

# YAG :Pr<sup>3+</sup> 的真空紫外光谱分析及其 4f5d 能级的研究<sup>\*</sup>

孟春霞<sup>1)</sup> 黄世华<sup>1)</sup> 由芳田<sup>1)†</sup> 常建军<sup>1)</sup> 彭洪尚<sup>1)</sup> 陶 冶<sup>2)</sup> 张国斌<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> 北京交通大学光电子技术研究所, 北京 100044)

<sup>2)</sup> 中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室, 北京 100039)

<sup>3)</sup> 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230026)

(2005 年 1 月 21 日收到, 2005 年 3 月 17 日收到修改稿)

用共沉淀法制备出不同掺杂浓度的钇铝石榴石(Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, YAG):Pr<sup>3+</sup> 粉末. 在不同温度下用同步辐射的真空紫外光(VUV)作为激发光源测量了其发射和激发光谱. 对 YAG :Pr<sup>3+</sup> 被 VUV 激发后的发光过程进行了分析, 并估算了 YAG :Pr<sup>3+</sup> 的声子能量、黄昆因子 *S* 及 Stokes 位移. 当用 170nm 光激发样品时, 可能存在自陷激子和通过自陷激子能量传递引发的 <sup>3</sup>P<sub>0</sub> 发射, 这种跃迁途径不同于用 240nm 和 289nm 两个波长激发后的跃迁途径. 对 Pr<sup>3+</sup> 在 YAG 中的 4f5d 能级进行了研究, 从而对其 4f5d 组态有了一个较清晰的认识.

关键词: YAG :Pr<sup>3+</sup>, 同步辐射, 4f5d 能级, VUV

PACC: 7855, 7820

## 1. 引 言

研究稀土离子 4f<sup>*n*-1</sup>5d 组态是探索闪烁体材料、量子剪裁材料、短波长激光材料、真空紫外探测材料等新材料的要求, 也是稀土离子能级结构理论的必然发展. 稀土离子 4f<sup>*n*</sup> 组态内的跃迁是由相反宇称波函数混杂决定的, 由于 4f<sup>*n*-1</sup>5d 是距 4f<sup>*n*</sup> 最近的一个宇称相反的组态, 它的结构对 4f<sup>*n*</sup> 组态内跃迁性质也有重要影响. 近年来, 同步辐射的发展为实验提供了理想的高能激发源, 有利于量子剪裁和闪烁体材料的研究, 也促进了 4f<sup>*n*-1</sup>5d 组态的研究. Dorenbos 总结了数百种材料中稀土离子最低的 4f<sup>*n*-1</sup>5d 能级位置规律<sup>[6-8]</sup>, Pr<sup>3+</sup> 的 4f5d 组态的研究开始深入<sup>[4,5]</sup>.

YAG 单晶是一种被广泛应用的激光介质材料, 具有优异的高温抗蠕变性能, 在很宽的光谱范围内有良好的透明性. Batygov, Weber, Meilman 等人对 YAG :Pr<sup>3+</sup> 4f5d 组态在紫外区的吸收、激发和发射光谱都有报道<sup>[6-8]</sup>. 近年来 Xie, Cheung, Ganem 等人用双光子吸收(TPA)或激发态吸收(ESA)研究了 YAG :Pr<sup>3+</sup> 4f5d 组态的发光性质<sup>[9-11]</sup>, 但对 YAG :Pr<sup>3+</sup> VUV 区域内 4f5d 光谱的报道却很少. 本文利用同步辐射

作为 VUV 激发源直接给出了 YAG :Pr<sup>3+</sup> 在这一区域的激发和发射光谱, 对其发光过程和 4f5d 能级进行了分析; 估算了 YAG :Pr<sup>3+</sup> 的声子能量、黄昆因子 *S* 及 Stokes 位移.

## 2. 实 验

用共沉淀法合成了 YAG :Pr<sup>3+</sup> 粉末. 实验中所用稀土氧化物纯度均为 99.99%, 其余试剂均为分析纯. 具体实验方法如下: 将 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液(0.3mol/l), Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液(0.3mol/l)和 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液(0.5mol/l)按照一定的化学计量比混合后, 与氨水同时滴加到 pH 值为 8 的缓冲溶液中, 不断搅拌, 获得白色沉淀. 沉淀经水洗, 醇洗, 烘干后再放入立式炉中在 1250℃ 煅烧 2h 即得 YAG :Pr<sup>3+</sup> 粉末. 样品的 XRD 谱图表明物相较纯且结晶良好, 如图 1 所示.

