

在 BaYF_5 中 Eu^{2+} 和 Ho^{3+} 的荧光和 能量传递

刘 行 仁

(中国科学院长春物理研究所)

XU GANG R. C. POWELL

(Department of Physics, Oklahoma State University, Stillwater, OK 74078)

1986 年 3 月 18 日收到

提 要

在脉冲 N_2 分子激光激发下,研究了在 BaYF_5 中 Eu^{2+} 和 Ho^{3+} 的发射光谱,激发光谱和荧光寿命,以及 Ho^{3+} 的超灵敏跃迁 ($^3\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{G}_6$). 在 Ho^{3+} 发射光谱中, $^3\text{S}_2 \rightarrow ^3\text{I}_6$ 跃迁占主导地位. 从 Eu^{2+} 到 Ho^{3+} 离子发生了能量传递. 实验和理论结果符合于 Inokuti 和 Hirayama 方程. 无辐射能量传递的机理属于偶极子-偶极子相互作用,临界传递距离 $R_0 \approx 6 \text{ \AA}$. 计算了能量传递几率和效率.

一、引 言

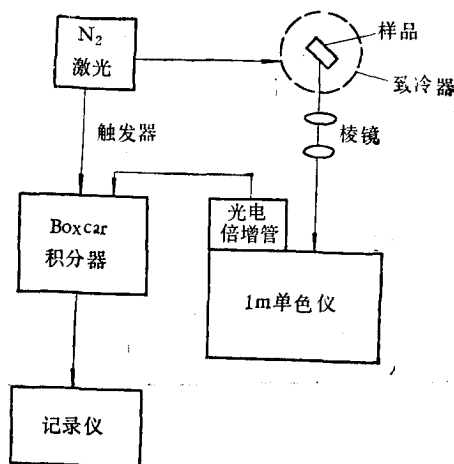
掺二价和三价稀土离子的钡钪氟化物晶体是一类重要的激光和发光材料^[1-3]. BaLnF_5 型氟化物可以同时掺杂二价和三价稀土离子. 在 Er^{3+} 和 Yb^{3+} , Ho^{3+} 和 Yb^{3+} 离子分别共激活的 BaYF_5 和 BaLuF_5 这类化合物中,红外-可见光上转换是非常有效的^[1-4]. 我们最近报道的 Eu^{2+} 激活的 BaYF_5 材料对光学泵浦来说,具有强的宽吸收带且呈现高效蓝紫光发射^[5]. 在我们最近的报告中^[6],描述和讨论了在 BaYF_5 氟化物中, Eu^{2+} 和 Er^{3+} 离子的荧光性质和能量传递的特性.

本研究的目的增强对具有潜在应用的稀土激活的 BaLnF_5 氟化物的荧光性质的了解. 三价 Ho 离子也是一种重要的稀土离子,涉及到可见光和红外发射激光以及高效红外-可见光转换发光^[10,11]. 本文报道了 $\text{BaYF}_5:\text{Eu}^{2+}$, Ho^{3+} 发光材料的发射和激发光谱,荧光寿命以及 Ho^{3+} 离子的 $^3\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{G}_6$ 吸收带的超灵敏跃迁. 讨论了 Eu^{2+} 和 Ho^{3+} 离子间的能量传递特性.

二、实 验 程 序

所研究的样品按化学配比将氟化物研磨混合均匀,由固相化学反应高温下直接合成. 合成方法在最近报告中作了详细的介绍^[6]. 样品用 X-射线检查,它是具有立方结构的白色多晶粉末.

