

$K_3[Re(CN)_4O_2]$ 晶体发光特性 及高激发态的研究

许 武

(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

G. Gliemann

(西德里根思堡大学理化所)

提 要

本文通过低温下的发射光谱, 吸收光谱, 发光衰减等实验, 系统地研究了 $K_3[Re(CN)_4O_2]$ 晶体的发光特性, 确定了激发态的能级结构, 提出了相应的能级模型。

关键词: $K_3[Re(CN)_4O_2]$ 晶体, 发射光谱, 时间分辨光谱。

一、引 言

$K_3[Re(CN)_4O_2]$ 晶体是一种十分理想的无机络合物发光材料。它除了具有垂直跃迁的能带结构, 从而获得较高的辐射几率外, 还具有较大的禁带宽度(2.5eV~3.3eV, 取决于Re原子之间的距离)。这样可以有效地掺入各种发光中心(包括稀土中心), 可得到在可见光区的各种不同波长的发光。同时这种晶体还具有易制备, 稳定性好等特点。但到目前为止, 对这种晶体的化学及物理性质方面的研究较少。本工作是为了较深入地了解这种发光材料激发态的结构和发光特性, 为研制新的发光材料打下基础。

本文系统地测量了 $K_3[Re(CN)_4O_2]$ 晶体的发射光谱, 时间分辨光谱, 吸收光谱, Raman光谱及不同温度下的发射光谱, 证实了来自于不同激发态跃迁的零声子发射线, 确定了激发态的能级结构, 并提出了能级模型, 建立了相应的动力学方程, 其计算结果与实验符合得很好。

二、实 验

样品按文献[1, 2]进行制备。在发射光谱和时间分辨光谱中, 样品放置于具有超导磁场的低温装置内, 最低温度可达1.6K。样品在氮分子激光器激发下, 其发光经Spex-1403双光栅光谱仪分光, 光电倍增管放大后, 由记录仪记录或经Boxcar, 得到不同弛豫时间的发射光谱。

三、实验结果及讨论

图 1 是 K₃[Re(CN)₄O₂]晶体的发射光谱。在 1.6 K 下, 它是由四组谱线组成, 峰值位置分别是 17575 cm⁻¹, 17498 cm⁻¹, 17436 cm⁻¹, 17360 cm⁻¹。称为 I₁, I₂, I₃ 和 I₄。另外在谱带的高能端, 还发现一个强度较弱的发射线, 峰值为 17810 cm⁻¹, 谱线的半宽度约为 20 cm⁻¹。称为 I₀, 当温度增加到 10 K 时, I₀, I₁, I₂, I₃ 和 I₄ 线的发光积分强度均出现下降, 尤以 I₀ 下降最为明显。当温度增至 15 K, 除这五组谱线发光积分强度继续降低外, 在光谱中又出现五组新的发光峰, 如图 2 所示。它们分别位于 I₀, I₁, I₂, I₃ 和 I₄ 谱线的高能端。发光峰值分别为 17905 cm⁻¹, 17670 cm⁻¹, 17593 cm⁻¹, 17531 cm⁻¹ 和 17455 cm⁻¹。为论述方便, 称这些谱线为 I₀^{*}, I₁^{*}, I₂^{*}, I₃^{*} 和 I₄^{*}。我们感兴趣的是: 这组新谱线之间的能量差恰好与原谱线之间的能量差值相同。当温度进一步升高, 新谱线发光积分强度明显增强, 同时伴随着原谱线(I₁, I₂, I₃ 和 I₄)强度的进一步减弱, 而 I₀ 在此温度下已基本消失。当温度达到 30 K 时, 新谱线强度达到极大, 随后开始下降。如果将 I₁ 和 I₀^{*}, I₁^{*} 的发光积分强度对温度作图(图 3), 可以得到它们的热猝灭激活能分别为 0.03 eV, 0.05 eV 和 0.06 eV。

