

光谱纯 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Lu_2O_3 中微量杂质的光致发光谱研究*

薛理辉

(武汉工业大学材料研究与测试中心, 武汉 430070)

摘 要 测定了光谱纯稀土化合物 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Lu_2O_3 中微量杂质在 488.0 nm 和 514.5 nm 激光激发下的光致发光谱以及在可见光 445~741 nm 范围内的吸收谱, Y_2O_3 、 Lu_2O_3 样品在 488.0 nm 和 514.5 nm 激光激发下都有发光效应, 而 La_2O_3 样品只在 488.0 nm 激光激发下才发光。分析结果表明 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Lu_2O_3 的发光谱分别是由其中存在的微量 Er^{3+} 、 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 杂质引起的。

关键词 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Lu_2O_3 、光致发光谱、可见光吸收谱。

1 引 言

由于稀土离子具有未充满的 $4f$ 壳层和 $4f$ 电子被外层的 $5s^2$ 、 $5p^6$ 电子屏蔽的特性, 使稀土离子具有极复杂的类线性的光谱。近年来, 在研究和制备新型的发光材料、电光源材料以及固体激光器的工作物质时, 稀土化合物特别是耐高温的稀土氧化物已成为不可缺少的特殊原料。三价的稀土氧化物 RE_2O_3 ($RE = \text{Rare Earth}$) 是国内广泛流通的最重要的商品稀土化合物, 它们成了许多研究和分析工作(如等离子发射光谱分析)的基准物质。对于纯度为 99.99% 的光谱纯稀土 RE_2O_3 , 人们的注意力主要集中于那 99.99% 部分, 对它的研究既丰富又透彻, 而对于那含量小于 0.01% 部分, 很多实验手段都对它无能为力, 因此研究报道得也很少。人们通常将 Y^{3+} 、 La^{3+} 和 Lu^{3+} 的化合物作为荧光材料中的基质, 因为它们在可见光区和紫外光区无吸收和辐射, 但如果 Y^{3+} 、 La^{3+} 和 Lu^{3+} 的化合物中含有其它少量的发光物质, 则会对荧光材料的性能产生很大的影响。本文分析研究了光谱纯的 Y_2O_3 、 La_2O_3 和 Lu_2O_3 样品中微量杂质的光致发光现象, 希望这有助于提高对这三种稀土氧化物中微量杂质的认识。

2 样品, 仪器与测试方法

Y_2O_3 和 La_2O_3 样品为国内某化工厂生产的粉晶样品, 纯度均为 99.99%, Lu_2O_3 样品为国外某公司生产, 纯度也为 99.99%。

可见光吸收谱和光致发光谱的测试仪器均为法国 Jobin-Yvon 公司生产的 U 1000 拉曼探

* 国家自然科学基金资助(49602022 号)。

收稿日期: 1997-08-23; 收到修改稿日期: 1997-10-15

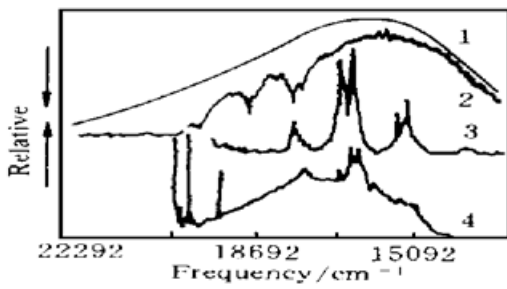


Fig. 1 4-photoluminescence spectrum of trace impurity Sm^{3+} in spectrographic purity sample La_2O_3 (excited by 488.0 nm laser), 3-photoluminescence spectrum of Sm^{3+} in Sm_2O_3 (excited by 488.0 nm laser), 2-absorption spectrum of Sm^{3+} in Sm_2O_3 , 1-absorption spectrum of sample La_2O_3

针。利用压片机把压成薄片的样品放在拉曼探针的显微镜载物台(载玻片上开一个比薄片样品略小的孔洞,把样品放在孔洞上,这样可避免载玻片材料对测试的干扰)上,在样品聚焦和仪器的其它参数确定好后均保持不动,在测试过程中唯一需要改变的仅仅是光源。利用 Ar^+ 激光器的 488.0 nm (20492 cm^{-1}) 和 514.5 nm (19435 cm^{-1}) 激光获取样品的发光谱;用 200 W 钨丝灯代换拉曼探针透射照明用的灯泡作为可见光光源获取吸收谱。钨丝灯光源的连续光谱分布图如图 1 中 1 所示,光谱范围主要在 $22492 \sim 13492 \text{ cm}^{-1}$ 区。仪器的其它测试条件为:单色仪的四个狭缝为 $300 \mu\text{m}$ 、 $500 \mu\text{m}$ 、 $500 \mu\text{m}$ 、 $300 \mu\text{m}$,拉曼探针的显微镜物镜为 $50\times$,激光器输出功率为 300 mW,作用在样品上的激光光斑直径和钨丝灯光的有效光斑直径均为 $10 \mu\text{m}$ 左右;扫描精度都为 $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$,扫描二次并叠加。

