

$\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ 晶体中 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 的 发光光谱特性*

张桂兰 陈 亭 陈文驹
(南开大学物理系)

洪 广 言
(中国科学院长春应用化学研究所)

1988 年 4 月 19 日收到

本工作测量了室温下 $\text{TbP}_5\text{O}_{14}$ 和 $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ 晶体的吸收和发射光谱. 根据吸收光谱和 Judd-Ofelt 理论计算了 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 的实验和理论的振子强度. 用最小二乘法拟合实验与理论的振子强度得到唯象强度参量 Q_λ . 然后计算了 Tb^{3+} 的 ${}^3\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_3$, ${}^3\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 和 ${}^3\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ 以及 Eu^{3+} 的 ${}^3\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^3\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 的跃迁几率和寿命. 同时用时间分辨光谱测量了不同温度下相应的荧光辐射寿命. 计算与实验结果基本相符. 理论和实验的结果表明 Tb^{3+} 的 ${}^3\text{D}_3$ 态的寿命主要取决于 ${}^3\text{D}_3 \rightarrow {}^3\text{D}_0$ 和 ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 两能级对之间的电偶极-电偶极交叉弛豫.

一、引 言

稀土离子掺杂的晶体由于其作为激光材料、发光材料和非线性光学材料的重要应用, 近年来引起人们极大的兴趣. 虽然到目前为止较多的工作集中在 Nd^{3+} 掺杂的晶体, 但其它稀土离子掺杂的晶体, 由于各种特殊的光学性质, 也越来越得到重视. Eu^{3+} 掺杂的晶体是重要的发光材料, 在基础理论研究方面, 由于 Eu^{3+} 的光学性质对晶场十分敏感, 可以作为“探针”研究晶格的位对称性, 并进而研究处于不同晶格位的激活离子之间的能量转移. Tb^{3+} 掺杂晶体在黄绿光区域有很强的荧光, 被认为是一种有应用价值的材料. 这些材料的开发和应用都要求对它们的光谱性质作更深入的研究. 目前的研究多以掺杂体系为对象, 其中以 LaF_3 和 LaCl_3 晶体作为基质的掺杂体系的研究最为系统^[1]. 本文则研究五磷酸盐晶体中 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 的光谱性质. 稀土五磷酸盐晶体是一种自激活晶体, 所有的稀土离子都处在相同的晶格位中, 而且彼此之间由磷氧键隔离, 因此易于用来研究稀土离子本身的性质^[2,3]. 我们分别测量了室温下 $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ 和 $\text{TbP}_5\text{O}_{14}$ 的吸收和发射光谱, 根据 Judd-Ofelt 理论计算了 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 的振子强度、强度参量和荧光辐射寿命, 同时用时间分辨光谱实测了相应的荧光辐射寿命及其随温度的变化, 最后对理论与实验的结果进行比较和分析讨论.

* 国家自然科学基金资助的课题.

二、光谱强度和自发辐射跃迁几率

自由的稀土离子的自发辐射跃迁振子强度包括电偶极跃迁振子强度和磁偶极跃迁振子强度两部分:

$$f = f_{ed} + f_{md}. \quad (1)$$

根据 Carnall 等人的总结^[1], 经折射率修正后的振子强度为

$$f = \frac{8\pi^2 m c \nu}{3 h e^2 (2J + 1)} [\chi \bar{F}^2 + n \bar{M}^2], \quad (2)$$

式中 n 为材料的折射率; $\chi = (n^2 + 2)^2 / 9n$; \bar{F}^2 为电偶极跃迁矩阵元, 对于稀土离子 $4f^n$ 内的跃迁, Judd-Ofelt 理论得到

$$\bar{F}^2 = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} Q_{\lambda} (\phi_{\lambda} J \| u^{(\lambda)} \| \phi'_{\lambda} J')^2. \quad (3)$$

由于稀土离子的电子能级随基质的变化不大, 因此约化矩阵元 $(\phi_{\lambda} J \| u^{(\lambda)} \| \phi'_{\lambda} J')$ 的数值采用 Carnall 等人 LaF_3 中 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 的结果^[1]. 磁偶极跃迁在 $4f^n$ 内是允许的,

$$\bar{M}^2 = \frac{e^2}{4 m^2 c^2} (\phi_{\lambda} J \| L + 2S \| \phi'_{\lambda} J')^2. \quad (4)$$

其约化矩阵元, 根据选择定则 $\Delta L = 0$, $\Delta S = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$, 可由本征函数直接计算.

