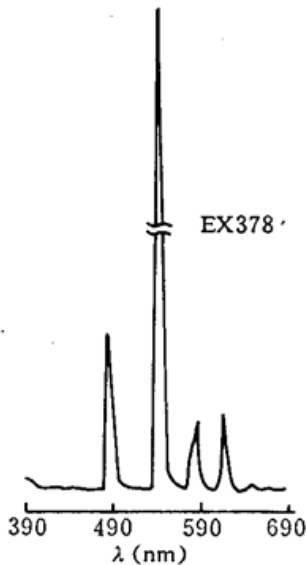


Fig. 3 Emission spectrum of Tb^{3+} in $Na_5Tb(MoO_4)_4$

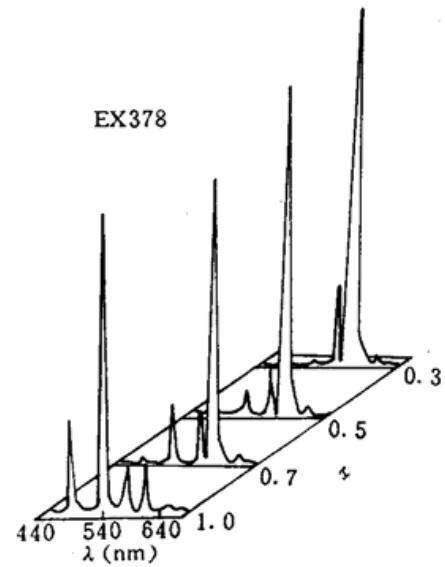


Fig. 4 Fluorescence emission changes with the x content in $Na_5Tb_xEu_{1-x}(MoO_4)_4$

通过对粉末样品反射光谱的测定, 可以大致了解它的吸收特性。由图 2 所示的反射光谱可知, 在紫外至可见光范围内, $Na_5Tb(MoO_4)_4$ 样品除了有很强的背底吸收外, 尚有其他 Tb^{3+} 离子的 $4f$ 电子所具有的特征吸收, 其中 $^7F_6 \rightarrow ^5G_6 (378 \text{ nm})$, $^7F_6 \rightarrow ^5H_5 (290 \text{ nm})$ 的吸收跃迁为最强。本实验于室温下, 以 378 nm 为激发波长, 测量了 $Na_5Tb(MoO_4)_4$ 的发射光谱, 如图 3 所

示。

可见,其中共有 5 条发射谱线,它们分别为 490 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_3 \rightarrow ^7F_0$), 546 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), 590 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_4$), 624 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_3$) 和 650 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_2$)。且由图可知,546 nm 的荧光发射不仅谱线窄(约 3 nm),且强度远远大于其他波段的跃迁,即使对次强的 490 nm 峰而言,相对强度也大约只有它的 1/6。这表明该材料的荧光发射强度不仅集中,而且有较高的色纯度。

图 4 是 $\text{Na}_5\text{Tb}_x\text{Eu}_{1-x}(\text{MoO}_4)_4$ 随 x 变化的荧光发射谱。由图可明显看出随 Tb^{3+} 离子浓度的增加, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 能级跃迁产生的绿光(546 nm)发射强度相应加强,由于浓度猝灭效应而使 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 能级跃迁的橙色光(624 nm)发射强度却随之减弱。当 $x > 0.7$ 时,624 nm 的发射相对强度突然减少 16 倍,而 546 nm 发射的相对强度却突然增加了 9.8 倍,490 nm 的荧光发射相对强度增强了 14 倍。在 x 的变化过程中,590 nm 和 659 nm 发射峰的强度变化不大。这是由于发生能量转移的能级之间应满足一定的能量匹配关系所致。

由 Tb^{3+} 离子的 5D_j 和 7F_j 两种状态自由离子的本征函数可以证明^[7],诸跃迁中, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (546 nm)跃迁本应是最强跃迁。同时, 5D_4 和 5D_3 两激发态之间存在着 5D_3 向 5D_4 能级进行无辐射共振能量转移过程, 5D_4 能级上粒子数的增加主要是靠这一过程实现的。由于能量转移速率与浓度和离子间距成比例,所以这一过程对低 Tb^{3+} 离子浓度而言,不是很有有效的。本实验结果与上述理论分析是一致的。文献[8]也报道了随 Tb^{3+} 离子浓度增加, $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ 跃迁发光减弱,而 $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ 跃迁发光加强的实验结果。

