

硅铝酸盐基底材料中 $\text{Dy}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$ 的拉曼光谱及其 荧光光谱特征研究

郑堡峰¹, 杨晓云^{2,3}, 闵春刚^{2,3}, 崔小英^{2,3}, 董 鵬^{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 采用高温固相法合成不同浓度 Dy 元素掺杂的以硅铝酸盐为基底的荧光材料。通过 X 射线衍射物相分析可知, 其主要物相组成中含有 $\text{Dy}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$ 。通过拉曼光谱分析可知, 在该体系中, 874.5 cm^{-1} 处振动峰与 Dy 和铝氧四面体之间伸缩振动相关, 随着 Dy 掺杂量的增加, 其拉曼峰强度呈现先增后减的变化规律; 另外 429.9 cm^{-1} 处测得的振动峰与 Dy 和铝氧四面体结构之间的弯曲振动相关。随着 Dy 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 Dy 元素与铝氧四面体匹配数量逐渐增加, 当 Dy 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。与 Tb 元素掺杂相比, 两种体系材料的拉曼光谱峰形有很大的相似性, 又存在细微差异。其中 Tb 元素掺杂体系材料的拉曼振动峰处于 870.0 和 408.0 cm^{-1} 处。两种不同元素掺杂的荧光材料其荧光强度变化规律具有一致性, 表明稀土元素与铝(硅)氧四面体匹配数量是决定材料荧光性能的关键因素。

关键词 $\text{Dy}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$; 拉曼光谱; 荧光光谱; 光致发光光谱

中图分类号: O657.37 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)03-0809-04

引言

拉曼光谱在材料结构及其性能表征方面发挥着十分重要的作用。在材料结构表征方面, 拉曼光谱可以补充 X 射线衍射光谱的物相分析结果, 对材料内部例如硅氧四面体、铝氧四面体的变化规律做出更为细致的研究。当进行荧光光谱测试时, 将测量参数中横坐标的单位设置为波长(nm), 测试软件将自动进行波数与波长之间的数学计算, 并以波长的单位(nm)作为横坐标显示荧光光谱的曲线。当选用特定波长的激发光源, 所获得的光致发光光谱与传统荧光分光光度计测得的荧光光谱具有一致性。而激光光源具有单色性好, 能量稳定, 所获得荧光光谱分辨率高, 以及荧光强度较强等显著优点。在对 Tb 掺杂的硅铝酸盐基材料研究的基础上, 进一步对 Dy 掺杂的硅铝酸盐材料进行研究。印证了拉曼光谱中 419.9 和 874.5 cm^{-1} 处的振动峰是由 Dy 和铝氧四面体

$[\text{AlO}_4]$ 之间的振动引起的。

本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: 国药集团化学试剂有限公司生产的 SiO_2 (分析纯 AR)、 Al_2O_3 (分析纯 AR)、 CaCO_3 (分析纯 AR) 和山东西亚化学工业有限公司生产的 Dy_2O_3 (99.99%)。

按化学计量比(摩尔比)将上述原料粉末进行精准称量后, 放在刚玉钵内充分研磨两小时, 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

收稿日期: 2019-05-13, 修订日期: 2019-09-18

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

片,然后放置于刚玉坩埚中,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 Dy 掺杂的硅铝酸盐基材料样品。

1.2 表征

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 PIXcel^{1D},模式 Scanning line detector [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)测试样品的荧光光谱;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(结构测试激光波长为 532 nm,光致发光测试激光波长为 325 nm)进行物相结构与性能分析;各项测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射图谱分析

图 1 为 Dy 掺杂浓度为 $x=0.70$ 时产物的衍射图谱。检测到主要物相 $\text{Dy}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$ 的 (211), (420), (422), (521), (611), (640), (642) 晶面衍射峰,另外还存在少量原硅酸钙(Ca_2SiO_4)和钙长石($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)相。

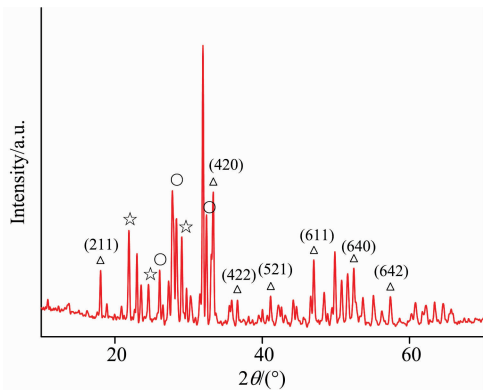


图 1 Dy 掺杂量为 $x=0.70$ 的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction spectrum of Dy-doped $x=0.70$

Δ : $\text{Dy}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$; \circ : Ca_2SiO_4 ; \star : $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

