

Ce³⁺/Yb³⁺共掺 LiLuF₄ 单晶的紫外和近红外发光研究

周 雄¹, 方立志¹, 黄双武¹, 夏海平¹,
胡建旭¹, 章践立¹, 陈宝玖²

(1. 宁波大学 光电子功能材料重点实验室, 宁波 315211; 2. 大连海事大学 物理系, 大连 116026)

摘 要: 采用改进的坩埚下降法成功生长了 Ce³⁺/Yb³⁺离子双掺杂 LiLuF₄单晶, Ce³⁺的初始离子掺杂浓度为 0.1mol%, Yb³⁺离子浓度从 0 变化到 2.0mol%。在波长 291 nm 激发时观察到 Yb³⁺在 1020 nm(²F_{5/2}→²F_{7/2})附近的强近红外发射以及 Ce³⁺在 300~350 nm(5d→4f)的紫外发射。通过吸收光谱、荧光光谱研究了 Yb³⁺离子掺杂浓度对 Ce³⁺/Yb³⁺共掺杂 LiLuF₄单晶光谱性质的影响及 Ce³⁺到 Yb³⁺离子的能量转移机理。通过变温光谱的研究发现, 当环境温度从 298 K 增加到 443 K 时, 其荧光发射强度不断降低。Ce³⁺/Yb³⁺共掺杂 LiLuF₄单晶发光波长主要位于紫外和近红外, 这种独特的发光属性可望用于防伪技术和公共安全事务中。

关 键 词: Ce³⁺/Yb³⁺; 紫外和近红外发射; LiLuF₄ 单晶; 能量转移

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Ultraviolet and Near-infrared Luminescence of Ce³⁺/Yb³⁺ Co-doping LiLuF₄ Single Crystal

ZHOU Xiong¹, FANG Lizhi¹, HUANG Shuangwu¹, XIA Haiping¹,
HU Jianxu¹, ZHANG Jianli¹, CHEN Baojiu²

(1. Key Laboratory of Photo-electronic Materials, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2. Department of Physics, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

Abstract: LiLuF₄ single crystals doped with Ce³⁺ ion of 0.1mol% and Yb³⁺ ion of concentration varying from 0 to 2.0mol% were successfully synthesized by an improved Bridgman method. Intense near-infrared emission at around 1020 nm, attributed to the ²F_{5/2}→²F_{7/2} transition of Yb³⁺, and ultraviolet emission of Ce³⁺ at 300–350 nm (5d→4f) was observed using excitation at 291 nm. Influence of Yb³⁺ ions concentration on the spectroscopic properties of Ce³⁺/Yb³⁺ co-doped LiLuF₄ single crystal and the mechanism of energy transfer from Ce³⁺ to Yb³⁺ ions were explored through optical absorption and emission spectra. The temperature dependent emission indicated that the emission intensity constantly decreases with the increase of temperature from 298 to 443 K due to the enhancement of non-radiative quenching at high temperature. Ce³⁺/Yb³⁺ co-doped LiLuF₄ single crystals mainly emit in the ultraviolet and near-infrared ranges. This unique property may be suitable for applications in anti-counterfeiting techniques and public security affairs.

Key words: Ce³⁺ and Yb³⁺; ultraviolet and infrared emissions; LiLuF₄ single crystal; energy transfer

收稿日期: 2019-05-10; 收到修改稿日期: 2019-06-01

基金项目: 国家自然科学基金(51772159); 浙江省自然科学基金(LZ17E020001); 宁波大学王宽诚幸福基金

National Natural Science Foundation of China (51772159); Natural Science Foundation of Zhejiang Province (LZ17E020001); K.C. Wong Magna Fund in Ningbo University

作者简介: 周 雄(1974–), 男, 博士研究生. E-mail: zhouxiong@nbu.edu.cn

ZHOU Xiong(1974–), male, PhD candidate. E-mail: zhouxiong@nbu.edu.cn

通讯作者: 夏海平, 教授. E-mail: hpxcm@nbu.edu.cn

XIA Haiping, professor. E-mail: hpxcm@nbu.edu.cn

近几十年来, 人们开展了各种发光波段的荧光材料^[1-3]。通过能级丰富的稀土离子发光来实现荧光发光是比较重要的途径之一, 如 Ce³⁺掺杂的荧光粉体能获得紫外的荧光发射^[4-5], 而 Yb³⁺掺杂的材料能获得近红外的荧光发射^[6]。近期, 有文献报道通过稀土离子的双掺杂, 如 Tm³⁺/Yb³⁺、Pr³⁺/Yb³⁺等^[7-8], 通过稀土离子的下转换发光过程, 把可见光转换成硅电池易吸收的~980 nm 波段的红外光, 来实现对太阳光谱的调制, 提高太阳能电池的工作效率。在诸多文献报道的由稀土离子引起的发光现象中, 可以常见各种波段的单色发光、可见与近红外混合发光等现象, 但很少见到紫外与近红外的混合发光体的报道^[9-10], 这种特殊的发光体可望应用于防伪技术和公共安全事务中。

