

Pr³⁺掺杂的 LaF₃ 纳米微晶/氟氧化物玻璃陶瓷的 VUV 光谱

孟春霞^{*,1} 黄世华¹ 由芳田¹ 常建军¹ 彭洪尚¹ 陶冶² 张国斌³

(¹ 北京交通大学光电子技术研究所, 信息存储、显示与材料重点实验室, 北京 100044)

(² 中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室, 北京 100039)

(³ 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230026)

关键词: VUV; Pr³⁺; 纳米微晶/氟氧化物玻璃; 4f5d 能级

中图分类号: O614.33; O644.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)04-0464-04

Vacuum Ultraviolet Spectroscopic Properties of Pr³⁺ Doped LaF₃ Nanocrystals/glass

MENG Chun-Xia^{*,1} HUANG Shi-Hua¹ YOU Fang-Tian¹ CHANG Jian-Jun¹

PENG Hong-Shang¹ TAO Ye² ZHANG Guo-Bin³

(¹Laboratory of Materials for Information Storage and Display,

Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044)

(²Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100039)

(³National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract: The vacuum ultraviolet (VUV) spectroscopic properties of praseodymium (Pr³⁺, 1at%) doped LaF₃ nanocrystals/glass at room temperature and 20 K are reported. Two types of Pr³⁺ ions, those in LaF₃ nanocrystals and those in the glass host, were excited to 4f5d band by VUV using synchrotron radiation as an excitation source, and emissions of ¹S₀ → ¹D₂ (336 nm), ¹S₀ → ¹I₆ (397 nm) of Pr³⁺ in the nanocrystals and emissions of 4f5d → ³H₅, ³F₄ of Pr³⁺ in the glass appeared at the same time. But unlike in the bulk sample crystals, emission of ³P₀ → ³H₅, ³F₄ as the second step of the quantum splitting (QS) of Pr³⁺ in the LaF₃ nanocrystals was not observed at room temperature, which could be explained that Pr³⁺ ions in the glass absorbed the energy of ³P₀ → ³H₄ of Pr³⁺ in the nanocrystals. Two types of excitation spectra monitoring different emissions were also measured, so it could be observed that the lowest energy of 4f5d band of Pr³⁺ in the nanocrystals was about 53 500 cm⁻¹ (186 nm) and in the glass about 33 800 cm⁻¹ (295 nm), respectively. These emission and excitation spectra were contrasted to those of bulk sample crystals LaF₃:Pr³⁺.

Key words: VUV; praseodymium; nanocrystals/glass; 4f5d

0 引言

氟氧化物陶瓷玻璃具有低声子能量^[1], 三价 Pr 离子掺杂的氟氧化物玻璃陶瓷具有良好的光学和发

光性质, 可能应用于光放大、上转换激光和三维显示等方面。将这种玻璃陶瓷退火, 含有 Pr³⁺ 的 LaF₃ 析出, 形成纳米微晶。纳米微晶中的离子具有和在单晶体材料中相似的发光性质。从 1993 年首次报道^[2]以

收稿日期: 2004-10-25。收修改稿日期: 2005-01-14。

国家自然科学基金资助项目(No.10204001 和 No.10374002), 北京交通大学校基金资助项目(No.2002RC032)。

*通讯联系人。E-mail: mengchunxia@126.com

第一作者: 孟春霞, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 固体中掺杂 Pr³⁺ 的 4f5d 能级及量子剪裁。

