

$\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 的发光理论和浓度效应

张思远 王庆元 武士学 白云起

(中国科学院长春应用化学研究所)

1983 年 8 月 15 日收到

提 要

本文利用 Judd-Ofelt 理论求得 $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ 晶体的振子强度参数 Q_2 , 比较了计算和实验的振子强度, 计算了 $^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_0$, $^1\text{D}_2$ 和 $^1\text{G}_4$ 能级的电偶极和磁偶极辐射跃迁几率及 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$ 和 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 能级对间的多极矩耦合的无辐射迁移几率. 讨论了 $^1\text{D}_2$ 能级发射强度的浓度效应. 并且, 给出了 $^1\text{D}_2$ 能级发射强度的表达式和强度随着浓度和单位时间内激发光引起的 $^3\text{H}_4$ 到 $^1\text{D}_2$ 跃迁的诱导跃迁几率的变化图.

有关 $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 晶体的荧光特征已有研究^[1,2], 他们研究的重点在于实验结果和若干分析, 虽然对浓度猝灭进行了某些理论探索, 但不能在全浓度范围内取得满意的结果. 特别是在低浓度部分, 不能验证实验. 本文重点在理论上进行了讨论, 首先利用吸收光谱, 计算了 Judd-Ofelt 理论的 Q_2 参数和振子强度^[3,4], 并且和实验振子强度进行了比较, 得到了 $^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_0$, $^1\text{D}_2$ 和 $^1\text{G}_4$ 能级的辐射跃迁几率和寿命. 我们还利用 Dexter 模型^[5], 计算了 $^1\text{D}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$ 和 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 能级对间多极矩耦合所导致的无辐射迁移几率. 最后, 讨论了 $^1\text{D}_2$ 能级的发射特征和浓度效应.

一、振 子 强 度

我们采用厚度为 0.0375 厘米的薄片样品, 在日本产的 UV-340 型分光光度计上测得吸收光谱, 计算实验振子强度的公式为

$$P_{\text{exp}} = 4.318 \times 10^{-9} \int \epsilon(\sigma) d\sigma. \quad (1)$$

式中 ϵ 为克分子消光系数, σ 为波数.

$$P_{\text{exp}} = P_{ed} + P_{md}. \quad (2)$$

式中 P_{ed} 为电偶极跃迁振子强度, P_{md} 为磁偶极跃迁振子强度. 根据 Judd-Ofelt 理论^[3,4], 电偶极跃迁振子强度的表达式为

$$P_{ed} = \frac{8\pi^2 m c \chi_{ed} \sigma}{3h(2J+1)} \sum_{\lambda} Q_{\lambda} \langle f^N [\alpha S L] J \| U^{\lambda} \| f^N [\alpha' S' L'] J' \rangle^2 \quad (3)$$

式中 m 为电子质量, c 为光速, h 为普朗克常数, 折射率因子 $\chi_{ed} = (n^2 + 2)^2 / 9n$, n 为晶体的折射率, $\langle \cdots \| U^{\lambda} \| \cdots \rangle$ 为约化矩阵元, 其值见文献 [6]. 磁偶极跃迁振子强度的表达式为

$$P_{md} = \frac{h\chi_{md}\sigma}{6mc(2J+1)} \langle f^N[\alpha SL]J \| L + 2S \| f^N[\alpha' S' L']J' \rangle^2. \quad (4)$$

式中折射率因子 $\chi_{md} = n$, 约化矩阵元的表达式分以下三种情况:

$$\langle \alpha SLJ \| L + 2S \| \alpha SLJ \rangle = g[J(J+1)(2J+1)]^{1/2}. \quad (5)$$

$$\langle \alpha SLJ \| L + 2S \| \alpha SLJ - 1 \rangle = [(S+1+J+1)(S+L+1-J) \times (J+S-L)(J+L-S)/4J]^{1/2}. \quad (6)$$

$$\langle \alpha SLJ \| L + 2S \| \alpha SLJ + 1 \rangle = [(S+L+J+2)(S+L-J)(J+1+S-L) \times (J+1+L-S)/4(J+1)]^{1/2} \quad (7)$$

$$g = 1 + \{[J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]/2J(J+1)\}^{1/2}. \quad (8)$$