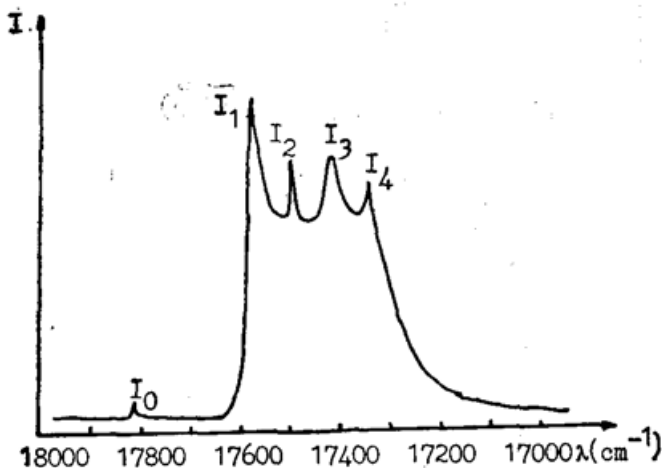


Fig. 1 Emission spectra of K₃[Re(CN)₄O₂] excited by 337 nm at 1.6 K

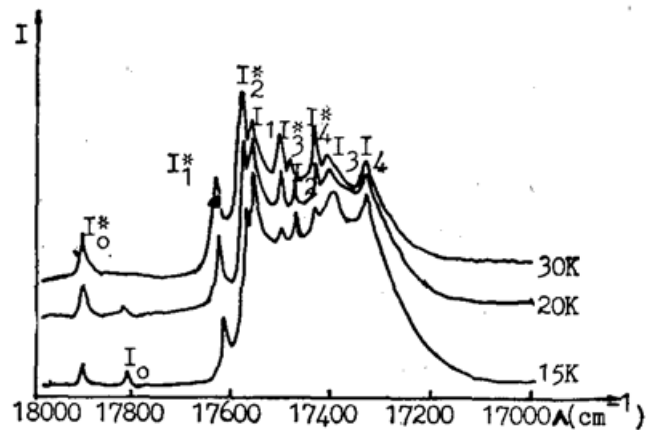


Fig. 2 Emission spectra of K₃[Re(CN)₄O₂] excited by 337 nm at different temperature

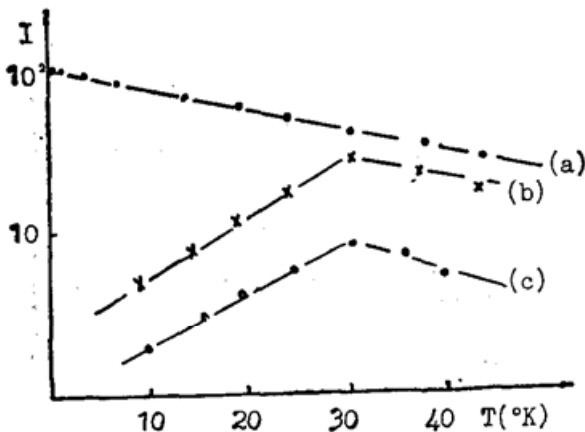


Fig. 3 Temperature dependence of emission intensity of K₃[Re(CN)₄O₂] a: I₁ b, c: I₀^{*}, I₁^{*}