3 结果与讨论

光谱纯 La_2O_3 在激光激发下可得到两种光谱,即拉曼散射谱和光致发光谱,测试结果如图 1 中 4(488.0 nm 光激发)所示。图中那些尖锐的谱峰为拉曼谱线,主要有 16889 cm^{-1} 、 19404 cm^{-1} (拉曼频移分别为 3603 cm^{-1} 和 1088 cm^{-1}) 处的两个尖峰以及 $19742 \text{ cm}^{-1} \sim 20422 \text{ cm}^{-1}$ (拉曼频移 $750 \text{ cm}^{-1} \sim 70 \text{ cm}^{-1}$) 之间的多个峰。因为 La_2O_3 露置于空气中容易水化和碳酸化,这些谱峰为 La_2O_3 及其水化和碳酸化产物的拉曼振动峰。在 514.5 nm 激光激发下,这些谱峰的绝对频率向下移动 1057 cm^{-1} ,刚好等于 488.0 nm (20492 cm^{-1}) 和 514.5 nm (19435 cm^{-1}) 激光线的频率差,但相对频移保持不变。说明它们都是拉曼散射线,而不是发光谱线。发光谱的谱带位置不取决于激发方式(如本文中用 488.0 nm 或 514.5 nm 激光线激发),而取决于两电子能级之间的距离(某个辐射谱带在发光谱里能否出现,则取决于激发的方式)。图 1 中的 4 的 18092 cm^{-1} 到 15092 cm^{-1} 之间的谱峰(除 16889 cm^{-1} 的尖峰外)为 La_2O_3 样品的发光谱。但 La_2O_3 是不发光的,因为 La^{3+} 的 $4f$ 电子构型处于全空状态 $[\text{Xe}] 4f^0$,即氙的组态。 $[\text{Xe}]$ 为封闭壳层,对总轨道角动量 L 和总自旋角动量 S 均无贡献。从基态跃迁至激发态需要较高的能量,在可见光区不可能出现辐射跃迁或吸收跃迁。 La_2O_3 样品的吸收谱测试结果如图 1 中 1 所示。光源的连续光谱曲线上没有出现任何吸收谱峰,证实 La^{3+} 没有吸收跃迁。但 La_2O_3 的样品出现光致发光谱,说明它们不是来自 La_2O_3 本身的发光(即光谱纯 La_2O_3 样品那 99.99% 部分的发光),而是那 $< 0.01\%$ 的杂质部分引起的发光。因为杂质的量太少,样品的吸收谱中(图 1 中 1)无法觉察到它们的存在。那么具体是什么杂质导致样品的发光? 作者分析了大量的能引起光致发光的化合物,发现 Sm^{3+} (利用光谱纯 Sm_2O_3 样品)在 488.0 nm 激光线激发下的发光谱与光谱纯 La_2O_3 样品中杂质的发光谱极其相似。图 1 中 3 示出光谱纯 Sm_2O_3 的光致发光谱测试结果,其中较强的三组发光带处于 $15190 \sim 15790 \text{ cm}^{-1}$ 、 $16490 \sim 16990 \text{ cm}^{-1}$ 和 $17490 \sim 17990 \text{ cm}^{-1}$,分别对应于 Sm^{3+} 的 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$, ${}^4G_{7/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ 和 ${}^4G_{9/2} \rightarrow$

