

# SBN 晶体中 $\text{Eu}^{3+}$ 激发态 $^5D_0$ 的无辐射跃迁\*

张桂兰 陈文驹

(南开大学现代光学研究所, 天津 300071)

孙大亮 宋永远 陈焕鑫

(山东大学晶体材料研究所, 济南 250100)

## 提 要

通过测量  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  发射带的荧光寿命与晶体温度的依赖关系, 研究了  $\text{Eu}^{3+}$  激发态  $^5D_0$  的无辐射跃迁. 结果表明,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  带的温度淬灭效应主要是由于电荷转移态的最低能量太低,  $^5D_0$  态易被热激活至电荷转移, 然后通过电荷转移无辐射弛豫至  $^7F_j$  态.

**关键词** SBN 晶体, 电荷转移态, 无辐射跃迁.

## 1 引 言

掺杂  $\text{Eu}^{3+}$  离子在 SBN 中取代  $\text{Sr}^{2+}$  或  $\text{Ba}^{2+}$  离子处在格位  $A_1$  或  $A_2$  中. 作者曾用偏振荧光光谱方法确认了对应处于这两种不同格位的  $\text{Eu}^{3+}$  离子的荧光跃迁谱线, 得出了  $\text{Eu}^{3+} 4f$  的  $^5D_i$  ( $i = 0, 1, 2, 3$ ) 和  $^7F_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ) 诸能级的能量以及  $^7F_j$  能级的多重分裂<sup>[1]</sup>. 利用时间分辨荧光光谱研究了  $\text{Eu}^{3+}$  的两种格位间的能量传递过程<sup>[2]</sup>.

$\text{Eu}^{3+}$  离子能级具有简单的多重态, 其激发态  $^5D_i$  能级与  $^7F_j$  能级不重叠, 主要的荧光发射能级  $^5D_0$  为单态, 它与最邻近的下能级  $^7F_6$  间隔较大 ( $> 12200 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[1]</sup>, 多声子无辐射跃迁几率应很小. 但是实验发现对基质为 SBN 晶体, 当温度低于室温时, 其发光效率虽较高, 但温度高于  $330^\circ\text{K}$  时, 其发光效率迅速下降. 而基质为其它材料时, 温度阈值就要高得多, 如基质为  $\text{LaAlO}_3$  时高于  $450^\circ\text{K}$ <sup>[3]</sup>. 它表明, 在 SBN 晶体中,  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5D_0$  能级存在着较大的无辐射跃迁几率, 严重影响了晶体在高温时的发光特性. 有关 SBN 晶体的激活离子激发态的无辐射跃迁的研究, 迄今还很少报道. 为此本文通过观测  $\text{Eu}^{3+}$  离子的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  跃迁的荧光寿命随温度变化的关系来研究  $^5D_0$  能级的无辐射跃迁的机制.

## 2 实 验

所用样品为  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{1-0.61}\text{Nb}_2\text{O}_6 : \text{Eu}$  晶体. Eu 的掺杂浓度是晶体生长时所加  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  的重量百分比为 0.5%, 计算得  $\text{Eu}^{3+}$  离子的浓度为  $1.01 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . 用 Beckman DU 7 型紫外可见分

收稿日期: 1992年11月2日; 收到修改稿日期: 1993年1月31日

\* 国家自然科学基金资助的课题.

光光度计测量晶体的可见吸收光谱,用岛津 RF-540 型荧光分光光度计测量晶体的荧光光谱.对荧光寿命的测量是利用氮分子激光器泵浦染料激光器作为激发光源以激励晶体.氮分子激光的脉冲能量为 3 mJ,脉冲宽度为 5 ns.激光染料用香豆素-445,染料激光波长可调谐范围为 425~475 nm,线宽约为 1 nm.晶体放在一个温度可控的杜瓦瓶中,温度可从 110°K 连续变化至 500°K.晶体发射的荧光通过一台双单色仪和 R456 光电倍增管检测,用 EG&G162 型 Boxcar 进行测量.单色仪的扫描和数据采集都利用 Apple II 型微机控制\*.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 $\text{Eu}^{3+}$ : SBN 晶体的吸收光谱与荧光光谱

晶体在可见光区的吸收光谱是由于  $\text{Eu}^{3+}$  的基态  ${}^7F_0$  到  ${}^5D_i$  诸激发态的跃迁所产生的.由于基质在可见光区也有吸收,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_i$  的吸收带是迭加在强的连续吸收背景上.  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  的吸收很弱,实验未能观测到.所观测到的 526.8, 466.0 和 399.9 nm 三个吸收带分别对应于  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_{1,2,3}$  的三个跃迁<sup>[1]</sup>. 波长短于 420 nm 的强连续吸收是  ${}^7F_0$  到电荷转移态的吸收引起的<sup>[4~6]</sup>,其吸收最大在 371 nm. 图 1 所示为其吸收光谱的一部分.

