

Pr³⁺ 在 SBN 晶体中的发光特性*

张桂兰¹⁾ 尹晓英 陈 亭 陈文驹

(南开大学现代光学研究所,天津 300071)

孙大亮 宋永远 陈焕鑫

(山东大学晶体材料研究所,济南 250100)

(1993年8月19日收到)

通过测量 Pr:SBN 晶体的吸收光谱和荧光光谱来确定 Pr³⁺ 在 SBN 晶体中的能级位置。由于 Pr³⁺ 离子占据晶体中的不同格位而引起荧光带呈现双峰结构。测量荧光寿命随温度的变化关系,表明 Pr³⁺ 在 SBN 晶体中 ³P₀ 态的无辐射弛豫主要是 ³P₀→¹D₂ 多声子弛豫过程。

PACC: 7855

1 引 言

自从人们发现了掺钕的新激光晶体 NdP₃O₁₁ 之后,稀土离子掺杂晶体作为激光介质的研究引起了人们的极大兴趣,发表了不少有关此类晶体材料的发光性质的文章。对于 Pr³⁺ 离子,PrP₃O₁₁,KPrP₃O₁₁ 和 Pr La_{1-x}P₃O₁₁ 系列等晶体的发光性质已先后报道^[1-3],但 Pr³⁺ 掺杂在 SBN 晶体中的发光性质的研究,则尚未见有报道。SBN 是一种新型晶体,它具有铁电性、压电性和光学非线性特性。Pr³⁺ 掺杂的 SBN 晶体有可能发展成为新型的,集非线性光学特性和激光激活性于一体的激光自倍频晶体,因此对其发光性质的研究具有重要的意义。

本文报道 Pr:SBN 晶体的吸收光谱和荧光光谱,给出 Pr³⁺ 离子在 SBN 晶体中的电子能级。揭示 Pr³⁺ 离子占据晶体中不同格位而引起荧光带的二重分裂,并讨论 ³P₀ 能态的无辐射跃迁机制。

2 Pr³⁺ 离子在 SBN 晶体中的电子能级

为了得到 Pr³⁺ 离子在 SBN 晶体中的电子能级,我们测量了 Pr:SBN 的吸收光谱和荧光光谱。所用的样品基质为 Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆($x = 0.7$)。掺 Pr³⁺ 的浓度为 3%mol。测量吸收光谱所用的仪器是日立 UV-365 型紫外可见近红外分光光度计。测量光谱的

* 国家自然科学基金资助的课题。

1) 通信联系人。

范围从 400nm 至 2200nm。为了消除 SBN 基质吸收背景的影响，测量时在仪器的样品光路中插入待测样品，在参比光路中插入同等厚度的未掺杂的 SBN 晶片，测量到的 Pr:SBN 晶体的吸收光谱见图 1 所示。

