

Tb 掺杂的硅铝酸盐的拉曼光谱及其荧光光谱研究

郑堡峰¹, 杨晓云^{2,3}, 闵春刚^{2,3}, 崔小英^{2,3}, 董 鹏^{2,3*}

1. 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093

2. 昆明理工大学分析测试研究中心, 云南 昆明 650033

3. 云南省分析测试中心, 云南 昆明 650033

摘 要 采用高温固相法制备不同浓度 Tb 元素掺杂的硅铝酸盐荧光材料。当烧结温度为 1 350 °C 时其荧光强度达到最大值。通过 X 射线衍射图谱可知体系中基质材料为 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, Tb 元素以 $\text{Ca}_2\text{Tb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 相存在。通过拉曼光谱分析可知, 870 cm^{-1} 处振动峰与 $\text{Ca}_2\text{Tb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 中 Tb 与硅氧四面体的伸缩振动相关; Tb 原子与硅氧四面体之间的弯曲振动产生 408 cm^{-1} 振动峰。随着 Tb 掺杂量的增加, 拉曼振动峰强度, 荧光分光光度计测得的荧光光谱以及拉曼光谱仪测得的光致发光光谱的峰强均呈现先增后减的变化规律。该体系中 Tb 元素与硅氧四面体匹配数量逐渐增加, 当 Tb 掺杂量超过一定极限值时, 体系内发生浓度猝灭, 导致荧光性能下降。采用 325 nm 激光作为激发光源, 用拉曼光谱仪的光致发光测量模式产生的峰形与传统荧光分光光度计的光谱曲线一致, 但其光谱分辨率明显高于传统荧光分光光度计获得的光谱, 有助于对细微能级跃迁现象加以区分。

关键词 $\text{Ca}_2\text{Tb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$; 拉曼光谱; 荧光光谱; 光致发光光谱

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)08-2371-06

引 言

Kim^[1]等研究了 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{R} (\text{R} = \text{Eu}, \text{Dy})$ 的物相结构。在钙长石($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)的结构中, Si, Al 和 O 原子聚集在一起形成硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 和铝氧四面体 $[\text{AlO}_4]$, 这种四面体可以保持物理、化学和热稳定性, 因此十分适合作为荧光材料的基质。但是当稀土元素掺杂浓度较低时, 由于受到样品最低检测限的限制, 仅能观测到 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 基质材料的特征而稀土元素在该体系内是以何种物相存在的并非十分清楚。

在对该体系材料进行拉曼光谱分析时发现, 408 和 870 cm^{-1} 处存在新生成的特征振动峰, 从而推断 Tb 元素在该材料体系中形成了新的物相。X 射线衍射图谱印证了这一结果, 证明 Tb 元素在该材料体系中能够形成 $\text{Ca}_2\text{Tb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 相。

本文在采用拉曼光谱表征该材料体系结构的同时, 应用拉曼光谱仪还可以测试光致发光光谱。以 325 nm 激光作为激发光源, 将光谱测试单元由拉曼光谱常用的波数(cm^{-1})切

换为波长(nm)从而获得样品的光致发光光谱。该光谱与传统荧光分光光度计所测试得到的荧光光谱曲线具有一致性, 同时还具有更高的光谱分辨率, 有助于细微能级跃迁的深入分析, 为拉曼光谱仪应用于荧光材料的研究提供了一套新的分析测试方法。

文中提到的拉曼光谱指的是由 532 nm 激光激发的晶体振动光谱, 用 Raman 表示; 由拉曼光谱仪测试得到的光致发光光谱(Raman photoluminescence spectrum, Raman-PL); 由荧光分光光度计测试得到的光谱, 我们称之为荧光光谱(fluorescence spectrum)。

1 实验部分

1.1 试剂与样品制备

实验所需的主要原材料包括: SiO_2 (分析纯 AR)、 Al_2O_3 (分析纯 AR)、 CaCO_3 (分析纯 AR), Tb_4O_7 (99.99%)。