来,氟氧化物玻璃陶瓷/氟化物纳米微晶中稀土离子的溶解度提高了,热稳定性和环境稳定性大大改善了^[3]。

激光选择激发的结果表明^[4-6],样品中同时存在两种Pr³⁺中心,一种存在于LaF₃纳米微晶中,一种存在于玻璃陶瓷中。玻璃中的Pr³⁺被选择激发到其4f5d能级后的宽带紫外光发射及样品在可见光范围的吸收、激发和发射光谱都有报道^[4]。本文报道了Pr³⁺掺杂的LaF₃纳米微晶/氟氧化物玻璃陶瓷在室温和20 K下的VUV光谱性质。以181 nm的光激发,同时观察到了玻璃中Pr³⁺来自4f5d的宽带发射和微晶中Pr³⁺来自4f²1S₀的窄谱带特征发射。分别监测不同的发射,得到了两类Pr³⁺ 4f²3H₄ → 4f5d的激发光谱,从而对两种环境下Pr³⁺的4f5d能级结构有了初步的了解。与体材料LaF₃:Pr³⁺单晶的VUV激发和发射光谱对照,分析了Pr³⁺掺杂在LaF₃纳米微晶/氟氧化物玻璃陶瓷中被VUV激发后的发光过程。

1 实验部分

氟氧化物玻璃陶瓷样品是由Corning公司提供的,样品的组分为SiO₂-Al₂O₃-AlF₃-NaNO₃-LaF₃-La₂O₃-Pr₂O₃,Pr的质量分数为1%。VUV光谱在中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室和中国科学技术大学国家同步辐射实验室测量获得,其中发射光谱由ARC-275型和ARC-308型单色仪测得;激发光谱由ARC-502型单色仪测得;日本Hamamatsu公司生产的H5920-01光子计数器和H7421-50光电倍增管被用于记录信号。激发光谱用水杨酸钠的激发光谱做了归一化处理。

2 结果与讨论

2.1 Pr³⁺掺杂的LaF₃纳米微晶/氟氧化物玻璃陶瓷在VUV光激发下的发射光谱

Pr³⁺被激发到4f5d能级后的发射光谱由掺杂在基质中Pr³⁺最低的4f5d能级和1S₀能级的相对位置决定^[7-9]:4f5d最低能级在1S₀能级之上,Pr³⁺从4f5d弛豫到1S₀后,以f → f能级之间跃迁的窄谱带形式出现:1S₀ → 1I₆、1D₂或1G₄发射一个光子后,进行3P₀ → 3H_J、3F_J或1D₂ → 3H₄的第二步跃迁再发射一个光子,这种现象称为量子剪裁(QS);而4f5d最低能级在1S₀能级之下时,将产生宽谱带的d → f的UV(ultraviolet)光发射。

在Pr³⁺掺杂的LaF₃纳米微晶/氟氧化物玻璃陶瓷中同时存在两种Pr³⁺,一种存在于LaF₃纳米微晶中,一种存在于玻璃陶瓷中,如图1所示,纳米微晶中Pr³⁺的4f5d最低能级在1S₀能级之上,而在玻璃中Pr³⁺的4f5d最低能级在4f²1S₀能级之下^[4]。当用高能量的光激发样品,使两种Pr³⁺均到达各自的4f5d能级后,将同时出现d → f的宽谱带发射和f → f的窄谱带发射。图2给出了用181 nm的真空紫外光激发样品,分别在室温和20 K两种不同的温度下观测到的发射光谱。在两发射光谱中都清楚观察到峰值在336 nm和397 nm附近的1S₀ → 1D₂、1S₀ → 1I₆的特征发射,对应的是微晶中Pr³⁺ f → f能级间跃迁;同时可明显看到在330 nm左右有一宽谱带发射,对应的正是玻璃陶瓷中Pr³⁺的4f5d → 4f²3H_J、3F_J的跃迁。单晶LaF₃:Pr³⁺在181 nm激发下的发射光谱如图3所示,图中同时标出各发射峰对应的跃迁。

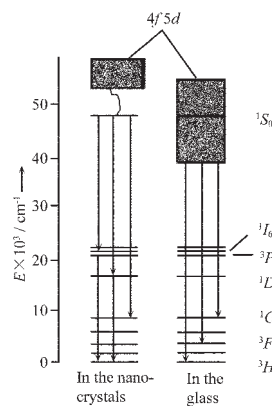


图1 样品中Pr³⁺在两种环境下的能级位置

Fig.1 Lowest energy 4f5d state of two types of Pr³⁺ in the sample with respect to the 1S₀ state

