

LiKGdF₅: Er, Dy 单晶的 UV, VUV 光谱和量子剪裁*

尹民^{1,1)} 张慰萍² 徐美² 陶冶³

Makhov V N⁴ Khaidukov N M⁵ Krupa J C⁶

1 (中国科学技术大学结构分析重点实验室 合肥 230026)

2 (中国科学技术大学物理系 合肥 230026)

3 (北京同步辐射实验室真空紫外站 北京 100039)

4 (Lebedev Physical Institute, Moscow 117924, Russia)

5 (Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow 117907, Russia)

6 (Institut de Physique Nucléaire, CNRS - IN2P3, 91406 Orsay Cedex, France)

摘要 报道了 LiKGdF₅: Er(2%), Dy(0.4%) 单晶在紫外激光和同步辐射真空紫外光激发下的光谱特性, 讨论了在不同激光(He-Cd 激光, 325nm; 3 倍频的 YAG: Nd 激光, 355nm) 激发下 Er³⁺ 离子和 Dy³⁺ 离子的相对发射强度及其物理原因. 通过真空紫外区激发光谱的测量, 确定了 Dy³⁺ 离子的 4f⁸5d 吸收带以及 Er³⁺ 离子的 4f¹⁰5d 吸收带的能量位置. 实验结果表明, 用 156.6nm 的高能光子激发 Er³⁺ 离子的 4f¹⁰5d 吸收带, 可以产生量子效率高达 200% 的量子剪裁现象, 并给予了合理的解释.

关键词 LiKGdF₅: Er(2%) Dy(0.4%) 单晶 真空紫外光谱 量子剪裁

1 引言

量子剪裁 (quantum-cutting) 是指在一个高能光子的激发下, 材料发射出多于一个光子的现象, 即量子效率大于 100% 的现象. 量子剪裁之所以是当前光电功能材料研究中的一个热点, 是由于其具有明显的应用前景. 例如, 人们近年来为了解决日光灯的汞污染的问题, 开始了无汞荧光灯(用 Xe 代替日光灯中的汞蒸汽)的研制, 但是和前者相比, 无汞荧光灯的效率不够理想, 因此十分有必要探寻量子效率高于 100% 的荧光粉. 利用真空紫外(VUV)的高能光子实现量子剪裁, 就是一种有效途径. 这种高效荧光粉不仅可用于无汞荧光灯, 还可用于盼望已久的等离子体显示屏.

能量下转换的研究由于对材料、对光源, 尤其是光源的要求较高, 所以开展的不多. 实际上能量下

转换的概念和实验早在上个世纪 70 年代就有报道, 但几十年来进展不大, 主要原因之一就是缺乏理想的光源. 近年来, 由于同步辐射技术的发展, 情况有了一定改观. 荷兰科学家 Wegh 等人利用德国汉堡大学的同步辐射装置, 在 LiGdF₄: Eu³⁺ 体系中, 用真空紫外光激发基质的 Gd³⁺ 离子, 经过两步的 Gd³⁺ → Eu³⁺ 的能量传递, 实现了 Eu³⁺ 的双光子可见发射, 量子效率接近 200%^[1,2]. 后来, 他们还在其他体系中获得了类似的结果^[3,4], 充分证明了能量下转换对提高能量效率是十分有效的.

众所周知, 在发光材料的家族中有氯化物、氧化物、硫化物、氟化物等等, 其中氟化物无疑是最有希望的能量下转换材料. 这是由于氧化物声子能量大, 导致转换效率不高; 而氯化物则由于极易潮解, 限制了它的应用. 能量下转换(量子剪裁)现象是利用真空紫外高能光子(波长小于 200nm)激发稀土离子的 4f 能级而实现两个可见光子的发射, 这首

* 国家自然科学基金(10074061), 教育部跨世纪优秀人才培养计划基金和教育部博士点基金(20020358003)资助

1) E-mail: yinmin@ustc.edu.cn

先要求材料在此光谱范围是透明的,其次要求作为发光中心掺杂的稀土离子的电荷迁移态的能量要高,硫化物由于电荷迁移态的能量太低而不能满足要求,氯化物也不理想.此外氟化物还有很强的抗短波辐射能力和良好的热化学和热物理稳定性,这都是其它发光材料所无法比拟的.