样品的物相用 Rigaku D/max-2000 转靶 x 射线衍射仪分析, 辐射源是 CuKα 线, 扫描步长为 0.02°. VUV 光谱在中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室和中国科学技术大学国家同步辐射实验室测量获得, 其中发射光谱由 ARC-275 型和 ARC-308 型单色仪测得; 激发光谱由 ARC-502 型单色仪测得;

<sup>\*</sup> 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(批准号: 2003CB314707), 国家自然科学基金(批准号: 10204001 和 10374002), 北京市科技新星计划(批准号: 2004B10), 北京交通大学基金资助项目(批准号: 2002RC032)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: ftyou@center.njtu.edu.cn

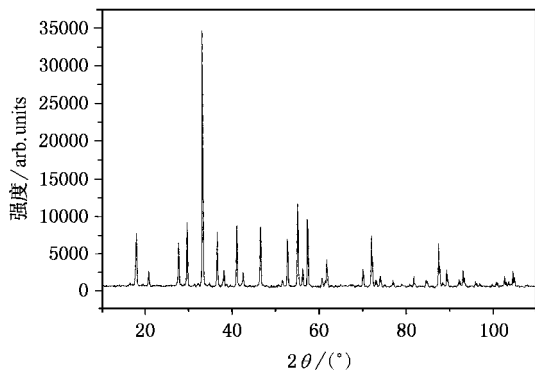


图 1 YAG :Pr<sup>3+</sup> 粉末的 XRD 图

Hamamatsu H5920-01 光子计数器和 H7421-50 光电倍增管被用于记录信号. 激发光谱用水杨酸钠的激发光谱做了归一化处理.

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. YAG :Pr<sup>3+</sup> 的发射光谱

掺杂在不同基质中的 Pr<sup>3+</sup> 被激发到 4f5d 能级, 其发射光谱取决于最低 4f5d 能级与 4f<sup>2</sup> 能级中的 <sup>1</sup>S<sub>0</sub> 能级的相对位置. 当最低的 4f5d 能级在 <sup>1</sup>S<sub>0</sub> 能级之上时, 电子先从 4f5d 能级弛豫到 <sup>1</sup>S<sub>0</sub> 上, 然后以 4f<sup>2</sup> 能级之间的窄谱带形式跃迁, 这种跃迁是电偶极跃迁禁戒的; 当 4f5d 最低能级在 <sup>1</sup>S<sub>0</sub> 能级之下, 电子被激发到 4f5d 能级时, 大部分直接从 4f5d 能级的较低位置以宽谱带形式跃迁到 <sup>3</sup>H<sub>4,5,6</sub>, <sup>3</sup>F<sub>2,3,4</sub> 等较低 4f<sup>2</sup> 能级上, 这种跃迁是电偶极跃迁所允许的. 掺杂在 YAG 中的 Pr<sup>3+</sup> 的能级图见图 2<sup>[11-14]</sup>, Pr<sup>3+</sup> 4f5d 最低能级在 <sup>1</sup>S<sub>0</sub> 能级之下, 其发射属于后一种情况.

图 3 给出了室温下 YAG :Pr<sup>3+</sup> (0.1%) 以不同波长的光激发所得的发射光谱. 可以看到, 当用 173nm, 240nm 和 289nm 的光激发 YAG :Pr<sup>3+</sup> (0.1%) 时, 其发射峰位和发射的相对强度都没有太大的变化, 说明三个激发波长引发的主要发射跃迁最终来源于同一能级, 即 Pr<sup>3+</sup> 4f5d 的最低能带上. 其中峰值在 335nm 和 387nm 的宽谱带对应于 4f5d 最低的能级到 4f<sup>2</sup> 组态内 <sup>3</sup>H<sub>4,5,6</sub> 和 <sup>3</sup>F<sub>2,3,4</sub> 诸能级的跃迁, 而峰值在 489nm 和 610nm 左右的窄带发射分别对应于 4f<sup>2</sup> 组态内 <sup>3</sup>P<sub>0</sub> 到 <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 和 <sup>3</sup>H<sub>6</sub> 的跃迁. 由此可知, 当用一束高能光激发 YAG :Pr<sup>3+</sup> 的基态电子到达 4f5d 能级后, 它们首先弛豫到 4f5d 能级的最低能级上, 然

