

文章编号: 1000-324X(2007)02-0373-04

## 真空紫外激发下 $\text{Pr}^{3+}$ 掺杂的几种硼酸盐体系的低温光谱特性

符义兵<sup>1</sup>, 张国斌<sup>1</sup>, 吴文清<sup>1</sup>, 戚泽明<sup>1</sup>, 石军岩<sup>1</sup>, 施朝淑<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学技术大学 国家同步辐射实验室, 合肥 230029; 2. 中国科学技术大学 物理系, 合肥 230026)

**摘要:** 研究了  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{LaB}_3\text{O}_6:\text{Pr}^{3+}$  及  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Pr}^{3+}$  低温下的光谱. 从发射谱上看这三种发光材料都可以产生光子级联发射, 对照  $\text{Pr}^{3+}$  离子的能级图对各发射峰进行了指认. 因为硼酸盐体系中较高的声子振动能量导致了  $^3P_0$  和  $^1D_2$  能级间的无辐射弛豫, 所以级联发射的第二步过程  $^3P_0 \rightarrow ^3H_J$  发光非常微弱或基本没有. 在  $\text{LaB}_3\text{O}_6$  及  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  的激发谱上除了  $4f5d$  吸收带外还观测到了  $\text{Pr}^{3+}$  离子的  $^3H_4 \rightarrow ^1S_0$  跃迁, 由此在这两种材料中确定了  $\text{Pr}^{3+}$  离子的  $^1S_0$  能级相对于最低的  $4f5d$  能级的位置.

**关键词:** 三价镨离子; 光子级联发射; 真空紫外激发; 低温光谱

**中图分类号:** 0433, 0482 **文献标识码:** A

### Low Temperature Spectral Properties of Several $\text{Pr}^{3+}$ Doped Borates under VUV Excitation

FU Yi-Bing<sup>1</sup>, ZHANG Guo-Bin<sup>1</sup>, WU Wen-Qing<sup>1</sup>, QI Ze-Ming<sup>1</sup>, SHI Jun-Yan<sup>1</sup>, SHI Chao-Shu<sup>1,2</sup>

(1. National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China; 2. Department of physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** Low temperature spectra of  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{LaB}_3\text{O}_6:\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Pr}^{3+}$  were investigated by synchrotron radiation VUV light. Under VUV excitation, photon cascade emission was found in  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{LaB}_3\text{O}_6:\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Pr}^{3+}$ . All peaks in emission spectra were assigned. Because high phonon energy in borates results in non-radiative relaxation between  $^3P_0$  and  $^1D_2$  states of  $\text{Pr}^{3+}$ , the second step emission  $^3P_0 \rightarrow ^3H_J$  is very low in  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$  and even is absent in  $\text{LaB}_3\text{O}_6:\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Pr}^{3+}$ . In the excitation spectra of  $\text{LaB}_3\text{O}_6:\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Pr}^{3+}$ , along with the  $4f5d$  absorption bands, a weak line due to  $^3H_4 \rightarrow ^1S_0$  transition also was detected. From the position of  $^3H_4 \rightarrow ^1S_0$  transition, the energy difference of  $^1S_0$  state and the lowest  $4f5d$  state was determined.

**Key words**  $\text{Pr}^{3+}$  ion; photon cascade emission; VUV excitation; low temperature spectra

## 1 引言

近年来由于无汞荧光灯及等离子平板显示的发展, 对真空紫外 (VUV) 激发下的发光材料提出了新的要求, 目前已知的发光材料在 VUV 激发下存在能量转换效率低的问题, 因而寻求 VUV 激发下的高效发光材料就变得日益迫切. 提高发光效率的一个有效途径是提高发光体的量子效率, 使之超过

100%. 即吸收一个高能光子发出两个或以上的可见光子, 这种现象被称为“量子剪裁 (Quantum Cutting)”, “光子级联发射 (Photon Cascade Emission, PCE)”或“能量下转换 (Downconversion)”.

