

SBN 晶体中 Eu^{3+} 激发态的能量传递*

赵晓红¹⁾ 陈 亭 张桂兰 陈文驹

南开大学物理系

孙大亮 宋永远 陈焕鑫

山东大学晶体材料研究所

1988 年 12 月 5 日收到

通过选择激发 SBN 晶体中处于不同晶场位的 Eu^{3+} 离子,得到 ${}^3\text{D}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ 的时间分辨荧光光谱,确定了不等价晶场位的离子间的能量转移速率. 荧光峰随激发波数的变化表明局部晶场的连续畸变.

一、引 言

稀土离子激发态间的能量传递是当前引起人们兴趣的课题之一. 它的研究不仅对于了解稀土离子的发光特性、开发发光材料有重要意义,也是研究固体中离子间相互作用、激发态动态过程等基本问题的很好实例. Eu^{3+} 离子的能级具有简单的多重态,主要荧光发射能级 ${}^3\text{D}_0$ 是单一态,它与最近的下能级 ${}^3\text{F}_4$ 多重态的能量间隔大于 12000cm^{-1} ,无辐射跃迁几率很小,因此是理想的研究对象.

稀土离子的电子能级、能级间的跃迁与离子所在的基质的局部晶场有关. 对 Eu^{3+} ,已经报道的基质有两类,一类是晶体材料,如 YVO_4 ^[1], LiNbO_3 , CaWO_4 和 $\text{Eu}_x\text{Y}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ ^[2], $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ^[3]等. 这些基质本身具有严格的周期性, Eu^{3+} 通过取代基质中的某些离子而掺杂. Eu^{3+} 可能处在不同对称性的格位中,在对称性相同的情况下,由于被取代离子的不同(离子半径、价数因而不同), Eu^{3+} 所处的局部晶场仍可能是不等价的. 另一类材料是玻璃介质,玻璃材料本身在结构上的无序性,引起能级展宽,表现为跃迁谱线线宽有比在晶体基质中大得多的非均匀增宽^[4].

本文所用的基质是 $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN). 它具有钨青铜结构,其中 NbO_6 铌氧八面体共有顶角氧原子,构成具有空间群 C_{4v} 对称性的骨架,而金属离子 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 无规地填隙在格位 A_1 (格位对称性为 C_{4v}) 和 A_2 (格位对称性为 C_2)^[5]. 在我们以前的工作中,曾用吸收光谱和偏振荧光光谱方法,证实 Eu^{3+} 在 SBN 中取代填隙离子而处在格位 A_1 或 A_2 中,而且指认了对应处于这两种不同格位的 Eu^{3+} 的荧光跃迁谱线^[6]. 基质中 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 填隙的无规性,使得处于相同对称性格位 (A_1 或 A_2) 中的 Eu^{3+} 会因环境不同而在不同能级高度. 我们把它称作不同能量的格位. 如果在吸收谱线宽度范围内调谐激

* 国家自然科学基金资助的课题.

1) 现在工作单位: 北京邮电学院基础部.

发光的波长,就有可能选择地激发不同对称性格位和不同能量格位中的 Eu^{3+} . 本文将用这种位选择时间分辨光谱方法研究填隙于格位 A_1 和 A_2 的 Eu^{3+} 间的能量传递.

二、实验条件

所用样品成份为 $\text{Eu: Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$, 晶体生长中 Eu_2O_3 的配料重量百分比为 0.5%, 计算得 Eu^{3+} 的浓度为 $1.01 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$. 晶体沿垂直于三个主轴的平面切割、抛光. 在沿晶轴 c 的方向接收荧光信号, 在这样的配置下, 荧光的电、磁矢量均垂直于晶轴, 因此得到的是 α 偏振谱^[6].

从可见吸收谱可以看到, 在 465.4 和 526.8nm 有较强的吸收, 它们分别对应于基态到 $^3\text{D}_2$ 和 $^3\text{D}_1$ 的跃迁^[6]. 前者在香豆素 445 染料的激光调谐范围. 所用实验装置已有报道^[6], 激发光源为氮分子激光器, 脉冲能量为 3mJ, 脉冲宽度为 5ns, 香豆素 445 调谐波长选在 464.6—467.0nm, 激发线宽约为 5 Å. 样品放在液氮恒温器中, 荧光由 GDS-2 光栅双单色仪和光电倍增管系统接收, 分辨率优于 0.5 Å. Boxcar EG & G162 的取样门宽选为 5 μs . 光谱仪的扫描及数据采集都用 Apple-II 微机控制. 测量分别在室温和 83K 下进行.