实验上, 振子强度可通过吸收光谱的数据得到

$$f_{\text{exp}} = \frac{m c n^2}{\pi e^2 \chi} \int \sigma(\nu) d\nu, \quad (5)$$

式中吸收截面

$$\sigma(\nu) = \frac{1}{Nl} \ln [I_0(\nu) / I(\nu)],$$

N 为离子数/ cm^3 , l 为样品厚度.

利用从吸收光谱得到的实验振子强度数值 f_{exp} 和计算的 f_{md} , 可以由最小二乘法拟合出(3)式中的强度参量 Q_2 , Q_4 和 Q_6 . 从这些拟合得的 Q_{λ} 可再次计算振子强度, 得到 f_{cal} 并与 f_{exp} 作比较.

在强度参量 Q_{λ} 的基础上, 由下式可计算各自发辐射跃迁几率:

$$A_{\text{cal}}(\phi J, \phi' J') = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3h(2J+1)} [\chi' \bar{F}^2 + n^3 \bar{M}^2], \quad (6)$$

式中 $\chi' = n(n^2 + 2)^2 / 9$. 相应的自发辐射寿命

$$\tau_{\text{cal}}(\phi J, \phi' J') = \frac{1}{A_{\text{cal}}(\phi J, \phi' J')}. \quad (7)$$

三、实验和结果

用 UV-36 分光光度计测得的 $\text{TbP}_3\text{O}_{14}$ 和 $\text{EuP}_3\text{O}_{14}$ 的吸收光谱如图 1, 图 2.