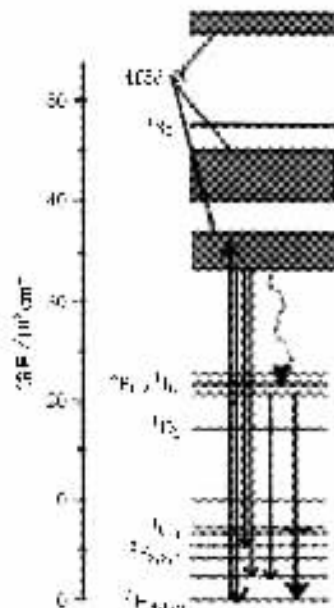


图 2 Pr<sup>3+</sup> 在 YAG 中的能级图

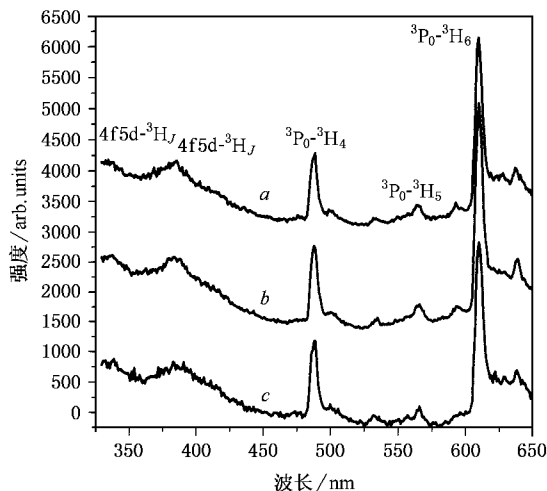


图 3 室温下 YAG :Pr<sup>3+</sup> 的发射光谱 ( a )λ<sub>ex</sub> = 173nm ( b )λ<sub>ex</sub> = 289nm ( c )λ<sub>ex</sub> = 240nm

后大部分以宽谱带形式跃迁到 4f<sup>2</sup> 组态的较低能级上, 也有一部分电子首先到达 <sup>3</sup>P<sub>1,2</sub> 和 <sup>1</sup>I<sub>6</sub> 能级上, 然后弛豫到 <sup>3</sup>P<sub>0</sub> 后以窄谱带的形式跃迁到 <sup>3</sup>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>H<sub>5</sub> 或是 <sup>3</sup>H<sub>6</sub> 能级上发射一个光子. 至于如何从 4f5d 能级到达 <sup>3</sup>P<sub>1,2</sub>, <sup>1</sup>I<sub>6</sub> 能级上的, 将在后面讨论.

#### 3.2. YAG :Pr<sup>3+</sup> 的激发光谱

图 4 给出室温下分别监测 YAG :Pr<sup>3+</sup> 发射光谱宽谱带中 335nm 和峰值在 489nm 窄谱带发射得到的

激发光谱, 对应于 $^3H_4 \rightarrow 4f5d$ 的跃迁. 从图中可知, 两激发光谱的峰位和峰宽基本一致, 只是峰值的相对强度有一些变化. 三个激发宽谱带的峰值分别位于 175nm, 236nm 和 288nm. 据文献[ 15, 16 ]报道 YAG :  $Ce^{3+}$  的 5d 能级三个峰值分别位于 223nm, 340nm 和 450nm, 将其与 YAG :  $Pr^{3+}$  比较可以得到 YAG :  $Pr^{3+}$  的三个 4f5d 能带峰值分别比 YAG :  $Ce^{3+}$  的 5d 能带高出大约  $12300cm^{-1}$ ,  $12900cm^{-1}$  和  $12500cm^{-1}$ , 这不但与 Dorenbos 在文献[ 17 ]报道的掺在同一种基质中时,  $Pr^{3+}$  4f5d 能级的最低能量位置比  $Ce^{3+}$  5d 能级的最低位置高  $12240 \pm 750cm^{-1}$  相符合, 而且还可以看到另外的两个较高能带也有这样的对应关系.