在室温和 Xe 灯激发下,用 MPF-2A 荧光光谱仪测量激发光谱。为研究样品的荧光性质和能量传递所采用的实验仪器的方框示意图如图 1 所示。被测的样品放在一个温度可在 10—300K 之间控制的低温致冷器的容器里。为了测量荧光光谱和荧光寿命,采用脉冲为 10ns, 半宽度 $1.0 \text{ \AA}$ 的 $3371 \text{ \AA}$ 的氮分子激光来激发样品。荧光聚焦到分辨率为 $1 \text{ \AA}$ 的 1m 的 Spex 单色仪装置里。由一个致冷的 RCA C31034 光电倍增管探测讯号, 然后由 EGG/ PAR Boxcar 积分仪和记录仪分析记录讯号。



三、实验结果

在室温下,由 $3371 \text{ \AA}$ 脉冲激光激发下, $\text{BaYF}_3:0.01 \text{ Eu}^{2+}, 0.03 \text{ Ho}^{3+}$ 样品的荧光光谱示于图 2 中。荧光光谱是由两部分组成。第一部分位于光谱的蓝紫区,是由 Eu^{2+} 离子的 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁造成的和 $\text{BaYF}_3:\text{Eu}^{2+}$ 的光谱完全一致^[8]。光谱的第二部分是由 Ho^{3+} 离子的 $4f \rightarrow 4f$ 跃迁锐谱线组成的。在 Ho^{3+} 离子的发射光谱中, $^3\text{S}_2 \rightarrow ^1\text{I}_6$ 跃迁发射占主导地位。在 480—497nm 和 635—663nm 光谱范围内,谱线分别起源于 $^3\text{F}_3 \rightarrow ^1\text{I}_6$ 和 $^3\text{F}_3 \rightarrow ^1\text{I}_7$ ($^3\text{F}_3 \rightarrow ^1\text{I}_6$) 能级跃迁,但都很弱(图 2 中放大 10 倍)。在 746—764nm 范围内的发射对应于 Ho^{3+} 的 $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{I}_5$ 能级跃迁而且叠加在一个从 735—815nm 的宽带上。如果光谱是在 11K, N_2 脉冲激发之后 $2 \mu\text{s}$ 时测量,在 300—735nm 和 735—815nm 光谱范围内分别有两个宽谱带被观察到,而且强度较强。这两个宽带和近红外区内 Ho^{3+} 的发射这里没有研究。有关 Ho^{3+} 离子在 BaYF_3 基质中的发射谱线的位置列在表 1 中。

图 1

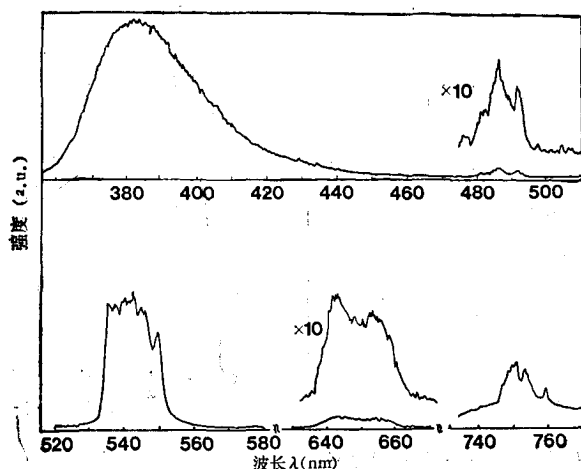


图 2

表 1 在 $\text{BaYF}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Ho}^{3+}$ 中室温下, Ho^{3+} 的发射谱线位置

跃 迁	范围 (nm)	所观察到的谱线
$^3\text{G}_6(^3\text{F}_4) \rightarrow ^3\text{I}_1$	455—463	456.5, 457.2, 461.2
$^3\text{F}_2(^3\text{K}_8) \rightarrow ^3\text{I}_1$	463—478	467.2, 470.8, 471.2, 472.0, 476, 477.2
$^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{I}_1$	478—497	481.6, 483.6, 484.8, 486.0, 487.7, 489.0, 491.3, 492.4
$^3\text{S}_2 \rightarrow ^3\text{I}_3$	530—560	536.0, 538.0, 540.4, 540.8, 542.6, 542.6, 545.4, 546.8, 550.0, 550.4
$^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{I}_7$ ($^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{I}_8$)	535—663	640.9, 642.0, 642.8, 645.4, 648.4, 649.5, 650.6, 652.4, 653.5, 654.7, 656.0, 658.2, 659.0
$^3\text{I}_1 \rightarrow ^3\text{I}_8$	746—754	747.0, 748.7, 750.0, 751.2, 753.6, 754.0, 754.6, 759.8

