

真空紫外光激发下掺 Pr^{3+} 铝酸盐的自陷激子 对 Pr^{3+} 发光的影响*

王大伟^{1)†} 黄世华¹⁾ 由芳田^{1)‡} 孟春霞¹⁾ 祁士群¹⁾ 张国斌²⁾ 符义兵²⁾ 徐建华³⁾ 黄艳³⁾

1) 北京交通大学光电子技术研究所, 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044)

2) 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230026)

3) 中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室, 北京 100049)

(2005 年 10 月 19 日收到, 2005 年 12 月 6 日收到修改稿)

研究了 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}^{3+}$ 和 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(\text{YAG}):\text{Pr}^{3+}$ 在 20K, 77K 和 300K 的真空紫外(VUV)光谱, 二者除了表现出 Pr^{3+} 特有的发射性质外, 还产生了一种特殊的发射现象, 即自陷激子(STE)发射, 并且其随着稀土离子浓度和温度的降低而增强. 还着重讨论了自陷激子对 Pr^{3+} 发光的影响.

关键词: 自陷激子, 真空紫外, Pr^{3+} , 本征激发

PACC: 7135, 7855

1. 引 言

近年来, 随着对稀土离子高能态认识的深入, 以及对真空紫外(VUV)发光材料的迫切需求, 大量稀土掺杂材料的真空紫外发光性质被广泛研究. 其中稀土掺杂的铝酸盐材料具有发光性能优良, 稳定性好, 且无毒无辐射及易合成等优点, 因而备受关注^[1].

$\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}^{3+}$ 和 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(\text{YAG}):\text{Pr}^{3+}$ 具有 Pr^{3+} 的不同特征发射, 前者中 Pr^{3+} 的 $^1\text{S}_0$ 能级位于 4f5d 最低能级之下, 当电子被激发到 4f5d 能级后首先从 4f5d 无辐射弛豫到 $^1\text{S}_0$ 能级, 然后是 $^1\text{S}_0 \rightarrow 4f^2 \rightarrow 4f^2$ 的跃迁(量子剪裁过程). 而在后者中 Pr^{3+} 的 $^1\text{S}_0$ 位于 4f5d 最低能级之上^[2,3], 电子被激发到 4f5d 能级后发生的是 4f5d \rightarrow 4f² 的宽带发射以及 4f² 组态内的特征发射, 即使两种基质中 Pr^{3+} 的光谱性质具有这样的差别, 但在真空紫外光的激发下, 二者除了表现出 Pr^{3+} 所特有的发射之外均又产生同一种特殊的发射现象, 即自陷激子(STE)发射.

2. 实 验

采用高温固相法制备出不同掺杂浓度的 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}^{3+}$ 样品, 以稀土氧化物 Pr_6O_{11} (99.99%), Al_2O_3 (A.R.) 和 SrCO_3 (A.R.) 为原料, 同时加入和 Pr^{3+} 等摩尔量的 MgO 作为电荷补偿剂, 另外加入一定量 H_3BO_3 (A.R.) 作为助熔剂. 将原料混合研磨均匀, 放入有碳还原气氛的刚玉坩埚中, 1350°C 恒温 3h, 骤冷取出, 即可得 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}^{3+}$ 样品. 采用共沉淀法制备了掺杂浓度分别是 0.1mol% 和 1.0mol% 的 $\text{YAG}:\text{Pr}^{3+}$ 样品. 将反应原料 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的水溶液和氨水共同滴加到 pH 值为 8 的缓冲溶液中, 搅拌, 获得白色沉淀. 经水洗, 醇洗, 烘干后在 1250°C 的条件下煅烧 2h 即得 $\text{YAG}:\text{Pr}^{3+}$ 粉末.

使用 Rigaku D/max-2000 转靶 X 射线衍射仪分析样品的物相及纯度. 辐射源是 $\text{CuK}\alpha$ 线, 扫描步宽为 0.02°. 电流 150mA. 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

* 国家自然科学基金(批准号: 10204001), 国家重点基础研究发展计划(973 项目)(批准号: 2003CB314707)和教育部同步辐射博士创新基金(批准号: 20041201S)资助的课题.