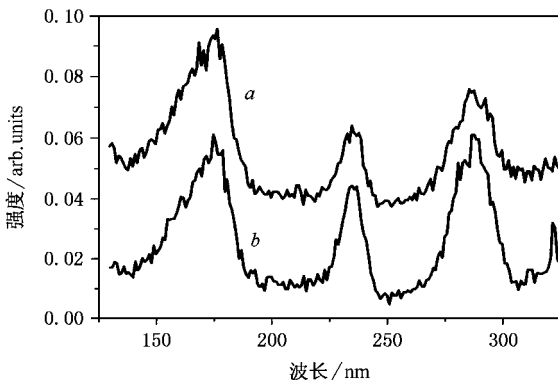


图 4 室温下 YAG :  $Pr^{3+}$  的激发光谱 ( a ) 监测  $\lambda_{em} = 489nm$  ( b ) 监测  $\lambda_{em} = 335nm$

### 3.3. 窄谱带发射前一步跃迁方式的分析

前面提到了电子被激发到 4f5d 能级后, 除大部分电子直接以宽谱带形式跃迁到  $4f^2$  组态较低能级外, 还有一部分电子首先到达  $^3P_{1,2}$  和  $^1I_6$  能级, 然后弛豫到  $^3P_0$ , 后以窄谱带的形式跃迁到  $^3H_{4,5}$  或  $^3H_6$  能级发射一个光子. 但如何从 4f5d 能级到达  $^3P_{1,2}$ ,  $^1I_6$  能级, 是辐射跃迁还是无辐射弛豫过程?

图 5 给出在 19K 时分别用 170nm 和 289nm 的光激发时得到的发射光谱. 与室温下的相应发射光谱 (图 3( b ))比较, 可以看到, 图 5( b )中激发波长为 289nm 时发射光谱在 487nm 的发射强度减小了很多. 表明在室温下用 289nm 的光把  $Pr^{3+}$  电子激发到 4f5d 第一个能带之后, 这小部分电子是以无辐射弛豫方式到达  $^3P_{1,2}$ ,  $^1I_6$  能级上的, 然后发生了从  $^3P_0$  到  $^3H_{4,5}$  和  $^3H_6$  的跃迁发射. 因为随着温度的降低无辐射弛豫速率会下降, 使  $^3P_0$  的布居减少,  $^3P_0$  到  $^3H_4$ ,  $^3H_5$  和  $^3H_6$  的跃迁发光强度亦降低. 当用 170nm 的光

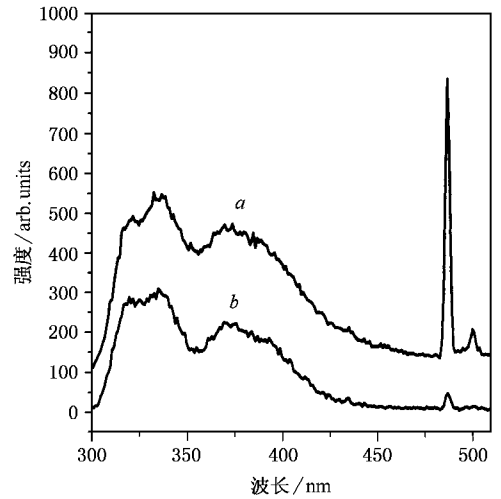


图 5 19K 时 YAG :  $Pr^{3+}$  的发射光谱 ( a )  $\lambda_{ex} = 170nm$  ( b )  $\lambda_{ex} = 289nm$