图 2 是在室温条件下,利用不同波长的激发光 ( $\lambda_{ex}$  = 371, 396, 466, 526 nm) 激励晶体所得到的荧光光谱,图中算出各荧光带相应的跃迁.由图可见,尽管  $\lambda_{ex}$  不同,但晶体所发射的荧光光谱都是  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (592 nm) 和  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (615 nm) 两个荧光带为最强,其它跃迁的荧光带都很弱.它表明,  $\text{Eu}^{3+}$  离子不论是被激活至电荷转移态或  ${}^5D_{1,2,3}$  的任何一个激发态,大多数离子都将从高激发态迅速地弛豫至最低激发态  ${}^5D_0$  而发射荧光,从  ${}^5D_{1,2,3}$  态直接向  ${}^7F_j$  态跃迁而发射荧光的几率都很小.

#### 3.2 $\text{Eu}^{3+}$ 激发态 ${}^5D_0$ 的无辐射弛豫

${}^5D_0$  态为  $\text{Eu}^{3+}$  的最低激发态,是主要的荧光发射态.由于  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  荧光带的强度较强,两侧的其他荧光带干扰很小(见图 2),故选择  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  荧光带作为监测谱带,测量其荧光寿命随晶体温度的变化关系,考察温度对荧光淬灭的影响,以研究  ${}^5D_0$  态的无辐射弛豫过程.为了减少激发光的散射对荧光强度的影响,选用激发光波长远离监测带波长.为此,用氮分子激光泵浦香豆素 445,以获得波长为 466 nm 的染料激光作为激发光,测量  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  荧光的寿命.所测量的荧光寿命为 400~850  $\mu\text{s}$ ,染料激光的脉冲宽度约为 5 ns,Boxcar 的 164 插件门宽为 5  $\mu\text{s}$ ,仪器响应函数对荧光寿命测量的影响很小,可以忽略,因此测量时可直接采用  $\log I - t$  关系曲线求荧光寿命.其测量结果列于表 1.

Table 1 The dependence of the fluorescence lifetimes of  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  emission band on the temperature of the crystal

temperature (°K)	110	140	160	180	200	220	240	260	280	300	320	340	360	380	400	420
lifetime (ms)	0.85	0.85	0.83	0.84	0.83	0.84	0.83	0.87	0.84	0.85	0.83	0.80	0.75	0.65	0.49	0.43

\* 实验装置示意图见参考文献[1]

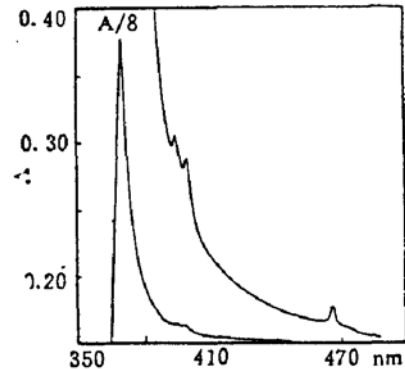


Fig. 1 Visible absorption spectra of SBN + 5%  $\text{Eu}^{3+}$  at room temperature

由表 1 结果可见,晶体温度低于  $320^\circ\text{K}$  时,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  带的荧光寿命基本稳定不变,当温度高于  $320^\circ\text{K}$  时荧光寿命将随温度升高而迅速减小,其荧光强度也急剧减弱,当温度高于  $430^\circ\text{K}$  时已难以检测. 它表明,当晶体温度高于  $320^\circ\text{K}$  时,  $^5D_0$  能态存在着较强的无辐射弛豫过程.

