

# 铝酸镧单晶体中 $Ce^{3+}$ 的能级结构和荧光特性

曾雄辉<sup>1,2)</sup> 赵广军<sup>1)</sup> 张连翰<sup>1)</sup> 何晓明<sup>1)</sup> 杭寅<sup>1)</sup> 李红军<sup>1)</sup> 徐军<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup>中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

<sup>2)</sup>中国科学院研究生院, 北京 100039)

(2004 年 5 月 9 日收到, 2004 年 7 月 16 日收到修改稿)

采用提拉法成功生长了纯  $LaAlO_3$  和掺铈的  $LaAlO_3$  单晶体. 测试了它们的远红外吸收谱, 紫外吸收谱, 荧光谱. 根据吸收光谱确定了晶体中  $Ce^{3+}$  的能级结构, 利用这一能级结构模型较好地解释了  $Ce:LaAlO_3$  晶体的荧光光谱.

关键词:  $Ce:LaAlO_3$ , 吸收光谱, 能级, 荧光光谱

PACC: 3320E, 7840, 7855, 3260S

## 1. 引 言

分子式为  $ABX_3$  的理想的钙钛矿结构的化合物具有  $Pm3m$  对称性. 铝酸镧( $LaAlO_3$ )单晶室温下为单斜晶系结构, 空间群为  $R-3c$  (No. 167), 其晶胞参数为  $a = 0.537$  nm,  $b = 0.537$  nm,  $c = 1.315$  nm. 室温的  $LaAlO_3$  晶体具有赝立方结构, 和理想的钙钛矿结构十分接近. 按照 Wyckoff 符号,  $La^{3+}$  在晶体中占据  $6a$  的位置, 所以当掺杂离子取代  $La^{3+}$  的位置时, 其周围的氧配位数为 12.  $LaAlO_3$  单晶大约在 800 K 时发生相转变成立方相, 空间群变为  $Pm3m$  (No. 221)<sup>[1]</sup>.

因为  $LaAlO_3$  单晶在微波波段具有低的介电常数和介电损耗, 且对多种钙钛矿结构材料晶格匹配好, 所以是外延生长高温超导薄膜和巨磁阻薄膜的极好衬底材料, 长期以来是作为一种衬底材料进行研究<sup>[2,3]</sup>. 然而有关  $LaAlO_3$  单晶和掺质  $LaAlO_3$  单晶的光谱性质却研究得不够充分. 到目前为止, 只有分别掺  $Nd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  和  $Eu^{3+}$  的  $LaAlO_3$  单晶的光谱研究报告<sup>[1]</sup>. 而另外一种具有钙钛矿结构的  $YAlO_3$  晶体已经发展成为一种好的激光和闪烁基质; 掺  $Nd^{3+}$  的  $YAlO_3$  晶体具有和已经商业化的  $Nd:YAG$  晶体可以比拟的激光性能<sup>[4,5]</sup>; 掺  $Ce^{3+}$  的  $YAlO_3$  晶体则已经成为一种广泛应用于医学成像, 天体物理和高能物理等领域的性能优良的闪烁晶体<sup>[6,7]</sup>.

$Ce^{3+}$  的电子结构为  $[Xe]4f^1$ , 由于其 5d 态的能

量较低, 和 4f 态的较高能级重叠了, 所以 4f 电子被激发后就到了 5d 态. 而 5d 态受基质晶场的强烈影响, 所以在不同的基质中,  $Ce^{3+}$  的吸收谱和荧光谱很不一样. 到目前为止, 已有大约 300 种掺  $Ce^{3+}$  的化合物的光谱性质被研究过了<sup>[8]</sup>. 根据文献检索, 关于  $Ce^{3+}$  掺杂的  $LaAlO_3$  单晶的光谱性质却没有报道.

我们用提拉法成功生长了  $Ce^{3+}$  熔体掺杂浓度为 1 at. % 的  $LaAlO_3$  单晶和纯的  $LaAlO_3$  单晶, 并在氢气中进行退火处理后, 测试了它们的吸收和荧光光谱, 对  $LaAlO_3$  单晶中  $Ce^{3+}$  的能级结构和荧光特性进行了分析.