它可以利用体系的本征波函数直接计算得到, 而利用吸收光谱和 (1) 式可求得实验振子强度 P_{exp} . 这样, 再利用 (2) 式和 (3) 式就可求得 Ω_2 参数, 我们拟合五个谱带, 用最小二乘法处理, 得到的参数为

$$\begin{aligned} \Omega_2 &= 35.10 \times 10^{-20} \text{ 厘米}^2, \\ \Omega_4 &= 3.93 \times 10^{-20} \text{ 厘米}^2, \\ \Omega_6 &= 13.28 \times 10^{-20} \text{ 厘米}^2. \end{aligned} \quad (9)$$

用这组参数计算得到的 P_{cd} 和用 (4) 式计算得到的 P_{md} 相加称为理论计算振子强度 P_{cal} . P_{cal} 和 P_{exp} 的值列于表 1, 从中可以看到符合得相当好.

表 1 $\text{PrP}_2\text{O}_{14}$ 中 Pr^{3+} 的振子强度

光谱范围(厘米 ⁻¹)	$S'L'J'$	$P_{\text{exp}} \times 10^6$	$P_{\text{cal}} \times 10^6$
9200—10750	1G_4	0.55	0.43
16300—17550	1D_2	2.20	2.35
20300—21000	3P_0	2.46	2.48
21000—22000	3P_1 } 1I_6 }	5.34	5.33
22000—23360	3P_2	7.85	7.82
rms 偏差			1.04×10^{-7}

二、辐射跃迁几率

量子态 $|\alpha SLJ\rangle$ 到 $|\alpha' S' L'J'\rangle$ 的辐射跃迁几率的表达式为

$$\begin{aligned} A_{cd}([\alpha SL]J, [\alpha' S' L']J') &= \frac{64\pi^4\sigma^3c^2\chi'_{cd}}{3hc^3(2J+1)} \\ &\times \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \langle f^N[\alpha SL]J \| U^{\lambda} \| f^N[\alpha' S' L']J' \rangle^2. \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} A_{md}([\alpha SL]J, [\alpha' S' L']J') &= \frac{4\pi^2h\sigma^3c^2\chi'_{md}}{3m^2c^2(2J+1)} \\ &\times \langle f^N[\alpha SL]J \| L + 2S \| f^N[\alpha' S' L']J' \rangle^2. \end{aligned} \quad (11)$$

式中 A_{cd} , A_{md} 分别表示电偶极辐射跃迁几率和磁偶极辐射跃迁几率, 折射率因子 $\chi'_{cd} =$

$\frac{1}{g} n(n^2+2)^2$, $\chi'_{md} = n^3$, e 为电子的电荷. 计算中我们采用了文献[6]的约化矩阵元和本征波函数, 计算结果列于表 2.

表 2 Pr^{3+} 在 PrP_2O_7 中的辐射跃迁几率

跃 迁	A (秒 $^{-1}$)		τ (微秒)	跃 迁	A (秒 $^{-1}$)		τ (微秒)
	A_{ed}	A_{md}			A_{ed}	A_{md}	
$^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_4$	1046			$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$	.89		
$^3\text{H}_5$	2784			$^3\text{H}_5$	0.03		
$^3\text{H}_6$	928			$^3\text{H}_6$	18		
$^3\text{F}_2$	10374			$^3\text{F}_2$	29	3.15	
$^3\text{F}_3$	36333			$^3\text{F}_3$	21	3.79	
$^3\text{F}_4$	894			$^3\text{F}_4$	5093		
$^1\text{G}_4$	20			$^1\text{G}_4$	973		
$^1\text{D}_2$	11						
总 计	52390		19	总 计	6223	7	161
$^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$	2883			$^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$	0.6	4.25	
$^3\text{H}_5$	0			$^3\text{H}_5$	224	1.5	
$^3\text{H}_6$	859			$^3\text{H}_6$	100		
$^3\text{F}_2$	33545			$^3\text{F}_2$	0.03		
$^3\text{F}_3$	0			$^3\text{F}_3$	0.4	1.03	
$^3\text{F}_4$	434			$^3\text{F}_4$	12	63.1	
$^1\text{G}_4$	25						
$^1\text{D}_2$	1.1						
总 计	37747		26.5	总 计	337	70	2457