本研究以物化性能稳定、声子能量低的 LiLuF₄ 单晶体作为基质, 在其中双掺入 Ce³⁺/Yb³⁺离子, 在紫外光的激发下, 通过 Ce³⁺与 Yb³⁺的能量转移, 实现 Ce³⁺的 *d-f* 跃迁发光以及 Yb³⁺的 *f-f* 跃迁发光, 同时具有紫外与红外发光效果, 进一步研究了 Ce³⁺掺杂浓度对其发光性能的影响规律。

1 实验方法

通过坩埚下降法制备了摩尔组成为 50.5LiF-(49.4-x)LuF₃-0.1CeF₃-xYbF₃ 的 Ce³⁺/Yb³⁺共掺 LiLuF₄ 单晶, 其中 x=0, 0.5, 1.0, 1.5 和 2.0, 分别命名为 C0, CY1, CY2, CY3, CY4。籽晶的生长方向为<100>, 晶体的生长方向为 C 轴, 实验的详细类似过程已在其它文献报道^[11]。与提拉法技术相比, 改进的坩埚下降法有效地克服了诸如氟化物气体对炉膛的强力腐蚀以及生长过程中的组分偏离等难点。生长获得的晶体在顶部(生长后期)有一部分白色不透明材料, 这主要是由于起始配料中过量的 LiF 排析所致。将透明的单晶切成薄片并抛光至两大面平行、~2.0 mm 厚度的样品用于光学测量, 2.0 mm 厚度空白单晶体在 480~780 nm 可见范围的透光率大约达到 88%。

采用 X 射线衍射仪(德国 Bruker D8 Advance)对

样品进行物相分析(XRD), Cu 靶, X 射线波长为 0.154030 nm, 扫描范围 2θ 为 10°~80°。样品的吸收光谱(日立 U-4100)测试范围为 220~1100 nm。由荧光光谱仪(法国 Jobin-Yvon 公司 Traix 320)测量 300~110 nm 荧光光谱, 激发波长为 291 nm。另用荧光光谱仪(英国 FLSP920)测量荧光寿命, 波长分辨率为 0.1 nm, 激发波长为 291 nm, 检测波长为 326 nm。通过连接 TAP-02 高温加热仪(Tian Jin Orient-KOJI instrument Co., Ltd.)对样品进行高温测量, 以测定样品的变温发射光谱。稀土离子在 LiLuF₄ 单晶体中的实际含量由电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES, PerkinElmer Inc., Optima3000)测定, 表 1 列出了 Ce³⁺和 Yb³⁺的测试结果。

2 结果与讨论

2.1 物相分析(XRD)

图 1(a)为生长单晶的毛坯照片, 图 1(b)为 C0、CY3 和标准 LiLuF₄ 晶体样品的 XRD 图谱。C0 和 CY3 与标准图谱 1(d)(JCPD No.27-1251)相比较, 没有出现新的衍射峰, 只是衍射峰的强度略有变化, 表明目前 Ce³⁺和 Yb³⁺离子掺入浓度没有对 LiLuF₄ 晶体结构产生显著影响。

图 2(a)为 LiLuF₄ 的晶体结构。LiLuF₄ 属于白钨矿结构, 空间群为 I4₁/a。在该晶体中, Lu³⁺离子的 F⁻离子配位数 CN=8。当 Ce³⁺与 Yb³⁺掺入到 LiLuF₄ 晶体时, 由于相近的离子半径与相同的电荷性, 它们取代单晶体中 Lu³⁺晶格位。

Davolos 的研究表明, 当被取代的格位离子与掺杂离子的半径差异在 30% 范围以内时, 能实现有效的离子取代。半径差异百分比可通过以下公式估算^[12]:

$$D_r = 100 \times \frac{R_m(CN) - R_d(CN)}{R_m(CN)} \quad (1)$$

其中, CN 表示配位数, D_r 是半径差百分比, R_d(CN) 和 R_m(CN) 分别是掺杂离子和基质阳离子的半径。Lu³⁺-Ce³⁺ 和 Lu³⁺-Yb³⁺ 的计算值分别为 17.4% 和 0.9%, 其差异大小都在 30% 范围内。

