

文章编号: 1000-7032(2010)02-0176-05

真空紫外-紫外光激发下的 $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{TbF}_3$ 的发光性质何久洋¹, 塔西买提·玉苏甫¹, 阿吉木·阿不来¹, 艾尔肯·斯地克¹, 龚兰新^{2*}

(1. 新疆师范大学 数理信息学院物理系, 新疆 乌鲁木齐 830000;

2. 新疆师范大学 生命科学与化学学院化学系, 新疆 乌鲁木齐 830000)

摘要: 在空气中 900 °C 温度下, 对纯天然无水芒硝 (Na_2SO_4) 和 TbF_3 的混合粉末加热 20 min, 制备了 $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{TbF}_3$ 发光材料。并测量了在室温中真空紫外-紫外光下的发射和激发光谱。发射光谱有一系列由于 Tb^{3+} 离子的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j (j=6,5,4,3,2)$ 和 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_j (j=6,5,4,3,2)$ 跃迁发射峰。通过监测 542 nm 处发光得到的激发光谱, 分别由 Tb^{3+} 离子 $4\text{f}^n \rightarrow 4\text{f}^{n-1}5\text{d}$ 跃迁 (187, 193, 218 nm), 基质吸收 (165, 200, 240 nm) 引起的强激发谱和禁戒的 f-f 跃迁产生的弱激发谱组成。在 TbF_3 的掺杂量在 0.3% ~ 2% 范围内, 随着 Tb^{3+} 离子掺杂量的增加, 真空紫外区的激发谱相应地逐渐增强。

关键词: 无水芒硝; $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{TbF}_3$; 真空紫外-紫外光谱; 发光性质**中图分类号:** O482.31**PACS:** 78.55. Hx**PACC:** 3250F; 7855**文献标识码:** A

1 引 言

稀土离子激活硫酸盐得到的荧光体用于发光剂量(LD)测定和成像板(IP), 由于高敏感性和制备简单的特点, 而被广泛研究^[1-9]。Upadeo 和 Moharil 曾研究了 $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$ 和 $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$ 的发射和激发谱^[1]。Rowlands 等^[2]用 Dy (0.1%) 激活 Na_2SO_4 作为新的热释(TL)剂量计。Updhyay 等^[3]制备了 $\text{KNaSO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{MgSO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 荧光体, 研究了它们的 LL 光谱和 PL 光谱, 对两种基质分别掺杂 Tb^{3+} 和 Dy^{3+} 的最佳浓度皆为 0.05%, 并发现它们适合于 LD 测定。对 Na_2SO_4 或 MgSO_4 、 CaSO_4 、 SrSO_4 和 BaSO_4 掺杂 Mn、Dy 或 Tm 得到的热释荧光体已用于放射线成像板。因此, 硫酸盐基质如 CaSO_4 、 MgSO_4 或 Na_2SO_4 都可掺入稀土离子得到发光体。2009 年 Aierken 等人报道了来自中国新疆艾丁湖的天然及热处理无水芒硝 (Na_2SO_4) 的光致发光性质, 艾丁湖无水芒硝在 300 nm 光激发下呈现乳白色发光, 根据感应耦合等离子体质谱分析仪(ICP-MS)检测表明, 它所含杂质的浓度极低, 含量最高的 Nb 也仅为 19.91×10^{-9} , 这意味着来自艾丁湖的无水芒硝是非常纯

的 Na_2SO_4 , 乳白色发光可能源于无水芒硝中的晶体缺陷^[4]。Aierken 等^[5]又研究了掺杂 EuF_3 的天然无水芒硝的发光性质, 结果表明, 掺杂 EuF_3 过少时, 荧光体表现 Eu^{2+} 的性质, 过多时, 荧光体表现 Eu^{3+} 的性质, 经 46 kGy γ 射线辐照后, Eu^{2+} 的发光显著增强, 由于 γ 射线辐照, 促使 Eu^{3+} 向 Eu^{2+} 转变。为了进一步研究无水芒硝性质, 我们研究了天然无水芒硝掺杂 TbF_3 、 EuF_3 和 DyF_3 的真空紫外-紫外光(VUV-UV)激发下的性质, 现在关于稀土离子激活硫酸盐发光材料在真空紫外激发下的发光性质, 尚无详细报道。