由于其特殊的能级结构, 随着所选基质的不同  $\text{Pr}^{3+}$  离子可以实现  $4f5d \rightarrow 4f^2$  和  $4f^2 \rightarrow 4f^2$  两种发光过程. 这主要取决于  $\text{Pr}^{3+}$  离子的  $^1S_0$  能级相对于  $4f5d$  能级的位置, 当  $\text{Pr}^{3+}$  离子的  $^1S_0$  能级位

收稿日期: 2006-04-20, 收到修改稿日期: 2006-06-05

基金项目: 国家自然科学基金 (10575099, 90201019)

作者简介: 符义兵 (1979-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 张国斌. E-mail: gbzhang@ustc.edu.cn

于  $4f5d$  能级内时,  $4f5d \rightarrow 4f^2$  发射将起主导作用; 反之当  $\text{Pr}^{3+}$  离子的  $^1S_0$  能级位于最低的  $4f5d$  能级下时, 将会出现  $4f^2 \rightarrow 4f^2$  发射, 这时将发生光子级联发射.  $\text{Pr}^{3+}$  离子的光子级联发射过程可用图 1 来说明,  $\text{Pr}^{3+}$  离子吸收一个高能光子进入了  $4f5d$  能级, 之后无辐射的弛豫到  $^1S_0$  能级, 退激发过程发射出两个低能光子. 第一个光子来自  $^1S_0 \rightarrow ^1I_6$  或  $^1S_0 \rightarrow ^1D_2$  跃迁, 之后  $^3P_0 \rightarrow ^3H_J, ^3F_J$  或  $^1D_2 \rightarrow ^3H_J$  跃迁发出第二个光子. 最早被发现可以产生光子级联发射的发光体是  $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$ [1,2], 之后大量的  $\text{Pr}^{3+}$  离子掺杂的体系被证明可以产生光子级联发射 [3-13].

稀土离子掺杂的硼酸盐特别是钇、镧、钕的硼酸盐材料在 VUV 区有较强的吸收, 在 VUV 激发下稀土离子掺杂的硼酸盐通常都有较高的发光效率 [14,15], 如商用的 PDP 红色荧光粉  $(\text{YGd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ . 本工作研究了  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{LaB}_3\text{O}_6:\text{Pr}^{3+}$  及  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Pr}^{3+}$  低温下的光谱. 低温下这三种材料在 200~300nm 范围内的发射光谱目前还没有详细报道, 另在  $\text{LaB}_3\text{O}_6:\text{Pr}^{3+}$  和  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Pr}^{3+}$  的激发谱上观察到  $\text{Pr}^{3+}$  的  $^3H_4 \rightarrow ^1S_0$  跃迁对应的谱线.

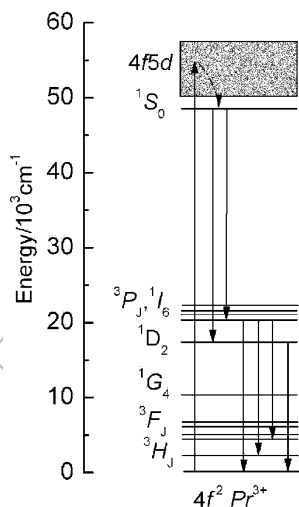


图 1  $\text{Pr}^{3+}$  离子光子级联发射过程的能级图

Fig. 1 Energy-level diagram of  $\text{Pr}^{3+}$  showing the PCE process

## 2 实验

样品  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ (SBO:Pr),  $\text{LaB}_3\text{O}_6:\text{Pr}^{3+}$ (LBO:Pr) 及  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Pr}^{3+}$ (LMBO:Pr) 均采用高温固相法制备. 所用原料为  $\text{SrCO}_3$ (分析纯),  $\text{La}_2\text{O}_3$ (99.99%),  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯), 硼酸(分析纯) 以

及  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ (99.99%). 由于硼酸在高温下易挥发, 称量时过量 5mol%.  $\text{Pr}^{3+}$  的掺杂浓度皆为 1mol%. 按各样品的化学组分准确称取上述药品并充分研磨后, 放入坩锅中于  $\text{CO}$  气氛中先  $500^\circ\text{C}$  预烧 1h 再按所需的温度烧结 8h 后即得实验样品,  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{LaB}_3\text{O}_6:\text{Pr}^{3+}$  及  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Pr}^{3+}$  的烧结温度分别为:  $850$ 、 $850$  及  $1020^\circ\text{C}$ . 各样品的物相分析使用北京大学制造的 BD2000 型 X 射线衍射仪, 结果显示三个样品皆为纯相. 样品的 VUV 区激发和发射光谱在国家同步辐射实验室真空紫外光谱实验站采集. 实验所用的发射单色仪型号为 ARC-275, 发光信号用日本 Hamamatsu 公司的 H8259-01 型光子计数器采集, 激发光谱用水杨酸钠的激发光谱做了校正.