关于  $^5D_0$  能态的无辐射弛豫,有一种可能的模型是多声子弛豫过程,即  $^5D_0$  态通过与晶格振动的相互作用而弛豫到下面的  $^7F_j$  态.  $^5D_0$  能级与其最靠近的下能级  $^7F_6$  的能量差为  $\Delta E \approx 12200 \text{ cm}^{-1}$ [1],而基质 SBN 晶体的最大的声子能量  $\hbar\omega_m = 645 \text{ cm}^{-1}$ [7]. 为满足多声子弛豫的条件

$$p_m \omega_m = \Delta E \quad (1)$$

则  $p_m = 19$ . 即,这是 19 个声子作用的无辐射弛豫过程. 根据多声子弛豫的理论分析,如此大数目的声子相互作用,其弛豫速率将是极微小的. 实际上,频率为  $\omega_m$  的  $p_m$  个声子弛豫过程其速率为[8]

$$W^N(T) = W_0^N \left[ \frac{\exp(\hbar\omega_m/kT)}{\exp(\hbar\omega_m/kT) - 1} \right]^{p_m} \quad (2)$$

式中  $T$  为晶体的温度,  $W_0^N$  为  $T = 0$  时的多声子弛豫速率. 总辐射速率  $W(T)$  为

$$W(T) = W^R + W^N(T) = 1/\tau \quad (3)$$

式中  $W^R$  为自发辐射速率,  $\tau$  为观测的荧光寿命. 今实验测得  $T = 110^\circ\text{K}$  至  $T = 320^\circ\text{K}$  这一宽的温度范围内,荧光寿命  $\tau$  变化很小,基本上为  $0.84 \mu\text{s}$ . 根据(2)式和(3)式计算,要满足实验观测的结果,应有

$$W^R \approx 1179.0 \text{ sec}^{-1}, \quad W_0^N \leq 11.5 \text{ sec}^{-1} \quad (4)$$

可见多声子弛豫速率很小. 图 3 中的曲线 1 是利用(4)式、(2)式的数值代入(3)式的计算结果,小圆点是实验测量的结果. 当温度  $T > 320^\circ\text{K}$ , 理论计算与实验结果偏差很大,因此在这里多声子弛豫不是起主要作用的因素.

根据吸收光谱数据和参考文献[1]的结果,作  $\text{Eu}^{3+}$  的  $4f$  态和电荷转移态的位形坐标示意图如图 4 所示,图中没有考虑  $^7F_j$  各能级的斯塔克多重分裂. 电荷转移态的吸收最大波长为  $371 \text{ nm}$ ,故可认为电荷转移态与纵坐标(能量坐标)交于  $26954 \text{ cm}^{-1}$ ,其最低点(图中  $D$  点)的能量将在下文中求出.

由于电荷转移态与  $^5D_j$  和  $^7F_j$  各态都有交叉点,当晶体温度升高至一定的温度时,  $^5D_0$  态可以被热激活至电荷转移态进而弛豫至  $^7F_j$  态,如图中的箭头所示( $B \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow A$ ).  $^5D_0$  态经电荷转移态通道向  $^7F_j$  态弛豫的几率是温度  $T$  的函数[9].

$$W^N(T) = S \exp(-\Delta E_{EB}/kT) \quad (5)$$

式中  $S$  为常数,  $\Delta E_{EB}$  为电荷转移态与  $^7F_j$  交叉点( $E$  点)的能量与  $^5D_0$  最低点( $B$  点)能量之差,于是观测到的荧光寿命  $\tau$  也是温度的函数

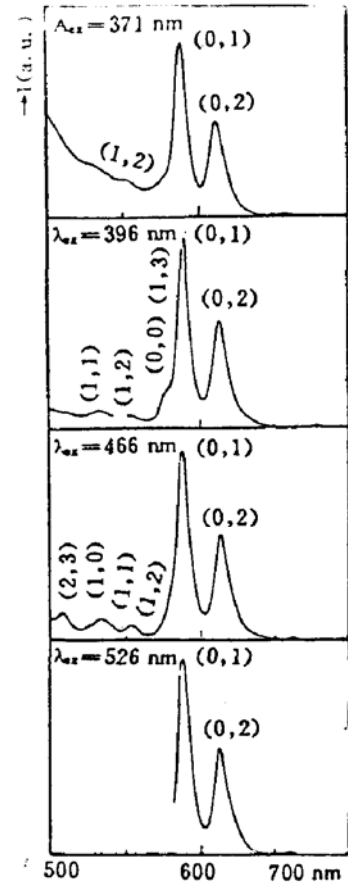


Fig. 2 Emission spectra at room temperature for SBN : 5%  $\text{Eu}^{3+}$  ( $i, j$ ) is used for the transition  $^5D_i \rightarrow ^7F_j$ )