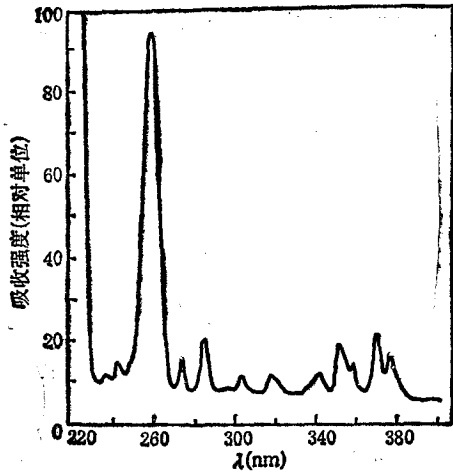


图 1 TbP₂O₁₄ 晶体的吸收光谱

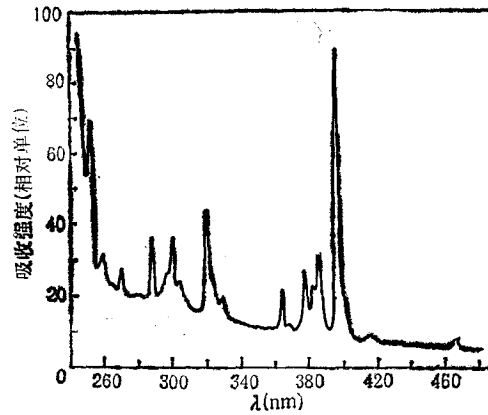


图 2 EuP₂O₁₄ 晶体的吸收光谱

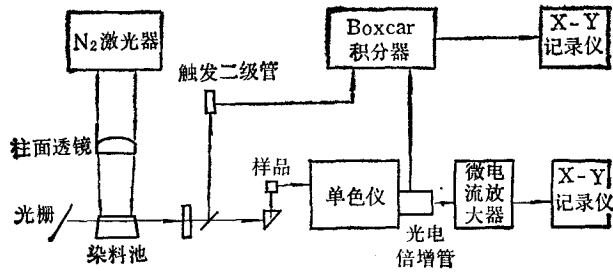


图 3 测量荧光光谱和荧光衰变的实验装置

荧光光谱和荧光寿命测量装置如图 3 所示。用 N₂ 激光 337.1nm 作为激发光源，样

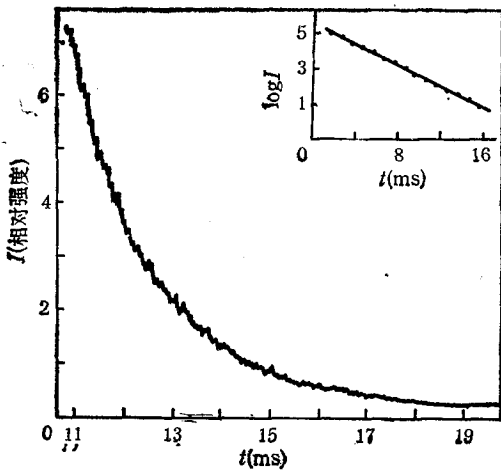


图 4 EuP₂O₁₄ 晶体 ⁵D₀→⁷F₂(612.4nm) 荧光光谱的衰变曲线

品的荧光发射经过单色仪分光后由光电倍增管 R456 接收，经微电流放大器放大，在记录仪上记录荧光光谱。测量荧光寿命时，光电倍增管的输出信号，则经 Boxcar 积分器后，在 X-Y 记录仪上画出荧光衰变曲线，典型的荧光衰变曲线以 Eu³⁺ 的 ⁵D₀→⁷F₂ (612.4nm) 跃迁为例如图 4。系统的响应时间约为 70μs，而所测的荧光衰变寿命都在几个 ms 的数量级，因此可以在图 4 中取约 15 点荧光强度 I，作 ln I-t 关系图。所有荧光衰变的 ln I-t 关系都呈很好的线性，如图 4 所示。

用线性拟合法进行拟合表明，所得到的相关系数均在 0.998 以上，这表明荧光衰变是单指数过程。由拟合的直线斜

率的倒数求得荧光寿命,误差在 $\pm 0.04\text{ms}$ 。

荧光寿命的测量在 77—500K 温度范围内进行,低温测量时样品放在液氮恒温器内,控温精度为 $\pm 1\text{K}$,高于室温的测量是将样品放在加热炉中,控温精度为 $\pm 0.5\text{K}$ 。

根据五磷酸盐晶体结构^[2], Tb^{3+} 的浓度为 $N_{\text{Tb}} = 4.00 \times 10^{21}/\text{cm}^3$, Eu^{3+} 的浓度为 $N_{\text{Eu}} = 3.96 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ 。用图 1, 图 2 中的 $\text{TbP}_5\text{O}_{14}$ 和 $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ 的八条和五条吸收带从 (5) 式得到 f_{exp} , 再用 (1) — (4) 式进行最小二乘法拟合, 得到 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 的强度参量为

$$\text{Tb}^{3+} \quad Q_2 = 23.160 \times 10^{-20}\text{cm}^2, \quad Q_4 = 1.527 \times 10^{-20}\text{cm}^2, \quad Q_6 = 4.813 \times 10^{-20}\text{cm}^2;$$

$$\text{Eu}^{3+} \quad Q_2 = 8.024 \times 10^{-20}\text{cm}^2, \quad Q_4 = 18.00 \times 10^{-20}\text{cm}^2, \quad Q_6 = 3.212 \times 10^{-20}\text{cm}^2.$$

用以上拟合所得的强度参量分别计算 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 的振子强度 f_{cal} , 其数值与实验值 f_{exp} 基本相符, 如表 1 和表 2 所示。

表 1 $\text{TbP}_5\text{O}_{14}$ 晶体中 Tb^{3+} 的振子强度 $f \times 10^7$

跃迁	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	$f_{\text{exp}}(\text{cm}^2)$	$f_{\text{cal}}(\text{cm}^2)$
${}^1\text{F}_6 \rightarrow {}^1\text{F}_4$	273.8	2.532	2.016
${}^1\text{I}_8$	284.6	5.051	4.827
${}^3\text{H}_5$	303.5	2.064	1.103
${}^3\text{G}_3$	341.1	2.408	0.540
${}^3\text{L}_3$	352.0	3.382	3.933
${}^3\text{D}_3$	376.0	4.453	0.229
${}^3\text{D}_2$	358.4	1.171	0.131
${}^3\text{G}_6$	369.8	2.488	1.878

均方根偏差 1.846×10^{-7}

表 2 $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ 晶体中 Eu^{3+} 的振子强度 $f \times 10^7$

跃迁	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	$f_{\text{exp}}(\text{cm}^2)$	$f_{\text{cal}}(\text{cm}^2)$
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^7\text{D}_2$	466.0	0.347	2.189
${}^3\text{G}_2$	376.5	4.016	2.032
${}^3\text{H}_6$	319.0	8.637	8.960
${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^7\text{D}_4$	363.0	1.839	1.839
${}^3\text{K}_6$	268.5	11.655	0.253