本文报道了 LiKGdF₅:Er,Dy 单晶在紫外(UV)激光和同步辐射真空紫外光激发下的光谱特性,讨论了在不同激光(He-Cd 激光,325nm;三倍频的 YAG:Nd 激光,355nm)激发下 Er³⁺ 离子和 Dy³⁺ 离子的相对发射强度及其物理原因.测量了 LiKGdF₅:Er,Dy 单晶在真空紫外区的激发光谱,确定了基质 LiKGdF₅ 中 Gd³⁺ 离子的⁶G_J,⁶D_J 和⁶I_J 的能级位置,以及 Er³⁺ 离子的 4f¹⁰5d 带的位置.特别值得指出的是,和激发 Gd³⁺ 离子的能级不同,激发 Er³⁺ 离子的 4f¹⁰5d 带,会产生 Er³⁺ 离子的双光子发射,实现量子剪裁,文中给出了能量下转换的物理模型.

2 实验装置

实验所用的样品 LiKGdF₅:Er,Dy 单晶是由俄罗斯 Kurnakov 普通和无机化学研究所用水热法生长的. ErDy 掺杂浓度分别为 2mol% 和 0.4mol%. 325nm 激光激发下的发射光谱是由 Jobin-Yvon LA-BRAM-HR 激光共焦显微拉曼光谱仪记录的,所用激光为 He-Cd 激光器. 355nm 激光激发下的发射光谱是由上海光学仪器厂的 44W 光栅光谱仪记录的.真空紫外区的激发光谱和量子剪裁研究所用光源和设备来自北京同步辐射实验室的 VUV 光谱实验站,主要设备有 ARC SP308 紫外可见单色仪/谱仪等.

3 结果和讨论

3.1 LiKGdF₅:Er,Dy 单晶的 UV 光谱

在 LiKGdF₅:Er³⁺(2%),Dy³⁺(0.4%)单晶中,稀土离子部分取代 Gd 离子,具有 C₂ 格位对称性^[5].图 1 是样品室温下的发射光谱.在 325nm 的 He-Cd 激光激发下, LiKGdF₅:Er³⁺(2%),Dy³⁺(0.4%)单晶的发射谱(图 1(a))由峰值分别位于 488.9nm 和 574.2nm 两簇峰以及 552nm 处附近的较弱的发射带组成.根据 Dieke 的能级图^[6],可以

很容易的指定 488.9nm 和 574.2nm 两簇峰分别来自于 Dy³⁺ 离子的⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2}和⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}跃迁,而 552nm 处较弱的发射带则来自于 Er³⁺ 离子的⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}跃迁.这里 Er³⁺ 离子的发射很弱,并不是由于其发光效率低,而是因为对 Er³⁺ 离子而言,没有合适的吸收能级与之匹配,也就是说 325nm(30769cm⁻¹)的 He-Cd 激光基本上不能激发 Er³⁺ 离子.与之形成鲜明对比的是,325nm(30769cm⁻¹)的 He-Cd 激光对 Dy³⁺ 离子的激发很有效.在 325nm 激发下,离子被泵浦到 Dy³⁺ 离子的标号为 Q 的能级^[6],然后快速无辐射驰豫到⁴F_{9/2}能级,并从那儿发射出光子.这些结论,很容易从 Dieke 的能级图得出.

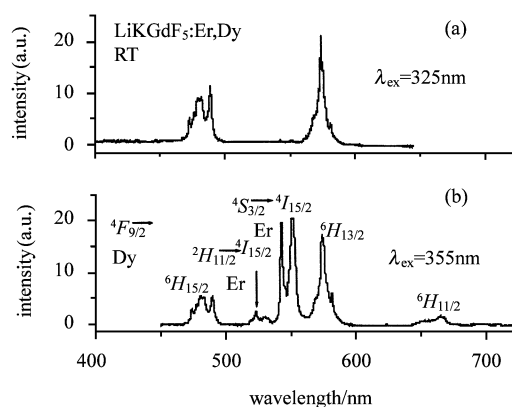


图 1 LiKGdF₅:Er³⁺(2%),Dy³⁺(0.4%)单晶室温下的发射光谱
(a) $\lambda_{\text{ex}} = 325 \text{ nm}$; (b) $\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$.

需要说明的是,虽然从理论分析得知,对稀土离子 Er³⁺ 和 Dy³⁺,在 C₂ 格位对称性下每个 J 态在晶场作用下可以劈裂为 J + 1/2 个二重态能级^[7],即⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2}和⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}的跃迁至少分别有 8 个峰和 7 个峰(因为在室温下⁴F_{9/2}能级的非最低 Stark 能级也会有粒子布居从而参与发射跃迁),但此处⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}的跃迁却很难识别出 7 个峰,这是由于室温下谱线的宽化作用,使得它们交叠在一起,导致难以分辨.