$^6H_{5/2}$ 电子组态之间的跃迁^[1]。把图 1 中 4 与 3 进行对比,基本上可肯定, La_2O_3 样品的发光谱出自 Sm^{3+} 的上述三对电子组态之间的跃迁,即光谱纯 La_2O_3 样品中由于存在未得到彻底分离的含 Sm^{3+} 化合物而导致光致发光。进一步的实验得知, La_2O_3 与 Sm_2O_3 样品在 514.5 nm 波长激发下都不发光,图 1 中 2 示出 Sm_2O_3 的可见光吸收谱谱图,谱图共有四组吸收谱带,其中 $19900\text{ cm}^{-1} \sim 19800\text{ cm}^{-1}$, $18700\text{ cm}^{-1} \sim 18600\text{ cm}^{-1}$ 和 $17800\text{ cm}^{-1} \sim 17700\text{ cm}^{-1}$ 谱带均以双吸收线出现,而 $21690\text{ cm}^{-1} \sim 20290\text{ cm}^{-1}$ 区出现很宽的一段吸收。 488.0 nm (20492 cm^{-1}) 激光线的频率刚好在这个区域,因此样品在此激光线激发下会吸收激光能量。从三价镧系离子的能级图^[2]中可以看出,此吸收导致 La^{3+} 离子中的电子组态从基态 $^6H_{5/2}$ 跃向激发态 $^6G_{7/2}$, 激发态 $^6G_{7/2}$ 再通过非辐射跃迁跃到较低的辐射能级 $^6G_{5/2}$ 上,当电子从辐射能级跃向更低的能级时发出辐射光。 Sm^{3+} 在 19435 cm^{-1} 附近没有出现吸收谱带,即用 514.5 nm (19435 cm^{-1}) 激光线激发时样品不会吸收激光的能量,因此也不会出现光致发光谱。注意到 Sm_2O_3 的吸收谱和发光谱(图 1 中 2 和 3)中, $18112\text{ cm}^{-1} \sim 17552\text{ cm}^{-1}$ 区间的吸收谱峰和发光谱峰相同(方向相反),说明 Sm^{3+} 的 $^6G_{7/2}$ 激发态和基态 $^6H_{5/2}$ 间能相互跃迁产生辐射和吸收。

Y_2O_3 样品在 488.0 nm 激光激发下的光致发光谱如图 2 中 4 所示。图中靠近 20492 cm^{-1} 的尖锐谱峰为 Y_2O_3 的拉曼散射谱峰,它们是立方 Y_2O_3 拉曼散射的特征峰。图中位于 $19152\text{ cm}^{-1} \sim 17692\text{ cm}^{-1}$ 处的近 20 条谱峰属于 Y_2O_3 样品中杂质的光致发光谱峰,使用 514.5 nm 激光线激发 Y_2O_3 样品也能得到同样的光致发光谱结果。通过与其它能引起光致发光的稀土化合物进行比较,发现光谱纯 Er_2O_3 样品中 Er^{3+} 的光致发光谱(图 2 中 3)除了绝对强度比 Y_2O_3 样品中的杂质的光致发光谱强度强得多外,两者的谱峰数目、位置几乎一样,表明 Y_2O_3 样品的光致发光谱是由样品中微量的 Er^{3+} 引起的。图 2 中 2 为光谱纯 Er_2O_3 样品的可见光吸收谱,谱图中在 19435 cm^{-1} 和 20492 cm^{-1} 附近有强吸收,所以 Er_2O_3 样品在 514.5 nm (19435 cm^{-1}) 和 488 nm (20492 cm^{-1}) 激光线激发下都会出现较强的光致发光谱峰。图 2 中 1 为 Y_2O_3 样品的可见光吸收谱,谱图中没有出现任何吸收谱线,这不仅说明 Y_2O_3 中具有闭壳层的 Y^{3+} 没有吸收跃迁,而且也说明若样品中所含的能引起吸收跃迁的杂质含量太少,同样也观察不到其吸收跃迁谱峰的存在。从光致发光谱可以明显反映样品中微量发光离子的存在这一点看来,光致发光谱具有比吸收谱高得多的灵敏度,它不仅是 RE_2O_3 纯度的重要指示标志,也是微量分析的有效手段。

还需指出,本文的吸收谱和发光谱数据是在同一台仪器上获得的,因此具有严格的可对比性。把图 2 中 3, 4 与 2 进行对比,发现 Er^{3+} 在 19152 cm^{-1} 到 17692 cm^{-1} 之间的近 20 条发光谱峰均有与它们一一对应的吸收谱峰,按玻耳兹曼分布,吸收跃迁的初始能态应为 Er^{3+} 的基态电子态 $^4I_{15/2}$ 中的最低能级(高能级上的粒子数呈指数减少),当电子从基态电子态的最低能级跃向不同的激发态时,便出现不同的吸收谱峰。而发光谱峰则是电子从激发态辐射能级跃回基态或其它较低的能级时所辐射的光。从本文中所观察到的 Er^{3+} 的可见光区的所有发光