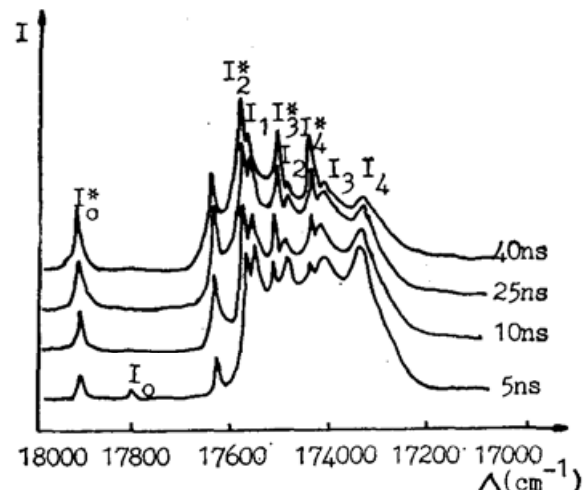


Fig. 4 The time resolved spectra of K₃[Re(CN)₄O₂] excited by 337 nm at 16 K

图 4 是晶体的时间分辨光谱。在 1.6 K 的光谱中, 观察到 I_0, I_1, I_2, I_3 和 I_4 这组谱线的发射, 而在 16 K 下, 时间分辨光谱中出现了 $I_0^*, I_1^*, I_2^*, I_3^*$ 和 I_4^* 的发射线, 并随着时间 τ 的延迟其发光强度进一步增强。当 τ 为 40 ns 左右 $I_0^*, I_1^*, I_2^*, I_3^*$ 和 I_4^* 线的发光强度达到最大, 随后开始衰减。这一实验结果意味着在此激发条件下新谱线 I_0^*, I_1^* 等的发射主要来自于 I_0 线激发态上粒子的跃迁。在发光衰减中, I_0, I_1 等线均呈指数形式(图 5), 并具有相同的衰减时间常数。在 1.6 K, 衰减时间常数约为 2 ms。当温度增加到 30 K 时, I_1, I_2 等线的衰减常数由 2 ms 减至 0.8 ms 左右。同时 I_0^* 和 I_1^* 等线的发光衰减出现了具有两个不同时间常数的衰减形式(图 6)。一个常数约为 0.1 ms, 另一个约为 0.75 ms。与晶体中 I_1 等线的时间常数相近。这表明 I_0 激发态上的粒子数在衰减过程中不断跃迁到第二激发态上。

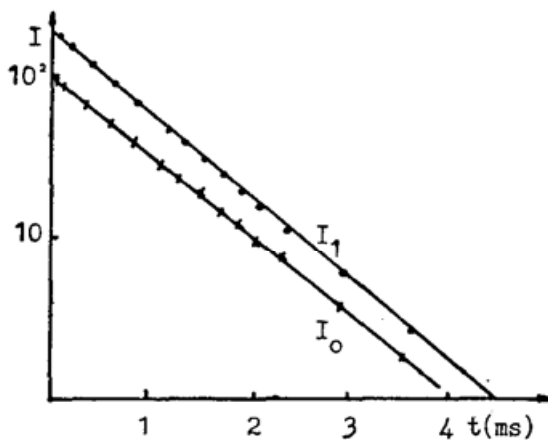


Fig. 5 Dependence of emission intensity on delay time for $K_3[Re(CN)_4O_2]$ excited by 337 nm at 1.6 K

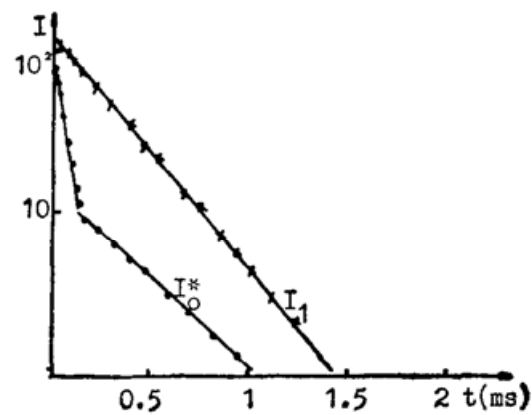


Fig. 6 Dependence of emission intensity on delay time for $K_3[Re(CN)_4O_2]$ excited by 337 nm at 30 K