按化学计量比将上述原料粉末进行精准称量后, 放在刚玉研钵内充分研磨 2 h, 再将得到的粉末放入模具经压片机 25 MPa 压力压制 1 min 形成直径 16 mm 的圆片, 然后放置

收稿日期: 2018-11-05, 修订日期: 2019-02-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(11764026)资助

作者简介: 郑堡峰, 1995 年生, 昆明理工大学材料科学与工程学院硕士研究生 e-mail: 752611521@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: dongkun3000@qq.com

于刚玉坩埚中, 设置高温反应炉的升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 在空气气氛中于 $1\ 350\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 4 h, 自然随炉冷却后获得荧光材料样品。

1.2 仪器与方法

采用荷兰 PANalytical 公司生产的 X'Pert3 Powder 型 X 射线衍射仪 (CuK α , 40 kV, 40 mA, 步长 $2\theta=0.026^\circ$, $35\text{ s}\cdot\text{step}^{-1}$), 探测器型号 PIXcel1D, 模式 Scanning lined etector [1D] 进行晶相分析; 采用日本日立荧光分光光度计 F-7000 (激发光源为 150 W 氙灯, PMT 电压为 350 V) 测试样品的发射光谱; 采用法国 HORIBA JobinYvon 公司生产的 LabRAM HR Evolution 显微共焦激光拉曼光谱仪 (常规拉曼光谱测试激光波长为 532 nm, 光致发光测试激光波长为 325 nm) 进行物相结构与荧光性能分析; 各项测试均在室温下进行。CIE 色度图 x 和 y 轴坐标的数值由软件根据光致发光光谱数据计算得到。

2 结果与讨论

2.1 烧结温度对荧光材料性能的影响

本实验 Tb 的掺杂量统一为 $x=0.70$, 分别在 $1\ 150$, $1\ 250$, $1\ 350$ 和 $1\ 450\text{ }^\circ\text{C}$ 共 4 种不同烧结温度下进行了样品的制备。应用拉曼光谱仪光致发光光谱模式, 选用激光波长 325 nm, 将光谱的横坐标单位切换为波长 (nm), 光谱范围设定为 $400\sim 700\text{ nm}$ 。

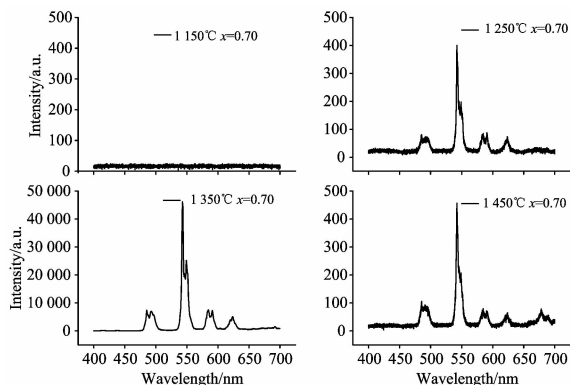


图 1 烧结温度为 $1\ 150$, $1\ 250$, $1\ 350$ 和 $1\ 450\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : x\text{Tb} (x=0.70)$ 的拉曼光致发光光谱
Fig. 1 Raman-PL spectrum of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : x\text{Tb} (x=0.70)$ at the sintering temperature of $1\ 150$, $1\ 250$, $1\ 350$ and $1\ 450\text{ }^\circ\text{C}$

在同一掺杂量和测试条件下, 不同烧结温度的样品其荧光强度有着很大的差别。 $1\ 150\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结的样品无荧光; $1\ 250$, $1\ 350$ 和 $1\ 450\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结的样品, 其 545 nm 处的荧光峰强度分别为 353, 46 196 和 434 a. u.。图 1 数据表明, 当 Tb 掺杂量相同时, 烧结温度为 $1\ 350\text{ }^\circ\text{C}$ 的样品荧光强度比烧结温度为 $1\ 250$ 和 $1\ 450\text{ }^\circ\text{C}$ 的样品荧光强度高出 2 个数量级, 因此 $1\ 350\text{ }^\circ\text{C}$ 为 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : x\text{Tb} (x=0.70)$ 最佳的烧结温度。