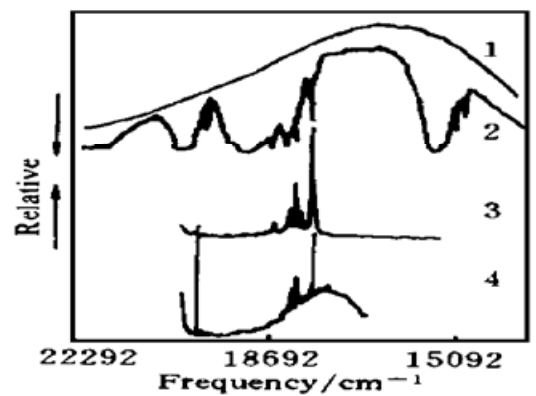


Fig. 2 4-photoluminescence spectrum of trace impurity Er^{3+} in spectrographic purity sample Y_2O_3 (excited by 488.0 nm laser), 3-photoluminescence spectrum of Er^{3+} in Er_2O_3 (excited by 488.0 nm laser), 2-absorption spectrum of Er^{3+} in Er_2O_3 , 1-absorption spectrum of sample Y_2O_3

谱峰均有与之一一对应(谱峰的位置、宽度相同,方向相反)的吸收谱峰这一点看来,这些谱峰所属的辐射跃迁的终态应是 Er^{3+} 的基态电子态 $^1I_{15/2}$ 中的最低能级。从 Er^{3+} 的能级图可以判断出,它们属于 Er^{3+} 的激发态 $^3S_{3/2}$ 和 $^3H_{11/2}$ 到基态 $^1I_{15/2}$ 中的最低能级的跃迁。对发光谱中精细结构的解释,按通常的方法^[3],认为它们是由同一激发态能级(如这里的 Er^{3+} 的 $^3S_{3/2}$ 态或 $^3H_{11/2}$ 态)向基态中的精细能级(由晶格场分裂或不同的振动能级造成的)的跃迁产生的。若按这种解释方法,那么 Er^{3+} 的吸收谱中的精细结构应是基态中的精细能级向同一激发态能级跃迁产生的。按玻耳兹曼分布,那些处于基态的精细能级中的较高能级向同一激发态能级的跃迁不仅应具有较低的频率(差频小),而且吸收强度也应较小,这不符合本文的实验结果。因为本文图 2 中 2 的 19152 cm^{-1} 到 17692 cm^{-1} 区最低频率的谱峰具有较强的强度(图中没有扣除基线),所以作者认为, Er^{3+} 的发光谱和吸收谱中的近 20 条精细结构谱线出自 Sm^{3+} 的激发电子态 $^3S_{3/2}$ 和 $^3H_{11/2}$ 中的精细能级(由不同的振动能级和晶格场分裂能级共同产生的),而不是基态电子态中的精细能级。

Lu^{3+} 的基态电子组态是 $[\text{Xe}] 4f^{14}$, $4f$ 轨道全充满,亦为封闭壳层结构,在可见光区无吸收(图 3 中 1)。但 Lu_2O_3 样品在 488.0 nm 和 514.5 nm

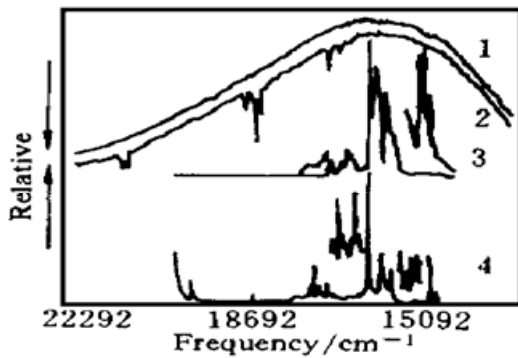


Fig. 3 4-photoluminescence spectrum of trace impurity Eu^{3+} in spectrographic purity sample Lu_2O_3 (excited by 488.0 nm laser), 3-photoluminescence spectrum of Eu^{3+} in Eu_2O_3 (excited by 488.0 nm laser), 2-absorption spectrum of Eu^{3+} in Eu_2O_3 , 1-absorption spectrum of sample Lu_2O_3

激光激发下均有光致发光现象,图 3 中 3 为光谱纯 Eu_2O_3 样品在 488.0 nm 或 514.5 nm 激光线激发下的光致发光谱,其中的众多谱峰为 Eu^{3+} 的 $\tilde{D}_0 \rightarrow \tilde{F}_J (J = 4, 3, 2, 1, 0)$ 跃迁引起的^[4, 5]。比较图 3 中 3 与 4 谱线,虽然它们的精细结构有些差别(可能是 Eu^{3+} 所处的环境不同造成的),但它们的发光谱分布范围($15092\text{ cm}^{-1} \sim 18492\text{ cm}^{-1}$)和发光谱峰的相对强度基本上是一致的,因此基本上可以肯定, Lu_2O_3 样品的发光现象起因于样品中所含的微量 Eu^{3+} 。图 3 中 2 为 Eu_2O_3 样品的吸收谱,将谱图放大后可以看出, Eu_2O_3 在 20492 cm^{-1} (488.0 nm) 和 19435 cm^{-1} (514.5 nm) 附近只有很弱的吸收。有趣的是,利用 514.5 nm 和 488.0 nm 激光线激发样品(Eu_2O_3 和 Lu_2O_3) 均能得到较强的发光。这一方面可能是由于 Eu^{3+} 的 \tilde{D}_0 为强辐射能级,另一方面