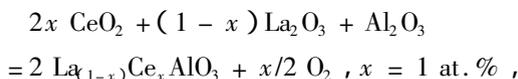
## 2. 实 验

### 2.1. 晶体生长和样品制备

采用中频感应提拉法生长, 铈坩埚为生长容器, 高纯氮气作保护气氛, 生长方向沿 (001) 方向, 转速为 15—25 r/min, 拉速为 1—3 mm/h. 采用的原料纯度均为 4N. 生长  $LaAlO_3$  单晶的化学反应方程式为



生长  $Ce^{3+}:LaAlO_3$  单晶的化学反应方程式为



生长出的晶体尺寸约为 53 mm × 60 mm, 完整透明, 无宏观缺陷.  $LaAlO_3$  单晶为黄色,  $Ce^{3+}:LaAlO_3$  单晶为红色, 如图 1 所示.

† Email: xujun@mail.shenc.ac.cn

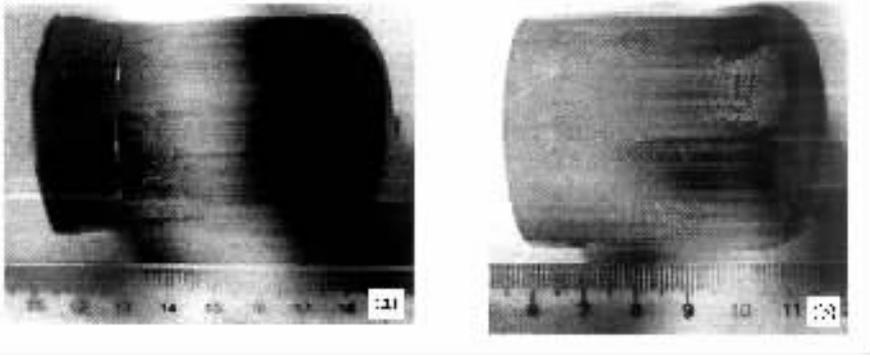


图 1 用中频感应提拉法生长的  $LaAlO_3$  (a) 和  $Ce:LaAlO_3$  (b) 单晶体

经过 x 射线定向仪精确定向后, 沿垂直于 (001) 方向切割得到样品毛坯, 晶体方向误差不超过  $30'$ , 所有毛坯均在氢气中  $1680^\circ C$  退火处理. 将毛坯两大面抛光后分别得到  $0.38\text{ mm}$  和  $2.18\text{ mm}$  的样品, 前者应用于紫外吸收和荧光测试, 后者应用于红外光谱测试.

## 2.2. 表征测试

紫外吸收光谱测试采用日本 JASCO 公司 V-570 型 UV/VIS/NIR Spectrophotometer, 测试范围为  $190\text{--}2500\text{ nm}$ . 红外透过谱测试采用美国 Thermo-Nicolet 公司生产的 NEXUS-FT-IR 红外光谱仪, 测试范围为  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ . 荧光光谱测试采用日本 JASCO 公司生产的 FP-6500/6600 荧光光谱仪, 测试范围为  $220\text{--}750\text{ nm}$ . 所有测试均在室温下进行.

## 3. 实验结果和讨论

### 3.1. 红外光谱和紫外吸收谱分析

从图 2 长波长部分(短波数处)观察到其透过率接近于零, 这是由于铝酸镧基质的多声子吸收引起的<sup>[8]</sup>.

Weber 研究了  $Ce:YAlO_3$  的红外光谱, 在  $3.1, 3.7, 4.0$  和  $4.9\ \mu m$  处观察到了明显的吸收峰, 并且认为这些吸收峰是晶体吸收红外光子, 从而产生从  $Ce^{3+}$  的  $4f$  能级的  $^2F_{5/2}$  到  $^2F_{7/2}$  的跃迁引起的<sup>[9]</sup>. Zych 等人研究了不同掺杂浓度的  $Ce:LuAlO_3$  的红外吸收谱, 在  $2105, 2510, 2720$  和  $3295\text{ cm}^{-1}$  处观察到了吸收峰, 他们也将其归结为  $Ce^{3+}$  的  $f\text{--}f$  跃迁吸收<sup>[10]</sup>. 所以我们认为在图 2 中出现的  $1923, 2354, 2669$  和  $3728\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是由于  $Ce:LaAlO_3$  晶体吸收

红外光子从而产生从  $^2F_{5/2}$  的最低的 Stark 子能级到  $^2F_{7/2}$  的四个 Stark 分裂能级的跃迁吸收引起的.