均方根偏差 5.863×10^{-7}

表 3 五磷酸盐晶体中 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 的荧光辐射寿命

跃迁		$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	$A_{\text{cal}}(\text{s}^{-1})$	$\tau_{\text{cal}}(\text{ms})$	$\tau_{\text{exp}}(\text{ms})_{T=300\text{K}}$
Tb^{3+}	${}^3\text{D}_4 \rightarrow {}^1\text{F}_6$	492.3	73.38 ^{ed}	13.6	3.2
	${}^3\text{D}_4 \rightarrow {}^1\text{F}_4$	589.4	{ 22.25 ^{ed} 18 ^{md}	24.8	3.5
	${}^3\text{D}_3 \rightarrow {}^1\text{F}_5$	415.0	101.89 ^{ed}	9.8	$\approx 10 \mu\text{s}^{[4]}$
Eu^{3+}	${}^3\text{D}_0 \rightarrow {}^1\text{F}_2$	612.4	285.7 ^{ed}	3.5	4.2
	${}^3\text{D}_0 \rightarrow {}^1\text{F}_4$	699.5	312.5 ^{ed}	3.2	4.2

注: ed 为电偶极跃迁; md 为磁偶极跃迁。

我们选择荧光较强的谱线: $\text{TbP}_5\text{O}_{14}$ 中的 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ (492.3nm), ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (589.4nm) 和 $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ 中的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (699.5nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (612.4nm), 测量它们的荧光辐射寿命 τ_{exp} , 室温下的数据列于表 3 中. Tb^{3+} 从 ${}^5\text{D}_4$ 开始的跃迁, $\tau_{\text{exp}} \approx 3\text{ms}$, 这与 Auzel 等人的结果^[4]一致. Eu^{3+} 从 ${}^5\text{D}_0$ 开始的跃迁, $\tau_{\text{exp}} \approx 4\text{ms}$. 我们同时根据(6)和(7)式计算了这些跃迁的几率 A_{cal} 和寿命 τ_{cal} , 其结果也列于表 3 中. 对于以上这些跃迁, 实验值与计算值都较接近. Tb^{3+} 从 ${}^5\text{D}_3$ 开始的荧光辐射很弱, 故没有测量它的辐射寿命. 根据 Auzel 等人测量的结果, ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ 辐射跃迁寿命, 其值在 μs 数量级^[4]. 我们也计算了这一跃迁的寿命, 结果为 9.8ms, 两者差别甚大, 其原因将在下面讨论. 我们还在 77—600K 范围内测量了荧光辐射寿命随温度的变化, 对于所观测的跃迁, 荧光寿命随温度升高都只缓慢地下降, 如图 5 所示.

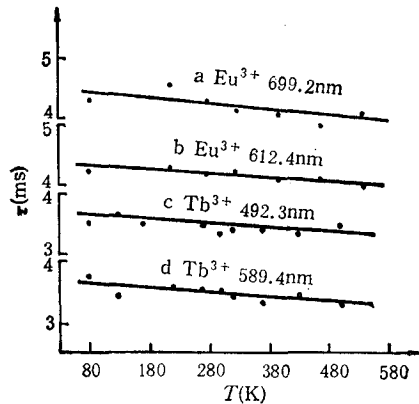


图 5 荧光寿命随温度的变化

四、讨 论

1. 稀土五磷酸盐晶体中, Eu^{3+} 从 ${}^5\text{D}_0$ 开始的跃迁和 Tb^{3+} 从 ${}^5\text{D}_4$ 开始的跃迁, τ_{cal} 和 τ_{exp} 基本一致. 这说明在这些跃迁过程中, 辐射跃迁是主要的, 无辐射跃迁的几率很小. 这两个能级与它们以下的能级的能量间隔都很大, 多声子无辐射跃迁的几率很小, 图 5 所表明的荧光寿命随温度的微弱变化也证实了这一点. 理论和实验结果的一致也说明, Eu^{3+} 的无辐射跃迁很小. Eu^{3+} 从 ${}^5\text{D}_0$ 开始的自发辐射的浓度淬灭不仅在稀土五磷酸盐这种激活离子彼此隔离得很好的晶体中很小, 在其它基质中, 也只有在浓度很高时才表现出来^[6], 因此是时间分辨位选择光谱技术中很好的发光探针^[7].