在掺杂和未掺杂 Eu^{2+} 离子的 $\text{BaYF}_3:\text{Ho}^{3+}$ 样品中, 室温下 Ho^{3+} 离子在 541.0nm 发射的激发光谱在图 3 中进行比较. 在激发光谱中, 那个宽带是由于 Eu^{2+} 离子 $4f \rightarrow 5d$ 电子跃迁造成的, 而其它一些谱线是属于 Ho^{3+} 离子的 $4f \rightarrow 4f$ 吸收跃迁. 在 BaYF_3 氟化物中所观察到的 Ho^{3+} 离子的一些锐激发线和其他人的结果是一致的. 从 $^3\text{I}_1$ 能级起源而终止于其它能级的那些跃迁在图 3 中的紫外和可见光区里标志出来了. Eu^{2+} 离子激发光谱出现在 Ho^{3+} 离子的激发光谱中, 直接证明发生了能量从 Eu^{2+} 离子传递到 Ho^{3+} 离子的事实. 在 BaYF_3 体系中, Eu^{2+} 离子有效地吸收紫外辐射, 然后将激发能传递给 Ho^{3+} 离子, 使 Ho^{3+} 的发射被大大地增强了.

超灵敏跃迁 人们知道, 常常发生这样的情况, 当含水化合物的水分子被其它配位基取代时, 稀土离子的某些吸收带强度增强了, 而大部分的其它带的强度不发生变化.

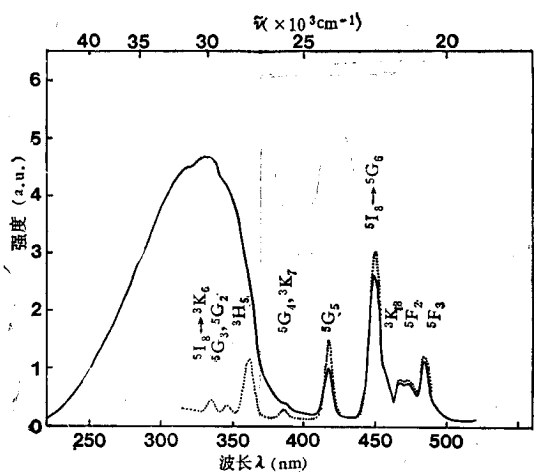


图 3 室温下, 在 $\text{BaYF}_3:0.01\text{Eu}^{2+}$ (点线) 和 $\text{BaYF}_3:0.01\text{Eu}^{2+}, 0.01\text{Ho}^{3+}$ (实线) 材料中 Ho^{3+} 的 541nm 发射的激发光谱

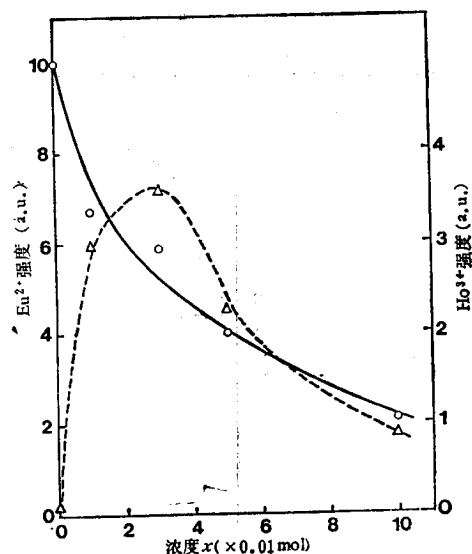


图 4
○ 为 Eu^{2+} ; △ 为 Ho^{3+} ; $T = 29\text{K}$;
 $\lambda_{\text{ex}} = 325\text{nm}$

