

# SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Pr<sup>3+</sup> 中的热激发\*

吕少哲<sup>1)</sup> 陈宝玖<sup>1)</sup> 黄世华<sup>1)</sup> 王笑军<sup>2)B)</sup> 陆丽珠<sup>3)</sup> 严懋勋<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>中国科学院激发态物理重点实验室, 长春 130021)

<sup>2)</sup>Department of Physics, Georgia Southern University, Statesboro, GA 30460, USA)

<sup>3)</sup>Department of Physics and Astronomy, University of Georgia, Athens, GA 30602, USA)

(2002 年 7 月 9 日收到 2002 年 8 月 26 日收到修改稿)

研究了 SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Pr<sup>3+</sup> 的光谱中<sup>3</sup>P<sub>1</sub>和<sup>1</sup>I<sub>6</sub>的发射. 用<sup>3</sup>P<sub>1</sub>→<sup>3</sup>H<sub>5</sub>与<sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>3</sup>H<sub>5</sub>发射强度之比测量了温度, 通过<sup>1</sup>I<sub>6</sub>→<sup>1</sup>G<sub>4</sub>与<sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>1</sup>G<sub>4</sub>发射强度之比, 讨论了热激发对<sup>3</sup>P<sub>0</sub>可见光发射效率的影响.

关键词: 热激发, 温度测量, 三价镨离子

PACC: 7855, 7820C

## 1. 引 言

稀土离子中有一些相距很近的能级, 位于上能级的电子通过发射声子弛豫到下能级, 位于下能级的电子也能够吸收声子热激发到上能级, 能级上的电子数目处于动态平衡中. 上能级的布居随着温度升高而增大, 温度升高到一定值, 就可能观察到它的发光. 它与下能级发光强度的比为温度的函数. 用这类材料可以做成温度传感器.

热平衡能级间的这种行为也可能应用于反 Stokes 荧光制冷. 激发下能级, 在不太低的温度下, 有一部分电子被热激发到上能级, 发射出能量比激发光子更高的光子, 从基质带走一部分热量. 当然, 由于发射不仅是到基态的最低 Stark 能级, 到其他能级的发射最终都还要发射光子或者声子回到基态, 究竟能否获得纯制冷效应还需考虑这些过程产生的总热量.

本文先讨论了处于热平衡中的两个能级的发光强度和寿命, 然后研究了 SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Pr<sup>3+</sup> 中<sup>3</sup>P<sub>1</sub>和<sup>1</sup>I<sub>6</sub>的发射. 用<sup>3</sup>P<sub>1</sub>→<sup>3</sup>H<sub>5</sub>与<sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>3</sup>H<sub>5</sub>发射强度之比测量了温度, 用<sup>1</sup>I<sub>6</sub>→<sup>1</sup>G<sub>4</sub>光谱讨论了热激发对<sup>3</sup>P<sub>0</sub>可见光发射效率的影响.

## 2. 处于热平衡中的两个能级的发光强度和寿命

考虑如图 1(a)所示的能级系统, 设能级 1 和 2 的简并度分别为  $g_1$  和  $g_2$ , 它们之间的能量差  $\Delta$  比能级 2 到基态 0 的能量差小得多. 在热平衡下, 这两个能级上布居的比为

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2} e^{-\Delta/k_B T}, \quad (1)$$

式中  $k_B$  为 Boltzmann 常量. 设能级 1 和 2 到基态 0 的跃迁速率分别为  $\gamma_{10}$  和  $\gamma_{20}$ , 能级 2 到能级 1 的跃迁速率为  $\gamma_{21}$ , 能级 1 到能级 2 热激发的速率为  $\gamma_{12}$ . 在热平衡比电子跃迁快很多的近似下,

$$\frac{\gamma_{21}}{\gamma_{12}} = \frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2} e^{-\Delta/k_B T}. \quad (2)$$

能级 1 和 2 都以指数形式衰减, 它们的转函数分别为  $1/(s + \gamma_1)$  和  $1/(s + \gamma_2)$ , 其中  $s$  为 Laplace 变换的自变量. 按照文献 [1] 中的方法, 在  $e(t) = \delta(t)$  激发能级 1 的情况下, 这个系统可以用图 1(b) 的框图表示.