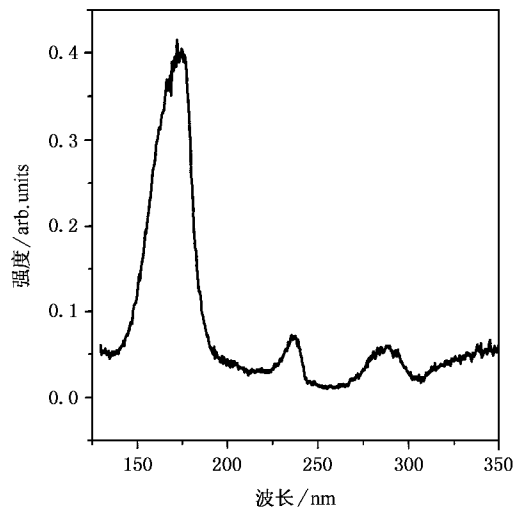


图 6 19K 时监测 YAG :  $Pr^{3+}$  487nm 发射的激发光谱

激发样品时却出现不同的现象, 在 487nm 处仍有很强烈的窄谱带发射, 如图 5( a )所示, 说明室温下用 170nm 光激发后, 电子到达  $^3P_0$  能级的途径与用 289nm 光激发的不同, 这部分电子到达  $^3P_0$  能级的方式不受温度影响, 所以温度的降低不影响  $^3P_0 \rightarrow ^3H_{4,5,6}$  的发射. 图 6 是在 19K 下监测 487nm 发射的激发光谱, 与图 4 比较, 进一步说明用 170nm 激发电子到达 4f5d 能级后, 这部分电子第一步到达  $^3P_0$  能级上的途径不同于用 240nm 和 289nm 激发后的跃迁途径. 出现这种现象可能是因为 170nm 的激发能量已超过了 YAG 的禁带宽度 (  $\sim 6.5eV$  [ 18 ] ), 这个激发峰不仅可能与  $Pr^{3+}$  的 4f5d 能级本征激发有关, 而且可

能还与 YAG 价带到导带的吸收有关. Maarten<sup>[19]</sup> 等人的研究表明, 当掺 Pr<sup>3+</sup> 铝酸盐基质被激发时, 以宽谱带的自陷激子发射以及自陷激子能量传递给 4f<sup>2</sup> 较低能级导致的<sup>3</sup>P<sub>0</sub> 发射为主. 所以用 170nm 激发 YAG :Pr<sup>3+</sup> 后大部分电子还是弛豫到 4f5d 的最低能级以 4f5d→<sup>3</sup>H<sub>4,5,6</sub>, <sup>3</sup>F<sub>2,3,4</sub> 形式跃迁, 但还有一部分电子被激发到了导带上, 然后以宽谱带自陷激子或自陷激子能量传递给基态电子到达<sup>3</sup>P<sub>0</sub> 能级以<sup>3</sup>P<sub>0</sub> 的发射出现, 而自陷激子的宽谱带发射掩盖在了前面的两个宽谱带之中.

### 3.4. 利用无辐射弛豫估算 YAG :Pr<sup>3+</sup> 的声子能量 ηω、黄昆因子 S

用 289nm 光激发 Pr<sup>3+</sup> 到达 4f5d 能级时, <sup>3</sup>P<sub>0</sub> 的布居主要来自 4f5d 到<sup>3</sup>P<sub>1,2</sub>, <sup>1</sup>I<sub>6</sub> 的无辐射弛豫, 因此<sup>3</sup>P<sub>0</sub> 的发光强度与这个无辐射弛豫的速率成正比. 由于无辐射弛豫速率随温度降低而减小, <sup>3</sup>P<sub>0</sub> 的发光强度亦随温度降低而减弱. 图 7 是在 79K 到 299K 间的几个温度下用 289nm 光激发 YAG :Pr<sup>3+</sup> (0.1%) 的发射光谱, 可以看到<sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub> 的强度随温度降低而减弱. 所以温度 T 下<sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub> 的发光强度与 299K 时发光强度之比 R<sub>c</sub>(T) 反映了温度 T 时与 299K 时无辐射弛豫速率之比, 如图 8 中圆点所示. 按照单频近似, 这个比值的理论表示式是<sup>[20]</sup>

$$R_c(T) = W_p(S, n(T)) / W_p(S, n(299K)), \quad (1)$$

W<sub>p</sub> 可近似表示为

$$W_p(S, n) = e^{-s} 1 + 2n \frac{e^{p^*}}{\sqrt{2\pi p^*}} \left[ \frac{2S}{p + p^*} 1 + n \right]^p \quad (2)$$