本次研究的主要目的是分析用 Tb 激活天然芒硝而获得的 $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Tb}$ 的真空紫外-紫外光激发下的发光性质。

2 实 验

从新疆艾丁湖不同地段采集来了几块天然无水芒硝样品。这些样品在日光下呈乳脂色, 它的薄片是透明的。掺杂 TbF_3 前, 用玛瑙研钵把无水芒硝磨成粉末。然后, 把适量(0.3% ~ 2%)的 TbF_3 (纯度 99.99%) 混入粉末无水芒硝中。混合物装入石英玻璃坩埚中, 放入电炉于空气中在

收稿日期: 2009-10-30; 修订日期: 2009-12-19

基金项目: 国家自然科学基金(10764004, 10964013); 新疆自然科学基金(2009211A09)资助项目

作者简介: 何久洋(1983-), 男, 湖南郴州人, 主要从事固体发光的研究。

E-mail: jiujianghe@yahoo.cn, Tel: (0991)4333633

*: 通讯联系人; E-mail: gonglanxin@126.com, Tel: (0991)4830667

900 °C 下加热 20 min。加热后,把坩埚放在一金属盘上使样品迅速骤冷至室温。骤冷后的固体样品是白色粉末。

天然和掺杂 TbF₃ 的样品的晶体结构用 DX-2000 粉末衍射仪检测,然后,与 ICDD 卡 37-1465 比较确定它们的结构。

整个光谱实验在中国科学院高能物理所同步辐射实验室 VUV 实验站完成。发射和激发光谱由 ARC2SP308 型荧光单色仪测得,探测器为 Hamamatsu H8259-01 光子计数系统。激发光谱用同一条件下水杨酸钠的 VUV 激发光谱校正。所有实验数据均在常温下测量。

3 结果与讨论

3.1 天然无水芒硝和 Na₂SO₄:TbF₃ 的 XRD

Na₂SO₄ 存在从 I-V 的 5 个相。无水芒硝的晶体结构是相 V,为正交晶系,空间群是 *Fddd* [10]。图 1 给出了天然无水芒硝和掺杂不同浓度 TbF₃ 的无水芒硝的 X 射线衍射图谱,TbF₃ 浓度分别为 0.3%,1.5%,2%。从图中看出,天然无水芒硝与 Na₂SO₄:TbF₃ 的 (040) 和 (311) 面的相对衍射强度不同。通过与标准粉末衍射卡片对比,发现 Na₂SO₄:TbF₃ 与标准卡一致,表明掺杂后的无水芒硝是标准 Na₂SO₄ 相 V 结构。而天然无水芒硝可能存在一些杂相,合成过程中高温、骤冷,能有效的消除杂相,且使 TbF₃ 融入 Na₂SO₄ 晶体中。

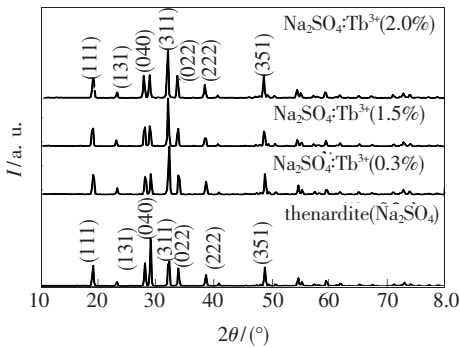


图1 样品的 XRD 分析结果

Fig.1 XRD analysis results of the samples

3.2 Na₂SO₄:TbF₃ 的光谱特性

图 2 是 Na₂SO₄:TbF₃ (1.5%) 在室温下的发射和激发光谱。图 2 右为发射光谱,发射峰分别属于 Na₂SO₄ 中 Tb³⁺ 离子的 ⁵D₃→⁷F_J (J = 6, 5, 4, 3, 2) 和 ⁵D₄→⁷F_J (J = 6, 5, 4, 3, 2) 两个系列。