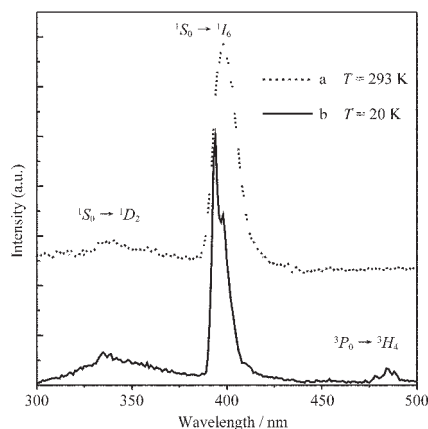
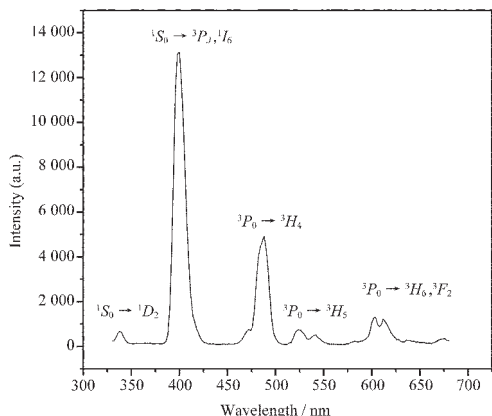


图2 样品在181 nm VUV光激发下的发射光谱

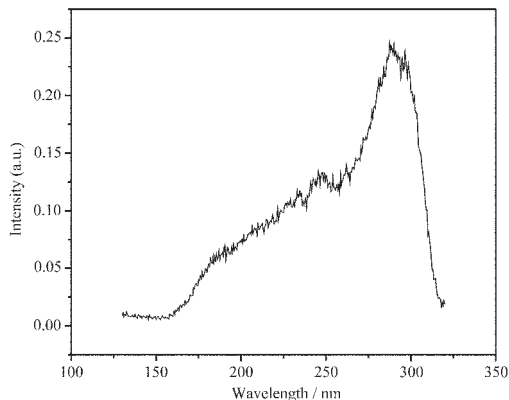
Fig.2 Emission spectra of the sample under VUV excitation at 181 nm (a) at 293 K and (b) at 20 K

图 3 293 K 时单晶 $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$ 的发射光谱Fig.3 Emission spectrum of the bulk $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$ crystal under VUV excitation at 181 nm at 293 K

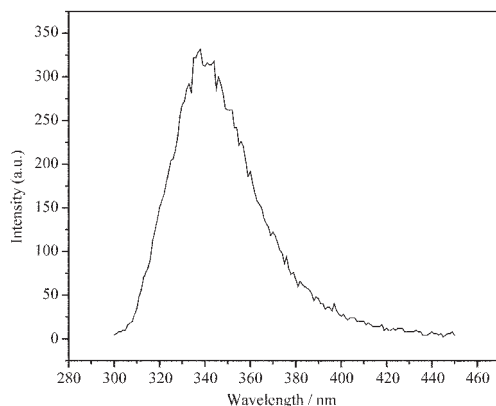
当晶体中的 Pr^{3+} 离子被激发到 $4f5d$ 能级弛豫到 $^1\text{S}_0$ 后,首先发生 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{D}_2$ (336 nm) 或 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$ (397 nm) 的辐射跃迁,产生第一个光子;处于 $^1\text{I}_6$ 激发态的离子经过无辐射过程到达 $^3\text{P}_0$, 发生 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4, ^3\text{F}_2$ 跃迁,也可能发生 $^1\text{D}_2$ 直接到基态的跃迁,产生第二个光子。但是,对于 Pr^{3+} 掺杂的 LaF_3 纳米微晶/氟氧化物玻璃陶瓷,室温下发射光谱(图 2(a))中未观察到来自纳米微晶中 Pr^{3+} 的 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 窄谱带发射,而在 20 K 时(图 2(b))却观察到这条谱线。导致这种现象的原因是:玻璃中 Pr^{3+} 对纳米微晶中 Pr^{3+} 发光的吸收,当温度降低时这种吸收减弱,使一部分发射仍能从样品中出来。