三、实验结果

在 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ 跃迁的吸收带宽内 464.6—466.7nm 调谐激发光波长, 在激发脉冲后 100 μs 在 580.0—600.0nm 范围的荧光光谱如图 1 所示. 吸收光谱和偏振荧光光谱的结果已确认它们分别为 $^3\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 和 $^3\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (格位 A_1 和格位 A_2) 的跃迁^[6]. 格位 A_2 的 $^3\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁波长基本不随激发波长而变, 而格位 A_1 的同一跃迁却随激发能量的降低向长波方向移动. 这两个跃迁的荧光峰波数对激发光波数的关系示于图 2.

图 3 为 83K 下, 激发光波长为 465.4nm 时, 不同延迟时间的荧光谱. 从这个时间分辨测量可以得到两个结果: 一是不同荧光峰的荧光衰变; 二是荧光峰间相对强度的变化. 荧光衰变以 589.0nm 峰为例示于图 4. 对 $\log I-t$ 关系, 用最小二乘法拟合荧光衰变系数, 并由此系数的倒数得到跃迁上能级的寿命, 结果示于表 1. 可以看到, 有两种上能量寿命, 它们相差一个数量级, 0.3ms 对应于 $^3\text{D}_1$ 的向下跃迁, 2ms 附近对应于 $^3\text{D}_0$ 的向下跃迁. 为了定量研究荧光峰相对强度的变

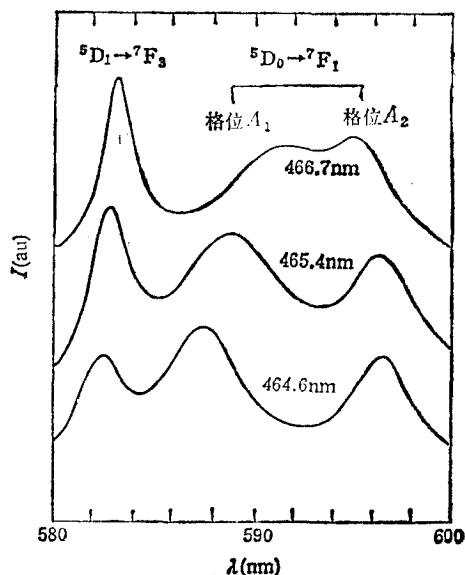


图1 三种不同激发波长下的位选择光谱 延迟时间为 100 μs ; 测量温度为 83K

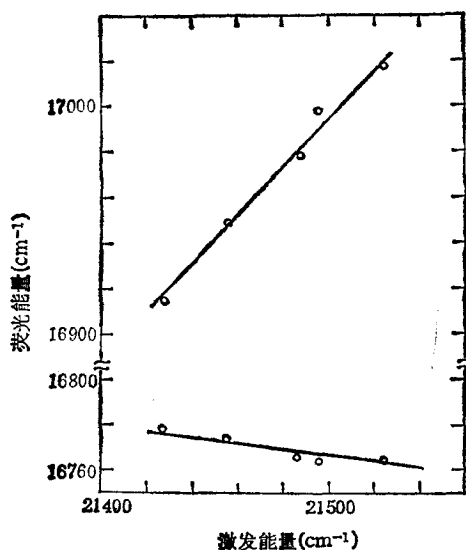


图2 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (格位 A_1) 和 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (格位 A_2) 跃迁波数和激发能量的关系

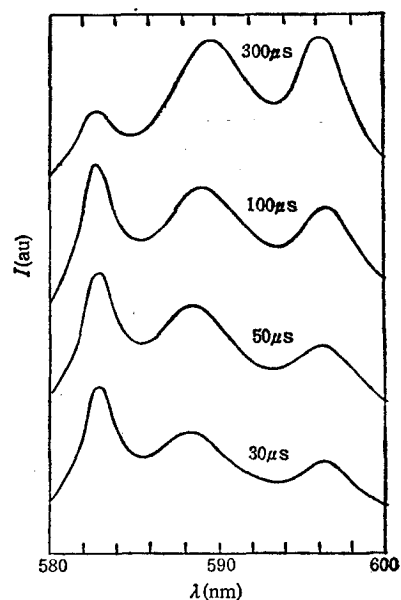


图3 不同延迟时间的 ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$ 和 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 荧光谱 测量温度为 83 K, 激发波长为 465.4 nm