两个能级的发光分别正比于  $g_1 F_1$  和  $g_2 F_2$ , 由图 1(b) 直接得到  $F_1(t)$  和  $F_2(t)$  的 Laplace 变换

$$\hat{F}_1(s) = \frac{1 + \gamma_{21} \hat{F}_2(s)}{s + \gamma_1}, \quad \hat{F}_2(s) = \frac{\gamma_{12} \hat{F}_1(s)}{s + \gamma_2}.$$

\* 国家重点基础研究发展规划项目(批准号: G1998061309) 国家自然科学基金(批准号: 50102006 和 10274083) 资助的课题.

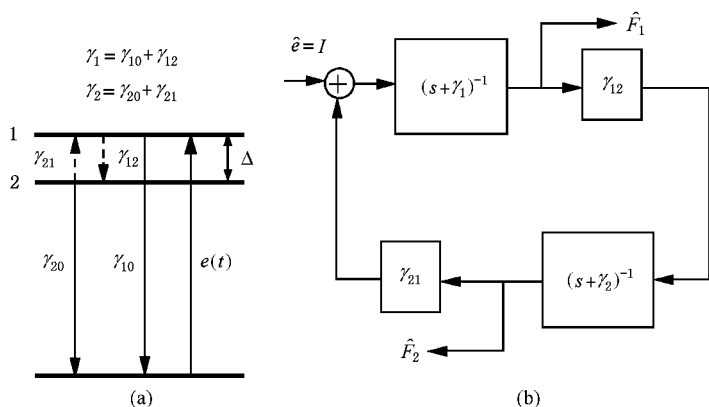


图 1 (a)为处于热平衡中的两个能级和它们的跃迁;(b)表示(a)所示过程的框图

解方程,得到

$$\hat{F}_1 = \frac{s + \gamma_2}{s^2 + (\gamma_1 + \gamma_2)s + (\gamma_1\gamma_2 - \gamma_{12}\gamma_{21})}$$

$$= \frac{A}{s + s_1} + \frac{B}{s + s_2},$$

$$\hat{F}_2 = \frac{\gamma_{12}}{s_1 - s_2} \left( \frac{1}{s + s_2} - \frac{1}{s + s_1} \right),$$

式中

$$s_1 = \frac{1}{2} \left[ (\gamma_1 + \gamma_2) + \sqrt{(\gamma_1 - \gamma_2)^2 + 4\gamma_{12}\gamma_{21}} \right],$$

$$s_2 = \frac{1}{2} \left[ (\gamma_1 + \gamma_2) - \sqrt{(\gamma_1 - \gamma_2)^2 + 4\gamma_{12}\gamma_{21}} \right],$$

$$A = \frac{s_1 - \gamma_2}{s_1 - s_2}, \quad B = \frac{\gamma_2 - s_2}{s_1 - s_2}.$$

由于  $\gamma_1 \approx \gamma_{12} \gg \gamma_2 > \gamma_{21}$ , 根据(2)式可以近似得到

$$s_1 \approx \gamma_1, \quad s_2 \approx \gamma_{20} + \gamma_{10} \frac{g_1}{g_2} e^{-\Delta/k_B T} = \gamma_2',$$

于是,有

$$F_1 \propto e^{-\gamma_1 t} + e^{-\Delta/k_B T} e^{-\gamma_2' t},$$

$$F_2 \propto e^{-\gamma_2' t} - e^{-\gamma_1 t}.$$

由于  $\gamma_1 \gg \gamma_2'$ , 能级 1 和 2 发光衰减的尾部具有相同的时间常量  $1/\gamma_2'$ .

由(4)式可以进一步得到,能级 1 和 2 在脉冲光源激发下的积分强度或者连续光源激发下的稳态强度比等于

$$\frac{I_1}{I_2} = R = R_0 e^{\frac{\Delta}{k_B T} (1/T_0 - 1/T)},$$

式中,  $R_0$  为温度  $T_0$  时两者的强度比.

### 3. 实验结果与讨论

实验样品为  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}, \text{Mg}$  单晶光纤,制备方法见文献[2]. 可见光区光谱用 FluoroMax-2 荧光光度计(Jobin Yvon-Spex)测量. 首先测量样品在两个已知温度下的光谱,确定(5)式中的参量  $R_0$  和  $\Delta$ . 在温度测量实验中,将样品固定在温度可调的电烙铁头上,测量光谱. 近红外光谱测量用可调谐染料激光器作为光源,激发  $\text{Pr}^{3+}$  的  $^3\text{P}_1$  能级(465nm),发光通过 D330 单色仪分光后,由 S1 阴极的光电倍增管探测.