2.2 荧光材料的物相分析

2.2.1 X 射线衍射图谱分析

$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 是由 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 为基本结构单元以顶角相连的方式构成有序的层状结构^[2-3], 如图 2 所示。且 Ca^{2+} 处于网络间隙, 属于三斜晶系, 阳离子存在三种格位, 配位数分别为 6, 7, 7, 7^[2-4]。烧结温度为 $1\ 350\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温 4 h 合成的 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : x\text{Tb} (x=0.70)$ 的 X 射线衍射图谱如图 3 所示。图 3(a) 是不掺杂 Tb 元素时样品的 X 射线衍射图谱。钙长石 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) 的晶面衍射峰有 $(\bar{1}10)$, $(0\bar{2}2)$, $(\bar{2}02)$, $(\bar{1}30)$, (130) , (004) , $(0\bar{4}2)$, $(\bar{1}34)$, $(\bar{3}14)$, $(2\bar{4}2)$, $(\bar{2}08)$; 图 3(b) 是 Tb 掺杂量 $x=0.70$ 时的 X 射线衍射图谱。除了钙长石相之外, 还检测到体系中存在 $\text{Ca}_2\text{Tb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 的 (200) , (111) , (002) , (210) , (211) , (300) , (113) , (222) , (213) , (321) , (004) 的晶面衍射峰。

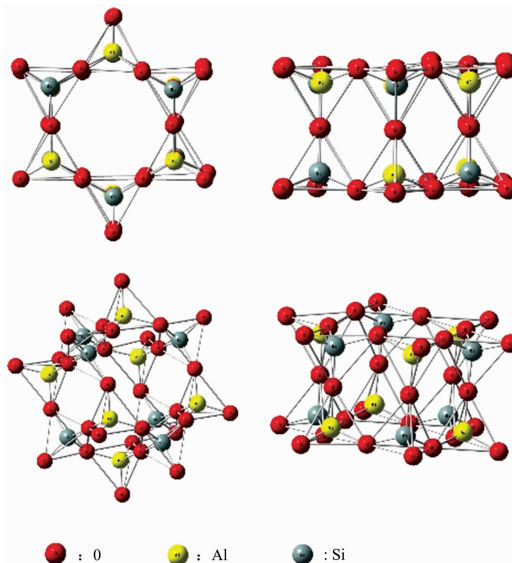


图 2 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 的晶体结构 (四种不同角度显示)

Fig. 2 Crystal structure of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (observations in four different directions)

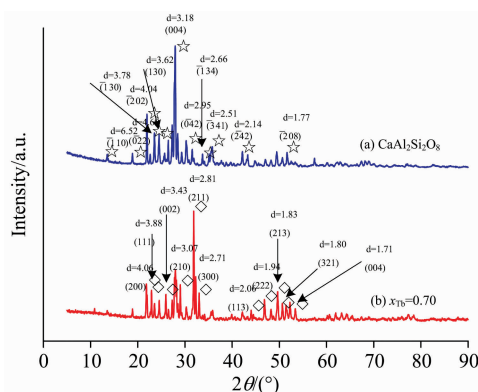


图 3 $1\ 350\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结温度下 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : x\text{Tb} (a: x=0; b: x=0.70)$ 的 X 射线衍射图

Fig. 3 Comparison of X-ray diffraction pattern of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : x\text{Tb} (a: x=0, b: x=0.70)$ at the sintering temperature of $1\ 350\text{ }^\circ\text{C}$

☆: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; ◇: $\text{Ca}_2\text{Tb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