三、无辐射迁移几率

由荧光光谱发现, 荧光行为和 Pr^{3+} 的浓度有关. Pr^{3+} 的浓度高时, 几乎观察不到 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 的跃迁, Dornauf 等人^[1]做了一系列不同浓度的实验得到若干规律. 在我们的实验中还发现 Pr^{3+} 的 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$ 的能级差为 6885 厘米 $^{-1}$, 而 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 的能级差为 6865 厘米 $^{-1}$, 它们之间形成了十分匹配的能级对, 就是说在跃迁过程中, 可以形成很强的交叉弛豫, 我们认为它将是 $^1\text{D}_2$ 荧光能级随着浓度增加而猝灭的主要原因 (见图 1). 根据 Dexter 模型^[5], 把主要耦合方式的电偶极-电偶极耦合与电偶极-电四极耦合的迁移几率的表达式表为

$$P_{dd} = \frac{8\pi^2 e^4 \chi_{mm}}{g_1 g_4 \cdot 3 h^2 c R^6} \langle ^1\text{D}_2 | r | ^1\text{G}_4 \rangle^2 \langle ^3\text{H}_4 | r | ^3\text{F}_4 \rangle^2 \cdot S \quad (12)$$

$$P_{dq} = \frac{9 \times 1.266 \pi^2 e^4 \chi_{mm}}{g_1 g_4 h^2 c R^8} \langle ^1\text{D}_2 | \sum_i r_i r_i | ^1\text{G}_4 \rangle^2 \langle ^3\text{H}_4 | r | ^3\text{F}_4 \rangle^2 \cdot S. \quad (13)$$

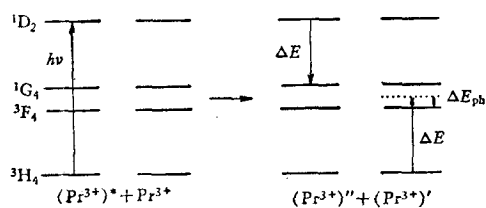


图 1

式中 g_2, g_4 分别为 $^1\text{D}_2$ 和 $^3\text{H}_4$ 的简并度, R 为 Pr^{3+} 离子间的距离, 折射率因子

$$\chi_{mm} = \left[\frac{(n^2 + 2)}{3n} \right]^4,$$

S 为光谱线型的重迭积分

$$S = \int g(\sigma)h(\sigma)d\sigma.$$

$g(\sigma), h(\sigma)$ 分别为 $^1\text{D}_2$ 到 $^1\text{G}_4$ 和 $^3\text{H}_4$ 到 $^3\text{F}_4$ 的发射和吸收线型. 由实验知道, $^3\text{H}_4$ 到 $^3\text{F}_4$ 的吸收谱带宽度近为 660 cm^{-1} , 比 $^1\text{D}_2$ 到 $^1\text{G}_4$ 的发射谱带宽近一倍, 这样前者可以覆盖后者, S 积分可以近似为吸收光谱线宽的倒数, 所以得到 $S \sim 1.51 \times 10^{-3} \text{ 厘米}$. 矩阵元的计算可以利用公式^[7]

$$\begin{aligned} & \langle f^N[\alpha SL]J | r | f^N[\alpha' S' L']J' \rangle^2 \\ &= \sum_i Q_i \langle f^N[\alpha SL]J \| U^i \| f^N[\alpha' S' L']J' \rangle^2. \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} & \left\langle f^N[\alpha SL]J \left| \sum_i r_i r_i \right| f^N[\alpha' S' L']J' \right\rangle^2 \\ &= \frac{4}{9} \{ (f \| c^2 \| f) \langle r^2 \rangle \langle f^N[\alpha SL]J \| U^2 \| f^N[\alpha' S' L']J' \rangle \}^2. \end{aligned} \quad (15)$$

式中 $(f \| c^2 \| f) = -7 \begin{pmatrix} 3 & 2 & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = -\sqrt{\frac{28}{15}}$, $\langle r^2 \rangle = 1.086$ 原子单位^[8], 这样利用算得的参数和约化矩阵元由 (12) 和 (13) 式计算得到

$$P_{dd} = 5.13 \times 10^{-38}/R^6 \text{ (秒}^{-1}\text{)}. \quad (16)$$

$$P_{dq} = 5.67 \times 10^{-52}/R^8 \text{ (秒}^{-1}\text{)}. \quad (17)$$

在 $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ 中, Pr^{3+} 离子间的最短距离为 5.2 埃 ^[9], 这样算得 $P_{dd} = 2.13 \times 10^6 \text{ 秒}^{-1}$, $P_{dq} = 1.06 \times 10^7 \text{ 秒}^{-1}$, 显然浓度小时, P_{dd} 占优势, 浓度很大时, P_{dq} 占优势.