2. 如前所述, Tb^{3+} 的 ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ 辐射跃迁寿命计算值为 9.8ms, 而 Auzel 等人的测量值约为 $10\mu\text{s}$. 这说明 ${}^5\text{D}_3$ 能级还存在强烈的无辐射跃迁. 事实上, Tb^{3+} 的 ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ 辐射跃迁的浓度淬灭效应很显著, 例如当 Tb^{3+} 的浓度 $N = 4 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ 时, ${}^5\text{D}_3$ 寿命约为 $10\mu\text{s}$, 而当 $N = 10^{20}/\text{cm}^3$ 时, ${}^5\text{D}_3$ 的辐射寿命约为 1ms^[4]. ${}^5\text{D}_3$ 的浓度淬灭效应被认为是 ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ 和 ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ 两能级对间直接交换耦合的结果^[4,6,8,9]. Robbins 等人具体地用唯象公式拟合不同浓度下的荧光衰变, 得出这两能级对间的耦合具有电偶极-电偶极交叉弛豫特征的论断^[8], 我们对这种弛豫速率 A_{dd} 进行计算. 从红外吸收谱得到 ${}^7\text{F}_6$ 和 ${}^7\text{F}_6$ 能级间隔为 5637cm^{-1} , 从可见吸收光谱得到 ${}^5\text{D}_3$ 和 ${}^5\text{D}_4$ 的能级间隔为 5892cm^{-1} , 见图 6. 根据 Dexter 的公式^[10,11], 这两能级对间的共振电偶极-电偶极交叉弛豫几率为

$$A_{\text{dd}} = \frac{8\pi\chi_{\text{dd}}}{g_3 g_5 \cdot 3h^2 c R^6} \langle {}^5\text{D}_3 | r | {}^5\text{D}_4 \rangle \langle {}^7\text{F}_6 | r | {}^7\text{F}_6 \rangle^2 \cdot S, \quad (8)$$

式中矩阵元的计算可以利用公式

$$\langle f^N[\alpha SL]J | r | f^N[\alpha' S' L'] J' \rangle^2$$

$$= \sum_{\lambda} Q_{\lambda} \langle f^N [\alpha S L] J \| U^{(\lambda)} \| f^N [\alpha' S' L'] J' \rangle^2 \quad (9)$$

(8)式中 g_s 和 g_s' 为 ${}^5\text{D}_3$ 和 ${}^7\text{F}_6$ 能级的简并度, R 为离子对最小距离, 在 $\text{TbP}_3\text{O}_{14}$ 晶体中

$$R = 5.9 \text{ \AA}^{[2]}, \quad \chi_{\text{dd}} = \left(\frac{n^2 + 2}{3n} \right)^4,$$

S 为 ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ 态的发射谱和 ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 态的吸收谱的重迭积分. ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ 的发射谱线尚不能测到, ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 吸收谱线的半高宽度为 $\Delta\nu = 80\text{cm}^{-1}$, 如果吸收谱线能覆盖发射谱线, 则 $S = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{1}{\Delta\nu}$. 应用上面得到的强度参量 Q_{λ} 代入 (8) 式计算得出 $A_{\text{dd}} = 1.7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$.

${}^5\text{D}_3$ 能级的无辐射跃迁还可能是由于多声子弛豫引起^[5]. 多声子弛豫产生于稀土离子的电子激发态和基质声子的耦合. 稀土离子在不同基质中的多声子无辐射跃迁已有不少的研究^[12]. 在稀土五磷酸盐晶体中, 主要是稀土离子与周围的 P—O 键振动的耦合. 由喇曼光谱得到 P—O 键最高振动频率为 1310cm^{-1} , 可以认为 $\text{TbP}_3\text{O}_{14}$ 中的电子-声子耦合情况与磷酸玻璃中的一样. 因此, 我们计算多声子弛豫速率

$$A_{\text{mp}} = C e^{-\beta\Delta E} [e^{\hbar\omega_p/KT} / e^{\hbar\omega_p/KT} - 1]^4 \quad (10)$$

时, C 和 β 采用文献[12]中之值. K 为普朗克常数, $T = 300\text{K}$, $\omega_p = 1310\text{cm}^{-1}$, $\Delta E = 5892\text{cm}^{-1}$. 计算结果 $A_{\text{mp}} = 5.9\text{s}^{-1}$. 可见多声子弛豫速率很小, 对 ${}^5\text{D}_3$ 的无辐射跃迁影响不大.