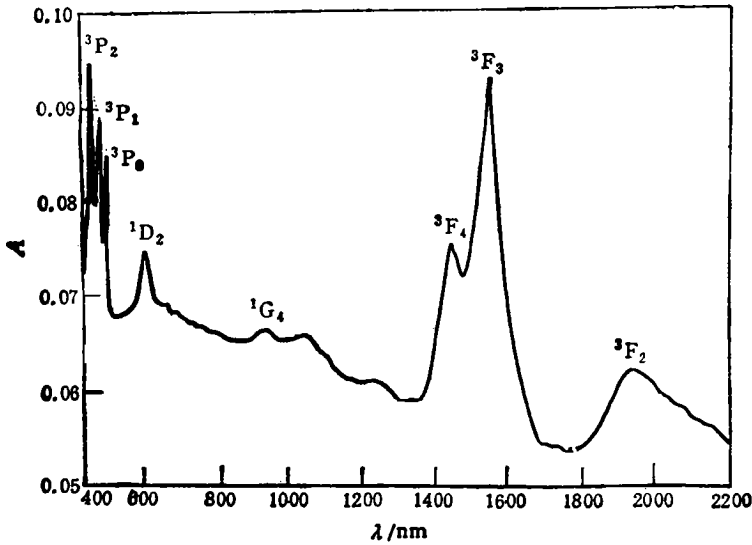


图 1 Pr:SBN 晶体的吸收光谱

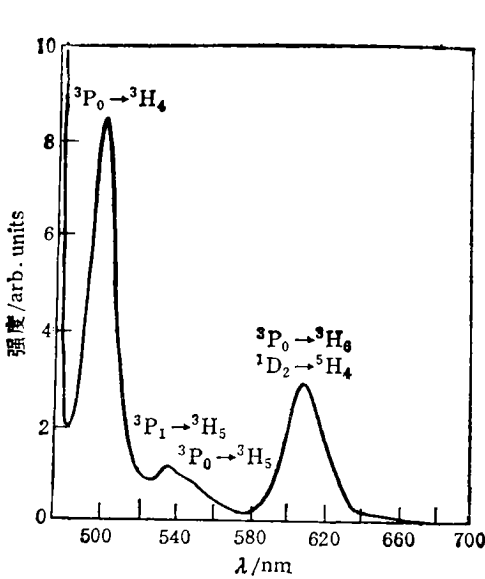


图 2 Pr:SBN 晶体的荧光光谱激发光
波长为 466nm

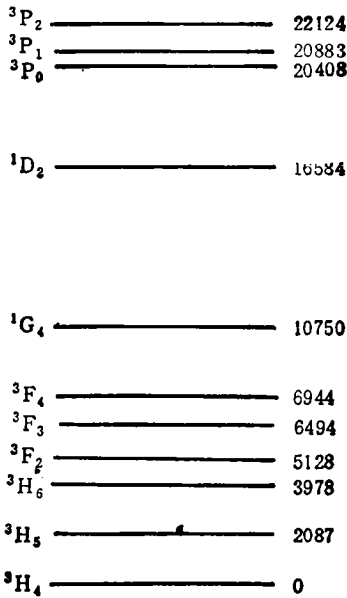


图 3 Pr³⁺ 在 SBN 晶体中的能级图

测量荧光光谱所用的仪器是岛津 RF-540 型荧光分光光度计。激发光波长为 466nm 时得到的荧光光谱见图 2 所示。

归纳所得到的吸收光谱和荧光光谱的数据,得出 Pr³⁺ 离子在 SBN 晶体中的电子能

级如图 3 所示。在这里暂不考虑离子能级在晶场中的斯塔克分裂。

3 Pr^{3+} 离子占据不同格位的荧光谱

从图 2 的荧光光谱可以看出, Pr^{3+} 在 SBN 中的荧光光谱带宽度很宽, 其半最大强度宽 (FWHM) 一般都在 500cm^{-1} 以上, 其中最宽的荧光带 (607nm) 的 FWHM 达 660cm^{-1} 。它比 Pr^{3+} 在其它晶体中如 PrP_2O_7 [1], KPrP_2O_7 [2] 乃至 PrCl [4], PrBr [4] 等的荧光谱带都宽得多。