由此可知, Dy 元素与部分 Al 和 O 结合形成了 $\text{Dy}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$, 其空间群为 Ia-3d, 晶格常数 $a=b=c=12.084\text{ \AA}$ [³]. 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 拉曼光谱分析

图 2 是 Tb 掺杂量 $x=0.70$ 的样品(a)、Dy 掺杂量 $x=0.70$ 的样品(b)以及纯相 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (c) 的 Raman 光谱对比。Parc 等[²]认为 $200\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内是点阵模式的振动,(b)在 419.9 cm^{-1} 附近有一组宽峰,可以归属为 Dy^{3+} 与铝氧四面体 $[\text{AlO}_4]$ 结构之间的相互作用产生的弯曲振动; 503.3 cm^{-1} 处附近的一组峰,可认为是具有四面体结构的结构单元配位形成的[³],而此处该峰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[⁴]; 677.2 cm^{-1} 处是 Si—O—Si 的对称变角振动, 765.9 cm^{-1} 为具有四个非桥氧键硅氧四面体(Q^0)的 Si—O 伸缩振动[⁵], (b)在 874.5 cm^{-1} 处有一个尖锐峰,明显区别于(b),该处可以归属为 $\text{Dy}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$ 中 Dy 原子和 $[\text{AlO}_4]$ 之间产生的伸缩振动。

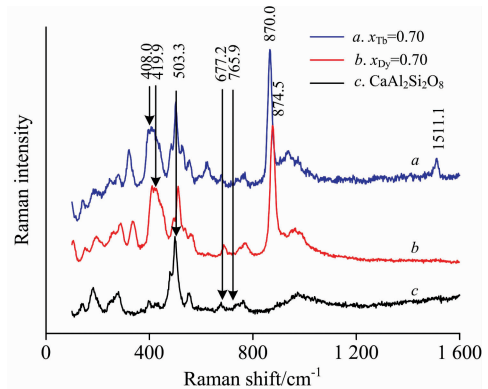


图 2 (a) $x_{\text{Tb}}=0.70$, (b) $x_{\text{Dy}}=0.70$, (c) $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 的拉曼图谱对比

Fig. 2 Raman spectra of (a) $x_{\text{Dy}}=0.70$, (b) $x_{\text{Tb}}=0.70$, (c) $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

在前期对 Tb 元素的研究中, Tb 元素与基底间形成的化合物为 $\text{Ca}_2\text{Tb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Tb 元素掺杂体系中的 408.0 和 870.0 cm^{-1} 两处振动峰,与 Tb 和 $[\text{SiO}_4]$ 之间振动相关, Dy 元素掺杂体系中的 419.9 和 874.5 cm^{-1} 两处振动峰与 Dy 和 $[\text{AlO}_4]$ 之间的振动相关。两种体系在结构上存在一定的相似性,因此它们的拉曼光谱振动峰位也具有较高的相似性。其他元素掺杂后是否存在一定的规律性,值得进一步研究。

图 3(a)为不同浓度 Dy 元素掺杂配比下生成物的拉曼光谱图。可以看出掺杂量改变,峰的相对强度会发生变化,但峰形和峰位不变。(c)为不同的掺杂浓度下, 874.5 cm^{-1} 处起主导作用的主相峰的强度变化趋势,在 $x=0.70$ 时,峰强达到最大。

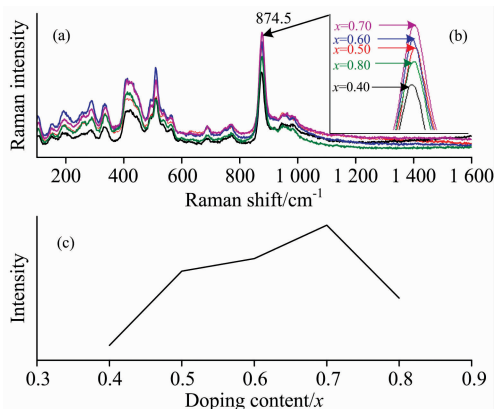


图 3 不同浓度 Dy 元素掺杂样品的拉曼光谱(a)、局部放大图(b)和强度变化(c)

Fig. 3 Raman spectra (a), local magnification (b) and intensity changes (c) of Dy-doped samples with various concentrations

2.3 荧光光谱分析

图 4 是由荧光分光光度计测得的不同浓度 Dy 元素掺杂配比下的荧光光谱(a)及其发光强度变化趋势(b)。由图可知,样品的光谱为宽带谱,在可见光范围内,其发射光谱主要由三组不同的发射峰组成。发射峰波长分别位于 478.5 nm 的蓝光波段,571.6 nm 的黄光波段,680.9 nm 的红光波段。三组发射峰分别对应于 Dy^{3+} 的 ${}^4F_{9/2} - {}^6H_{15/2}$, ${}^4F_{9/2} - {}^6H_{13/2}$, ${}^4F_{9/2} - {}^6H_{11/2}$ 的特征跃迁发射。由于缺少滤光片导致发射峰与其二倍频峰的截止,使得 478.7 和 680.9 nm 两峰的基线较高,若基线校准,四组发射峰都比较对称,且 571.6 nm 的黄色光起主导作用,且当掺杂量 $x=0.70$ 时,发射峰强度最高。