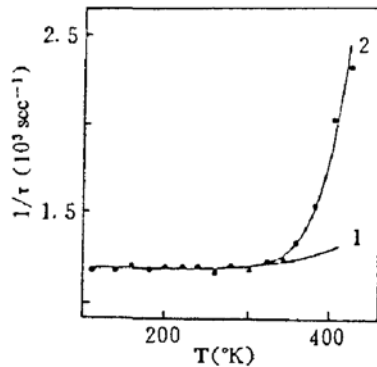


Fig. 3 Temperature dependence of the reciprocal of lifetime for  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  emission band.  
curve 1 — calculated from eq. (3).  
curve 2 — calculated from eq. (6).  
circles...observed values

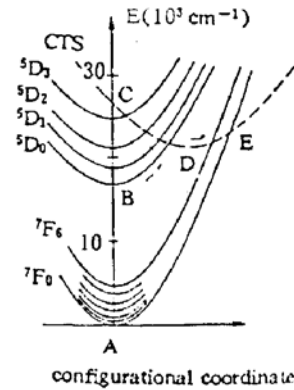


Fig. 4 Proposed configurational-coordinate diagram for the CTS and 4f states of  $\text{Eu}^{3+}$  in SBN

$$1/\tau = 1/\tau_0 + S \exp(-AE_{EB}/kT) \quad (6)$$

式中  $\tau_0$  为  $T = 0^\circ\text{K}$  时的辐射寿命, 在这里取  $\tau_0 = 84 \times 10^{-5} \text{sec}$ . 或作

$$\ln [(1/\tau) - (1/\tau_0)] = \ln S - AE_{EB}/kT \quad (7)$$

可见  $\ln [(1/\tau) - (1/\tau_0)]$  与  $1/T$  成直线关系. 根据表 1 的测量结果作图 5, 并求得

$$AE_{EB} = 3853 \text{ cm}^{-1}, \quad S = 6.546 \times 10^8 \text{ sec}^{-1} \quad (8)$$

图 3 中曲线 2 是利用(8)式的数值代入(6)式的计算结果, 它与测量结果符合很好.

当然,  ${}^5D_0$  态被激活至电荷转移态时, 除向  ${}^7F_2$  弛豫外, 也可能有部分  $\text{Eu}^{3+}$  离子是弛豫到  ${}^5D_1$  或  ${}^5D_2$  等态. 但  ${}^5D_{1,2}$  态直接向  ${}^7F_2$  态跃迁, 不论是辐射跃迁或是无辐射跃迁, 其几率都很小. 尤其在温度较高时,  ${}^5D_{1,2}$  态将受热激活回到电荷转移态而后向  ${}^7F_2$  态弛豫或重又回到  ${}^5D_0$  态<sup>[10]</sup>. 向  ${}^7F_2$  态弛豫的过程可认为等效于  ${}^5D_0 \rightarrow \text{CTS} \rightarrow {}^7F_2$  过程, 而重回到  ${}^5D_0$  态的, 对  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  荧光淬灭的影响很小. 根据(6)式的计算结果与实验结果相符, 因此可认为  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  荧光的温度淬灭效应, 其主要原因是当晶体温度升高时发生  ${}^5D_0 \rightarrow \text{CTS} \rightarrow {}^7F_2$  无辐射跃迁的结果.

由于 E、D 两点的能量差  $AE_{ED}$  比 D、B 两点的能量差  $AE_{DB}$  要小得多(即  $AE_{ED} \ll AE_{DB}$ ), 而  $AE_{EB}$  与  $AE_{DB}$  之差在本方法的测量误差范围之内<sup>3</sup>, 因此可看作  $AE_{DB} \approx AE_{EB}$ ,  ${}^5D_{0,\text{min}} = 17242 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[11]</sup>,  $AE_{DB} \approx 3853 \text{ cm}^{-1}$ , 故电荷转移态的最低点能量约为  $21095 \text{ cm}^{-1}$ , 接近于  ${}^5D_2$  态的最低点能量( ${}^5D_{2,\text{min}} = 21459 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[11]</sup>). 在其它基质中, 电荷转移态的最低点能量一般都较高, 接近或高于  ${}^5D_3$  态的最低点能量<sup>[3,6,10]</sup>. 由于  $\text{Eu}^{3+}$  : SBN 的电荷转移态能量较低,  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5D_0$  态容易受热激活至电荷转移态而后无辐射弛豫至  ${}^7F_2$  态, 故其荧光的温度淬灭效应较之在其它基质中为严重.