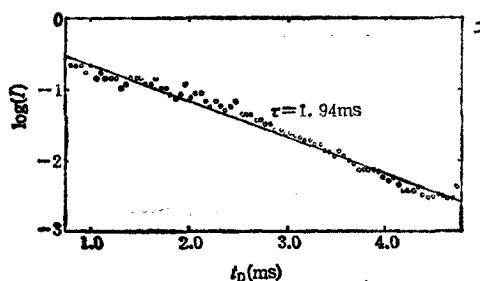


图4 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (格位 A_1) 的 589.0 nm 跃迁的荧光衰变 荧光强度最大值为 1; 测量温度为 83 K

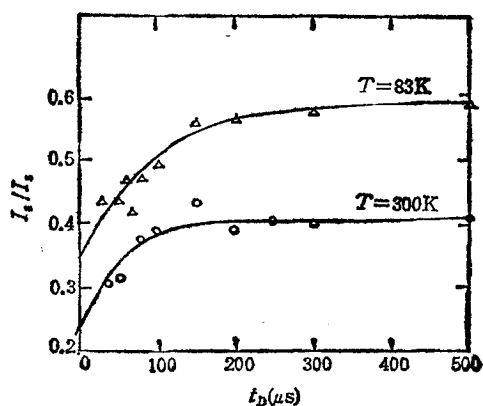


图5 83 K 和 300 K 下的 $(I_4/I_3)-t_D$ 关系

表1 荧光跃迁上能级寿命 (ms)

谱线 (nm)	583.0	589.0	596.0
83(K)	0.35	1.94	2.06
300(K)	0.28	1.27	1.40

化,用洛伦兹线型拟合图3中各峰的积分强度。589.0 nm 峰的积分强度 I_4 对应于格位 A_1 离子的发射, 596.0 nm 峰的积分强度对应于格位 A_2 离子的发射。两积分强度之比随延迟时间的变化 $(I_4/I_3)-t_D$ 如图5所示。

四、讨 论

处于不同晶场中的稀土离子的多重态能级 Stark 分裂是不同的。从吸收光谱和 CW 激光激发下的偏振荧光光谱已经确定, 格位 A_1 中的 ${}^7\text{F}_1(E)$ 能级高度为 167cm^{-1} , 而格位 A_2 中的 ${}^7\text{F}_1(A')$ 为 342cm^{-1} 。在图 1 所示的以 ${}^5\text{D}_2$ 吸收峰中心波长 465.4nm 激发的条件下, 从观察到的两种对称性格位中的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 跃迁波长 589.0nm 和 596.0nm 可以确定, 两种格位中的 ${}^5\text{D}_0$ 能级中心高度分别为 17145 和 17105cm^{-1} 。图 6 示出这两种格位中有关的三个能级的相对位置。 ${}^5\text{D}_0$ (格位 A_1) 比 ${}^5\text{D}_0$ (格位 A_2) 高 40cm^{-1} , 这正是它们之间能量传递的原因, 因此, 格位 A_1 中的离子称为敏化离子, 格位 A_2 的离子称为激活离子。

用 W_s 和 W_a 表示 ${}^5\text{D}_0$ (格位 A_1) 和 ${}^5\text{D}_0$ (格位 A_2) 的泵浦速率。在我们的实验中, ${}^5\text{D}_0$ 的布居实际上不是从基态 ${}^7\text{F}_0$ 直接泵浦的结果, 而是通过 ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 的无辐射跃迁来实现^[7], ${}^5\text{D}_2$ 的寿命很短(在 ${}^5\text{D}_0$ 荧光衰变曲线 0.2ms 量级看不到上升前沿), 因此 W_s 和 W_a 可看作 δ 函数。 β_s 和 β_a 为 ${}^5\text{D}_0$ 能级的辐射跃迁速率, ω_{sa} 和 ω_{as} 为两格位间能量转移和逆转转移速率。两个 ${}^5\text{D}_0$ 能级的选择泵浦和弛豫的动力学过程由下列速率方程给出:

$$\frac{dn_s(t)}{dt} = W_s(t) - \beta_s n_s(t) - \omega_{sa}(t)n_s(t) + \omega_{as}(t)n_a(t). \quad (1)$$

$$\frac{dn_a(t)}{dt} = W_a(t) - \beta_a n_a(t) - \omega_{as}(t)n_a(t) + \omega_{sa}(t)n_s(t). \quad (2)$$