由此可以推断, 当在钙长石基底中掺杂稀土元素 Tb 时, 进入体系中的 Tb 元素与 CaCO_3 和 SiO_2 反应生成了 $\text{Ca}_2\text{Tb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, 剩下的原料反应生成钙长石相。对于物相结构的变化和对其性能的影响, 我们选用拉曼光谱对材料进行进一步的物相分析。

2.2.2 拉曼光谱分析

图 4 是未掺杂 Tb 的纯钙长石 (a) 与 Tb 掺杂量为 $x=0.70$ (b) 的样品的拉曼图谱对比。Parc 等^[5]认为 $200\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内是点阵模式的振动, 在 $600\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 附近有一组小峰, 这些峰可认为是硅氧八面体、铝氧八面体以及有缺陷的氧的八面体配位形成的。498.6 cm^{-1} 处附近的有一组峰, 简荣华等^[6]认为是具有四面体结构的结构单元配位形成的, 可归属于氧原子和硅(铝)原子沿 T-O-T 直线的对称伸缩振动, 是对应于晶体的振动模式, 此峰与高浓度的硅(铝)氧四面体的四个元素(构成晶体)有关^[7]。

图 4(b) 中掺杂稀土元素的样品 408, 870 和 1510 cm^{-1} 处出现了特征振动峰是图 4(a) 中不存在的。408 cm^{-1} 是 Tb 原子与硅氧四面体之间的弯曲振动, 而 870 cm^{-1} 是新相中 Tb 与硅氧四面体之间的伸缩振动产生的, 1510 cm^{-1} 处是由 870 cm^{-1} 处的 2 倍频峰引起的。

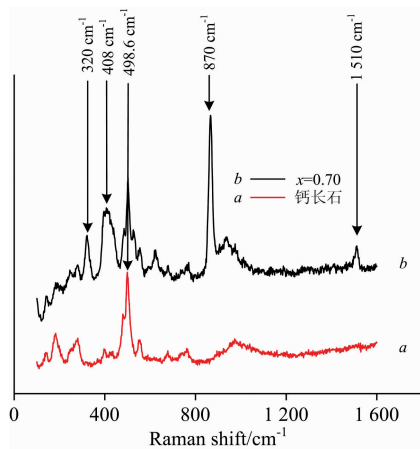


图 4 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:x\text{Tb}$ (a: $x=0$; b: $x=0.70$) 样品的拉曼图谱比较

Fig. 4 Comparison of Raman spectrum of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:x\text{Tb}$ (a: $x=0$, b: $x=0.70$) samples

图 5 为不同 Tb 浓度掺杂配比下样品的拉曼光谱。可以看出随着 Tb 掺杂量增加, 拉曼峰的强度先增后减。这说明钙长石基质中的 $\text{Ca}_2\text{Tb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 相含量逐渐增多, 掺杂量 $x=0.70$ 时, 匹配度达到最高, 随着掺杂量继续增加, 与 $[\text{SiO}_4]$ 匹配的 Tb 原子数量增加, 单个 Tb 原子与 $[\text{SiO}_4]$ 之间的化学键力被平均化, 从而导致拉曼振动峰强度下降。

2.3 荧光光谱及光致发光光谱分析

2.3.1 荧光光谱分析

应用传统荧光分光光度计将氙灯的激发波长设置为 373 nm , 其荧光光谱如图 6 所示。由图可知, 样品的荧光光谱为宽带谱, 在可见光范围内, 主要为发射峰值波长位于 490 nm 的蓝绿光和峰值波长位于 545 nm 的绿光, 还有两个较弱的

峰位于 584 和 621 nm 处。四组峰分别对应于 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=6, 5, 4, 3$) 特征跃迁发射, 其中 545 nm 处强度最强, 而 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (621 nm) 属于红光发射^[8-10]。四组峰都比较对称, 545 nm 波长的绿光占主导作用。