## 3 结果和讨论

图 2 为低温 (20K) 下 SBO:Pr, LBO:Pr 和 LMBO:Pr 在 VUV-185nm 激发下的发射光谱. 由图可见, 这三种材料的发射谱比较类似, 都表现为一些尖锐的发射峰, 它们来自  $\text{Pr}^{3+}$  的  $4f \rightarrow 4f$  特征发射. 位于 250、270、340 和 410nm 左右的发射峰分别对应于  $^1S_0 \rightarrow ^3F_4$ 、 $^1S_0 \rightarrow ^1G_4$ 、 $^1S_0 \rightarrow ^1D_2$  和  $^1S_0 \rightarrow ^1I_6$ ( $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ ) 跃迁. 这些发射峰的出现说明了在这三种材料中  $\text{Pr}^{3+}$  的  $^1S_0$  能级都位于最低的  $4f5d$  能级之下, 从而发生了光子级联发射.

上述发射峰属于级联发射过程的第一步发射. 图 3 是将 200~260nm 范围内的发射谱单独列出, 从该图上可以看到从  $^1S_0$  到  $^3H_J$ 、 $^3F_J$  的发射, 各发射峰对应的跃迁已在图中标出.

图 2 中位于 543 和 600nm 附近的发射峰属于级联发射的第二步发射, 其中 543nm 处的发射对应于  $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$ , 596nm 处的发射对应于  $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ , 600~620nm 范围内的发射峰对应于  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ . 表 1 中列出了各样品光子级联发射过程各发射峰的位置及所对应的跃迁.

另外由图 2 可见在 LBO:Pr, LMBO:Pr 中没有观察到  $^3P_0 \rightarrow ^3H_J$  的发射峰, SBO:Pr 中虽然观察到了  $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$ ,  $^3H_6$  的发射但是强度上远弱于第一步发射. 这是由于在 SBO、LBO 及 LMBO 中到达  $^3P_0$  能级的电子多数通过多声子弛豫过程无辐射的衰减到了  $^1D_2$  能级. 多声子弛豫的几率可由 Van Dijk 和 Schuurmans 提出的公式得到 [16]:

$$W_{nr} = \beta_{el} \exp[-\alpha(\Delta E - 2h\nu_{max})] \quad (1)$$

式中  $\beta_{el}$  和  $\alpha$  是与基质有关的常数,  $\Delta E$  是两能

级间的能量差,  $h\omega_{\max}$  为最高的声子振动频率. 对于硼酸盐体系  $\beta_{e1} = 16.8 \times 10^7 \text{s}^{-1}$ ,  $\alpha = 4.43 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ ,  $^3P_0$  和  $^1D_2$  间的能量差为  $\Delta E \sim 3500 \text{cm}^{-1}$ , SBO、LBO 及 LMBO 中声子的振动能量  $h\omega_{\max}$  分别约为  $1200 \text{cm}^{-1}$ [3]、 $1400 \text{cm}^{-1}$ [7]、 $1400 \text{cm}^{-1}$ [8]. 由 (1) 式可得到在 SBO:Pr, LBO:Pr 及 LMBO:Pr 中  $^3P_0$  和  $^1D_2$  间多声子弛豫的几率  $W_{nr} \sim 10^5 \sim 10^7 \text{s}^{-1}$ , 大于从  $^3P_0$  能级向低能级的辐射衰减几率  $W_r \sim 10^5 \text{s}^{-1}$ . 又 SBO 中声子的振动能量  $h\omega_{\max} \sim 1200 \text{cm}^{-1} < \text{LBO}$  及 LMBO 中的声子振动能量  $h\omega_{\max} \sim 1400 \text{cm}^{-1}$ , 所以在 SBO:Pr 中观察到了微弱的  $^3P_0 \rightarrow ^3H_J$  的发射峰. 这一点不同于 SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Pr<sup>3+</sup> 材料, 在 SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 中声子的振动能量  $h\omega_{\max}$  只有  $700 \text{cm}^{-1}$ ,  $^3P_0$  和  $^1D_2$  间多声子无辐射弛豫的几率比硼酸盐中要小几个量级, 所以在 SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Pr<sup>3+</sup> 材料中观察到了较强