Yamashita 等 [6,7] 曾观测了 MgSO₄:Tb³⁺, Na(2%), CaSO₄:Tb³⁺, Na(2%), SrSO₄:Tb³⁺, Na(2%) 和 BaSO₄:Tb³⁺, Na(2%) 的光致发光光谱。与 Yamashita 等的样品相比,Na₂SO₄:TbF₃ 的发射谱性质没有因基质改变而变化,除了 ⁵D₃ 与 ⁵D₄ 系列的相对效率比有所不同。

图 2 左是通过监测 ⁵D₄→⁷F₅ 发射 (542 nm) 获得的 Na₂SO₄:TbF₃ (1.5%) 的激发光谱。激发谱可分为两个部分:(1)150~250 nm,此区域谱带强,峰形复杂,峰值位于 165,187,193,200,218,240 nm 处;(2)270~360 nm,此区域激发谱较弱,峰值在 271,284,303,317,340,351 nm 处。

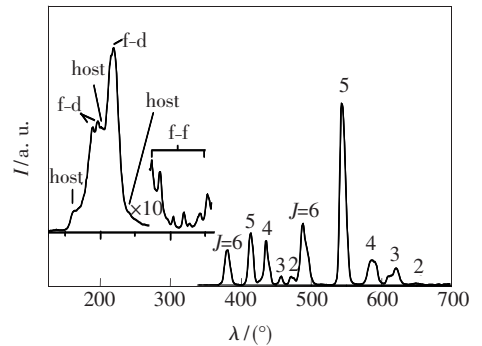


图2 Na₂SO₄:TbF₃ (1.5%) 的发射光谱和激发光谱
Fig.2 Emission and excitation spectra of Na₂SO₄:TbF₃ (1.5%)

图 3 是为了与 Na₂SO₄:TbF₃ 荧光体比较而分别观测到的天然无水芒硝、Na₂SO₄:DyF₃ 和 Na₂SO₄:EuF₃ 的激发谱,图 3(a)即为天然无水芒硝的激发谱,虽然光谱强度较弱,但可看出峰值大约位于 165,200,240,270 nm 处,图 3(b)和 (c)即 Na₂SO₄:DyF₃ 和 Na₂SO₄:EuF₃ 的激发谱,两个谱带相似,峰值也大约位于 165,200,240,270 nm 处,其中 200 nm 的峰值最大,没有明显的观测到 Dy³⁺、Eu³⁺ 离子的 f-d 跃迁。通过分析和比较,我们把 Na₂SO₄:TbF₃ 的激发光谱归为三类。(1)禁戒 f-f 跃迁,此系列多分布在紫外至可见光区,强度弱,半峰窄。在 Na₂SO₄:TbF₃ 中,271,284,303,317,340,351 nm 处的峰较弱,对应于 Tb³⁺ 离子的 ⁷F₆→⁵I₇、⁷F₆→⁵I₈、⁷F₆→⁵H₆、⁷F₆→⁵H₇、⁷F₆→⁵L₇ 和 ⁷F₆→⁵D₂ 的跃迁 [6,7,13]。(2) f-d 自旋允许带,187,193,218 nm 左右处的激发峰谱线宽、强度较强,属于 Tb³⁺ 离子允许的 ⁴f⁸→⁴f⁷5d¹ 跃迁,这几个谱带在很多 Tb 激活的 VUV 荧光体中都能观测到 [14~16],由于 5d 轨道裸露在外,受基质影响较

大,所报道的峰值位置不一。(3)基质吸收,根据图 2 和图 3 推断, $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{TbF}_3$ 中的 164,200,240 nm 处的激发带应属于基质 Na_2SO_4 的吸收。综上所述,在 150 ~ 250 nm 区域特别是 180 ~ 200 nm 区,集合 $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ 跃迁和基质吸收的多种谱带,多种谱带叠加的结果导致此区域的复杂性。

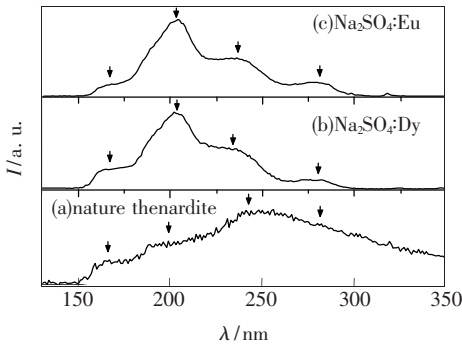


图 3 (a) 天然无水芒硝, (b) $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{DyF}_3$ 和 (c) $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{EuF}_3$ 的激发光谱

Fig. 3 Excitation spectra of (a) nature thenardite, (b) $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{DyF}_3$ and (c) $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{EuF}_3$. Positions of arrows correspond to the peaks of excitation bands.