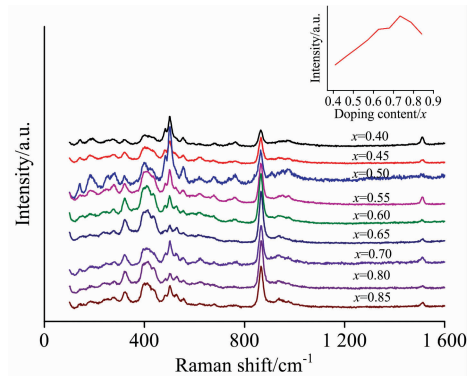


图 5 不同 Tb 浓度掺杂配比下 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:x\text{Tb}$ 的拉曼光谱

Fig. 5 Raman spectrum of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:x\text{Tb}$ with doping ratio of different concentrations of Tb element

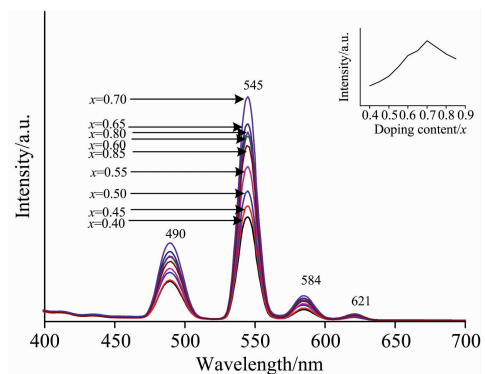


图 6 不同 Tb 浓度掺杂配比下 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:x\text{Tb}$ 的荧光光谱图

Fig. 6 Fluorescence spectrum of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:x\text{Tb}$ with doping ratio of different concentrations of Tb element

2.3.2 Raman-PL 光谱分析

不同掺杂量样品的拉曼荧光光谱测试结果如图 7 所示, 随着掺杂量的增大, 其强度变化呈现先增后减的趋势, 当 $x=0.70$ 时强度达到最大值, 因此, 我们选用 $x=0.70$ 样品的 Raman-PL 图谱与荧光光谱进行比较。图 8 是掺杂量为 $x=0.70$ 时 Raman-PL 图谱与荧光光谱的比较, 可以看到两组谱图的峰形一致, 但在 Raman-PL 图谱的主峰上还可以看到许多细小的分峰, 该现象可以解释为, 由于受 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 晶体场的影响, Tb^{3+} 离子的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=6, 5, 4, 3$) 的跃迁发射可以发生劈裂现象: $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (490 nm) 分裂成 485.55 和 492.58 nm ; $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (545 nm) 分裂成 543.10 和 549.21 nm ; $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (586 nm) 分裂成 584.68 和 590.88 nm ; $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (621 nm) 分裂成 620.04 和 623.68 nm ^[10]。应用 Raman-PL 图谱有助于对细微能级跃迁现象加以区分。

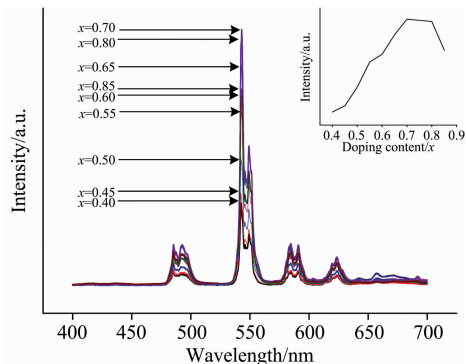


图 7 不同 Tb 浓度掺杂配比下 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : x\text{Tb}$ 的 Raman-PL 光谱图

Fig. 7 Raman-PL spectrum of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : x\text{Tb}$ with doping ratio of different concentrations of Tb element