的  $^3P_0 \rightarrow ^3H_J$  的发射峰 (相对于从  $^1S_0$  的发射)[9].

图 4 为 20K 温度下在 SBO:Pr, LBO:Pr 及 LMBO:Pr 中监测 Pr<sup>3+</sup> 的  $^1S_0 \rightarrow ^1I_6$  发射的激发光谱. 从激发谱上可以看出三个样品在 140~210nm 范围内都有较强的吸收, 其中 160~210nm 范围内

表 1 各样品光子级联发射过程各发射峰的位置及对应的跃迁

Table 1 Position and assignment of the emissions involved in PCE process

Transition	$\lambda/\text{nm}$		
	SBO:Pr	LBO:Pr	LMBO:Pr
$^1S_0 \rightarrow ^3H_4$	216	216	216
$^1S_0 \rightarrow ^3H_5$	227	227	227
$^1S_0 \rightarrow ^3H_6$	236	237	237
$^1S_0 \rightarrow ^3H_{2,3}$	241	242	243
$^1S_0 \rightarrow ^3F_4$	251	253	254
$^1S_0 \rightarrow ^1G_4$	271	275	275
$^1S_0 \rightarrow ^1D_2$	337	340	340
$^1S_0 \rightarrow ^1I_6$	405	405	410
$^3P_0 \rightarrow ^3H_5$	543	/	/
$^3P_0 \rightarrow ^3H_6$	596	/	/
$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$	605, 615	602, 611	602, 607