四、 $^1\text{D}_2$ 能级的荧光和浓度效应

为了研究 $^1\text{D}_2$ 能级的荧光发射行为, 我们建立粒子数的速率方程. 在 $^1\text{D}_2$ 能级向下能级跃迁的过程中, 由于 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$ 和 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 能级对间的交叉弛豫对 $^1\text{D}_2$ 的发射形为有特殊影响, 因此, 把它们分别记为能级 3 和 2, $^3\text{H}_4$ 和 $^3\text{F}_4$ 能级在这个过程中具有相同的地位, 所以, 总的记为能级 1. 于是, 自发辐射几率

$$A_{31} = \sum_j (A[^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_j] + A[^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_j]),$$

简化后的能级图见图 2. 则速率方程可写为

$$\begin{aligned}\frac{dN_3}{dt} &= N_1 W - N_3(A_{31} + A_{32} + P), \\ \frac{dN_2}{dt} &= N_3(A_{32} + P) - N_2 A_{21}, \\ \frac{dN_1}{dt} &= N_2 A_{21} + N_3 A_{31} - N_1 W, \\ N_1 + N_2 + N_3 &= N.\end{aligned}\quad (18)$$

(18) 式中, N 为晶体中 Pr^{3+} 离子数的密度, N_i 为第 i 个能级上的 Pr^{3+} 离子数密度, A_{ij} 为第 i 个能级到第 j 个能级的跃迁几率, $P = P_{dd} + P_{dq}$, W 为单位时间内, 激发光引起的 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ 跃迁的诱导跃迁几率, 解方程组 (18) 得

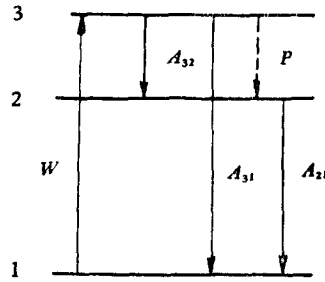


图 2

$$N_3 = \frac{N A_{21} W}{(A_{31} + A_{32} + W) A_{21} + A_{32} W + P(A_{21} + W)}.\quad (19)$$

为讨论发射强度和浓度关系, 可以认为每个 Pr^{3+} 离子占有一个球体积 $\left(\frac{4}{3}\pi R_0^3\right)$, 离子间的距离 $R = 2R_0$, 则浓度可表为 $\frac{4}{3}\pi R_0^3 - \frac{1}{N_0 x}$. N_0 为晶体中能被取代的阳离子格位密度, x 为取代的百分数. 这样, P 的表达式就和浓度联系起来, 在 $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ 中, 离子间的最近距离按 5.2 埃计算, 得到 $N_0 \approx 1.36 \times 10^{22}/\text{厘米}^3$. 于是有

$$\begin{aligned}P_{dd} &= 2.13 \times 10^6 \times x^2 (\text{秒}^{-1}), \\ P_{dq} &= 1.06 \times 10^7 \times x^{8/3} (\text{秒}^{-1}).\end{aligned}\quad (20)$$

荧光的发射强度

$$I_{31} = \alpha h c \sigma_{31} N_3 A_{31}\quad (21)$$

式中, α 为几何因子, 进一步可改写为

$$I_{31} = \beta f(W) F(x \cdot W).\quad (22)$$

$$\beta = \alpha h c \sigma_{31} N_0.\quad (23)$$

$$f(W) = \frac{A_{31} A_{21} W}{(A_{31} + A_{32}) A_{21} + (A_{21} + A_{32}) W}.\quad (24)$$

$$F(x \cdot W) = \frac{x}{1 + 2.13 \times 10^3 \times Q(W) + 1.06 \times 10^7 \times x^{8/3} Q(W)}.\quad (25)$$

$$Q(W) = \frac{A_{21} + W}{(A_{31} + A_{32})A_{21} + (A_{21} + A_{32})W}. \quad (26)$$

给定 W 后, 利用表 2 的结果, 可以直接计算 $^1\text{D}_2$ 能级发射强度随浓度 x 的变化关系. 我们计算了三种 W 值: 10^5 秒^{-1} , 10^3 秒^{-1} 和 10 秒^{-1} 的 $^1\text{D}_2$ 能级最大发射强度的最佳浓度 x 分别为 0.020, 0.027 和 0.038. 其详细变化如图 3 所示. 这个图和文献[1]的实验结果相符合, 文献[1]用指数函数拟合实验反映不出极值特征, 我们认为用 (22) 式来描述 $^1\text{D}_2$ 能级的发射强度是比较确切的.