† E-mail: wdaveid@126.com

‡ E-mail: ftyou@center.njtu.edu.cn

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;日本 Hamamatsu 公司生产的 H5920-01 光子计数器和 H7421-50 光电倍增管被用于记录信号.激发光谱均用水杨酸钠激发光谱做了校正处理.

3. 结果与讨论

3.1. $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}^{3+}$

图 1 是 20K 下 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} : 0.05\text{mol}\% \text{Pr}^{3+}$ 的三个激发光谱.其中 a, b 分别是监测 402nm 和 485nm 发射的激发光谱,其分别对应于 Pr^{3+} 的 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$ 和 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 跃迁,因 $^3\text{P}_0$ 能级上的电子来源于 $^1\text{I}_6$ 能级上电子的无辐射弛豫,所以从发光来源讲, a 和 b 应具有相似性,即每个激发光谱本身的各个激发峰强度比应是常数,但对于 148nm 和 191nm 处的两个激发峰, b 中二者相对强度的比值大于 a 中此二者的比值,由此可推断在 20K 下当用 148nm 光激发样品时,有部分激发能量没有经 $^1\text{S}_0$ 而通过其他途径引起了 $^3\text{P}_0$ 的发射,此推论也可通过图 2 证实,图 2 中 a, b 是在 20K 下分别用 191nm 和 148nm 光激发 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} : 0.1\text{mol}\% \text{Pr}^{3+}$ 的发射光谱, a 中标记了各个发射峰对应的跃迁.当用 191nm 光激发样品时,首先是把电子激发到 Pr^{3+} 的 $4f5d$ 能级,随后电子弛豫到 $^1\text{S}_0$ 能级,进而产生 $^1\text{S}_0$ 能级特征发射,此过程中 $^3\text{P}_0$ 发射和 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$ 发射之间的强度比在温度和激活剂浓度不变时应是定值^[4].用 148nm 光激发时出现了中心位于 370nm 的宽带发射和较弱的 $^1\text{S}_0$ 特征发射(因在 b 中 251nm, 272nm, 400nm 处有较弱的 $^1\text{S}_0$ 特征发射峰),同时有较强的 $^3\text{P}_0$ 发射(相对于 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$ 发射),因此从图 2 看 148nm 光的激发对于 $^1\text{S}_0$ 的特征发射是有贡献的,但 148nm 光的激发使 $^3\text{P}_0$ 发射和 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$ 发射间的强度比大于用 191nm 激发时二者的比值,由此可断定传递到 $^3\text{P}_0$ 能级上部分能量的提供一定是通过其他的途径而不是经由 $^1\text{S}_0$ 能级.此种特殊现象可归为自陷激子参与了能量传递^[5].图 1 中 c 是监测 370nm 发射的激发谱,激发峰位于 148nm,其对应于基质的本征吸收,这说明是基质被激发,从而导致了 370nm 宽带的发射,符合自陷激子产生的前提条件.

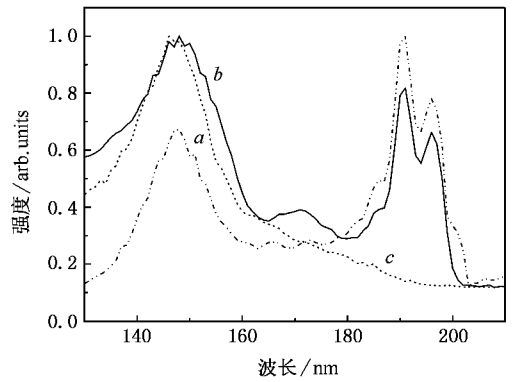


图 1 20K 下 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} : 0.05\text{mol}\% \text{Pr}^{3+}$ 监测不同发射波长的激发谱 (a) $\lambda_{\text{em}} = 402\text{nm}$, (b) $\lambda_{\text{em}} = 485\text{nm}$, (c) $\lambda_{\text{em}} = 370\text{nm}$