为了考察 $\text{Pr}:\text{SBN}$ 晶体的荧光带致宽的原因, 我们使用高分辨率的双单色仪观测 607nm 荧光带的结构。所用的光源为 Ar 离子激光器, 单色仪为 Carl Zeiss Jena GDM-1000 双单色仪, 其分辨率为 2cm^{-1} 。当用 514.5nm 激光激发晶体时, 得到的荧光谱见图 4 的谱线 A, 用 488.0nm 激光激发晶体时, 得到的荧光谱见图 4 的谱线 B。因为 514.5nm 激光只能使 Pr^{3+} 离子激发到 $^1\text{D}_2$ 能级, 故得到的 $\sim 16460\text{cm}^{-1}$ 荧光带是 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 的发射带。 488.0nm 激光能使 Pr^{3+} 离子激发到 $^3\text{P}_0$ 能级, 故得到在 16460cm^{-1} 附近的荧光带可以是 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 和 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 的发射带。比较图 4 中谱线 A 与 B, 显然可知, 荧光谱 B 中 $\sim 16460\text{cm}^{-1}$ 荧光带是 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 发射带, 而 $\sim 16200\text{cm}^{-1}$ 的肩带为 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 发射带。在谱线 B 中还明显看到 $\sim 16460\text{cm}^{-1}$ 为双峰结构, 我们分别用 R_1 和 R_2 来表示。利用相位荧光测量法可以很清楚的区别 $\sim 16200\text{cm}^{-1}$ 和 $\sim 16460\text{cm}^{-1}$ 两个荧光带的荧光寿命不同, 是分别来于两个不同的跃迁, 我们将另文发表。

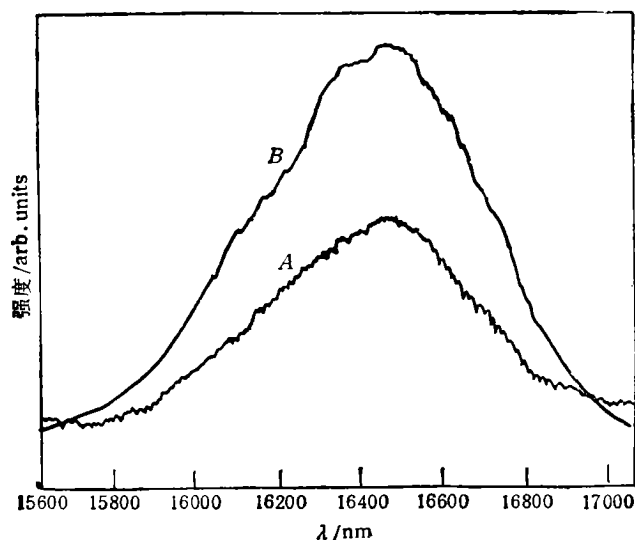


图 4 $\text{Pr}:\text{SBN}$ 晶体的荧光光谱 谱线 A: 激发光波长为 514.5nm ;
谱线 B: 激发光波长为 488.0nm

因为 SBN 属于四角晶系, 呈四方钨青铜结构, 其中 NbO_3 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。金属离子 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 无规则地填隙在格位 A_1 (对称性为 C_{4v}) 和 A_2 (对称性为 C_4) [5]。 Pr^{3+} 作为掺杂离子取代 Sr^{2+} 或 Ba^{2+} 占

据不同的 A_1 或 A_2 格位,在不同格位的 Pr^{3+} 离子受到晶格场的作用不同,其能级有序移位。 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 发射带有双峰结构 R_1 和 R_2 是由于 Pr^{3+} 可能占据 A_1 或 A_2 两个不同格位而使 $^1\text{D}_2$ 能级发生二重分裂的结果。稀土离子在 SBN 晶体中因占据不同格位而导致其荧光带发生二重分裂的现象,我们在 Eu:SBN 晶体中同样观测到^[5]。

比较 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 的离子半径(Sr^{2+} 为 $1.12\text{\AA}$, Ba^{2+} 为 $1.34\text{\AA}$), Ba^{2+} 的离子半径较大,选择占据空间较大的 A_2 格位, Sr^{2+} 则占据 A_1 格位。取四个不同组分的晶体 $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x = 0.30, 0.39, 0.50, 0.70$) 而掺杂 Pr 的浓度均为 3%。用 488.0nm 激光激发晶体得到的荧光谱见图 5 所示。可见随着 Sr 含量的增加, R_1/R_2 的相对强度比将减小,它表明 R_1 是 Pr^{3+} 离子占据 A_1 格位的荧光, R_2 是 Pr^{3+} 离子占据 A_2 格位的荧光。 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 按理也应呈现双峰结构,但因其强度太弱未能观测到。