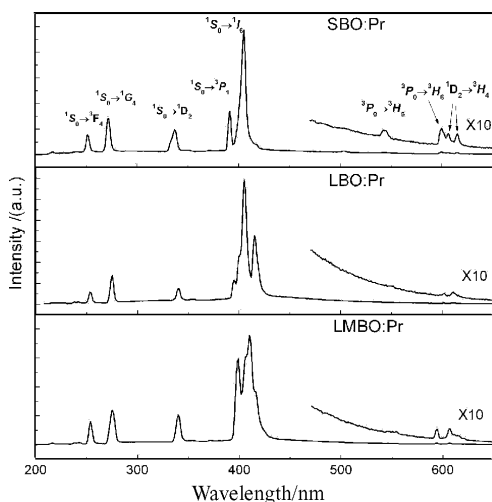


图 2 20K 下 SBO:Pr, LBO:Pr, LMBO:Pr 在 185nm 激发下的发射光谱图

Fig. 2 Emission spectra of SBO:Pr, LBO:Pr, LMBO:Pr under 185nm excitation at 20K

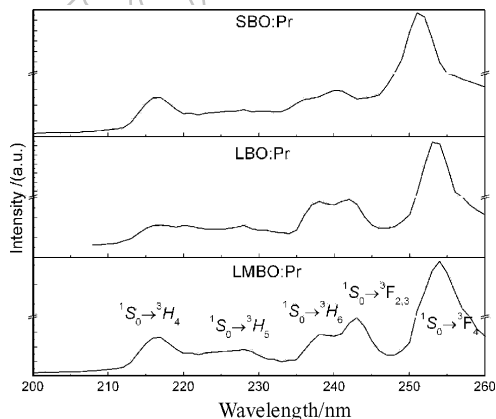


图 3 20K 下 SBO:Pr, LBO:Pr 和 LMBO:Pr 短波段 (200~260nm) 的发射光谱图

Fig. 3 200–260nm range emission spectra of SBO:Pr, LBO:Pr and LMBO:Pr at 20K

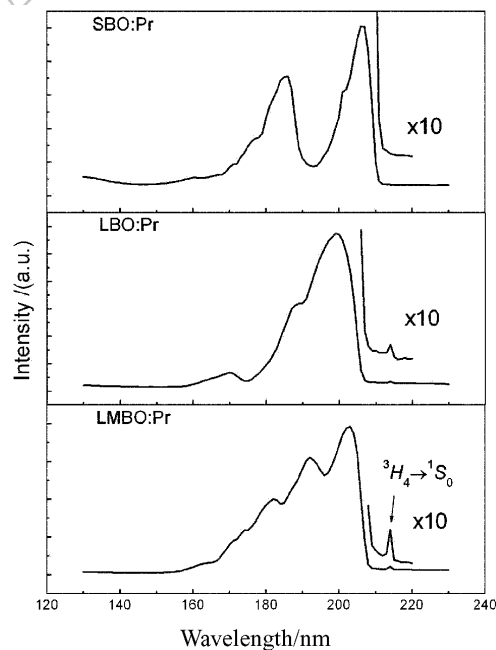


图 4 20K 下 SBO:Pr, LBO:Pr 及 LMBO:Pr 中监测 Pr<sup>3+</sup> 的  $^1S_0 \rightarrow ^1I_6$  发射的激发光谱图

Fig. 4 Excitation spectra of SBO:Pr, LBO:Pr and LMBO:Pr monitoring  $^1S_0 \rightarrow ^1I_6$  emission of Pr<sup>3+</sup> at 20K

的激发带对应着  $\text{Pr}^{3+}$  的  $4f5d$  吸收, 由于晶场的作用分裂为若干个子带. 硼酸盐的基质吸收带一般在 150~170nm 左右, 从图 4 的激发谱上可以看出在这三个样品中, 基质的吸收弱于  $\text{Pr}^{3+}$  的  $4f5d$  吸收, 这说明在  $\text{SBO:Pr}$ 、 $\text{LBO:Pr}$  及  $\text{LMBO:Pr}$  中  $\text{Pr}^{3+}$  可以直接吸收 VUV 光子的能量而不需要来自基质的能量传递. 现在多数 VUV 激发下的硼酸盐发光材料都是通过基质吸收激发光的能量, 然后传递给发光中心, 这样的过程必然伴随着较多的能量损失. 如果通过发光中心直接有效地吸收 VUV 光子的能量, 那么将大大提高发光材料的发光效率.

从图 4 中还可以看出在  $\text{LBO:Pr}$  和  $\text{LMBO:Pr}$  中除了  $\text{Pr}^{3+}$  的  $4f5d$  吸收带外, 在 214nm 处还观察到了一个尖锐的激发峰, 它对应着  $\text{Pr}^{3+}$  的  ${}^3H_4 \rightarrow {}^1S_0$  跃迁. 由于  ${}^3H_4 \rightarrow {}^1S_0$  跃迁是宇称选择定则所禁止的, 所以  ${}^3H_4 \rightarrow {}^1S_0$  跃迁远弱于  $4f5d$  吸收.  ${}^3H_4 \rightarrow {}^1S_0$  跃迁多数情况下很难在激发谱上观察到, 如在  $\text{SBO:Pr}$  中就没有测到该跃迁. 文献中少数报道的也是在氟化物体系中<sup>[5,6,17]</sup>. 由激发谱中  ${}^3H_4 \rightarrow {}^1S_0$  跃迁的位置,  $\text{Pr}^{3+}$  的  ${}^1S_0$  能级在  $\text{LBO:Pr}$  和  $\text{LMBO:Pr}$  中的位置可以被确定为  $46728\text{cm}^{-1}$ . 图 4 中  $\text{LBO:Pr}$  和  $\text{LMBO:Pr}$  的激发谱上  $\text{Pr}^{3+}$  的  $4f5d$  吸收分别起始于 206nm( $48543\text{cm}^{-1}$ ) 和 208nm( $48076\text{cm}^{-1}$ ), 从而在  $\text{LBO:Pr}$  和  $\text{LMBO:Pr}$  中  $\text{Pr}^{3+}$  的  ${}^1S_0$  能级和最低的  $4f5d$  能级间的能量差可以被确定为 1815 和  $1348\text{cm}^{-1}$ .