3.3 不同 Tb^{3+} 掺杂量对 $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{TbF}_3$ 激发光谱的影响

在 0.3% ~ 2.0% 范围内改变 TbF_3 掺杂量,研究了各 TbF_3 浓度下, $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{TbF}_3$ 材料的发光性质。如图 4 所示, $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{TbF}_3$ 的高能区激发光谱对掺杂浓度的大小变化较明显, TbF_3 浓度在 0.3% ~ 1.5% 范围内, 218 nm 处的激发谱明显增强, 1.5% ~ 2.0% 内, 光谱强度有所减弱, 这是由于 218 nm 的激发谱来自 Tb^{3+} 离子 $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ 跃迁, 表现出浓度猝灭。而 120 ~ 200 nm 的激发谱强度随着掺杂浓度的增加持续增强。张慰萍等^[17]曾在 Tb^{3+} 激活的稀土正硼酸盐中发现类似现象, 在 1.0% ~ 10% 范围内, $\text{LnBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 随着 Tb^{3+} 浓度的增加, 高能激发带(包括高能 5d 带和基质吸收带)的增强明显大于低能激发带的增强。我们把 $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{TbF}_3$ (0.3%, 1.5% 和 2.0%) 在 193, 200, 218 nm 处激发光谱的强度比 ($I_{193}/I_{218}, I_{200}/I_{218}$) 列在表 1, 从表 1 可知, 当 TbF_3 浓度在 0.3%, 1.5%, 2.0% 时, I_{193}/I_{218} 分别为 0.32、0.58、0.78, I_{200}/I_{218} 分别为 0.35、0.55、0.89, I_{200}/I_{218} 比 I_{193}/I_{218} 的增幅大。如前文所述, $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{TbF}_3$ 在真空紫外区吸收谱的结构较复杂, 可能因

为基质吸收和 Tb^{3+} 离子 $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ 跃迁所产生的多种谱带叠加所致, 193, 200 nm 的激发谱分别属于 $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ 跃迁和基质吸收, 因此, 我们假设在 TbF_3 浓度 0.3% ~ 2.0% 下, 高能区域的激发谱显著增强, 主要原因应归于 Na_2SO_4 基质的吸收, 基质吸收带与 Tb^{3+} 离子的 f-d 跃迁带相重合, 然后与 Tb^{3+} 离子之间发生能量传递。而 240 nm 附近的另一个基质吸收带也随着掺杂浓度的增加而增强, 验证了我们的假设。

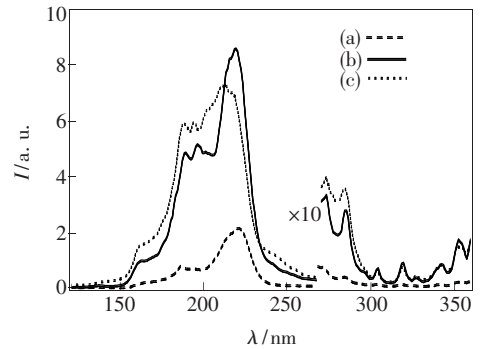


图 4 不同 TbF_3 浓度下 (a) $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{TbF}_3$ (0.3%); (b) $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{TbF}_3$ (1.5%); (c) $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{TbF}_3$ (2.0%) 的激发光谱

Fig. 4 Excitation spectra of $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Tb}$ with different concentration of Tb (a) $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{TbF}_3$ (0.3%); (b) $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{TbF}_3$ (1.5%); (c) $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{TbF}_3$ (2.0%) .