Tyminski 等人^[2]曾给出方程 (1), (2) 的解, 在 ω_{sa} 和 ω_{as} 为常数和非常数两种情况下, $(I_a/I_s)-t$ 的变化趋势不同。 ω_{sa} 和 ω_{as} 为常数时的解为

$$\frac{I_a(t)}{I_s(t)} = \frac{\left(\frac{\omega_{sa}}{\omega_{as}}\right)\left(1 + \frac{I_a(0)}{I_s(0)}\right) - \left(\frac{\omega_{sa}}{\omega_{as}} - \frac{I_a(0)}{I_s(0)}\right) \exp[-(\omega_{sa} + \omega_{as})t]}{\left(1 + \frac{I_a(0)}{I_s(0)}\right) + \left(\frac{\omega_{sa}}{\omega_{as}} + \frac{I_a(0)}{I_s(0)}\right) \exp[-(\omega_{sa} + \omega_{as})t]}. \quad (3)$$

我们为方程 (3) 对图 5 的 $(I_a/I_s)-t_D$ 数据进行拟合, 图中实线为理论曲线。所得参数列于表 2。

表 2 格位 A_1 和 A_2 间 Eu^{3+} 能量传递参数

	$I_a(0)/I_s(0)$	$\omega_{sa}(\text{s}^{-1})$	$\omega_{as}(\text{s}^{-1})$
83(K)	0.35	4.48×10^3	7.52×10^3
300(K)	0.23	6.09×10^3	14.9×10^3

由于 ω_{sa} 和 ω_{as} 为常数, 因此可以认为敏化-激活离子对间的距离是恒定的。两种格位的离子间的相互作用的物理实质, 目前认为, 在晶体基质中主要是电偶极-电偶极相互作用; 在玻璃基质中主要是通过声子发生相互作用。表 1 和表 2 中能级寿命和能量转移

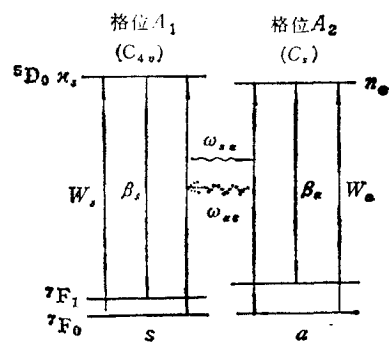


图 6 格位 A_1 和 A_2 间 Eu^{3+} 的能量传递模型

速率随温度有明显的变化,可以认为,在 SBN 中,后一机制也是存在的。

在已有的有关晶体基质的报道中,改变格位选择激发的波长,只影响不同格位的 ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F$ 荧光发射强度,而不影响荧光发射的波长^[1-3]。这说明, Eu^{3+} 在晶体基质中占据有限个不等价的晶场格位,调谐激发波长可实现确定的选择激发。对于 SBN,从图 2 可以看到, ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 的荧光波数(或波长)随激发光波数而变,这种情况与玻璃介质的结果^[4,8]一致,说明对每一种对称性格位,都有一系列晶场能量连续变化的子格位,这表现为每一对称性格位的 Stark 能级的增宽,调谐激发光波长可以选择地激发这些子格位中的离子。

图 2 中 ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (格位 A_1) 的荧光峰移动比 ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (格位 A_2) 的移动大,这说明在 SBN 晶格中,格位 A_1 晶场偏离 C_4 对称性的可能方式比格位 A_2 偏离 C_4 对称性的可能方式要多,或者说格位 A_1 对 Eu^{3+} 填充和周围 Ba^{2+} , Sr^{2+} 无规分布所引起的晶格畸变更为敏感。在我们以前的 SBN 晶格振动 Raman 散射中,曾观察到其内振动模类似于非晶态的展宽行为,并把它解释为二价离子填隙引起的局部晶格畸变^[9]。从以上讨论看来,格位选择光谱对晶场畸变的解释与 Raman 实验的结果是一致的。可以说, SBN 虽然具有空间群 C_{4v} 的长程有序结构,短程或局部却具有一定程度的无序性。