需要指出的是由于  $\text{Pr}^{3+}$  光子级联发射的第一个光子处于不利于显示的紫光和紫外光波段, 所以单掺  $\text{Pr}^{3+}$  的光子级联发射材料并没有多少应用前景, 需要通过共掺其他离子将  $\text{Pr}^{3+}$  的第一步发光转化为有利于人眼辨别的可见光.  $\text{Mn}^{2+}$  就是一个合适的离子, 我们已经研究了  $\text{Pr}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  共掺的  $\text{SBO}$  及  $\text{LMBO}$  中  $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  的能量传递, 成功的将部分  $\text{Pr}^{3+}$  级联发射的第一步发光转化为  $\text{Mn}^{2+}$  的红光发射<sup>[18]</sup>, 使得级联发射的两步过程都处于便于人眼观察的可见光波段.

## 4 结论

测量了  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{LaB}_3\text{O}_6:\text{Pr}^{3+}$  及  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Pr}^{3+}$  低温下的发射光谱和激发光谱. 从激发谱上看在这三种材料中  $\text{Pr}^{3+}$  能够有效地吸收 VUV 光

子的能量而不需要来自基质的能量传递. 在  $\text{LaB}_3\text{O}_6$  及  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  的激发谱上观测到了  $\text{Pr}^{3+}$  离子的  ${}^3H_4 \rightarrow {}^1S_0$  跃迁, 从而在实验上确定了在这两种材料中  $\text{Pr}^{3+}$  离子的  ${}^1S_0$  能级分别位于最低的  $4f5d$  能级下 1815 和  $1348\text{cm}^{-1}$ . 从发射谱上看,  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{LaB}_3\text{O}_6:\text{Pr}^{3+}$  及  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Pr}^{3+}$  中都存在光子级联发射, 但是第二步发射过程由于硼酸盐体系中过高的声子振动能量导致的无辐射弛豫过程而变得非常微弱.

## 参考文献

- [1] Sommerdijk J L, Bril A, Jager A W. *J. Lumin.*, 1974, **8**: 341-343.
- [2] Pieper W W, de Luca J A, Ham F S. *J. Lumin.*, 1974, **8**: 344-348.
- [3] 杨智, 林建华, 苏勉曾, 等. 化学学报, 2001, **59** (9): 1372-1375.
- [4] Sokolska I, Kuck S. *Chem. Phys.*, 2001, **270** (2): 355-362.
- [5] Kuck S, Sokolska I. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **364** (3-4): 273-278.
- [6] Kuck S, Sokolska I. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, **149** (2): J27-J30.
- [7] Srivastava A M, Doughty D A, Beers W W. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144** (7): L190-L192.
- [8] Srivastava A M, Doughty D A, Beers W W. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143** (12): 4113-4116.
- [9] Srivastava A M, Beers W W. *J. Lumin.*, 1997, **71** (4): 285-290.
- [10] Kuck S, Sokolska I, Henke M, et al. *J. Lumin.*, 2003, **102** (5): 176-181.
- [11] Makhov V N, Khaidukov N M, Lo D, et al. *J. Lumin.*, 2003, **102** (5): 638-643.
- [12] Vink A, Dorenbos P, de Haas J, et al. *J. Phys.: Condens. Matt.*, 2002, **14** (38): 8889-8899.
- [13] van der Kolk E, Dorenbos P, van Eijk C W E. *Opt. Commun.*, 2001, **197** (4-6): 317-326.
- [14] 王育华, 远腾忠, 都云昆, 等 (WANG Yu-Hua et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (4): 772-778.
- [15] 刘晓璐, 石春山, 庄国雄, 等 (LIU Xiao-Tang et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (2): 475-478.
- [16] van Dijk J M, Schuurmans M F. *J. Chem. Phys.*, 1983, **78** (9): 5317.
- [17] Kuck S, Sokolska I, Henke M, et al. *Phys. Rev. B*, 2005, **71** (16): 165112-1-15.
- [18] Chen Y H, Shi C S, Yan W Z, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88** (6): 061906.1-3.