以上的结果说明,在 SBN 晶体中的荧光带比在其它晶体中的荧光为宽的原因除有不同跃迁的重迭外,更主要的是由于 Pr^{3+} 在 SBN 晶体中占据不同的格位所致。

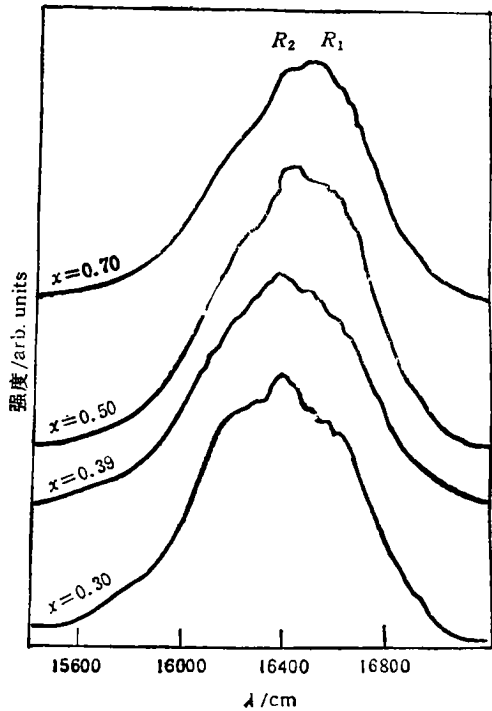


图 5 不同组分的基质对荧光谱的影响

4 Pr^{3+} 离子的无辐射跃迁

由于 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 荧光带强度很弱,又受到 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 荧光的干扰,因此我们测量了 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 荧光带 ($\lambda_{\text{max}} = 497\text{nm}$) 的荧光衰减寿命。用 N_2 分子激光泵浦香豆素-445 激光染料以获得 466nm 的脉冲激光(脉冲宽度小于 5ns),作为激发光源,测量 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 荧光的荧光寿命与样品温度的变化关系。实验装置见文献[6]所述,其测量结果见表 1 所示。

表 1 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 发射带的荧光寿命与温度的关系

T/K	100	150	200	225	245	295	300	316
τ/ns	195	205	146	150	135	119	113	80

稀土离子的自发辐射跃迁振子强度包括电偶极矩和磁偶极矩两部分:

$$f = f_{\text{ed}} + f_{\text{md}}; \tag{1}$$

根据 Judd-Ofelt 理论

$$f_{ed} = \frac{8\pi^2 m c \nu}{3 h e^2 (2J + 1)} \chi_{ed} \bar{F}^2 \quad (2)$$

其中

$$\bar{F}^2 = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} Q_{\lambda} |\langle f^N [\alpha s L] J \| u^{(\lambda)} \| f^N [\alpha' s' L'] J' \rangle|^2$$

式中 $\chi_{ed} = (n^2 + 2)^2 / 9n$, n 为晶体的折射率。约化矩阵元 $|\langle f^N [\alpha s L] J \| u^{(\lambda)} \| f^N [\alpha' s' L'] J' \rangle|^2$ 可由文献[7]获得。

$$f_{md} = \frac{8\pi^2 m c \nu}{3 h e^2 (2J + 1)} \chi_{md} \bar{M}^2. \quad (3)$$

其中

$$\bar{M}^2 = \frac{e^2}{4 m^2 c^2} |\langle f^N [\alpha s L] J \| L + 2s \| f^N [\alpha' s' L'] J' \rangle|^2,$$