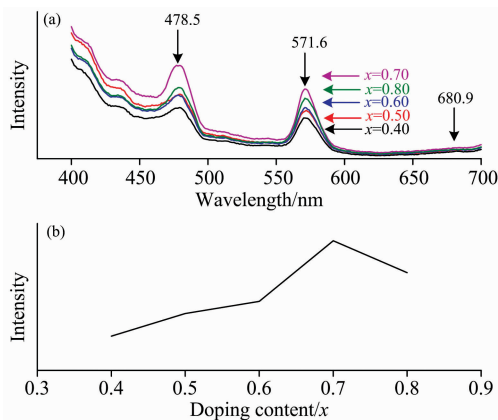


图 4 由荧光分光光度计测得的不同浓度 Dy 元素掺杂样品的荧光光谱(a)、和强度变化(b)

Fig. 4 Fluorescence spectrum (a) and intensity changes (b) of Dy-doped samples with different concentrations measured by fluorescence spectrophotometer

2.4 拉曼-光致发光光谱分析

图 5 是用激光波长 325 nm 的拉曼光谱仪测得的不同浓度 Dy 元素掺杂配比下样品的拉曼光致发光光谱(a)及其强度的变化趋势(c)。通过对比拉曼光致发光光谱与荧光分光光度计测得的荧光光谱,可以看到两组谱图的峰形一致,三组峰位稍有偏移,这是由于荧光分光光度计的入射波长范围较为宽化引起的^[6]。因此拉曼光谱仪不但可以测试荧光材料的光致发光光谱,而且显示的峰形状更规整,并且可以对细微的能级跃迁加以区分。当掺杂量为 $x=0.70$ 时,荧光强度最大。

由图 3、图 4、图 5 中的(c)可知,随着掺杂量的增加,样品的荧光光谱、Raman-PL 光谱以及 Raman 光谱强度均呈现先增后减的变化规律,并在掺杂量 $x=0.70$ 时达到峰值。由于 Dy 元素的加入, Dy 和 Al, O 三种元素组成了 $Dy_3Al_2(OAlO_4)_3$ 相,是晶格常数 $a=b=c=12.084 \text{ \AA}$ 的 Ia-3d 的空间点群。其中 Dy, Al 和 O 之间形成岛状结构,属于稀土铝石榴石晶系^[7]。随着掺杂量的增大,三者之间的匹配程度也逐渐增大,当掺杂量 $x=0.70$ 时, Dy, Al 和 O 原子之间的匹配程度达到最高,但掺杂量继续增大,超过极限值 $x=0.70$ 时,一方面 Dy^{3+} 之间的间距变小,相互之间发生非辐射跃

迁,使得发光强度降低;另一方面,根据 Dy^{3+} 的能级分布, ${}^4F_{9/2}$ 和 ${}^6F_{3/2}$ 之间的能级差与 ${}^6H_{9/2}$ 和 ${}^6H_{15/2}$ 之间的能级差接近,随着 Dy^{3+} 浓度增加, ${}^4F_{9/2} - {}^6F_{3/2}$ 和 ${}^6H_{9/2} - {}^6H_{15/2}$ 或者 ${}^4F_{9/2} - {}^6H_{9/2}$ 和 ${}^6H_{15/2} - {}^6F_{3/2}$ 之间可能会发生交叉驰豫,使得发光强度降低^[8-10]。

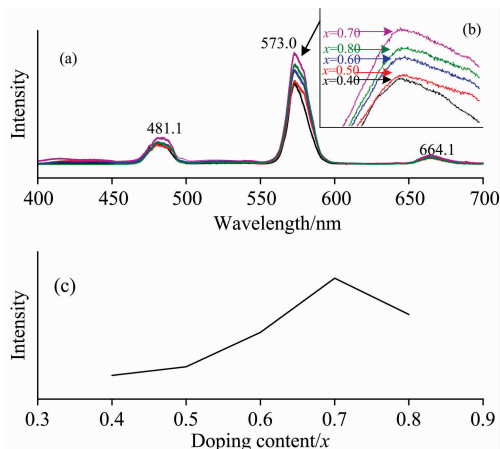


图 5 各种浓度 Dy 元素掺杂样品的 Raman-PL 光谱(a)、局部放大图(b)和强度变化(c)

Fig. 5 Raman-PL spectra (a), local magnification (b) and intensity changes (c) of Dy-doped samples with various concentrations