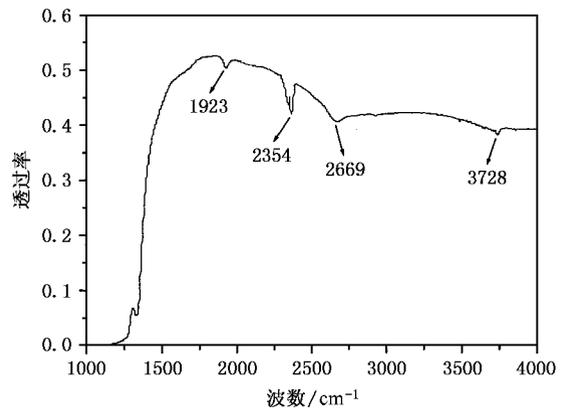


图 2  $Ce:LaAlO_3$  单晶的红外透过谱(样品厚度为  $2.18\text{ mm}$ )

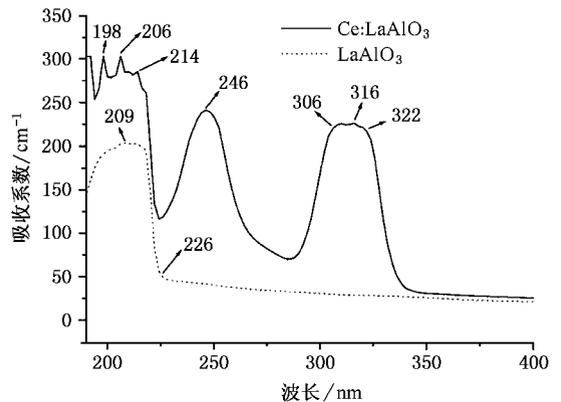


图 3 纯  $LaAlO_3$  和  $Ce:LaAlO_3$  单晶体的紫外吸收谱

$LaAlO_3$  晶体的理论禁带宽度是  $5.6\text{ eV}^{[11]}$ , 换算成光波长为  $222\text{ nm}$ . 在图 3 中, 对于纯  $LaAlO_3$  其吸收边位于  $226\text{ nm}$ , 和理论值基本符合. 所以峰值位于  $209\text{ nm}$  的宽的吸收带对应于电子从价带到导带

的跃迁吸收.同时在 Ce : LaAlO<sub>3</sub> 晶体的吸收曲线上可以观察到 198 ,206 ,214 ,246 和 306—322 nm 的吸收峰(带).对比分析纯 LaAlO<sub>3</sub> 和 Ce : LaAlO<sub>3</sub> 的紫外吸收谱,我们认为:由于 Ce<sup>3+</sup> 和 La<sup>3+</sup> 的半径较为接近,Ce<sup>3+</sup> 在 LaAlO<sub>3</sub> 单晶中取代 La<sup>3+</sup> 的格位,受 LaAlO<sub>3</sub> 单斜晶场的影响,Ce<sup>3+</sup> 的 5d 态发生分裂产生 5 个子能级,从而吸收紫外光发生 4f—5d 跃迁时,产生图 3 中 5 个相应的吸收峰(带).

同时,由图 3 可知,由 Ce<sup>3+</sup> 的 4f—5d 跃迁引起的峰值位于 198 ,206 ,214 nm 的吸收带已经和 LaAlO<sub>3</sub> 基质的本征吸收重叠了.这样导致 Ce : LaAlO<sub>3</sub> 在 198 ,206 和 214 nm 附近的吸收值异常增高.所以可以用 Ce : LaAlO<sub>3</sub> 的吸收系数减去纯 LaAlO<sub>3</sub> 的吸收系数来表征 Ce<sup>3+</sup> 的吸收强度,见图 4.对比图 3,可以发现在图 4 中,位于 198 ,206 和 214 nm 的三个吸收峰的强度较之 246 和 306—322 nm 附近的吸收强度下降了很多.所以 Ce<sup>3+</sup> 在 LaAlO<sub>3</sub> 晶体中的吸收,如果扣除 LaAlO<sub>3</sub> 基质的吸收,可以认为在 246 nm 和 306—322 nm 附近有最强的吸收.