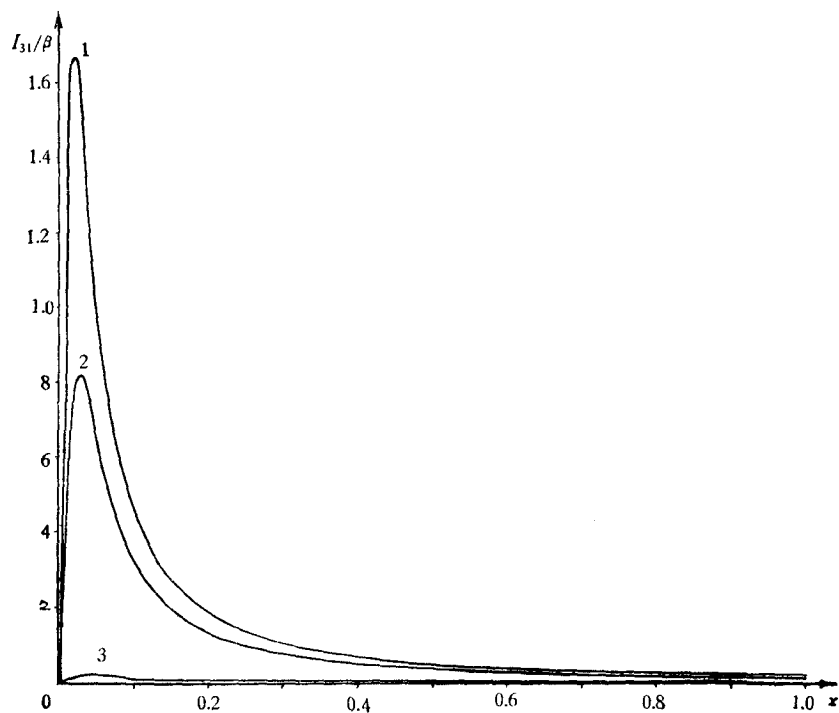


图 3

曲线 1 为 $W=10^5$; 曲线 2 为 $W=10^3$; 曲线 3 为 $W=10$; 单位均为 秒^{-1}

五、讨 论

本文在计算中没有考虑由于晶场作用所引起的丁混淆效应, 因此, 在计算跃迁几率时, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$, $^3\text{H}_5$ 的辐射跃迁几率为零, 在实验中测得了它们的跃迁, 这说明晶体中丁混淆现象的存在, 这里忽略它不影响基本规律的讨论. 另外, 在 I_{31} 随 x 变化关系的计算中, 我们假定 Ω_1 参数不随浓度变化, 可能会给结果带来小的偏差.

感谢于亚勤同志提供了样品.

参 考 文 献

- [1] H. Dornauf and J. Heber, *J. Lumin.*, **20**(1979), 271.
- [2] H. Dornauf and J. Heber, *J. Lumin.*, **22**(1980), 1.
- [3] B. R. Judd, *Phys. Rev.*, **127**(1962), 750.
- [4] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, **37**(1962), 511.
- [5] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **21**(1953), 836.
- [6] R. Pappalardo, *J. Lumin.*, **14**(1968), 159.
- [7] B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earth*, (John Wiley & Sons Inc 1965).
- [8] A. J. Freeman and R. E. Watson, *Phys. Rev.*, **127**(1962), 2058.
- [9] F. Auzel, J. Dexpert-Ghys and C. Gautier, *J. Lumin.*, **27**(1982), 1.

THEORY OF LUMINESCENCE AND EFFECT OF CONCENTRATION IN $\text{Pr}_x \text{La}_{1-x} \text{P}_5\text{O}_{14}$ CRYSTALS

ZHANG SI-YUAN WANG QING-YUAN WU SHI-XUE BAI YUN-QI
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

By using the Judd-Ofelt theory, the Q_λ parameters of the oscillator strength. were obtained in $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ crystals. The calculated oscillator strengths were compared with the experimental data. The radiative transition probabilities of electric dipole and magnetic dipole from $^3P_1, ^3P_0, ^1D_2$ and 1G_4 energy levels and the multipolar coupling transfer probabilities between the $^1D_2-^1G_4$ and $^3H_4-^3F_4$ energy level pairs were calculated. The concentration effect of 1D_2 emission intensities and the diagrams which show the dependence of intensities on concentrations and the excited light were also given.