3 结论

采用 X 射线衍射、拉曼光谱仪和荧光分光光度计分析了不同浓度掺杂硅铝酸盐材料的物相组成、样品表面结构与荧光强度之间的关系。

X 射线衍射图谱和 Raman 光谱表明:当烧结温度为 $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,体系中主要物相为 $Dy_3Al_2(OAlO_4)_3$ 。从拉曼光谱中可以看出在 874.5 cm^{-1} 处的振动峰强度变化趋势与拉曼荧光光谱以及传统荧光光谱中发光强度的变化趋势完全一致,通过和之前掺杂 Tb 元素比较,印证了 874.5 cm^{-1} 处的振动峰与 Dy 和铝氧四面体的伸缩振动相关, 419.9 cm^{-1} 处的振动峰与 Dy 和铝氧四面体的弯曲振动相关。在掺杂量 $x=0.70$ 时达到峰值。该体系材料荧光性能的强弱, $Dy_3Al_2(OAlO_4)_3$ 是主要的影响因素。

Raman-PL 光谱表明:在 325 nm 波长的激发下会产生红黄蓝三种波段,整体呈现出冷白色的荧光,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 874.5 cm^{-1} 处的峰最强相匹配,说明在最佳掺杂浓度 $x=0.70$ 时,体系中的 Dy 与 Al, O 之间的匹配度是最佳的,在此掺杂量下会有最强的荧光强度。

通过比较荧光分光光度计得到的荧光光谱和 Raman-PL 光谱,结合之前对 Tb 元素的研究可知使用拉曼光谱仪选用特定波长的激光器,通过波数和波长之间的转换,同样可以测得荧光材料的荧光光谱,且所得光谱的峰形更加规整,光谱峰强更高,可以广泛应用于荧光材料的研究。

References

- [1] Salehabadi A, Sarrami F, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 744: 574.
- [2] Parc R L, Champagnon B, Dianoux J, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 323(1-3): 155.
- [3] 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.
- [4] CAO Pei-ming, YOU Jing-lin, WANG Jian, et al(曹培明, 尤静林, 王 建, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2018, 38(Suppl. 1): 237.
- [5] Lipinska-Kalita K E, Gramsch S A, Kalita P E, et al. *J. Raman Spectrosc.*, 2005, 36: 938.
- [6] LIANG Xiang-hui, MAO Qiu-ping, et al(梁向晖, 毛秋平, 等). *Analytical Instrumentation(分析仪器)*, 2018, (4): 164.
- [7] Papagelis K, Arvanitidis J, et al. *Physica B*, 1999, 265: 277.
- [8] GUAN Li, ZUO Jin-gai, et al(关 丽, 左金改, 等). *Chinese Journal of Luminescence(发光学报)*. 2011, 32(8): 779.
- [9] Wang Zhengliang, Liang Hongbin, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, 412(4-6): 313.
- [10] YANG Hao, ZHANG Le, et al(杨 浩, 张 乐, 等). *Journal of Nanjing University of Technology • Natural Science Edition(南京工业大学学报 • 自然科学版)*, 2012, 34(2): 16.

Study on Raman Spectra and Fluorescence Spectra of $\text{Dy}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$ in Aluminosilicate Substrates

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 Silicoaluminate substrates doped with Dy at different concentrations are synthesized by high temperature solid state method. X-ray diffraction phase analysis shows that one of the main phases is $\text{Dy}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$. By Raman spectroscopy analysis, the intensity of the Raman peak is at 874.5 cm^{-1} , which is related to the stretching vibration of $\text{Dy}[\text{AlO}_4]$. With the increase of Dy doping content, the intensity of Raman peaks increases first and then decreases. The peak at 419.9 cm^{-1} is related to the bending vibration of $\text{Dy}[\text{AlO}_4]$. With the increase of Dy doping content, the intensity of Raman vibration peak, the peaks of fluorescence spectrum measured by fluorescence spectrophotometer and the photoluminescence spectrum measured by Raman spectrophotometer all show the rule of first increasing and then decreasing. The matching amount of $\text{Dy}[\text{AlO}_4]$ increases gradually, and when the amount of Dy doping exceeds a certain limit, concentration quenching occurs in the system, which results in the decrease of fluorescence properties. Compared with Tb system, the Raman spectra of the two systems have great similarities and slight differences. The Raman vibration peaks of Tb doped materials are 870.0 and 408.0 cm^{-1} . The fluorescence intensity of two kinds of fluorescent materials doped with different elements are consistent, which indicates that the matching amount of rare earth elements with Al (Si) oxygen tetrahedron is the key factor to determine the fluorescence properties of the materials.

Keywords $\text{Dy}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3\text{O}_{12}$; Raman spectra; Fluorescence spectrum; Photoluminescence spectra

(Received May 13, 2019; accepted Sep. 18, 2019)

* Corresponding author