Jørgensen 和 Judd 把它们叫做“超灵敏跃迁”(Hypersensitive transition)^[12]。超灵敏跃迁被认为是 4f 电子壳层内偶四极子辐射而且遵守 $\Delta J = \pm 2$ 选择定则。在固体的复合氟化物 BaYF₃ 中, Ho³⁺ 离子的吸收带 $^1I_6 \rightarrow ^3G_6$ 的超灵敏跃迁($22.1 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$)也被观察到了(见图3)。被激发的 Ho³⁺ 离子能级 (3G_6) 的 J 值比基态能级小 2。

图 4 表示在 BaYF₃:0.01Eu²⁺, x Ho³⁺ 体系中, Eu²⁺ 发射 (385nm) 的荧光强度以及 Ho³⁺ 离子发射 (541nm) 强度与 Ho³⁺ 浓度 x 的关系。人们注意到, 当 Eu²⁺ 浓度固定时, Ho³⁺ 的发射强度随 x 值增加大大地增强; Eu²⁺ 离子的情况正好相反。在 BaYF₃:Ho³⁺ 体系中, Ho³⁺ 发射强度较低而且受它的浓度的影响不明显。这就意味着, 受主离子 Ho³⁺ 增加从施主离子 Eu²⁺ 那儿获得更多的能量。浓度增加增强能量从 Eu²⁺ 传递到 Ho³⁺ 的效果。当 $x \geq 0.05 \text{mol}$ 时, 由于产生浓度猝灭, Ho³⁺ 的发射强度下降。

四、讨 论

在 BaYF₃:Eu²⁺, Ho³⁺ 体系中, 发生了明显的能量传递现象。为了分析能量传递机理, 必须了解施主离子 Eu²⁺ 的荧光特性的变化。室温下, 在脉冲的 N₂ 激光激发下, Eu²⁺ 离子的荧光寿命变化与 BaYF₃:0.01 Eu²⁺, x Ho³⁺ 中 Ho³⁺ 离子的浓度关系示于图 5 中, 所测量的值列在表 2 里。在 BaYF₃:Eu²⁺, Ho³⁺ 体系中, 随 Ho³⁺ 离子浓度的增加, Eu²⁺ 荧光的衰减形式的变化如图 6 所示。这提供无辐射能量传递的证据。没有受主 (Ho³⁺) 时, 施主离子 Eu²⁺ 荧光衰减是简单指数式的, 但在高 Ho³⁺ 浓度下, Eu²⁺ 的衰减变为非指数式的, 而且荧光寿命 (τ) 变得更短。

表 2 所观察到的 Eu²⁺ 的荧光寿命、能量传递效率(η)和几率(ω)

施主(Eu ²⁺) 的浓度 (mol)	受主 (Ho ³⁺) 的浓度 (mol)	Eu ²⁺ 寿命 (μs)	能量传递效率 (η)	能量传递几率 ($\omega \times 10^5 \text{s}^{-1}$)
固定在 0.01	0	0.50		
	0.01	0.34	0.32	0.94
	0.03	0.30	0.40	1.33
	0.05	0.26	0.48	1.85
	0.10	0.20	0.60	3.00

施主和受主之间由多极子相互作用引起的无辐射能量传递由 Forster^[13] 和 Dexter^[14] 进行了研究, 并且由 Inokuti 和 Hirayama^[15] 予以发展。在许多受主包围一个施主的随机分布的受激体系中, 作为时间函数的施主的发射强度 $I(t)$, 由于和受主的静电多极子相互作用结果, 按 Inokuti 和 Hirayama^[15] 提出的下列方程式衰减:

$$I(t) = I(0) \exp \left[-t/\tau_0 - \Gamma \left(1 - \frac{3}{s} \right) c/C_0 (t/\tau_0)^{3/s} \right]. \quad (1)$$