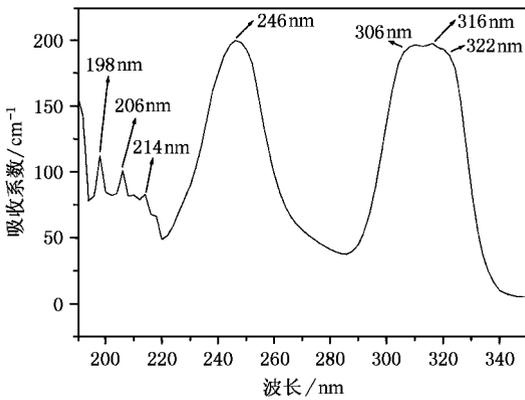


图 4 由氢气退火 Ce : LaAlO<sub>3</sub> 单晶的吸收谱减去氢气退火 LaAlO<sub>3</sub> 单晶的吸收谱得到的差吸收谱

根据以上对于红外透过谱和紫外吸收谱的分析,将 Ce<sup>3+</sup> 在 LaAlO<sub>3</sub> 单晶体的能级结构表示如图 5 所示.

在 LaAlO<sub>3</sub> 单斜晶场的影响下,Ce<sup>3+</sup> 的 5d 能级的 5 个子能级分别为 50505 ,48544 ,46729 ,40650 和 31646 cm<sup>-1</sup>,最低子能级和最高子能级差距达 18859 cm<sup>-1</sup>.LaAlO<sub>3</sub> 的禁带宽度为 5.6 eV<sup>[10]</sup>,换算成波数为 45045 cm<sup>-1</sup>.由于 Ce<sup>3+</sup> 的 4f 基态能级一般要比基质晶体的价带能级高,所以 LaAlO<sub>3</sub> 晶体中 Ce<sup>3+</sup> 的 5d 态子能级中的三个较高的能级要比导带能级能

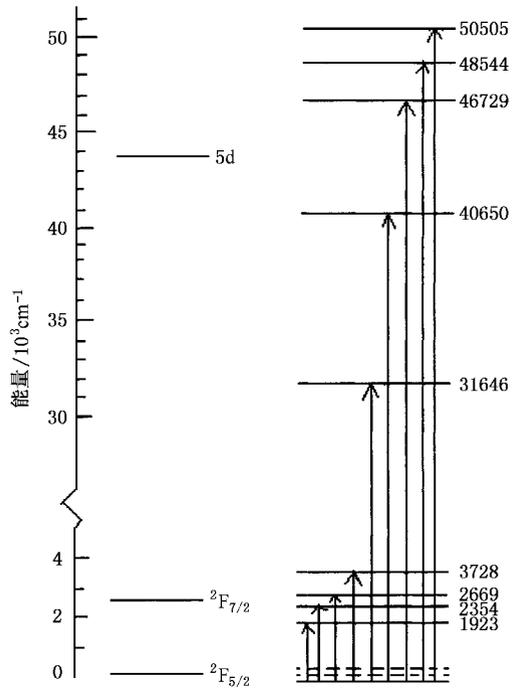


图 5 Ce : LaAlO<sub>3</sub> 晶体中 Ce<sup>3+</sup> 的能级结构图

量高,从而进入了导带.5d 态的倒数第二个能级为 40650 cm<sup>-1</sup>也可能进入导带,或者在导带底部附近.所以由于这种 LaAlO<sub>3</sub> 基质的导带能级和其中 Ce<sup>3+</sup> 的 5d 态能级之间互相交错的关系,将会对 Ce : LaAlO<sub>3</sub> 的荧光光谱性质产生很大的影响.

### 3.2 荧光谱分析

根据氢气退火后 Ce : LaAlO<sub>3</sub> 的吸收光谱和现有测试条件,选择 220 nm ,246 nm ,314 nm 作为激发光测试了发射谱.

在 220 nm 激发时,没有观察到明显的荧光峰.这可能是因为 LaAlO<sub>3</sub> 晶体的本征吸收边位于 226 nm 左右,所以在 220 nm 激发下,主要是发生电子从价带到导带的跃迁,从而在价带产生空穴,在导带产生电子(由于受紫外激发光能量的限制,这些电子和空穴会比较少),这些少量的电子和空穴在扩散过程中,又可能只有极少部分通过 Ce<sup>3+</sup> 复合从而使 Ce<sup>3+</sup> 的 4f 电子跃迁到 5d 激发态第二最低能级 40650 cm<sup>-1</sup>,但是由于 Ce<sup>3+</sup> 的此激发态和导带底部相距很近(可能在导带能级之上,也可能在导带能级之下),这些处于此 5d 激发态的电子通过无辐射弛豫或热扰动会进入导带,然后再发生无辐射衰减至 4f 基态,从而导致发光猝灭.