#### 3.1. 用 $^3\text{P}_1$ 和 $^3\text{P}_0$ 能级发光的相对强度测量温度

$\text{Pr}^{3+} ^3\text{P}_1$  的发射可以在较高温度下观察到,与  $^3\text{P}_0$  发光强度的比随温度升高而增大. Judd-Ofelt 理论分析的结果表明,  $^3\text{P}_1$  的跃迁中以  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$  的分支比为最大[3]. 在  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}, \text{Mg}$  中测量得到  $T_0 = 295\text{K}$  时  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$  与  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$  的强度比  $R_0 = 1.658$ ,  $R_0(363\text{K})/R_0(296\text{K}) = 2.02$ . 将这些数据代入(5)式得到  $\Delta = 792 \text{ cm}^{-1}$ . 方程(5)给出的  $R$  与温度的关系如图 2 所示.

图 3 为调节到不同温度时,置于电烙铁头上的样品在 510—560 nm 范围内的发射光谱,图 3 中所标的温度是由图 2 或方程(5)确定的.

#### 3.2. $^1\text{I}_6$ 对 $^3\text{P}_0$ 可见光区发光量子效率的影响

用光子级联发射测量得到的室温下  $^3\text{P}_0$  可见光区发射量子效率为(70—80)% 排除了其他原因后,我们提出  $^3\text{P}_0$  到  $^1\text{I}_6$  和  $^3\text{P}_1$  的热激发是使量子效率明

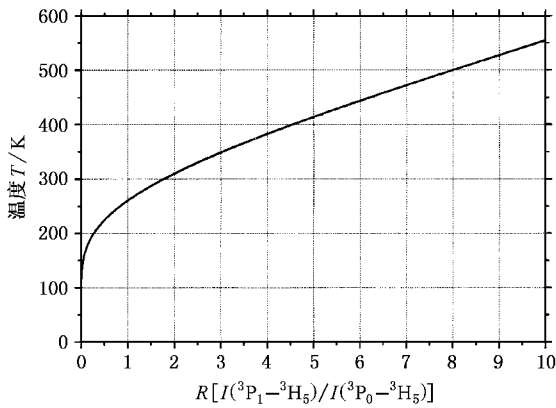


图2  ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_5$  与  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$  发射强度比  $R$  与温度  $T$  的关系

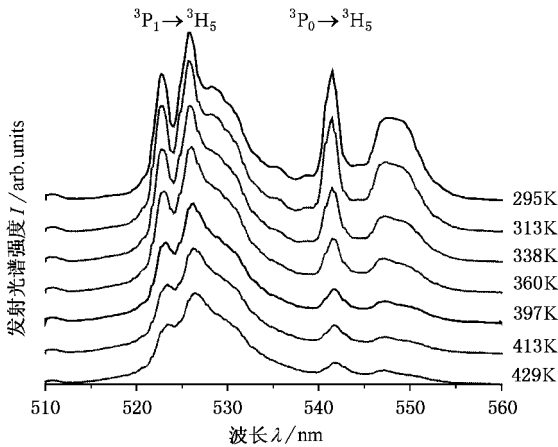


图3 不同温度下 SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Pr,Mg 中 Pr<sup>3+</sup> 的  ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_5$  和  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$  发射光谱 光谱上所标的温度是由测得的  ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_5$  和  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$  发射的相对强度按方程(5)计算得到的

显小于 1 的原因<sup>[4]</sup>. 由 SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 中 Pr 的能级位置<sup>[5]</sup> 估计,  ${}^1I_6$  和  ${}^3P_1$  两个能级中  ${}^1I_6$  的布居大, 而且, 位于近红外区的  ${}^1I_6 \rightarrow {}^1G_4$  发射的分支比接近 50%<sup>[3]</sup>. 本

文的光谱测量可以为这个模型提供进一步证据.

用可调谐染料激光器 465nm 激发  ${}^3P_1$  测量 12500—10000cm<sup>-1</sup> 范围内的发射光谱(图 4), 在这个范围内的发射来自  ${}^1I_6$  和  ${}^3P_0$  到  ${}^1G_4$  跃迁, 在低温下, 则仅有  ${}^3P_0$  到  ${}^1G_4$  的发射. 比较室温和液氮温度下的发射光谱, 可以区分不同来源的谱线. 把室温下的光谱分解为多条高斯曲线的和, 然后把来自  ${}^3P_0$  的谱线和来自  ${}^1I_6$  的谱线分别相加, 由两部分光谱的面积得到室温下  $\mathcal{K}({}^3P_0 \rightarrow {}^1G_4) / \mathcal{K}({}^1I_6 \rightarrow {}^1G_4) = 0.44$ .