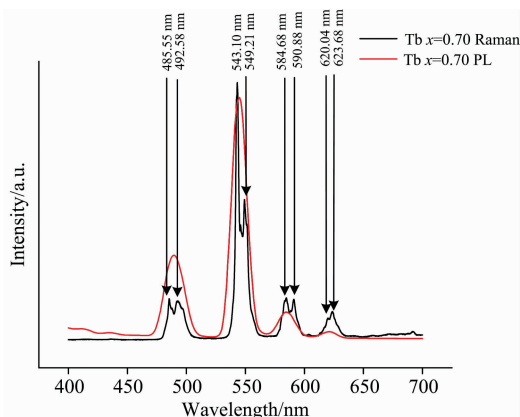


图 8 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : x\text{Tb}$ ($x=0.70$) 的 Raman-PL 光谱与荧光光谱比较

Fig. 8 Comparison of Raman-PL spectrum and fluorescence spectrum on $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : x\text{Tb}$ ($x=0.70$)

图 9 为样品掺杂量从 $x=0.40$ 到 $x=0.80$ 的拉曼光谱 (a)、荧光光谱 (b)、Raman-PL 光谱 (c) 三组数据中主峰强度的变化趋势。(a) 取的是 870 cm^{-1} 处 $\text{Ca}_2\text{Tb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 中 $\text{Tb}[\text{SiO}_4]$ 振动峰强度, (b) 和 (c) 取的是 545 nm 波长处荧光峰强度。以掺杂浓度为横坐标, 峰强度为纵坐标作图, 如图 9 所示。随着掺杂量的增加, 三者的强度均呈现先增后减的变化规律, 并在掺杂量 $x=0.70$ 处达到峰值。由于 Tb 元素的加入, 体系中 Tb 元素参与了反应形成新相 $\text{Ca}_2\text{Tb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 。随着 Tb 掺杂量的增加, 体系中 Ca, Tb, Si 和 O 元素间的匹配数量也逐渐增大, 当掺杂量 $x=0.70$ 时, 匹配程度达到最高。但掺杂量继续增大, 超过峰值 $x=0.70$ 时, 一方面, 相邻的两个 Tb^{3+} 间距变小, 相互作用明显增强, 相互之间的非辐射跃迁使发光强度减弱; 另一方面, 根据 Tb^{3+} 能级分布, 5D_3 和 5D_4 之间的能级差与 7F_6 和 7F_0 之间的能级差接近, 随着 Tb^{3+} 浓度增加 $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ 和 $^7F_6 \rightarrow ^7F_0$ 或者 $^5D_3 \rightarrow ^7F_0$ 和 $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ 之间的交叉弛豫可能发生, 从而导致浓度猝灭^[11-12]。

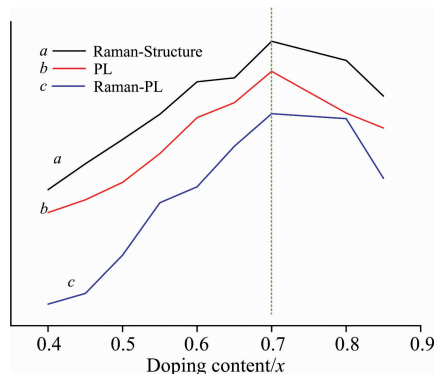


图 9 不同 Tb 浓度掺杂配比下 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : x\text{Tb}$ 的拉曼光谱 (a)、荧光光谱 (b)、Raman-PL 光谱 (c) 中主峰强度的变化趋势

Fig. 9 Variation tendency of dominant peak intensity of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : x\text{Tb}$ with doping ratio of different concentrations of Tb element in (a) Raman spectra, (b) Fluorescence spectrum, (c) Raman-PL spectrum

2.3.3 色度图分析

通过公式计算, 将已制备的 Tb 掺杂的硅铝酸盐材料的荧光光谱的数据转化为色坐标值。表 1 是各组样品的色坐标值和对应的色温, 在色度图上的具体分布如图 10 所示。由色度图可知, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : x\text{Tb}$ 单基底单元掺杂荧光材料产生了较强的绿光和较弱的黄光并在单一基质中形成了具有较强发光强度的黄绿色荧光材料。发光强度与离子之间存在的能量传递关系有着密切的联系。由色坐标图可以看出, 该材料发射出的光是一种具有高色温、高显色性的很好的黄绿光。