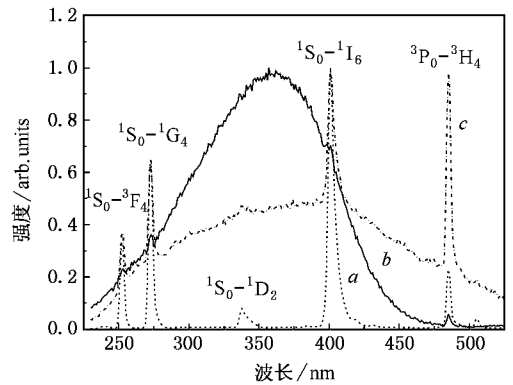


图 2 20K 下 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}^{3+}$ 的发射谱 (a) $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} : 0.1\text{mol}\% \text{Pr}^{3+}$, $\lambda_{\text{ex}} = 191\text{nm}$, (b) $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} : 0.1\text{mol}\% \text{Pr}^{3+}$, $\lambda_{\text{ex}} = 148\text{nm}$, (c) $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} : 5.0\text{mol}\% \text{Pr}^{3+}$, $\lambda_{\text{ex}} = 148\text{nm}$

图 3 表示基质被高能真空紫外光激发后激发能量的传递过程.当基质受激后,被激发到导带的电子和价带上留下的空穴会形成电子空穴对^[6].其能量的释放有两个可能的途径:第一个途径(图 3 过程 A)是价带上的空穴被 $(\text{Al}_{12}\text{O}_{19}^{2-})^*$ 俘获形成自陷中心^[7].一个自陷中心如果束缚导带上的一个电子,二者便形成自陷激子,复合时产生峰值位于 370nm 的自陷激子发光.自陷激子也会通过无辐射过程或 Pr^{3+} 再吸收过程将一部分能量传递给 Pr^{3+} 的 $^3\text{P}_1$ 能级,导致 $^3\text{P}_0$ 发射.第二个途径(图 3 过程 B)是掺杂 Pr^{3+} 所造成的缺陷俘获了电子或空穴^[8],使电子或空穴被束缚在 Pr^{3+} 的附近,被束缚的电子或空穴和其他的空穴或电子复合时释放出的能量传递给 Pr^{3+} ,导致 Pr^{3+} $4f5d$ 能级的受激和 $^1\text{S}_0$ 的特征发射(其中有量子剪裁过程).

如图 1 和图 2 所示,在低 Pr^{3+} 浓度的样品中,

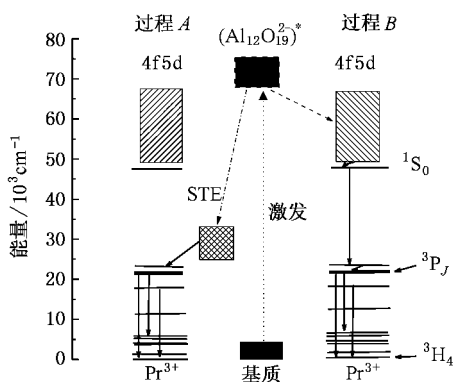


图3 基质被高能真空紫外光激发后能量传递过程示意图

$$\frac{dR}{d\eta} = \frac{(1-m)\eta_1}{(1-\eta-m)(1-n)} > 0. \quad (2)$$

由(1)和(2)式可得,以 η 为自变量的 R 是增函数,当激活剂的浓度增加时,更多的 Pr^{3+} 受激,就是经历图3中过程B的电子数增多,导致 η 变小,进而 R 变小,虽然在 Pr^{3+} 浓度增加时, $^3\text{P}_0$ 发射本身是增强的(因为此过程中 $^1\text{S}_0$ 特征发射是增强的),但 $^3\text{P}_0$ 发射和 $^1\text{S}_0$ 特征发射之间的强度比值 R 是变小的,也就是图2中 b 和 c 出现的对比结果.