这里 τ_0 为没有受主时, 施主的本征寿命, 而 τ 是有受主存在时, 施主的寿命。 c 为受主的浓度, C_0 为临界传递浓度。 s 为静电多极子-多极子相互作用的不同类型的指数, 对偶极子-偶极子, 偶极子-四极子, 四极子-四极子相互作用来说, s 分别为 6, 8 和 10。图 6 表

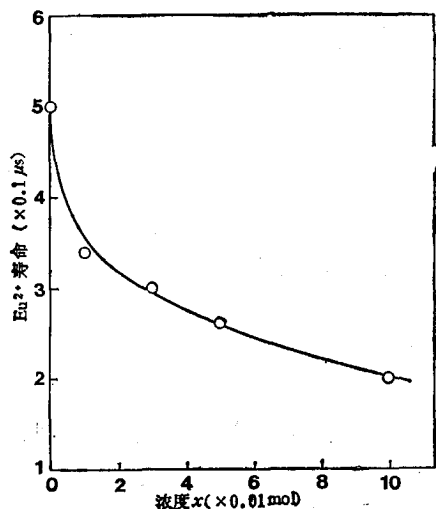
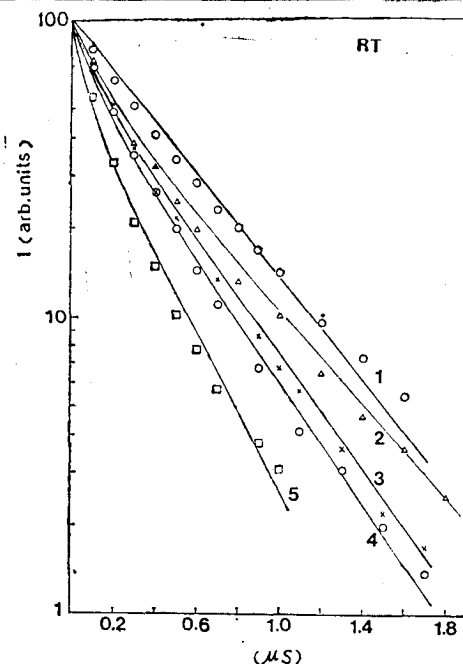
图5 $\lambda_{em} = 385\text{nm}$ 

图6 在 BaYF_3 中, 室温下在脉冲 N_2 激光激发下, Eu^{2+} 的荧光衰减随 Ho^{3+} 浓度 x 增加的关系 1 为 $x=0$, 实验点($\circ$)和理论符合指数衰减; 2 为 $x=0.01(\triangle)$; 3 为 $x=0.03(\times)$; 4 为 $x=0.05(\circ)$ 5 为 $x=0.10(\square)$, 在偶极子-偶极子相互作用情况时, 实验和理论符合于 Inokuti 和 Hirayama 方程

示, 没有受主 Ho^{3+} 时(曲线1)和有受主 4 个浓度不同样品中施主 (Eu^{2+}) 的发射强度的衰减。当 $s=6$ 时, 实验数据与采用方程式(1)所获得的理论结果(图中实线)符合得最好。这就指出, 在 $\text{BaYF}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Ho}^{3+}$ 体系中发生的能量传递机理是偶极子-偶极子相互作用。临界传递浓度 C_0 当作可调节的参数来处理。由临界浓度与临界距离 R_0 的关系

$$R_0 = \left(\frac{3}{4\pi C_0} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2)$$

可以得到临界距离 R_0 的平均值为 $6\text{\AA}$ 。由交换引起的能量传递在我们的情况里被排斥了。因为这种机理要求稀土离子间的作用距离不得大于 $4\text{\AA}$, 波函数有很大的交叠。