在 355nm 的激光激发下, LiKGdF₅:Er³⁺(2%),Dy³⁺(0.4%)单晶呈现了与 325nm 激发下不同的光谱特性(图 1(b)).为了得到更多的信息,我们扩展了测量范围,位于 665nm 附近的 Dy³⁺ 离子的⁴F_{9/2}→⁶H_{11/2}也清楚的记录了下来.和 325nm 激发下不同的是,此时最强的发射不是来自于 Dy³⁺ 离子,而

是来自于 Er³⁺ 离子的⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}绿色发射, Dy³⁺ 离子的⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2}和⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}的相对强度和谱峰形状倒没什么变化. 此外,还观察到了来自于 Er³⁺ 离子的²H_{11/2}→⁴I_{15/2}跃迁,其强度比⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}弱很多,原因是根据玻耳兹曼分布,处于²H_{11/2}能级上的粒子数要比⁴S_{3/2}上的少得多. 在图 1(a)中,⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}的发射自身都很弱,自然观察不到²H_{11/2}能级的发射了. 图 1(b)中 Er³⁺ 离子发射的相对增强同样好理解:在 355nm 激发下,Er³⁺ 离子有很好的匹配能级²G_{7/2, 9/2}+²K_{15/2},即 355nm(28169cm⁻¹)的激光对 Er³⁺ 离子的激发很有效,导致 Er³⁺ 离子有较强的发射.

3.2 LiKGdF₅: Er, Dy 单晶的 VUV 光谱和量子剪裁

稀土离子在紫外-可见-近红外区域的光谱和能级结构人们已有十分丰富的知识,但在真空紫外区域,长期以来由于材料和光源的限制,人们知之甚少,迫切需要扩展这方面的知识,包括三价稀土离子在真空紫外区的吸收光谱,真空紫外光激发下的发射光谱,稀土离子在真空紫外区的能级结构,以及在真空紫外高能光子辐照下材料的稳定性等等. 真空紫外光谱的研究也可为能量下转换(量子剪裁)的研究提供必要的基础. 图 2(a)为 LiKGdF₅: Er³⁺(2%), Dy³⁺(0.4%)单晶在紫外、真空紫外区的激发光谱. 图 2(b)则为在紫外、真空紫外激发下样品在可见光区的发射光谱. 和图 1(a)相比,图 2(b)多了分别位于 403nm 和 624nm 的两个峰,前者容易指定是来自于 Er³⁺ 离子的²P_{3/2}→⁴I_{13/2}的蓝色发射. 在图 1(a)中由于所用的激光(30769cm⁻¹)光子能量太小不足以激发²P_{3/2}能级,所以观察不到²P_{3/2}的发射,自然也就记录不到 403nm 的峰. 这反过来也进一步说明了跃迁指定的正确性. 实际上,我们在体系 LiKGdF₅: Er³⁺(2%), Tb³⁺(0.4%)中也观察到了类似的发射. 624nm 峰是 Gd³⁺ 离子⁶P_{7/2}→⁸S_{7/2}跃迁的二级光谱. 图 2(b)与图 1(a)还有一点小的不同,这就是⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2}(483nm)和⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}(576)的相对强度,这是由于它们是在两个不同系统中测量得到的,两个系统的光谱灵敏度不一样,从而相对强度不具有可比性.

图 2(a)中给出的两个激发光谱在长波部分(>175nm)基本相同,都由三簇锐峰组成,由 Dieke 的能级图和扩展后的能级图^[8],可以指定它们(能

量从大到小)分别相应于⁸S_{7/2}→⁶G_J, ⁶D_J, ⁶I_J的吸收跃迁,其相对强度也和 Wegh 等人在 LiYF₄: Gd³⁺ 体系中得到的相似. 由于这两个激发光谱是分别监测 Dy³⁺ 离子的⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}和 Er³⁺ 离子的⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}的发射得到的,说明激发 Gd³⁺ 的⁶G_J, ⁶D_J 和⁶I_J 能级,可以观察到 Dy³⁺ 和 Er³⁺ 离子的发射,清楚地显示体系中存在有效的 Gd³⁺→Dy³⁺ 和 Gd³⁺→Er³⁺ 的能量传递. 图中的 A 峰经实验证实是二级光谱. 另外,Er³⁺ 离子的⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}发射的激发光谱噪声较大是因为 553nm 的发射太弱.