$K_3[Re(CN)_4O_2]$ 晶体具有 D_{4h} 的对称性^[3,4]。Re 原子最外层有 2 个电子。根据晶体场理论, 计算出 Re 原子的基态为 A_{1g} , 其振动态的能级分别为 $e_u, a_{1u}, a_{2u}, b_{2u}$ 。它有五个激发态, 分别具有 $E_{2u}, A_{1g}, A_{2g}, B_{1g}$ 和 B_{2g} 的对称性。从以上实验结果分析, I_0, I_1, I_2, I_3 和 I_4 线具有十分相近的温度特性和衰减时间常数及发光特性, 而 I_0^*, I_1^* 等线也具有相近的发光特性。初步设想, I_0, I_1 等线来自于同一激发态到基态和不同振动态的跃迁。 I_0 可能是 E_{2u} 到 A_{1g} 基态的零声子发射线, 而 I_0^* 则可能与第二激发态即 B_{1g} 到基态的发射有关。 I_1^* 等线则是 B_{1g} 态到不同振动态的跃迁。为了进一步证实这样一个设想, 测量了晶体的吸收光谱。在吸收光谱的高能端出现了两组吸收带(图 7), 其峰值位置和两个吸收峰值差与发射光谱中所测到的零声子发射线 I_0 和 I_0^* 的情况非常一致, 这一结果进一步证实了以上的设想。

在高分辨光谱中, 注意到在长波方向出现了几组新的发光线, 它们与 I_0 线之间的能量差分别为 880 cm^{-1} 和 1980 cm^{-1} 。与晶体的 Raman 光谱($0\sim 2500\text{ cm}^{-1}$) 的结果^[5]相比较(表 1), 其能量差值恰好与 Raman 峰值相对应。这表明光谱中长波方向出现的这几组谱线可能是 I_0 的声子伴线。

根据以上的实验结果和分析, 建立了如下的能级模型(图 8)和相应的动力学方程:

$$\frac{dn_1(t)}{dt} = n_1(t)/\tau_1 - n_1(t)p, \quad (1)$$

$$\frac{dn_2(t)}{dt} = n_2(t)/\tau_2 + n_1(t)p. \quad (2)$$

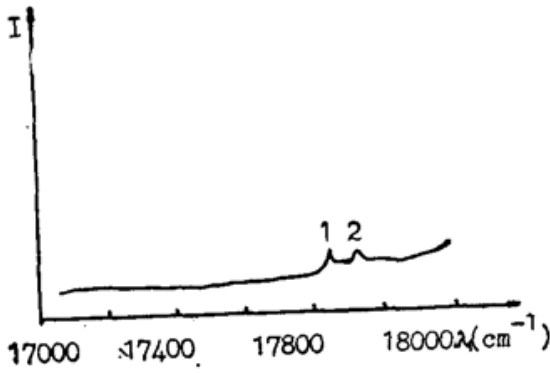


Fig. 7 Absorption spectra of
K₃[Re(CN)₄O₂] at 1.6K

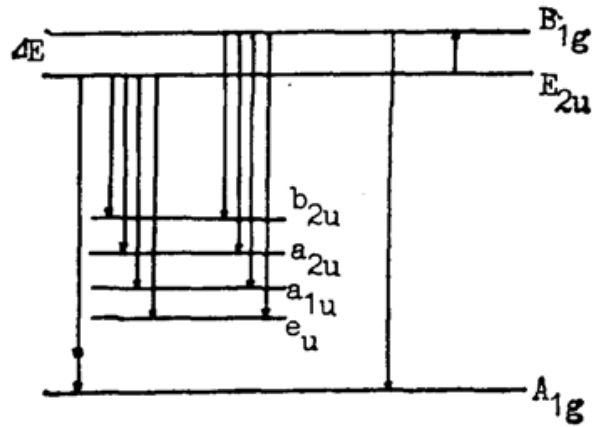


Fig. 8 Energy level scheme for
K₃[Re(CN)₄O₂]

Table 1.

emission peak	energy mismatch	Raman peak
18455 cm ⁻¹	880 cm ⁻¹	879 cm ⁻¹
19555 cm ⁻¹	1980 cm ⁻¹	2100 cm ⁻¹