2.2 玻璃陶瓷中的 Pr^{3+} 的激发和发射光谱

图 4 是在 20 K 时监测图 2 中宽谱带 ($4f5d \rightarrow 4f^2^3\text{H}_4$) 323 nm 发射的激发光谱,对应于玻璃陶瓷中 Pr^{3+} 从 $4f^2^3\text{H}_4$ 到 $4f5d$ 组态的跃迁。通过这个光谱,可

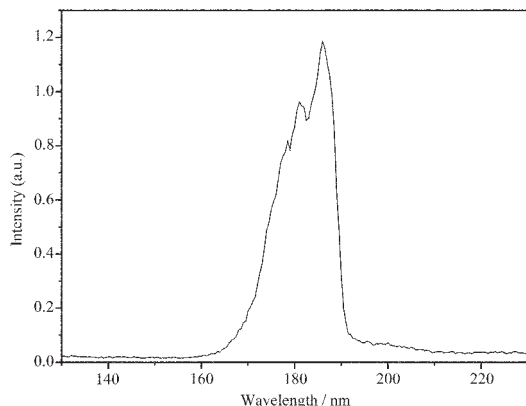
图 4 20 K 时 Pr^{3+} 在玻璃中的激发光谱Fig.4 Excitation spectrum of Pr^{3+} in the glass at 20 K ($\lambda_{\text{em}}=323$ nm)

以对玻璃陶瓷中 Pr^{3+} 的 $4f5d$ 能级结构也有了一个大致的了解。玻璃中 $\text{Pr}^{3+} 4f5d$ 组态最低的能级大约位于 $33\,800\text{ cm}^{-1}$ (295 nm), 远在 $^1\text{S}_0$ 能级 ($46\,986\text{ cm}^{-1}$)^[10] 之下。 $4f5d$ 组态能级展开在紫外和真空紫外波段很大的能量范围内。用 295 nm 的光激发样品,使玻璃中的 Pr^{3+} 跃迁到 $4f5d$ 能级,得到了如图 5 所示的发射光谱,其中只观察到了对应于 $4f5d \rightarrow 4f^2$ $^3\text{H}_J, ^3\text{F}_J$ 的跃迁宽谱带发射。

图 5 20 K 时 Pr^{3+} 在玻璃中的发射光谱Fig.5 Emission spectrum of Pr^{3+} in the glass at 20 K ($\lambda_{\text{ex}}=295$ nm)

2.3 LaF_3 纳米微晶中的 Pr^{3+} 的 VUV 激发光谱

图 6 是在 20 K 时监测 Pr^{3+} 掺杂的 LaF_3 纳米微晶/氟氧化物玻璃陶瓷中 394 nm 窄谱带发射得到的激发光谱,这个光谱与同样条件下在单晶中的光谱基本一致。 $4f^2 \rightarrow 4f5d$ 光谱也表明玻璃陶瓷中的掺杂 Pr^{3+} 的 LaF_3 微晶与掺杂 Pr^{3+} 的 LaF_3 体单晶具有相近的光谱性质。光谱对应于 Pr^{3+} 在 LaF_3 中 $4f^2^3\text{H}_4 \rightarrow 4f5d$ 的跃迁,从中也可以对 Pr^{3+} 在 LaF_3 微晶的 $4f5d$ 能级有一个初步的了解。虽然对 LaF_3 中 $\text{Pr}^{3+} 4f5d$ 组

图 6 20 K 时 Pr^{3+} 在微晶中的激发光谱Fig.6 Excitation spectrum of Pr^{3+} in the nanocrystals at 20 K ($\lambda_{\text{em}}=394$ nm)