- [1] G. E. Venikouas and R. C. Powell, *Phys. Rev.*, **B17**(1978), 3456.
- [2] J. K. Tyminski, C. M. Lawson and R. C. Powell, *J. Chem. Phys.*, **77**(1982), 4318.
- [3] B. Buijs, G. Blasse, L. H. Brixner, *Phys. Rev.*, **B34** (1986), 8815.
- [4] J. A. Capobiano, T. F. Belliveau, G. Lord, D. J. Simkin, J. Tait and P. J. Hayward, *Phys. Rev.*, **B34** (1986), 4204.
- [5] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford (1977), p. 280.
- [6] 赵晓红等, 红外研究, **8**(1989), 131.
- [7] 张桂兰等, 物理学报, **37**(1988), 2004.
- [8] C. Brecher and L. A. Riseberg, *J. Non-Cryst. Solids*, **40**(1980), 469.
- [9] Chen Ting, Zhao Xiaohong, Xu Yuhuan and Chen Huanchu, *Ferroelectrics*, **82**(1988), 37.

ENERGY TRANSFER OF Eu^{3+} EXCITED STATES IN SBN CRYSTAL

ZHAO XIAO-HONG CHEN TING ZHANG GUI-LAN CHEN WEN-JU

Department, of Physics, Nankai University, Tianjin

SUN DA-LIANG SONG YONG-YUAN CHEN HUAN-CHU

Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan

(Received 5 December 1988)

ABSTRACT

Eu^{3+} ions at different crystal-field sites in SBN crystal are selectively pumped. From the time-resolved fluorescence spectra of ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_1$, the energy transfer rates between ions in non-equivalent sites are evaluated. The dependence of fluorescence peak-frequency on the excitation wavenumber indicates the continuous distortion of local crystal field.