是因为将大功率的激光作为激发源时,可以大大加强那些对这种激发源只有微弱吸收的离子的发光强度。同样还发现 Eu^{3+} 的 17272 cm^{-1} 到 16852 cm^{-1} 区的吸收谱峰和发光谱峰相同(方向相反),作者认为应把它们归属于 \tilde{D}_0 中的精细能级到 \tilde{F}_0 的最低能级之间的相互跃迁。

结 论 1) 光谱纯 Y_2O_3 、 Lu_2O_3 和 La_2O_3 样品在可见激光激发下出现光致发光现象,它们分别是由 Y_2O_3 样品中的微量 Er^{3+} 、 Lu_2O_3 样品中的微量 Eu^{3+} 和 La_2O_3 样品中的微量 Sm^{3+} 对光子的吸收再辐射引起的。对于检测含微量稀土杂质的样品,光致发光谱方法具有比吸收谱方法高得多的灵敏度。

2) Sm^{3+} 中基态电子态 $^3H_{5/2}$ 和激发态 $^3G_{5/2}$ 间, Er^{3+} 的基态电子态 $^1I_{15/2}$ 和激发态 $^3S_{3/2}$ 或 $^3H_{11/2}$ 间、以及 Eu^{3+} 的基态电子态 \tilde{F}_0 和激发态 \tilde{D}_0 间的吸收跃迁所产生的吸收精细谱峰与辐射跃迁所产生的光致发光精细谱峰具有一一对应的关系。作者认为这两种精细谱峰所反映的是离子

的相应激发态中的精细能级的结构,而非通常所认为的基态电子态中的精细能级结构。

3) 在 488.0 nm 激光激发下能出现光致发光现象的镧系离子有好几种,但为什么在上述每种光谱纯氧化物中都只发现一种而不是几种发光杂质离子。这是个十分有趣的问题,值得进一步研究。

参 考 文 献

- [1] 马尔富宁著,蔡秀成,富毓德,阚学敏等译, 矿物的谱学、发光和辐射中心. 北京: 科学出版社, 1984. 106~ 164
- [2] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, The spectra of the doubly and triply ionized rare earth. *Appl. Opt.*, 1963, 2(7) : 675~ 686
- [3] 张若桦编著, 稀土元素化学. 天津: 天津科学技术出版社, 1987. 79
- [4] 彭夷安, 李其华, 林建华等, 以 Eu^{3+} 为荧光探针研究 $(LaO)_3BO_4$ 的结构. 中国稀土学报, 1995, 13(3) : 218~ 222
- [5] J. Holsa, M. Leaskela, Optical study of Eu^{3+} Luminescence in Gd, Y and Lu oxyselenites by site selective excitation. *Spectrochim. Acta*, 1987, 43A(11) : 1349~ 1353

The Photoluminescence Spectra of Trace Impurity in Spectrographic Purity Y_2O_3 , La_2O_3 and Lu_2O_3

Xue Lihui

(Research and Test Centre, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

(Received 23 August 1997; revised 15 October 1997)

Abstract The visible region absorption spectra and photoluminescence spectra excited by 514.5 nm and 488.0 nm laser for the sesquioxides of the rare earths Y_2O_3 , La_2O_3 and Lu_2O_3 , which were finely divided powders of spectrographic purity, have been measured. When 488.0 nm and 514.5 nm laser lines were used as pumping excitations, the luminescence was observed from Y_2O_3 and Lu_2O_3 , whereas the sample La_2O_3 's fluorescence was only excited by 488.0 nm laser line. Comparing the absorption spectra and photoluminescence spectra of them with that of other RE_2O_3 , the results show that the luminescences of Y_2O_3 , La_2O_3 and Lu_2O_3 arised from the sample's trace impurity Er^{3+} , Sm^{3+} and Eu^{3+} respectively.

Key words Y_2O_3 , La_2O_3 , Lu_2O_3 , photoluminescence, visible region absorption spectra.