当两个发光中心间存在近场力(如电偶极子、电四极子等)的相互作用时,一个处于激发态的发光中心(如一个 Tb^{3+} 离子)有可能把能量传递给另一个发光中心(如另一个 Tb^{3+} 离子),从而使前者从激发态回到基态,而使后者从基态跃迁至某一激发态^[9]。这种能量的共振转移过程在非导电性的材料中,尤其是稀土或过渡元素激活的材料中是一种极为重要的能量传递方式。

4 结 论

除文献报道的随 Tb^{3+} 离子浓度的增加,由于 5D_3 向 5D_4 能级的能量共振转移而使 $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ 的发光强度上升之外,还发现在 $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ 的跃迁发光中,随 Tb^{3+} 离子浓度的增加,只有 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 和 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 是加强的,而 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 跃迁发光则是逐渐减弱的。作者认为, Tb^{3+} 离子浓度改变存在一个阈值,当浓度超过此阈值时,发光强度的变化会出现突变。对此类材料,浓度阈值大于 0.7。

目前,对掺 Tb^{3+} 离子的晶体光谱研究已比较广泛和深入。由于 Tb^{3+} 的主要泵浦谱带位于紫外区域,如能研制出高能量输出的强紫外泵浦光源,实现 Tb^{3+} 离子的 546 nm 激光输出是完全可能的。

参 考 文 献

- 1 S. R. Chinn, H. Y-P. Hong. Fluorescence and lasing properties of $\text{NdNa}_5(\text{WO}_4)_4$, $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Na}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$. *Opt. Commun.*, 1976, 18(1): 87
- 2 姚连增,程庭柱,阮耀钟等. Pr^{3+} 离子及 $\text{Na}_5\text{Pr}(\text{WO}_4)_4$ 晶体的光谱性质. *中国激光*, 1992, 19(6): 451
- 3 姚连增. $\text{Na}_5\text{Tb}(\text{WO}_4)_4$ 晶体的光谱特性研究. *中国激光*, 1991, 18(10): 796

- 4 姚连增. $\text{Na}_5\text{Sm}(\text{WO}_4)_4$ 发光晶体的生长及光谱特性. 中国激光, 1989, 16(2): 123
- 5 姚连增, 张淑贞, 宋子台 等. $\text{Na}_5\text{Dy}(\text{WO}_4)_4$ 晶体的结构与光谱. 硅酸盐学报, 1994, 22(4): 359
- 6 祁长鸿, 干福熹. 氟磷酸盐玻璃中 Tb^{3+} 的光谱及室温产生可见激光的可能性. 中国激光, 1989, 16(4): 227
- 7 G. S. Ofelt. Structure of the f^6 configuration with application to rare-earth ions. *J. Chem. Phys.*, 1963, 38(9): 2171
- 8 祁长鸿, 干福熹. 磷酸盐玻璃中稀土离子 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Er^{3+} 和 Tm^{3+} 的能量转移和敏化过程的研究. 中国激光, 1984, 11(11): 648
- 9 D. L. Dexter. A theory of sensitized luminescence in solids. *J. Chem. Phys.*, 1953, 21(5): 836

Investigation on the Emission Spectrum of Molybdenate $\text{Na}_5\text{Tb}_x\text{Eu}_{1-x}(\text{MoO}_4)_4$

Yao Lianzeng

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

Abstract The emission spectrum as a function of Tb^{3+} ion concentration in molybdenate $\text{Na}_5\text{Tb}_x\text{Eu}_{1-x}(\text{MoO}_4)_4$ has been measured at room temperature. The experimental results show that fluorescence emission of Tb^{3+} ion at 546 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) increases with the x content. At the same time, it is observed that the energy distribution of the emission spectrum and the luminous brightness change and a sudden change in luminous intensity appears when $x > 0.7$. The change of luminescence intensity can be explained by energy transfer in a radiationless resonance process between the energy levels 5D_3 and 5D_4 of Tb^{3+} ion.

Key words emission spectrum of Tb^{3+} ion, energy transfer by radiationless resonance