3.2. YAG:Pr³⁺

在YAG:Pr³⁺中,Pr³⁺的 $^1\text{S}_0$ 能级位于4f5d最低能级之上.这种材料的光谱中也出现与自陷激子有关的现象^[9].图5是YAG:1.0mol%Pr³⁺在不同温度和激发波长下的发射光谱,其中 a, b 是在300K下分别用170nm和289nm光激发的发射光谱,二者差别不大,但温度降为20K时的发射光谱(图5c和d)却和室温的情况相差很大.289nm激发光把电子激发到Pr³⁺的4f5d能级,随着温度的降低,4f5d能级弛豫到 $^1\text{I}_6, ^3\text{P}_j$ 过程中的无辐射弛豫速率变小,使 $^3\text{P}_0$ 发射和4f5d发射强度比变小(图5d).而用170nm光激发样品时,如果激发能量单纯是经由4f5d到达 $^3\text{P}_0$,温度的降低也将导致 $^3\text{P}_0$ 发射相对下降,但从图5中 a 和 c 的对比看,温度降低并没有显著的改变 $^3\text{P}_0$ 发射和4f5d发射之间的强度比,因为还有部分激发能量是通过自陷激子传到 $^3\text{P}_j$ 能级的,当温度降低时通过自陷激子传能到 $^3\text{P}_0$ 的效率可以增强.

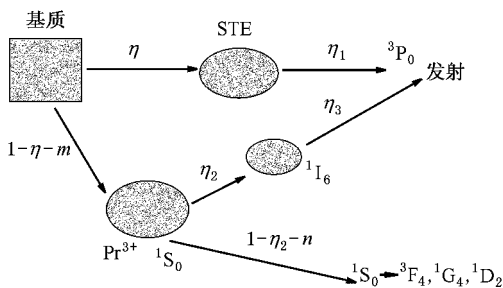


图4 基质激发后不同能量传递过程的传递效率示意图

20K下基质激发后产生了峰值位于370nm的宽带发射.同时图2说明了激活剂的浓度对于材料自陷激子发光的影响,其中 b, c 分别代表Pr³⁺浓度为0.1mol%和5.0mol%时样品的发射光谱,由这两个光谱可知激活剂浓度增加会导致 $^3\text{P}_0$ 发射和 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$ 发射的强度比变小. $^3\text{P}_0$ 发射增强(相对于 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$ 发射),主要发生的是第一种过程(图3过程A).若增大Pr³⁺浓度(图2中 c),相对于形成自陷激子而言,基质激发能量传递到Pr³⁺的概率增大,即第二种过程(图3过程B)的作用变大,导致 $^1\text{S}_0$ 的特征发射变得显著.

图4定量地说明了基质被激发后能量的传递过程, η 代表基质到自陷激子(STE)的能量传递效率, η_1 代表自陷激子到 $^3\text{P}_0$ 的能量传递效率, η_2 代表Pr³⁺ $^1\text{S}_0$ 到 $^1\text{I}_6$ 的能量传递效率, η_3 代表 $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{P}_0$ 的能量传递效率, $1-\eta-m$ 和 $1-\eta_2-n$ 分别代表基质到Pr³⁺ $^1\text{S}_0$ 和 $^1\text{S}_0$ 到 $^3\text{F}_4, ^1\text{G}_4, ^1\text{D}_2$ 的能量传递效率.其中 m 和 n 是代表除了图4中所列过程之外的其他过程所消耗能量的效率,若用 R 代表 $^3\text{P}_0$ 发射和 $^1\text{S}_0$ 特征发射之间的强度比值,那么有