表 1 $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{TbF}_3$ 发光粉 193, 200, 218 nm 的相对激发强度比 ($I_{193}/I_{218}, I_{200}/I_{218}$)

Table 1 The relative intensity ratio of excitation spectra at 193, 200 and 218 nm ($I_{193}/I_{218}, I_{200}/I_{218}$) in $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{TbF}_3$ phosphors.

x_{Tb}	0.3%	1.5%	2.0%
I_{193}/I_{218}	0.32	0.58	0.78
I_{200}/I_{218}	0.35	0.55	0.89

4 结 论

天然无水芒硝通过掺杂 TbF_3 而获得的发光材料: 1) 晶体结构与标准无水芒硝即 Na_2SO_4 相 V 一致。2) 在真空紫外-紫外区范围内有一系列较强的激发谱, 对应于 Tb^{3+} 离子 $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ 跃迁和 Na_2SO_4 基质吸收。3) Na_2SO_4 基质吸收随着掺杂浓度的增大而增强。

参 考 文 献:

- [1] Upadeo S V, Moharil S V. Radiation-induced valence changes in Eu-doped phosphors [J]. *J. Phys. : Condens. Matter*, 1997, **9**(3):735-746.
- [2] Rowlands A P, Tyagi A K, Karali T. Spectrally resolved luminescence of undoped and Dy^{3+} doped Na_2SO_4 [J]. *Radiat. Prot. Dosim.*, 2002, **100**(1-4):55-60.
- [3] Upadhyay A, Dhoble S J, Rai R, *et al.* Synthesis of $\text{KNaSO}_4:\text{Tb}^{3+}$ and $\text{MgSO}_4:\text{Dy}^{3+}$ phosphors for lyoluminescence dosimetry [J]. *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B*, 2008, **266**(11):2594-2598.
- [4] Sidike Aierken, Niyazi Keyoumu, Zhu Hengjiang, *et al.* Photoluminescence properties of thenardite from Ai-Ding Salt Lake, Xinjiang, China [J]. *Phys. Chem. Miner.*, 2009, **36**(3):119-126.
- [5] Sidike Aierken, Abu Zayed Mohammad Saligur R, He J Y, *et al.* Photoluminescence properties of thenardite activated with Eu [J]. *J. Luminescence*, 2009, **129**(11):1271-1275.
- [6] Yamashita N, Hamada T. Photoluminescence of the $\text{MgSO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Na}^+$ power phosphor [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**(3A):1326-1328.
- [7] Yamashita N. Photoluminescence and thermoluminescence of MgSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 , and BaSO_4 powder phosphors activated with Tb^{3+} [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, **40**(12):6732-6736.
- [8] Sanaye S S, Dhabekar B S, Kumar R, *et al.* Energy transfer process in $\text{CaSO}_4:\text{Tb}, \text{Ce}$ phosphor [J]. *J. Luminescence*, 2003, **105**(1):1-8.
- [9] Matthews R J, Stoebe T G. Thermoluminescent spectra and optical absorption in $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ [J]. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1982, **15**(30):6271-6280.
- [10] Yang Zhiping, Wang Shaoli, Yang Guangwei, *et al.* Preparation and luminescent properties of green $\text{NaCaPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(1):81-84 (in Chinese).
- [11] Wang Fang, Song Hongwei, Dong Biao. Luminescence properties of Ce^{3+} and Tb^{3+} ions codoped strontium borate phosphate phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(1):102-106 (in Chinese).
- [12] Nord A G. Refinement of the crystal structure of thenardite, $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{V})$ [J]. *Acta Chem. Scand.*, 1973, **27**(3):814-822.
- [13] Tsuboi T. Optical properties of $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -codoped borosilicate glass [J]. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 2004, **25**(2):95-101.
- [14] Wanga Dan, Wang Yuhua. Optical properties of $(\text{Y}, \text{Tb})\text{PO}_4$ under VUV excitation [J]. *Materials Chem. Phys.*, 2009, **115**(2-3):699-702.
- [15] Chengjun Duan, Junlin Yuan, Xinxin Yang, *et al.* Luminescent properties of $\text{REBa}_3\text{B}_5\text{O}_{18}$ ($\text{RE} = \text{Lu}, \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Eu}$) under VUV excitation [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2005, **38**(19):3576-3579.
- [16] Mikhailik V. B. VUV sensitization of Mn^{2+} emission by Tb^{3+} in strontium aluminate phosphor [J]. *Materials Lett.*, 2009, **63**(9-10):803-805.
- [17] Zhang Weiping, Mayolet A, Krupa J C. Luminescence of Tb^{3+} in rare earth orthoborates excited vacuum-ultraviolet radiation [J]. *Chin. J. Materials Research* (材料研究学报), 1999, **3**(13):234-238 (in Chinese).