可根据选择定则 $\Delta L = 0, \Delta s = 0, \Delta J = 0, \pm 1$, 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。

$$f_{exp} = \frac{m c n^2}{\pi e^2 \chi_{ed}} \int \sigma(\nu) d\nu \quad (4)$$

式中吸收截面 $\sigma(\nu) = \frac{1}{Nl} \ln [I_0(\nu)/I(\nu)]$, N 为离子数/cm³, l 为样品厚度。

利用从吸收光谱得到的实验振子强度值 f_{exp} 和 (1)–(3) 式由最小二乘法拟合得出强度参量 $Q_{\lambda} (\lambda = 2, 4, 6)$ 。由下式计算各自发射跃迁几率:

$$A_{cal}(4J, 4'J') = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3h(2J + 1)} [\chi' \bar{F}^2 + n^3 \bar{M}^2] \quad (5)$$

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

$$\tau_0 = \frac{1}{A_{cal}} \quad (6)$$

经计算得到 $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ 跃迁的自发辐射寿命应为 345 μs 。比较表 1 的测量结果, 计算值比测量值大三个量级。表明 3P_0 态存在强烈的无辐射跃迁。

由图 3 可知 3P_0 与 3H_6 的能级间隔为 16430 cm⁻¹, 1D_2 与 3H_4 的能级间隔为 16584 cm⁻¹。这两个能级对的能量差 ΔE 很接近, 在跃迁过程中能形成强烈的交叉弛豫。根据 Dexter 公式^[8], 这两能级对间的电偶极-电偶极和电偶极-电四极交叉弛豫几率分别为

$$A_{dd} = \frac{8\pi^2 e^4 \chi_{mm}}{g_0 g_4 3 h^2 c R^6} \langle ^3P_0 | r | ^3H_6 \rangle^2 \langle ^3H_4 | r | ^1D_2 \rangle^2 \cdot S, \quad (7)$$

$$A_{dq} = \frac{9 \times 1.266 \pi^2 e^4 \chi_{mm}}{g_0 g_4 h^2 c R^8} \langle ^3P_0 | \sum_i r_i r_i | ^3H_6 \rangle^2 \langle ^3H_4 | r | ^1D_2 \rangle^2 \cdot S. \quad (8)$$

式中矩阵元的计算可利用公式:

$$\langle f^N[\alpha s L]J | r | f^N[\alpha' s' L']J' \rangle^2 = \sum_{\lambda=2,4,6} Q_{\lambda} \langle f^N[\alpha s L]J \| u^{(\lambda)} \| f^N[\alpha' s' L']J' \rangle^2, \quad (9)$$

$$\begin{aligned} & \langle f^N[\alpha s L]J | \sum_i r_i r_i | f^N[\alpha' s' L']J' \rangle^2 \\ &= \frac{4}{9} \{ \langle f \| c^2 \| f \rangle \langle r^2 \rangle \langle f^N[\alpha s L]J \| u^{(2)} \| f^N[\alpha' s' L']J' \rangle \}^2. \end{aligned} \quad (10)$$

其中 $\langle f \| c^2 \| f \rangle = -7 \begin{pmatrix} 3 & 2 & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = -\sqrt{\frac{28}{15}}$, $\langle r^2 \rangle = 1.086 a_0^2 = 0.304 \times 10^{-16} \text{cm}^2$, $a_0 = 0.529 \times 10^{-8} \text{cm}$. g_0, g_4 是两能级对跃迁初态的简并度, 分别为 $g_0 = 1, g_4 = 9$.

$$\chi_{mm} = \left[\frac{n^2 + 2}{3n} \right]^4 = 1.246.$$

S 是 $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ 发射谱与 $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ 吸收谱的重迭积分。已知发射带的半宽度为 660cm^{-1} , 吸收带的 FWHM 为 833cm^{-1} , 如果吸收谱完全覆盖发射谱, 则

$$S = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{1}{\Delta\nu} = 7.64 \times 10^{-4} \text{cm}.$$

这是 S 的最大可能值。 Pr^{3+} 离子间的平均距离 R 为 $19.8 \text{\AA}$ 。将所得数据代入(7),(8)式计算得到 $A_{dd} = 8.24 \text{s}^{-1}$, $A_{dq} = 2.99 \times 10^2 \text{s}^{-1}$ 。与自发辐射速率 $\frac{1}{\tau_0}$ 相比可忽略不计。