在 246 nm 波长激发时, 只观察到了位于 410 nm 附近的极弱的荧光峰, 如图 6 所示. 我们认为虽然采用 246 nm 的光能直接激发  $Ce^{3+}$  到激发态能级  $40650\text{ cm}^{-1}$ , 但是由于这一能级和 5d 激发态的最低能级  $31646\text{ cm}^{-1}$  相距较远, 所以弛豫到该最低能级的概率将较小, 而它和导带能级较为接近, 所以此时将会发生和 220 nm 光激发时类似的情况. 因而只有较少的 5d 电子能够弛豫到 5d 态最低能级, 向 4f 基态发生辐射跃迁, 产生 410 nm 的微弱荧光. 从图 6 还可以看到位于 490 nm 附近的峰, 其波长正好是 246 nm 的两倍, 这是由于非线性光学效应仪器本身所致, 所以在此处称其为“假峰”.

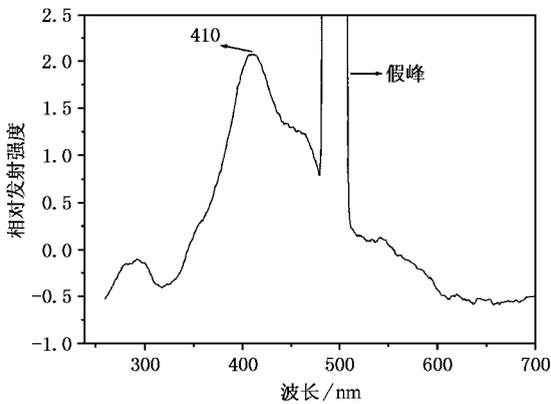


图 6  $Ce:LaAlO_3$  的发射谱(采用 246 nm 作为激发波长)

在 320 nm 激发时, 观察到了位于 412 nm 的强而宽的发射峰, 其半高宽约为 109 nm, 如图 7 所示; 在用 412 nm 作为发射波长时, 只观察到了峰顶位于 320 nm 宽的激发峰, 其半高宽约为 22 nm, 如图 8 所示. 这同样可以解释. 因为在 320 nm 激发时,  $Ce^{3+}$  的 4f 电子吸收一个光子跃迁到 5d 态的最低能级  $31646\text{ cm}^{-1}$ , 此能级和 5d 态的第二最低能级以及导带能级均相距甚远, 所以吸收声子能量再向上跃迁的可能性不大, 而是与周围晶格作用, 放出部分声子能量, 然后发生辐射跃迁, 发出 412 nm 的光.

由上可知, 最有效率的激发波长为 320 nm, 对应着将  $Ce^{3+}$  的 4f 电子激发到 5d 态最低能级的能量. 在 320 nm 激发下, 发射峰位于 412 nm.

#### 4. 结 论

红外谱上位于  $1923, 2354, 2669$  和  $3728\text{ cm}^{-1}$  处

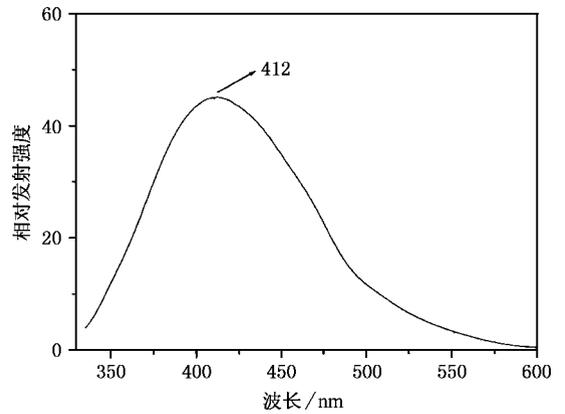


图 7  $Ce:LaAlO_3$  的发射谱(采用 320 nm 作为激发波长)

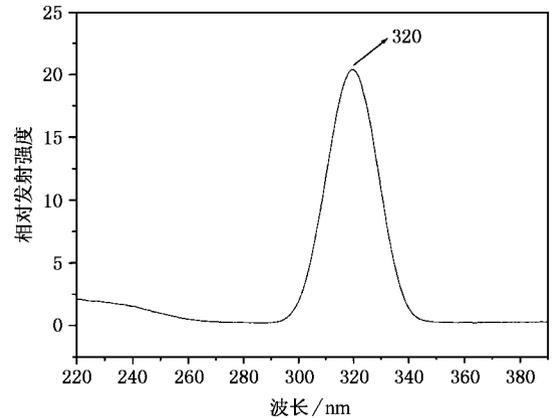


图 8  $Ce:LaAlO_3$  的激发谱(采用 412 nm 作为发射波长)