Photoluminescence Properties of $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{TbF}_3$ under VUV-UV Light Excitation

HE Jiu-yang¹, TAXIMAITI Yusupu¹, AJIMU Abulai¹, AIERKEN Sidike¹, GONG Lan-xin²

(1. School of Mathematics, Physics and Information Sciences, Xinjiang Normal University, Xinjiang Urumqi 830000, China;

2. School of Life Science and Chemistry, Xinjiang Normal University, Xinjiang Urumqi 830000, China)

Abstract: $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{TbF}_3$ phosphors were prepared by heating pure natural thenardite with TbF_3 at 900 °C for

20 min in air. Their photoluminescence (PL) spectra were observed under vacuum ultraviolet (VUV)-ultraviolet (UV) light excitation at room temperature. We observed two emission series assigned to the electronic transitions from 5D_4 and 5D_3 to 7F_J ($J = 6, 5, 4, 3$ and 2) of Tb^{3+} in Na_2SO_4 . The excitation spectrum was consisted of (1) strong bands assigned to the $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ transitions (186, 190 and 218 nm), (2) the host absorption (163, 200 and 240 nm) and (3) weak bands assigned to the forbidden f-f transitions of Tb^{3+} . The relative excitation efficiency in VUV light region is increased with increase of TbF_3 contents in 0.3% ~ 2.0% range, and the relative excitation efficiency of only the host absorption in UV light region is increased with increase of TbF_3 contents. This preparation method would be useful for creating new phosphors using pure natural minerals that cannot be synthesized artificially as host crystals.

Key words: thenardite; $Na_2SO_4:TbF_3$; vacuum-ultraviolet-ultraviolet; luminescent properties

CLC number: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 3250F; 7855

Document code: A

Received date: 2009-10-30

《发 光 学 报》

——中文核心期刊(物理学类;无线电电子学、电信技术类)

《发光学报》是中国物理学会发光分会与中国科学院长春光学精密机械与物理研究所共同主办的中国物理学会发光分会的学术会刊。该刊是以发光学、凝聚态物质中的激发过程为专业方向的综合性学术刊物。

《发光学报》于1980年创刊,曾于1992年,1996年,2000年和2004年连续四次被《中文核心期刊要目总览》评为“物理学类核心期刊”,并于2000年同时被评为“无线电电子学、电信技术类核心期刊”。2000年获中国科学院优秀期刊二等奖。现已被《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》和“万方数据资源系统”等列为源期刊。英国《科学文摘》(SA)自1999年;美国《化学文摘》(CA)和俄罗斯《文摘杂志》(AJ)自2000年;美国《剑桥科学文摘社网站》自2002年;日本《科技文献速报》(CBST, JICST)自2003年已定期收录检索该刊论文;2008年被荷兰“Elsevier Bibliographic Databases”确定为源期刊;2010年被美国“EI”确定为源期刊。2001年在国家科技部组织的“中国期刊方阵”的评定中,《发光学报》被评为“双效期刊”。2002年获中国科学院2001~2002年度科学出版基金“择重”资助。2004年被选入《中国知识资源总库·中国科技精品库》。本刊内容丰富、信息量大,主要反映本学科专业领域的科研和技术成就,及时报道国内外的学术动态,开展学术讨论和交流,为提高我国该学科的学术水平服务。

《发光学报》为双月刊,A4开本,144页,国内外公开发行。国内定价:40元,全年240元,全国各地邮局均可订阅。《发光学报》欢迎广大作者、读者广为利用,踊跃投稿。

地 址:长春市东南湖大路3888号

《发光学报》编辑部

邮 编:130033

电 话:(0431)86176862, 84613407

E-mail: fgxbt@126.com

国内统一刊号: CN 22-1116/O4

国际标准刊号: ISSN 1000-7032

国内邮发代号: 12-312

国外发行代号: 4863BM

http://www.fgxb.org