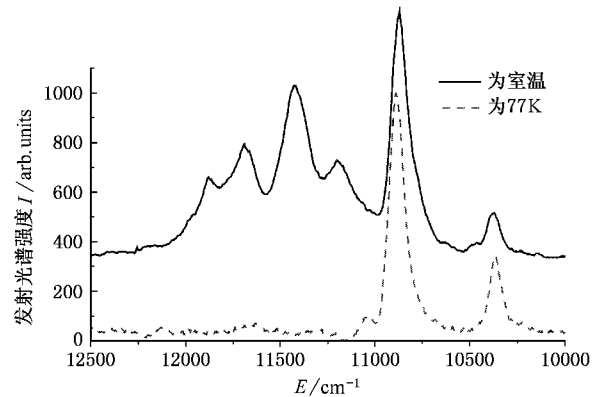


图4 室温和 77K 下  ${}^1I_6 \rightarrow {}^1G_4$  和  ${}^3P_0 \rightarrow {}^1G_4$  发射光谱

用文献[6]中 SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Pr<sup>3+</sup> 的  $\Omega$  参量和文献[3]中的约化矩阵元数值, 忽略基质折射率在  ${}^1I_6 \rightarrow {}^1G_4$  和  ${}^3P_0 \rightarrow {}^1G_4$  发射波长处的差别, 得到  ${}^3P_0 \rightarrow {}^1G_4$  与  ${}^1I_6 \rightarrow {}^1G_4$  跃迁速率之比为 0.1364,  $\mathcal{K}({}^3P_0 \rightarrow {}^1G_4) / \mathcal{K}({}^1I_6 \rightarrow {}^1G_4) = 0.1364 \times N({}^3P_0) / N({}^1I_6)$ , 这里  $N({}^3P_0) / N({}^1I_6)$  是  ${}^3P_0$  与  ${}^1I_6$  上布居的比. 由文献[5]中给出的能级, 得到室温下  $N({}^3P_0) / N({}^1I_6) = 3.125$ , 这样估计得到的  $\mathcal{K}({}^3P_0 \rightarrow {}^1G_4) / \mathcal{K}({}^1I_6 \rightarrow {}^1G_4) = 0.43$  与实验值十分符合.

- [1] Huang S H and Lou L R 1989 *Acta Phys. Sin.* **38** 422 (in Chinese)  
[黄世华、娄立人 1989 物理学报 **38** 422]
- [2] Huang S H, Lu L Z, Jia W Y, Wang X J, Yen W M, Srivastava A M and Setlur A A 2001 *Chem. Phys. Lett.* **348** 11
- [3] Pappalardo R C 1976 *J. Lumin.* **14** 159
- [4] Huang S H, Chen B J, Wang X J and Yen W M 2002 *Chin. J. Lu-*

*min.* **23** 223 (in Chinese) [黄世华、陈宝玖、王笑军、严懋勋 2002 发光学报 **23** 223]

- [5] Zandi B, Merkle L D, Gruber J B, Wortman D E and Morrison C A 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 1047
- [6] Merkle L D, Zandi B, Moncorge R, Guyot Y, Verdun H R and McIntosh B 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 1849

# Thermal excitations in $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}^{3+}$ \*

Lü Shao-Zhe<sup>1)</sup> Chen Bao-Jiu<sup>1)</sup> Huang Shi-Hua<sup>1)</sup> Wang Xiao-Jun<sup>2,B)</sup> Lu Li-Zhu<sup>3)</sup> W M Yen<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Key Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China)

<sup>2)</sup>Department of Physics, Georgia Southern University, Statesboro, GA 30460, USA)

<sup>3)</sup>Department of Physics and Astronomy, University of Georgia, Athens, GA 30602, USA)

(Received 9 July 2002; revised manuscript received 26 August 2002)

## Abstract

In this paper, we have studied the emission spectra from the thermally excited  $^3\text{P}_1$  and  $^1\text{I}_6$  states in  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}^{3+}$ . The ratio of the emission intensities of  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$  and  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$  transitions is applied to measure temperature. It is also pointed out that the thermally excited  $^1\text{I}_6$  emission plays an important role in decreasing the quantum efficiency of the  $^3\text{P}_0$  visible emission.

**Keywords** : thermally excitation, temperature measurement, trivalent praseodymium ion

**PACC** : 7855, 7820C

---

\* Project Supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. G1998061309) and by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50102006 and 10274083).