的吸收峰对应于  $Ce^{3+}$  的  ${}^2F_{5/2}$  最低 Stark 子能级到的  ${}^2F_{7/2}$  四个 Stark 分裂能级的跃迁. 紫外吸收曲线的 198, 206, 214, 246 和 306—322 nm 的吸收峰(带), 对应于  $Ce^{3+}$  的 4f—5d 跃迁. 根据吸收光谱给出  $Ce:LaAlO_3$  晶体中  $Ce^{3+}$  的能级结构. 纯  $LaAlO_3$  晶体的本征吸收边位于 226 nm, 对应于电子从价带到导带的跃迁. 正是由于  $LaAlO_3$  晶体的导带能级位于  $Ce^{3+}$  的 5d 态五个能级之间的互相交错的关系: 三个 5d 态高能级进入导带, 5d 态第二最低能级在导带能级附近, 5d 态最低能级在导带能级之下, 所以  $Ce:LaAlO_3$  晶体表现出独特的光谱性质: 在 220 nm 激发时几乎观察不到荧光; 在 246 nm 激发时, 只能观察到 410 nm 附近极弱的发射; 在 320 nm 激发时, 出现了 412 nm 较强的发射峰, 而在测试用 412 nm 作为发射波长的激发谱时, 只出现 320 nm 的激发峰.

- [ 1 ] Dereña P J and Krupa J C 2003 *J. Luminescence* **102**—**103** 386
- [ 2 ] Xu X Y *et al* 1993 *Acta Phys. Sin.* **42** 72 ( in Chinese ) [ 徐秀英等 1993 物理学报 **42** 72 ]
- [ 3 ] Yu Y D and Xie S S 1993 *Acta Phys. Sin.* **42** 605 ( in Chinese ) [ 俞育德、解思深 1993 物理学报 **42** 605 ]
- [ 4 ] Weber M J , Bass M and Andringa K 1969 *Appl. Phys. Lett.* **15** 342
- [ 5 ] Li G S *et al* 1992 *J. Cryst. Growth.* **118** 371
- [ 6 ] Zeng X H *et al* 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 749
- [ 7 ] Zeng X H , Zhao G J and Xu J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1935 ( in Chinese ) [ 曾雄辉、赵广军、徐 军 2004 物理学报 **53** 1935 ]
- [ 8 ] Dorenbos P 2000 *J. Luminescence* **91** 155
- [ 9 ] Weber M J 1973 *J. Appl. Phys.* **44** 3205
- [ 10 ] Zych E , Brecher C and Lempichi A 1998 *Spectrochimica Acta Part. A* **54** 1763
- [ 11 ] Peacock P W and Robertson J 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 4712

## The energy levels structure and fluorescence properties of $\text{Ce}^{3+}$ in $\text{LaAlO}_3$ single crystals

Zeng Xiong-Hui<sup>1,2)</sup> Zhao Guang-Jun<sup>1)</sup> Zhang Lian-Han<sup>1)</sup> He Xiao-Ming<sup>1)</sup> Hang-Yin<sup>1)</sup> Li Hong-Jun<sup>1)</sup> Xu Jun<sup>1)\*</sup>

<sup>1)</sup>( Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 201800 , China )

<sup>2)</sup>( Graduate School of the Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039 , China )

( Received 9 May 2004 ; revised manuscript received 16 July 2004 )

### Abstract

$\text{LaAlO}_3$  and  $\text{Ce} : \text{LaAlO}_3$  single crystals were grown by the Czochralski technique. Infrared absorption spectrum , ultraviolet absorption spectra , and fluorescence spectra were measured at room temperature. According to the absorption spectra , the energy levels structure of  $\text{Ce}^{3+}$  in  $\text{LaAlO}_3$  single crystals was confirmed. The fluorescence spectra of  $\text{Ce} : \text{LaAlO}_3$  were explained using this structure.

**Keywords** :  $\text{Ce} : \text{LaAlO}_3$  , absorption spectra , energy level , fluorescence spectra

**PACC** : 3320E , 7840 , 7855 , 3260S

\* E-mail : xujun@mail.shenc.ac.cn