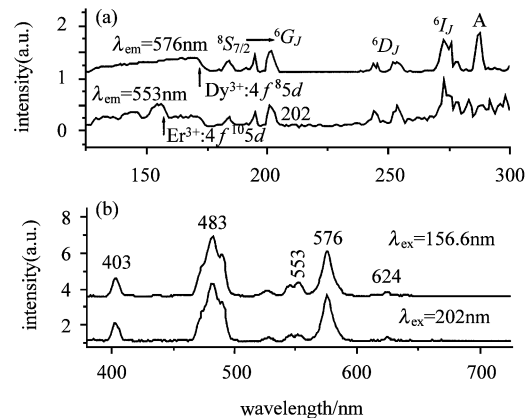


图 2 LiKGdF₅: Er³⁺(2%), Dy³⁺(0.4%) 单晶室温下的激发(a)和发射(b)光谱 图中标出了 Er³⁺ 离子的 4f¹⁰5d 吸收带和 Dy³⁺ 离子的 4f⁸5d 吸收带的位置

Dy³⁺ 离子⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}发射的激发光谱显示,从 175nm(57143cm⁻¹)开始有一个连续的吸收带,而众所周知氟化物的禁带宽度远大于 57143cm⁻¹,所以不可能是基质吸收,其相对强度也说明了这一点. 他人的研究结果表明这是 Dy³⁺ 离子的 4f⁸5d 吸收带^[9]. 而 Er³⁺ 离子在短波区(<175nm)的激发光谱则有所不同,在 Dy³⁺ 离子的 4f⁸5d 吸收带上还叠加了几个宽带,这实际上是 Er³⁺ 离子的 4f¹⁰5d 吸收带^[10]. 从图上看,Er³⁺ 离子的 4f¹⁰5d 吸收带位于 159nm(62893cm⁻¹),比 Dy³⁺ 离子的高 5750cm⁻¹,这是容易理解的,Dy³⁺ 离子有 9 个 4f 电子,Er³⁺ 离子有 11 个 4f 电子,相对来讲,前者容易失去一个 4f 电子,因而 d 带的能量较低.

最有意思的结果还是图 2(b). 图中的两个光谱已经对 403nm 峰(Er³⁺ 离子的²P_{3/2}→⁴I_{13/2}跃迁)作了归一化处理. 注意,对于量子剪裁,我们关心的是可见光子的发射,即图中 Er³⁺ 离子(403nm, 553nm)和 Dy³⁺ 离子(483nm, 576nm)的发射. 图 2

(b) 告诉我们, 在 202nm 和 156.6nm 的不同激发下, 在实验误差范围内, Dy^{3+} 离子的发射完全相同, 只有 Er^{3+} 离子的 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 发射不同. 仔细的计算在两种激发下 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁对应的积分面积, 发现后者恰好是前者的两倍! 这个可以用图 3 的量子剪裁模型给予很好的解释. 在 202nm 激发下, 基质中的 Gd^{3+} 离子从基态 $^8\text{S}_{7/2}$ 被激到 $^6\text{G}_J$, 然后由于体系中存在 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$ 和 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 的能量传递, 这点前面已提及, 使 Dy^{3+} 和 Er^{3+} 离子的激发态也有粒子布居, 从而产生发光跃迁, 得到图 2(b) 中下面一个发射光谱. 这里 Er^{3+} 离子的 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级上的粒子是从 $^2\text{P}_{3/2}$ 弛豫下来的, 由于无辐射弛豫有一定的几率, 所以 $^2\text{P}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ (403nm) 与 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (553nm) 跃迁的强度也有确定的比例. 我们的实验结果也证明, 激发 Er^{3+} 离子的 $4f^{10}5d$ 带与 $^2\text{P}_{3/2}$ 之间的任何能级, $^2\text{P}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ (403nm) 与 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (553nm) 跃迁的相对强度在实验误差范围内均保持不变.

但是, 在 156.6nm 激发下, 情况则有很大不同. 在 156.6nm 激发下, 粒子被激发到 Er^{3+} 离子的 $4f^{10}5d$ 带, 由于存在图 3 所示的交叉弛豫过程, Er^{3+} 离子从 $4f^{10}5d$ 带回到 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级 (并从那儿发射出一个绿色光子), 同时使 Gd^{3+} 离子从基态激发到 $^6\text{D}_J$, 然后由于前述的能量传递过程, 和 202nm 激发下的情况一样, 会有强度比例确定的 $^2\text{P}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ (403nm) 和 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (553nm) 的发射跃迁. 这样结果就是一个高能光子的激发导致了两个来自于 Er^{3+} 离子

$^4\text{S}_{3/2}$ 能级的绿光发射, 产生了量子效率高达 200% 的量子剪裁过程.