其中 p 是多声子弛豫所需的声子数, 从 YAG :Pr<sup>3+</sup> 激发光谱和发射光谱中可知, Pr<sup>3+</sup> 的 4f5d 组态中最低能级的位置约在 33000cm<sup>-1</sup>, 距<sup>3</sup>P<sub>2</sub> 约 10500cm<sup>-1</sup>,

$$p = 10500 / \eta\omega, \quad (3)$$

n(T) 是温度 T 下声子平均占据数,

$$n(T) = \frac{1}{\exp(h\omega/k_B T) - 1}, \quad (4)$$

k<sub>B</sub> 为玻耳兹曼常数, T 为绝对温度, 而

$$p^* = \sqrt{p^2 + 4S^2} n - 1 + n. \quad (5)$$

把 (2) (3) (4) 和 (5) 式代入 (1) 式后, 式中只有 T、声子能量 ηω 及黄昆因子 S 三个未知数, 如果 ηω、S 取定值时, 可得到不同温度的 W<sub>p</sub>(T) 与室温的 W<sub>p</sub>

(299K) 理论比值 R<sub>c</sub>(T), 如图 8 曲线所示. 考虑到 YAG :Pr<sup>3+</sup> 中 Stokes 位移 2Sηω = 3316cm<sup>-1</sup><sup>[11]</sup>, 拟合实验测得的 R<sub>c</sub>(T) 使误差最小时, ηω = 587cm<sup>-1</sup>, S = 2.84, 这时 Stokes 位移为 3334 cm<sup>-1</sup>.

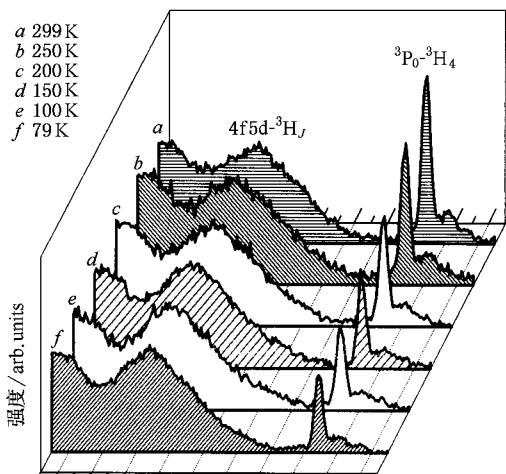


图 7 YAG :Pr<sup>3+</sup> (0.1%) 在不同温度下的发射光谱 (a) 299K, (b) 250K (c) 200K (d) 150K (e) 100K (f) 79K

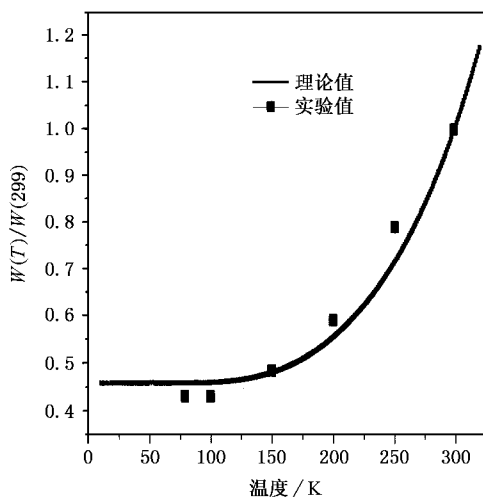


图 8 W<sub>p</sub>(T)/W<sub>p</sub>(299K) 的实验值与理论值对比图

## 4. 结 论

以同步辐射的 VUV 波段为激发源分别测量了 YAG :Pr<sup>3+</sup> 的激发和发射光谱, 对其被激发到 4f5d 能级后的发光过程进行了分析, 并根据不同温度下无辐射弛豫速率的变化估算了 YAG :Pr<sup>3+</sup> 的声子能量、黄昆因子 S 及 Stokes 位移. 发现了当用 170nm 光激发样品时可能存在自陷激子和通过自陷激子能量传

递引发的 $^3P_0$ 发射,这种跃迁途径不同于用 240nm 和 289nm 两个波长激发后的跃迁途径.