$$R = \frac{\eta\eta_1 + (1-\eta-m)\eta_2\eta_3}{(1-\eta-m)(1-n)}, \quad (1)$$

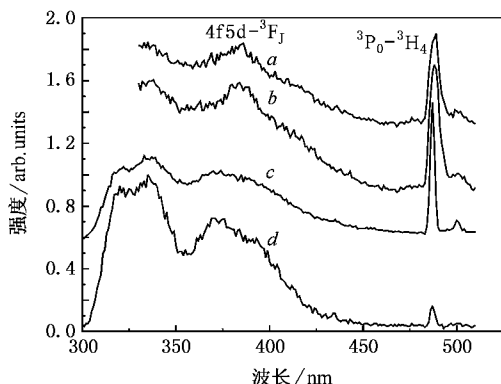


图5 YAG:1.0mol%Pr³⁺在不同温度和激发波长下的发射光谱
(a) $\lambda_{\text{ex}} = 170\text{nm}$, 300K; (b) $\lambda_{\text{ex}} = 289\text{nm}$, 300K; (c) $\lambda_{\text{ex}} = 170\text{nm}$, 20K; (d) $\lambda_{\text{ex}} = 289\text{nm}$, 20K

YAG:Pr³⁺中自陷激子的存在也可在图6中得到证实,图6中的 a 和 b 分别是监测335nm(4f5d

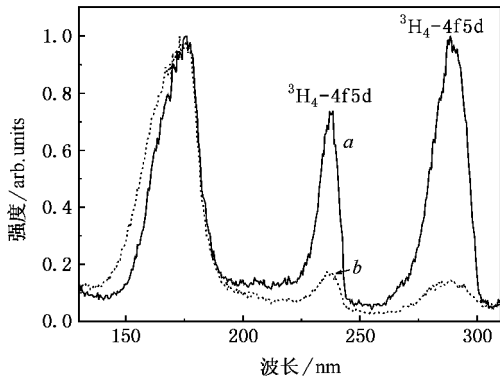


图 6 20K 下 YAG :1.0mol% Pr³⁺ 监测不同发射波长的激发谱
(a) $\lambda_{em} = 335\text{nm}$; (b) $\lambda_{em} = 487\text{nm}$

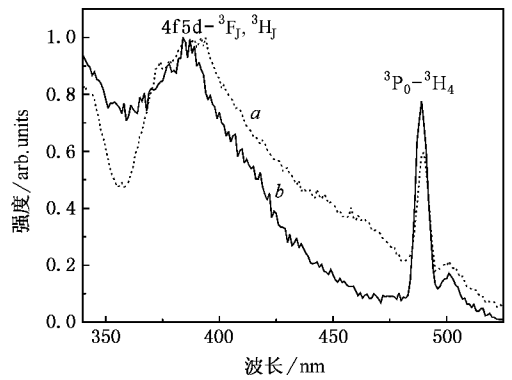


图 7 77K 下 170nm 光激发 (a) YAG :1.0mol% Pr³⁺ (b) YAG :
0.1mol% Pr³⁺ 的发射光谱

$\rightarrow^3\text{H}_j$) 和 487nm ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$) 发射的激发谱, 如果激发到 $^3\text{P}_0$ 的能量都来源于 4f5d 能级, 二者应该具有相似的形状, 但事实上, 对应于基质吸收的 170nm 激发带与 4f5d 激发带的强度比在两个光谱中相差很大. 情况类似于图 1 中 a 和 b 的情况, 这说明, 基质激发时, 传递到 $^3\text{P}_0$ 的部分能量并不是通过 4f5d 弛豫而获得的, 自陷激子参与了激发向 $^3\text{P}_0$ 传递的过程.

图 7 中的 a 和 b 是在 77K 下用 170nm 光分别激发 YAG :1.0mol% Pr³⁺ 和 YAG :0.1mol% Pr³⁺ 的发射谱. a 和 b 在 4f5d $\rightarrow ^3\text{H}_j, ^3\text{F}_j$ 宽带发射部分是大致相似的, 自陷激子的宽带发射可能掩盖在其中. 但在 a 和 b 中 Pr³⁺ 的 $^3\text{P}_0$ 发射和 4f5d 发射的强度比却出现了差异. 激活剂浓度增加时, Pr³⁺ 俘获更多电子或空穴, 从而促进更多 Pr³⁺ 的 4f5d 被激发, 导

致 $^3\text{P}_0$ 发射相对于 4f5d 的发射变得不显著. 其微观机理和在 SrAl₁₂O₁₉:Pr³⁺ 中讨论的情况类似.