图3 650—750°C 长时间处理硅中所形成的杆状及点状缺陷

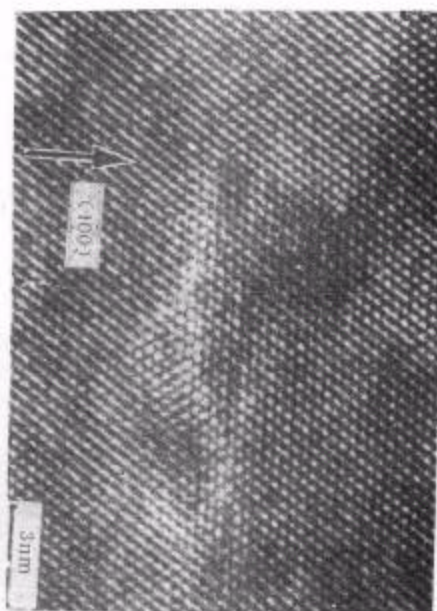


图4 450°C 30h + 650°C 144h 退火硅中沉淀初期的晶格象 $B\langle 110 \rangle$

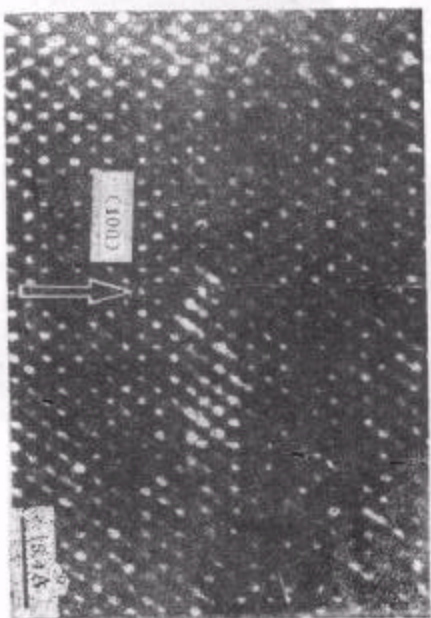


图5 450°C 30h + 650°C 144h 退火硅中的晶态沉淀相的晶格象 $B\langle 110 \rangle$

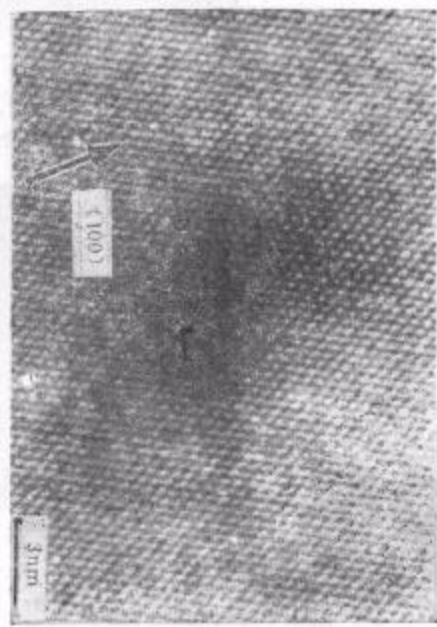


图6 热处理 CZ-Si 中点状缺陷的另一类高分辨象，只表现出片状沉淀的应力区效应 $B\langle 110 \rangle$

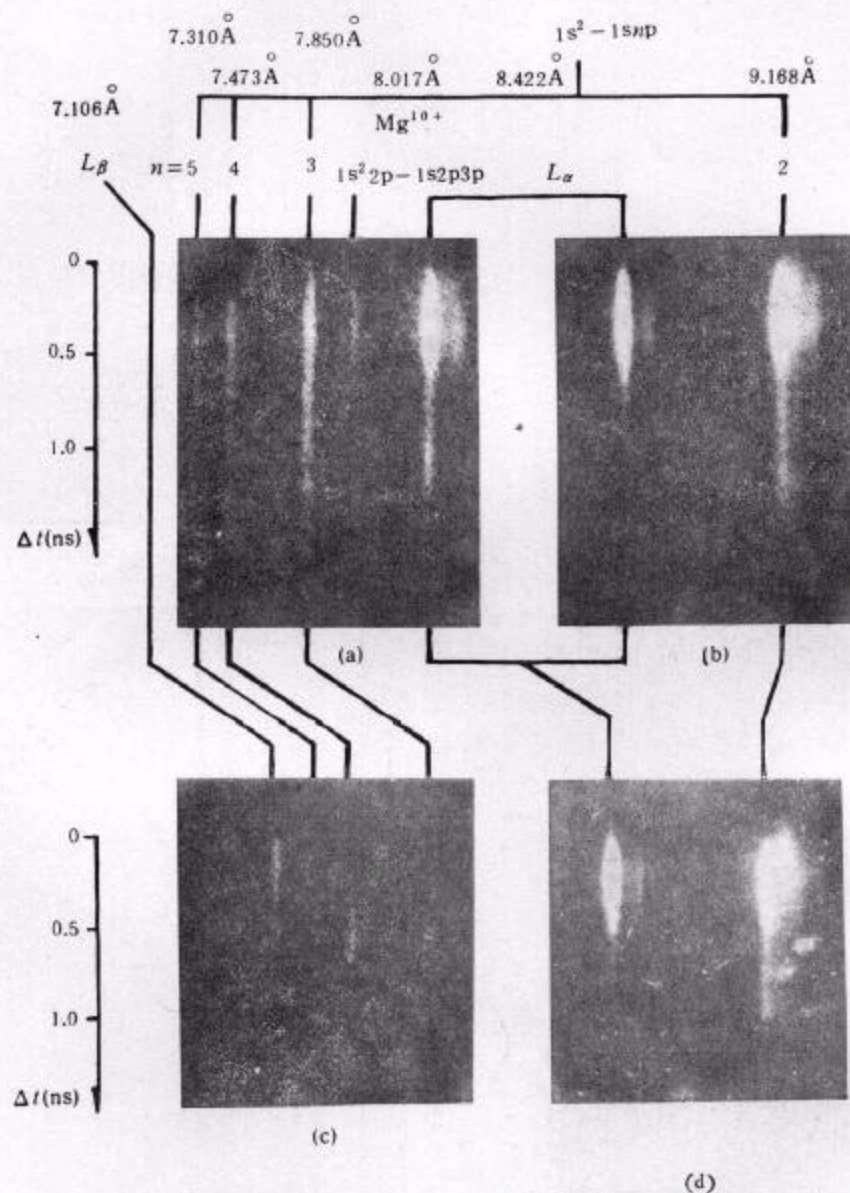


图 2 Mg 平面靶和微管靶上 Mg^{10+} 和 Mg^{11+} 离子发射 X 射线时间分辨谱
(a),(b) 对应于平面靶; (c),(d) 对应于微管靶