- [ 1 ] Dorenbos P 2000 *J. Lumin.* **91** 91
- [ 2 ] Dorenbos P 2000 *Phys. Rev. B* **62** 15640
- [ 3 ] Dorenbos P 2000 *Phys. Rev. B* **62** 15650
- [ 4 ] Laroche M, Braud A, Girard S *et al* 1999 *J. Opt. Soc. Am. B* **16** 1
- [ 5 ] Laroche M, Doualan J L, Girard S *et al* 2000 *J. Opt. Soc. Am. B* **17** 1291
- [ 6 ] Batygov S Kh, Vakhidov Sh A, Denker B I 1972 *Sov Phys. Solid State* **14** 1820
- [ 7 ] Weber M 1973 *J. Solid State Commun* **12** 741
- [ 8 ] Meilman M L and Kolomiitsev A I 1984 *Opt. Spektrosk.* **57** 239
- [ 9 ] Xie B Q, Cheung Y M and Gayen S K 1993 *Phys. Rev. B* **47** 5557
- [ 10 ] Cheung Y M and Gayen S K 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14827
- [ 11 ] Ganem J and Denins W M 1992 *J. Lumin.* **54** 79
- [ 12 ] Gayen S K, Bin Q X, Cheung Y M 1992 *Phys. Rev. B* **45** 20
- [ 13 ] Moune O K, Rabinovitch Y, Tetard D *et al* 2002 *Eur. Phys. J. D* **19** 275
- [ 14 ] Wu C F, Qin W P, Qin G S *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1540 (in Chinese) [ 吴长锋、秦伟平、秦冠仕等 2003 物理学报 **52** 1540 ]
- [ 15 ] Huang C H, Lu L, Zhou D F *et al* 2001 *J. Syn. Cryst.* **30** 354 (in Chinese) [ 黄朝红、陆 磊、周东方等 2001 人工晶体学报 **30** 354 ]
- [ 16 ] Huang C H, Zhang Q L, Zhou D F *et al* *J. Chin. Rare Earth Soc.* **20** 36 (in Chinese) [ 黄朝红、张庆礼、周东方等 2002 中国稀土学报 **20** 36 ]
- [ 17 ] Dorenbos P 2000 *J. Lumin.* **91** 155
- [ 18 ] Tomiki T, Akamine H, Gushiken M *et al* 1991 *J. Phys. Soc. Jap.* **60** 2437
- [ 19 ] Maarten L H ter Heerdt, E van der Kolk, William M Y *et al* 2002 *J. Lumin* **100** 107
- [ 20 ] Fonger W H and Struck C W 1978 *J. Chem. Phys.* **69** 4171

# Vacuum ultraviolet spectroscopic properties and 4f5d state of Pr<sup>3+</sup> doped YAG<sup>\*</sup>

Meng Chun-Xia<sup>1)</sup> Huang Shi-Hua<sup>1)</sup> You Fang-Tian<sup>1)</sup> Chang Jian-Jun<sup>1)</sup> Peng Hong-Shang<sup>1)</sup> Tao Ye<sup>2)</sup> Zhang Guo-Bin<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China )

<sup>2)</sup> Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China )

<sup>3)</sup> National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026 China )

( Received 21 January 2005 ; revised manuscript received 17 March 2005 )

## Abstract

Yttrium aluminum garnet ( YAG ) : Pr<sup>3+</sup> is synthesized by codeposition method. Vacuum ultraviolet ( VUV ) excitation and emission spectra of YAG : Pr<sup>3+</sup> at different temperatures are measured using synchrotron radiation as an excitation source. We analyze the transition process after excitation to 4f5d energy band and estimate the Huang-Rhys factor  $S$  and phonon energy  $\hbar\omega$  of YAG : Pr<sup>3+</sup> by multi-phonon relaxation. Emission of self-trapped exciton ( STE ) and  $^3P_0 \rightarrow ^3H_4, 5, 6$  emission transferred from the STE energy appear when YAG : Pr<sup>3+</sup> is excited by 170nm, which is a different transition process from those excited by 240nm and 289nm.

**Keywords** : YAG : Pr<sup>3+</sup>, synchrotron radiation, 4f5d energy bands, VUV

**PACC** : 7855, 7820

<sup>\*</sup> Project supported by the State Key Project of Basic Research ( Grant No. 2003CB314707 ), the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 10204001 and 10374002 ), the Beijing NOVA Program ( Grant No. 2004B10 ), and the Foundation of Beijing Jiaotong University ( Grant No. 2002RC032 ).