表 1 不同 Tb 浓度掺杂配比下 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : x\text{Tb}$ 的色坐标值和对应的色温

Table 1 Color coordinate values and corresponding color temperature of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : x\text{Tb}$

掺杂量	色坐标	色温/K
$x=0.40$	(0.261 6, 0.520 2)	7 223
$x=0.45$	(0.264 5, 0.534 4)	7 082
$x=0.50$	(0.265 6, 0.523 4)	7 106
$x=0.55$	(0.267 0, 0.550 7)	6 955
$x=0.60$	(0.266 1, 0.554 6)	6 961
$x=0.65$	(0.270 5, 0.557 0)	6 854
$x=0.70$	(0.269 2, 0.561 0)	6 868
$x=0.80$	(0.267 1, 0.557 1)	6 929
$x=0.85$	(0.268 7, 0.557 9)	6 890

3 结论

采用 X 射线衍射图谱、Raman 光谱、Raman-PL 光谱和荧光光谱分析研究了 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : x\text{Tb}$ 单基底单元高浓度掺杂荧光材料的物相组成、样品表面结构与荧光强度之间的关系。

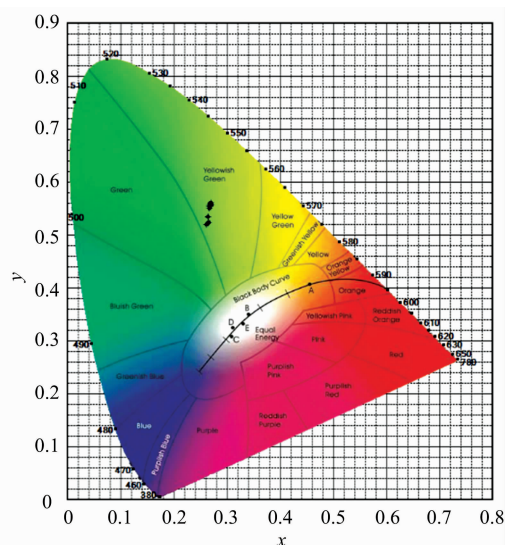


图 10 不同 Tb 浓度掺杂配比下 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : x\text{Tb}$ 的色度图
Fig. 10 Chromaticity diagram of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : x\text{Tb}$ with doping ratio of different concentrations of Tb element

X 射线衍射和 Raman 分析表明: 在 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 下制备 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : x\text{Tb}$ 材料的过程中, Tb 元素主要以 $\text{Ca}_2\text{Tb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 相存在。从拉曼光谱中可以看出在 870 cm^{-1} 处的振动峰强度变化趋势与 Raman-PL 光谱以及荧光光谱中发光强度的变化趋势完全一致, 并在掺杂量 $x=0.70$ 时达到峰值。该体系材料荧光性能的强弱是与基底物相中硅氧四面体变化规律相关的。

荧光光谱中, 在 $325\sim 373\text{ nm}$ 波长的激发下会产生黄绿色荧光, 且掺杂量 $x=0.70$ 时发光强度达到最强, 这与拉曼光谱中掺杂量为 $x=0.70$ 时结构峰强度最高相匹配, 说明在最佳掺杂浓度 $x=0.70$ 时, 体系中的 Tb 元素与 $[\text{SiO}_4]$ 的匹配度是最佳的, 因此在此掺杂量下会有最强的荧光强度。

色坐标计算显示, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 单基底单元掺杂 Tb 元素, $325\sim 373\text{ nm}$ 波长激发下产生较强的绿光和较弱的黄光, 在单一基质中合成了具有高色温和较高发光强度的黄绿色荧光材料。