因此交叉弛豫不是主要的。

但是, 3P_0 与 1D_2 的能级间隔为 3824cm^{-1} , 它是 SBN 晶体最大声子能量 645cm^{-1} 的 6 倍。 3P_0 能级很可能通过 6 声子弛豫而无辐射跃迁到 1D_2 能级。 6 声子弛豫的速率与温度关系为^[10]

$$W(T) = W(0) \left[\frac{\exp(\hbar\omega/kT)}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} \right]^6. \quad (11)$$

其中 $W(0)$ 是与基质的声子能量和电子-声子耦合强度有关的常数。可由自发辐射荧光寿命 τ_0 和测量不同温度下的荧光寿命 τ 及关系式:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + W(0) \left[\frac{\exp(\hbar\omega/kT)}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} \right]^6. \quad (12)$$

经最小二乘法拟合获得, $W(0) = 7.54 \times 10^6 \text{s}^{-1}$ 。将 $W(0)$ 代入(11)式, 计算室温下的 6 声子弛豫速率为 $1.01 \times 10^7 \text{s}^{-1}$, 与实验测量结果相符。可见在 3% mol 的低掺杂 Pr^{3+} 在 SBN 晶体中 3P_0 态的无辐射跃迁主要是 $^3P_0 \rightarrow ^1D_2$ 多声子弛豫。

5 小 结

5.1 Pr^{3+} 离子在 SBN 晶体中的荧光带比在其它晶体中的荧光带要宽, 其原因除了有不同跃迁的荧光带重迭之外, 更主要是因为 Pr^{3+} 在 SBN 晶体中可占据两个不同的格位, 其发射的荧光带显双峰结构所致。

5.2 Pr^{3+} 离子在 SBN 晶体中的激发态 3P_0 的无辐射弛豫的主要途径是 $^3P_0 \rightarrow$

- [1] 张思远等, 光学学报, 7(1987), 892.
- [2] M. Malanowski, *J. Lumin.*, 35 (1986), 1.
- [3] Z. Mazurak, *J. Phys. Chem. Solids*, 45(1984), 487.
- [4] K. R. German and Kiel, *Phys. Rev.*, B, 11(1975), 2436.
- [5] 赵晓红、陈亭、张桂兰、陈文驹等, 物理学报, 38(1989), 1890.
- [6] 赵晓红、陈亭、张桂兰、陈文驹等, 红外研究, 8(1989), 131.
- [7] R. Pappalardo, *J. Lumin.* 14(1976), 159.
- [8] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, 21(1953), 836.
- [9] Chen Ting, Zhao Xiaohong, Xu Yuhuan, Chen Huanchu, *Ferroelectrics*, 82(1988), 37.
- [10] L. A. Riseberg and M. J. Weber, *Progress in Optics*, Vol. 14, Ed. by E. Wolf. (North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1976), p.91.

LUMINESCENT PROPERTIES OF Pr³⁺ IN SBN CRYSTAL

ZHANG GUI-LAN YIN XAO-YING CHEN TING CHEN WEN-JU

(*Institute of Modern Optics, Nankai University, Tianjin 300071*)

SUN DA LIANG SONG YONG-YUAN CHEN HUAN-CHU

(*Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100*)

(Received 19 August 1993)

ABSTRACT

The energy levels of Pr³⁺ in SBN crystal are determined by means of absorption spectra and fluorescence spectra. The fluorescence band exhibits a double peak due to Pr³⁺ ions at different sites in SBN crystal. This shows that the multiphoton relaxation of ³P₀ → ¹D₂ plays a dominant role in the radiationless transition of ³P₀ state of Pr³⁺ ion by analysing the relation between the fluorescence lifetime and the sample temperature.

PACC: 7855