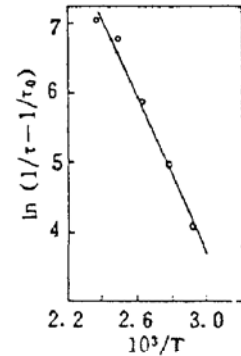


Fig. 5  $\ln(1/\tau - 1/\tau_0)$  vs  $1/T$

### 参 考 文 献

- [1] 赵晓红, 陈亭, 张桂兰等.  $\text{Eu}^{3+}$  在 SBN 晶体中荧光的偏振和时间分辨特性. 红外研究, 1989, 8(2): 131~138  
[2] 赵晓红, 陈亭, 张桂兰等. SBN 晶体中  $\text{Eu}^{3+}$  激发态的能量传递. 物理学报, 1989, 38(11): 1890~1900

- [3] G. Blasse, A. Bril, J. A. Depoorter, Radiationless transition in the  $\text{Eu}^{3+}$  center in  $\text{LaAlO}_3$ . *J. Chem. Phys.*, 1970, **53** (12): 4450~4453
- [4] K. A. Wickersheim, R. A. Lefever, Luminescent behavior of the rare earths in yttrium oxide and related hosts. *J. Electrochem. Soc.*, 1964, **111**(1): 47~51
- [5] J. W. Haynes, J. J. Borown, Preparation and luminescence of selected  $\text{Eu}^{3+}$ -activated rare earth-oxygen-sulfur compounds. *J. Electrochem. Soc.*, 1968, **115**(10): 1060~1066
- [6] C. W. Struck, W. H. Fonger, Role of the charge-transfer states in feeding and thermally emptying the  $^5D$  states of  $\text{Eu}^{3+}$  in yttrium and lanthanum oxysulfides. *J. Luminescence*, 1970, **1/2**(3): 456~469
- [7] Chen Ting, Shao Xiaohong, Xu Yuhuan *et al.*, Raman spectra of KNSBN crystals at the ferroelectric-paraelectric phase transition. *Ferroelectrics*, 1988, **82**(1): 37~43
- [8] L. A. Riseberg, M. J. Weber, Relaxation phenomena rareearth luminescence. *Progress in Optics*, E. Wolf Ed., Amsterdam; North-Holland Publishing Co., 1976, **14**: 97~172
- [9] C. C. Klick, J. H. Schulman, Luminescence in solids. *Solid State Physics*, F. Seitz and D. Turnbull Ed., New York; Academic Press Inc., Publishers, 1957, **5**: 97~172
- [10] W. H. Fonger, C. W. Struck,  $\text{Eu}^{3+}$  resonance quenching to the charge-transfer states in  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$  and  $\text{LaOCl}$ . *J. Chem. Phys.*, 1970, **52**(12): 6364~6372

## Radiationless transition of $\text{Eu}^{3+}$ excited state $^5D_0$ in SBN crystal

ZHANG Guilian      CHEN Wenju

(Institute of Modern Optics, Nankai University, Tianjin 370071)

SUN Daliang      SONG Yongyuan      CHEN Huanchu

(Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100)

(Received 2 November 1992; revised 31 January 1993)

### Abstract

In this paper, the radiationless transition of the excited state  $^5D_0$  of  $\text{Eu}^{3+}$  in SBN crystal has been studied by observing the temperature dependence of the fluorescence lifetime of  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  emission band. The temperature quenching effect of  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  band is mainly due to that the minimum energy of the charge-transfer state (CTS) of  $\text{Eu}^{3+}$  is so low that  $^5D_0$  state can be activated thermally to CTS and then transfers to  $^7F$  state via CTS with radiationless transition.

**Key words** SBN crystal, charge-transfer state, radiationless transition.