综合上述理论计算得到的 Tb^{3+} 的 ${}^5\text{D}_3$ 态的三种速率 A_{ed} , A_{dd} 和 A_{mp} , 计算得出 ${}^5\text{D}_3$ 态的荧光寿命应为

$$\tau = \frac{1}{A_{\text{ed}} + A_{\text{dd}} + A_{\text{mp}}} = 6\mu\text{s}.$$

计算值与 Auzel 等人的测量值符合很好^[4]. 这个计算结果也表明了 ${}^5\text{D}_3$ 态的寿命主要取决于 ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ 和 ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 两个能级对之间的电偶极-电偶极交叉弛豫.

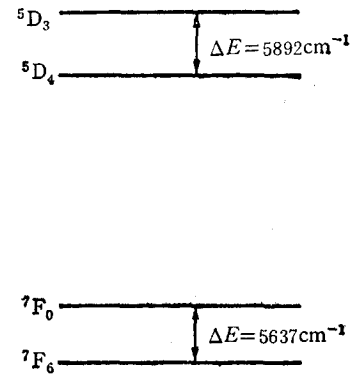


图 6 $\text{TbP}_3\text{O}_{14}$ 晶体中 ${}^5\text{D}_3$ 态交叉弛豫能级对

- [1] W. T. Carnall, H. Crosswhite and H. M. Crosswhite, Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF_3 , Agronne National Laboratory, U. S. A. (1977).
- [2] 林永华, 胡宁海, 王明义, 史恩栋, 化学学报, **40**(1982), 211.
- [3] 王庆元, 武士学, 白云起, 张思远, 发光与显示, **5**(1984), 1.
- [4] F. Auzel, J. Dexpert-Ghys, D. Morin, G. Dadoum, J. Ostorero and H. Makram, *Mat. Res. Bull.*, **16**(1981), 1521.
- [5] S. Kuboniwa and T. Hoshina, *J. Phys. Soc. Jap.*, **32**(1972), 1059.
- [6] L. C. Van Uitert and L. F. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **44**(1966), 3514.
- [7] J. A. Capobianco, T. F. Belliveau, G. Lord, D. J. Simkin, J. Tait and P. J. Hayward, *Phys. Rev.*, **B34**(1986), 4204.
- [8] D. J. Robbins, B. Cockayne, B. Lent and J. L. Glasper, *Solid State Comm.*, **20**(1976), 673.
- [9] P. A. M. Berdowski, M. J. J. Lammers and G. Blasse, *J. Chem. Phys.*, **83**(1985), 476.
- [10] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **21**(1953), 836.
- [11] 张思远, 王庆元, 武士学, 白云起, 物理学报, **33**(1984), 874.

[12] J. M. F. van Dijk and M. F. H. Schuurmans, *J. Chem. Phys.*, 78(1983), 5317.

LUMINESCENT PROPERTIES OF Tb^{3+} AND Eu^{3+} IN LnP_5O_{14} CRYSTALS

ZHANG GUI-LAN CHEN TING CHEN WEN-JU

(*Department of Physics, NanKaı University, Tianjin*)

HONG GUANG-YAN

(*Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The absorption and fluorescence spectra of Tb^{3+} and Eu^{3+} in LnP_5O_{14} crystals at room temperature were observed. Based on absorption spectra and Judd-Ofelt theory, experimental and theoretical oscillator strengths were calculated. Series phenomenological intensity parameters were determined according to a least-square fitting. Then a calculation of the radiative transition probabilities and lifetimes of ${}^3D_3 \rightarrow {}^7F_5$, ${}^3D_4 \rightarrow {}^7F_4$ and ${}^3D_4 \rightarrow {}^7F_6$ in TbP_5O_{14} , as well as ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_2$ and ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_4$ in EuP_5O_{14} , was carried out. We also obtain corresponding fluorescence lifetime by using time-resolved spectroscopy at various temperatures. The experimental results are in agreement with theoretical results. Our results confirmed that the lifetime of Tb^{3+} 3D_3 depends mainly on the electric dipole-dipole cross relaxation between ${}^3D_3 \rightarrow {}^3D_4$ and ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_0$.