在后续研究中我们将对其他稀土元素的掺杂进行研究, 探索其在基质中是否会形成新的物相, 探讨微结构与荧光之间的关联规律。

References

- [1] Kim B S, Song Y H, Jo D S, et al. Materials Research Bulletin, 2012, 47: 3015.
- [2] Yuan Bo, Song Yanhua, Sheng Ye, et al. Power Technology, 2014, 253: 803.
- [3] Yuan Bo, Song Yanhua, Sheng Ye, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 644: 82.
- [4] Yuan Bo, Song Yanhua, Sheng Ye, et al. Journal of Solid State Chemistry, 2015, 232: 169.
- [5] Parc R L, Champagnon B, Dianoux J, et al. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 323(1-3): 155.
- [6] JIAN Rong-hua, PANG Tao(简荣华, 庞涛). Journal of the Chinese Society of Rare Earths(中国稀土学报), 2018, 36(5): 535.
- [7] XU Dan-zhi, FENG Jing, YANG Xiao-yun, et al(许丹帆, 冯晶, 杨晓云, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(6): 1804.
- [8] XU Li-hai, XU Yu-xing, TANG Zi-long, et al(徐立海, 徐宇兴, 唐子龙, 等). Journal of the Chinese Society of Rare Earths(中国稀土学报), 2012, 30(6): 720.
- [9] WU Jing, ZHANG Ji-lin, ZHOU Wen-li, et al(吴静, 张吉林, 周文理, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2013, 34(2): 306.
- [10] Huang C H, Chen T M. Optics Express, 2010, 18(5): 5089.
- [11] GUAN Li, ZUO Jin-gai, LIU Chong, et al(关丽, 左金改, 刘冲, 等). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2011, 32(8): 779.
- [12] Wang Zhengliang, Liang Hongbin, et al. Chem. Phys. Lett., 2005, 412(4-6): 313.

Study on Raman Spectra and Fluorescence Spectra of Tb-Doped Aluminosilicates

ZHENG Bao-feng¹, YANG Xiao-yun^{2,3}, MIN Chun-gang^{2,3}, CUI Xiao-ying^{2,3}, DONG Kun^{2,3*}

1. College of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

2. Research Center for Analysis and Measurement Kunming University of Science and Technology, Kunming 650033, China

3. Yunnan Analysis and Testing Center, Kunming 650033, China

Abstract $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot x\text{Tb}$ was prepared by the high temperature solid state reaction method. The fluorescence intensity is the strongest when the sintering temperature is 1350 °C. The X-ray diffraction patterns show that the base material in the system is $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, and the Tb element exists in $\text{Ca}_2\text{Tb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ phase. Raman spectrum shows that the vibration peak at 870 cm^{-1} is related to the stretching vibration between Tb atom and silicon tetrahedron in $\text{Ca}_2\text{Tb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, and the bending vibration between Tb atom and silicon tetrahedron produces 408 cm^{-1} vibration peak. With the increase of Tb doping content, the intensity of Raman vibration peak, the intensity of fluorescence spectrum measured by fluorescence spectrophotometer and Raman spectrophotometer increased first and then decreased. The amount of Tb matching with silicon-oxygen tetrahedron in the system increases gradually. When Tb doping exceeds a certain limit, concentration quenching occurs in the system, resulting in a decrease in fluorescence performance. Using 325 nm laser as excitation source, the fluorescence peak shape produced by Raman spectrometer Photoluminescence spectrum mode is consistent with the spectrum curve of traditional fluorescence spectrophotometer, but its spectral resolution is obviously stronger than that obtained by traditional fluorescence spectrophotometer, which is helpful to distinguish fine level transition phenomena.

Keywords $\text{Ca}_2\text{Tb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$; Raman spectra; Fluorescence spectrum; Photoluminescence spectra

(Received Nov. 5, 2018; accepted Feb. 26, 2019)

* Corresponding author