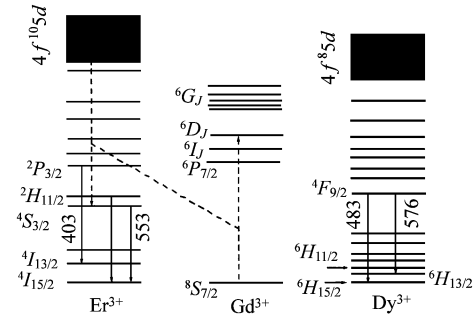


图 3 LiKGdF₅: Er³⁺ (2%), Dy³⁺ (0.4%) 单晶中 Er³⁺, Gd³⁺ 和 Dy³⁺ 离子的能级示意图
图中虚线为交叉弛豫过程.

4 结论

本文报道了水热法生长的 LiKGdF₅: Er(2%), Dy(0.4%) 单晶在紫外激光和同步辐射真空紫外光激发下的光谱特性. 测量了样品在紫外和真空紫外的激发光谱, 确定了基质 LiKGdF₅ 中 Gd³⁺ 离子的 $^6\text{G}_J$, $^6\text{D}_J$ 和 $^6\text{I}_J$ 的能级位置, 首次得到了 LiKGdF₅ 单晶中掺杂的 Er^{3+} 离子的 $4f^{10}5d$ 带以及 Dy^{3+} 离子的 $4f^85d$ 带的能量位置. 实验结果显示, 激发 Er^{3+} 离子的 $4f^{10}5d$ 带, 会产生 Er^{3+} 离子的双光子发射, 实现量子剪裁, 文中还给出了量子剪裁物理模型.

参考文献 (References)

- Wegh R T, Donker H, Oskam K D et al. Science, 1999, **283**: 663—666
- Wegh R T, Donker H, van-Loef E V D et al. J. Lumin., 2000, **87—89**: 1017—1019
- Wegh R T, van-Loef E V D, Meijerink A et al. J. Lumin., 2000, **90**: 111—122
- Oskam K D, Wegh R T, Donker H et al. J. Alloys Compds., 2000, **300**: 421—425
- Kaminskii A A, Mironov V S, Bagave S N et al. Phys. Status Solidi, 1994, A, **145**: 177—195
- Dieke G H, Spectra and Energy Levels of Rare-Earth Ions in Crystals, New York: Interscience Press, 1968. 142
- Gorller-Walrand C, Binnemans K. Rationalization of Crystal-Field Parameterization. In: Gschneidner Jr K A, Eyring L ed. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 23, Amsterdam: Elsevier Press. 1996
- Wegh R T, Meijerink A, Lamminmäki R J et al. J. Lumin., 2000, **87—89**: 1002—1004
- Belsky A N, Khaidukov N M, Krupa J C et al. J. Lumin., 2001, **94—95**: 45—49
- Khaidukov N M, Lam S K, Lo D et al. Opt. Materials, 2002, **19**: 365—376

VUV Spectra and Quantum Cutting of LiKGdF₅: Er,Dy Single Crystal *

YIN Min^{1;1)} ZHANG Wei-Ping² XU Mei² TAO Ye³ Makhov V N⁴ Khaidukov N M⁵ Krupa J C⁶

1 (Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

2 (Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

3 (VUV Station, Beijing Synchrotron Radiation Facility, Beijing 100039, China)

4 (Lebedev Physical Institute, Moscow 117924, Russia)

5 (Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow 117907, Russia)

6 (Institut de Physique Nucléaire, CNRS – IN2P3, 91406 Orsay Cedex, France)

Abstract Spectroscopic properties of LiKGdF₅: Er(2%), Dy(0.4%) single crystal grown by the method of hydrothermal synthesis were studied. The energy positions of absorption band for 4f¹⁰5d of Er³⁺ and 4f⁸5d of Dy³⁺ ions were determined through the measurement of excitation spectrum in the VUV region. The results show that the former is higher in energy than the later one. Under excitation into the 4f¹⁰5d band of Er³⁺ ions, quantum cutting was archived and model presented.

Key words LiKGdF₅: Er, Dy single crystal, VUV spectra, quantum cutting

* Supported by National Natural Science Foundation of China(10074061), Foundation of Ministry of Education for Training Elitist Project of the Century and PhD Training Base Fund of China (20020358003)

1)E-mail:yinmin@ustc.edu.cn