由荧光寿命, 采用下面的方程式:

$$\omega = \tau^{-1} - \tau_0^{-1}, \quad (3)$$

$$\eta = \omega/\tau^{-1} = 1 - (\tau/\tau_0), \quad (4)$$

计算无辐射能量传递的几率(ω)和效率(η)。所计算的数值也列在表2里。

综上所述, 所研究的结果表明, 在 $\text{BaYF}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Ho}^{3+}$ 体系中, 由于能量从 Eu^{2+} 有效地传递给 Ho^{3+} 离子, 我们可以得到高效的 Ho^{3+} 离子的绿色荧光。无辐射能量传递机理属偶极子-偶极子相互作用。对激光和发光材料来说, BaYF_3 对掺杂的二价和三价稀土离子是一种很好的基质。

作者非常感谢 Polytechnic Institute of New York 的 E. Banks 教授提供样品制备条件。

参 考 文 献

- [1] H. J. Guggenheim and L. F. Johnson, *Appl. Phys. Letters*, 15(1969), 51.
- [2] L. F. Johnson and H. J. Guggenheim, *Appl. Phys. Letters*, 19(1971), 44.
- [3] L. F. Johnson, H. J. Guggenheim, J. C. Rich and F. W. Ostermager, *J. Appl. Phys.*, 43(1972), 1125.
- [4] L. F. Johnson and H. J. Guggenheim, *Appl. Phys. Letters*, 23(1973), 96.
- [5] C. Fouassier, B. Latourrette, J. Portier and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 11(1976), 933.
- [6] B. Latourrette, F. Guillen and C. Fouassier, *Mat. Res. Bull.*, 14(1979), 865.
- [7] F. Gaume, A. Gros and J. C. Bourcet, *Rare Earths Mod. Sci. Technol.*, 3(1982), 143.
- [8] Liu Xingren (刘行仁) Novel Synthesis and fluorescence of Eu²⁺-activated complex fluorides, 1985 Spring Electrochemical Meeting, Toronto, Canada, May 12—17, (1985), Abstract No. 445, p. 635.
- [9] 刘行仁, Xu Gang and R. C. Powell, Fluorescence and energy transfer of Eu²⁺ and Er³⁺-doped BaYF₃, to be Published.
- [10] M. J. Weber, Handbook on the physics and Chemistry of Rare Eearths, edited by K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, 4(1979), 275.
- [11] A. A. Kamiskii, Laser Crystals, Tras. edited by H. F. Ivey, Spring-verlay Beilin Heidelberg, New York, (1981).
- [12] C. K. Jorgesen and B. R. Judd, *Mol. Phys.*, 8(1964), 281.
- [13] T. Forster, *Ann. Phys.*, 2(1948), 55.
- [14] D. C. Dexter, *J. Chem. Phys.*, 21(1953), 836.
- [15] M. Inokuti and F. Hirayama, *J. Chem. Phys.*, 43 (1965), 1978.

FLUORESCENCE AND ENERGY TRANSFER OF Eu²⁺ AND Ho³⁺ IONS IN BaYF₃

LIU XING-REN

(Changchun Institute of Physics, Academia Sinica)

XU GANG R. C. POWELL

(Department of Physics, Oklahoma State University Stillwater, OK 74078)

ABSTRACT

The barium yttrium fluoride, BaYF₃, can be simultaneously doped with divalent europium and some trivalent rare earth ions. The purpose of this paper is to enhance the understanding of some fluorescence properties of this optical materials which are rare earth-activated BaYF₃ fluorides with potential pactical applications.

The emission and excitation spectra, fluorescence lifetime of the Eu²⁺ and Ho³⁺ ions, and supersensitivity of Ho³⁺ absorption band (⁵I₈→⁵G₆) in the system BaYF₃ have been investigated under excitation of nitrogen laser pulse. The emission Corresponding to the ⁵S₂→⁵I₈ transition dominates the Ho³⁺ spectrum. Energy transfer from Eu²⁺ to Ho³⁺ ion occurs. The experimental and theoretical results fit the Inokuti and Hirayama's equation. The mechanism of radiationless energy transfer is found to be dipole-dipole interaction. The critical transfer distance R₀ is approximately 6 Å. Probabilities and efficiencies of energy transfer have also been calculated.