4. 结 论

通过在 20K, 77K 和 300K 对多种掺杂浓度的 SrAl₁₂O₁₉:Pr³⁺ 和 YAG:Pr³⁺ 真空紫外光谱的研究发现, 基质被激发后, 会出现自陷激子发射. 自陷激子的激发和能量传递过程是和基质被激发后电子和空穴的状态有关的, 自陷激子的发射和激活剂的浓度及温度有关. 虽然自陷激子本身的部分特征发射是在可见区, 但是由于自陷激子的发射谱和 Pr³⁺ 的 $^3\text{P}_j$ 吸收谱之间的能量失配较大, 造成能量传递效率很低, 并且, 由于自陷激子的存在, 不能有效地实现量子剪裁过程, 因此, 对于高效量子剪裁材料的应用来说, 应尽量避免自陷激子的出现.

[1] Rodnyi P A, Dorenbos P, Stryganyuk G B et al 2003 *J. Phys. : Condens. Matter* **15** 719
 [2] Huang S H, Lu L, Jia W Y et al 2001 *Chem. Phys. Lett.* **348** 11
 [3] Dai Z W, Liu J Y, Zhang S Y 2000 *Phys. Lett. A* **265** 233
 [4] Lü S Z, Chen B J, Huang S H et al 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1009 (in Chinese)[吕少哲、陈宝玖、黄世华等 2003 物理学报 **52** 1009]
 [5] Ter Heerdt M L H, Van der Kolk E, Yen W M et al 2002 *J. Lumin.* **100** 107

[6] Editorial group of solid luminescence(固体发光编写组)1976 *Luminescence of solid(固体发光)* p362
 [7] Van 't Spijker J C, Dorenbos P, Van Eijk C W E et al 1999 *J. Lumin.* **85** 1
 [8] Guillot-Noël O, De Haas J T M, Dorenbos P et al 1999 *J. Lumin.* **85** 21
 [9] Meng C X, Huang S H, You F T et al 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5468 (in Chinese)[孟春霞、黄世华、由芳田等 2005 物理学报 **54** 5468]

The influence of self-trapped exciton on luminescence of Pr^{3+} in aluminate under vacuum ultraviolet excitation *

Wang Da-Wei^{1)†} Huang Shi-Hua¹⁾ You Fang-Tian^{1)‡} Meng Chun-Xia¹⁾
Qi Shi-Qun¹⁾ Zhang Guo-Bin²⁾ Fu Yi-Bing²⁾ Xu Jian-Hua³⁾ Huang Yan³⁾

1) X Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

2) X National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

3) X Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 19 October 2005 ; revised manuscript received 6 December 2005)

Abstract

Spectroscopic properties of $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}^{3+}$ and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$ have been studied under vacuum ultraviolet excitation at 20, 77 and 300K. Self-trapped exciton (STE) luminescence in these aluminates were observed besides the characteristic emissions of Pr^{3+} . Furthermore, the emission of STE became dominant as the concentration of activators and temperature decreased. The influence of STE on the luminescence of Pr^{3+} in aluminates was also emphasized.

Keywords : self-trapped exciton, vacuum ultraviolet, trivalent praseodymium ion, fundamental excitation

PACC : 7135, 7855

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10204001), the 973 Program (Grant No. 2003CB314707), and by the Synchrotron Radiation Doctoral Innovative Foundation from the Education Ministry of China (Grant No. 200412015).

† E-mail : wdaveid@126.com

‡ E-mail : ftyou@center.njtu.edu.cn