上式中 $n_1(t)$, $n_2(t)$ 表示 t 时刻, 处于 E_u 和 B_{1g} 两个激发态的粒子数。 τ_1 和 τ_2 表示 E_u 和 B_{1g} 激发态寿命。 P 为 E_u 到 B_{1g} 的跃迁几率。 解动力学方程后分别得到 $n_1(t)$ 和 $n_2(t)$ 的表达式为:

$$n_1(t) = N_1 \exp(-t/\tau_1^*), \quad (3)$$

$$n_2(t) = \left[N_2 - \frac{PN_1}{\left(\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1^*}\right)} \right] \exp(-t/\tau_2) + \frac{PN_1}{\left(\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1^*}\right)} \exp(-t/\tau_1). \quad (4)$$

表达式中 N_1 , N_2 为 $t=0$ 时 E_{2u} 和 B_{1g} 激发态上的粒子数。

$$\frac{1}{\tau_1^*} = \frac{1}{\tau_1} - P. \quad (5)$$

从(5)式中可以看出由于出现 E_{2u} 到 B_{1g} 能级的跃迁, 使该能级上粒子数减小, 发光衰减加快。

在(4)式中 I_0^* 等线的衰减由两部分组成, 即上升和衰减。 由于温度升高, E_{2u} 激发态到 B_{1g} 激发态的粒子数跃迁几率增大, 致使 I_0^* 等线的发光强度增强, 它由表达式中第二项决定。 另一方面, 发光衰减部分中出现两个不同的时间常数, 一项与 B_{1g} 激发态寿命有关, 一项则与 E_{2u} 激发态寿命有关。 这些结论与实验符合得很好。

在较高温度下, 时间分辨光谱中 I_0^* 等线出现明显的上升过程, 与发光强度达到极大相对应的延迟时间 T 应满足:

$$dn_2(t)/dt|_{t=0} = 0. \quad (6)$$

将(4)式代入(6)式, 可以得到 I_0^* 等线的上升时间表达式:

$$T = \frac{\tau_1^* \tau_2}{\tau_1^* - \tau_2} \ln \left[\frac{\tau_1^*}{\tau_2} \left(1 - \frac{N_2}{N_1} \cdot \frac{1}{P} \cdot \frac{\tau_1^* - \tau_2}{\tau_1^* \tau_2} \right) \right]. \quad (7)$$

将实验中测得的 τ_1^* , τ_2 分别代入(7)式, 经过适当地选取参量 $\alpha = N_2/N_1$, 可得到 T 值约为 45 ns, 这与实验数值很接近, 这也意味着本文提出的模型是可信的。

参 考 文 献

- [1] C. J. L. Lock, G. J. Wilkson; *J. Chem. Soc.*, 1964, No. 5 (May), 2281~2285.
[2] W. P. Griffith, G. Turuer; *J. Chem. Soc.*, 1970, No. 1 (Jan), 858~862.
[3] R. K. Murmann, E. O. Schlemper; *Inorg. Chem.*, 1971, No. 10, (May), 2353~2358.
[4] R. H. Fenn, N. P. Johnson; *J. Chem. Soc, A*, 1971, No. 2 (Feb), 2880~2884.
[5] H. E. H. Lock, G. Turuer; *Spectrochimica Acta*. 1982, **10**, No. 1(Jan), 1283~1288.

The luminescence of $K_3[Re(CN)_4O_2]$ crystal

XU WU

(Changchun Institute of Physics, Academia Sinica, Changchun 130021)

G. GLIERMANN

(Institut für Physikalische und Theoretische Chemie Universität Regensburg, D-8400, Germany)

(Received 15 November 1990; revised 28 February 1991)

Abstract

We have investigated the emission spectra, absorption spectra and time resolved spectra of the $K_3[Re(ON)_4O_2]$ crystal, and two lowest excited states are observed. The temperature dependence of emission intensity of the crystal is studied.

Key words: $K_3[Re(ON)_4O_2]$, emission spectra, the time resolved spectra.