态能级结构尚无详细的研究报道,但从自由离子^[1]和其他一些基质^[12~17]中得到的结果来看,这个组态的最低能级中含有 $4f5d^3H$ 的谱项,因此 $4f^2^3H_4$ 到它的跃迁是允许的。这样,我们得到在LaF₃微晶中Pr³⁺的 $4f5d$ 最低能级大约位于 $53\,500\text{ cm}^{-1}$ (186 nm),远在 1S_0 能级($46\,986\text{ cm}^{-1}$)^[10]之上。与图4相比较也可以说明图2中用181 nm光激发的发射光谱中的宽谱带发射和336 nm、397 nm左右的窄谱带发射来自两类不同环境(玻璃陶瓷和纳米微晶)中的Pr³⁺。

3 结 论

用181 nm真空紫外光激发Pr³⁺掺杂的LaF₃纳米微晶/氟氧化物玻璃陶瓷时,纳米微晶和玻璃中的Pr³⁺都被激发到了其 $4f5d$ 能级上,在发射光谱中同时观察到了Pr³⁺在纳米微晶中 $^1S_0 \rightarrow ^1D_2$ 、 $^1S_0 \rightarrow ^1I_6$ 的窄谱带发射和在玻璃中 $4f5d \rightarrow ^3H_J$ 、 3F_J 紫外波段的宽谱带发射,但室温下没有观察到 3P_0 向较低能级的跃迁,如Pr³⁺在体单晶LaF₃中那样的量子剪裁的第二步。据分析是因为玻璃中的Pr³⁺对纳米微粒中Pr³⁺发光的吸收而致。通过Pr³⁺在玻璃和微晶中的VUV激发光谱,得出玻璃中Pr³⁺的 $4f5d$ 最低能级位置在 $33\,800\text{ cm}^{-1}$ (295 nm),而LaF₃纳米微晶中Pr³⁺的位置在 $53\,500\text{ cm}^{-1}$ (186 nm)。

参考文献:

[1] Dejneka M J. *MRS Bull.*, **1998**,**23**:57~61

- [2] Wang Y, Ohwaki J. *Appl. Phys. Lett.*, **1993**,**63**:3268~3271
- [3] Dejneka M J. *J. Non-Cryst. Solids*, **1998**,**239**:149~155
- [4] Wang X J, Huang S H, Reeves R, et al. *J. Lumin.*, **2001**,**94**~**95**:229~233
- [5] Wang X J, Zheng H R, Jia D, et al. *J. Microelect.*, **2003**,**34**:549~551
- [6] LI Qing-Fu(李庆福), HUANG Shi-Hua(黄世华), LU Shao-Zhe(吕少哲), et al. *Zhongguo Xitu Xuebao(Chinese J. Rare Earths)*, **2002**,**20**:526~530
- [7] Piper W W, DeLUCA J A, HAM F S. *J. Lumin.*, **1974**,**8**:344~348
- [8] Sommerdijk J L, Bril A, Jager A W de. *J. Lumin.*, **1974**,**8**:341~343
- [9] Oskam K D, Houtepen A J, Meijerink A. *J. Lumin.*, **2002**,**97**:107~114
- [10] Kaminskii A A. *Laser Crystals*. Berlin: Springer, **1981**.122
- [11] Sugar J. *J. Opt. Am.*, **1965**,**55**:1058~1061
- [12] Laroche M, Doualan J L, Girard S, et al. *J. Opt. Soc. Am. B*, **2000**,**17**:1291~1295
- [13] Huang S H, Wang X J, Meltzer R S, et al. *J. Lumin.*, **2001**,**94**~**95**:119~122
- [14] Pieterse L van, Reid M F, Burdick G W, et al. *Phys. Rev. B*, **2002**,**65**:045113~045117
- [15] Blasse G, Vliet J P M van, Verwey J W M, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **1989**,**50**(6):583~585
- [16] Combes C M, Dorenbos P, Eijk C W E van, et al. *J. Lumin.*, **1997**,**71**:65~70
- [17] Dorenbos P, Visser R, Eijk C W E van, et al. *IEEE, Trans. Nucl. Sci.*, **1993**,**40**(4):388~394