表 1 Ce³⁺和 Yb³⁺在原料中的摩尔分数以及单晶中的离子数浓度

Table 1 Molar fractions of Ce³⁺ and Yb³⁺ in raw materials and the number of Ce³⁺ ions (N) and Yb³⁺ ions in single crystals

Sample	C0	CY1	CY2	CY3	CY4
Ce ³⁺ in raw material/mol%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Ce ³⁺ molar concentration in crystal/mol%	0.023	0.022	0.024	0.022	0.024
Ce ³⁺ measured in crystal/(× 10 ²⁰ , ions·cm ⁻¹)	0.023	0.022	0.024	0.022	0.024
Yb ³⁺ in raw material/mol%	0	0.5	1.0	1.5	2.0
Yb ³⁺ molar concentration in crystal/mol%	0	0.499	0.987	1.486	1.982
Yb ³⁺ measured in crystal/(× 10 ²⁰ , ions·cm ⁻¹)	0	0.502	0.993	1.495	1.994

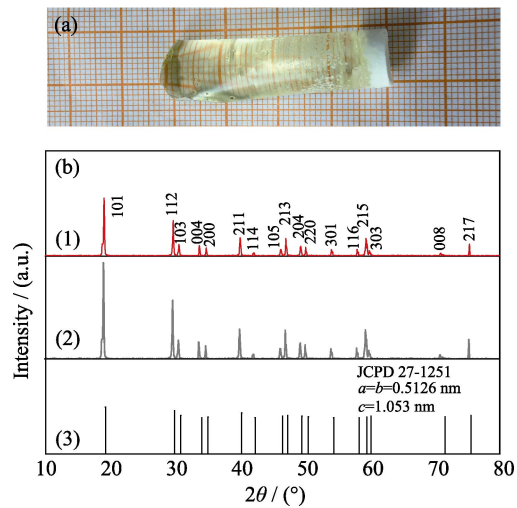


图 1 毛坯晶体照片(a)和 C0、CY3 及标准 LiLuF₄ 晶体样品的 XRD 图谱(b)

Fig. 1 (a) Photo of the grown single crystal; (b) XRD patterns of C0, CY3 and standard card of LiLuF₄

(1) XRD pattern of 0.1mol% Ce³⁺ doped LiLuF₄ single crystal; (2) XRD pattern of 0.1mol% Ce³⁺/1.5mol% Yb³⁺ co-doped LiLuF₄ single crystal; (3) Standard card of (JCPD No.27-1251) of LiLuF₄

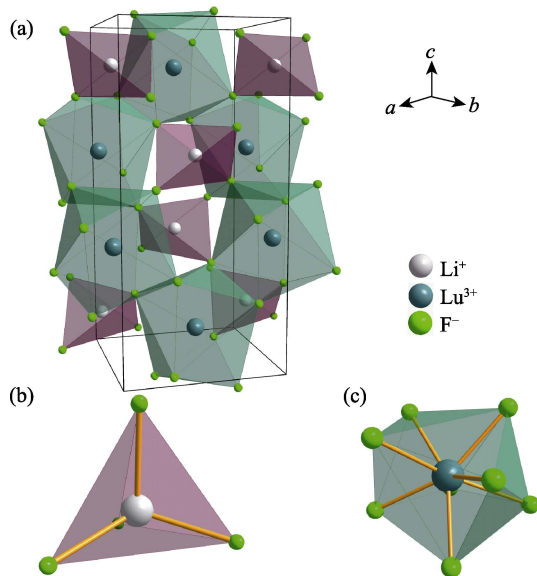


图 2 (a) LiLuF₄ 的晶体结构、(b) Li 和 (c) Lu 位点的配位

Fig. 2 (a) Crystal structure of LiLuF₄, and (b) coordination for lithium and (c) lutetium sites

2.2 吸收光谱

图 3(a, b) 分别是 0.1mol% Ce³⁺/1.5mol% Yb³⁺ 和 0.1mol% Ce³⁺ 掺杂 LiLuF₄ 单晶的吸收光谱。在图 3(b) 中可以观察到 Ce³⁺ 单掺杂单晶体的 241 与 294 nm 的两个吸收带，它们分别对应于 Ce³⁺ 离子的 4f→5d₂ 与 4f→5d₁ 能级跃迁^[13]。在图 3(a) 的 Ce³⁺/Yb³⁺ 双掺杂晶体中，除了 Ce³⁺ 离子的 241 与 294 nm 吸收峰外，可观察到由 Yb³⁺ 离子的 ²F_{7/2}→²F_{5/2} 能级跃迁所产生的 950 nm 的宽带吸收^[14]。

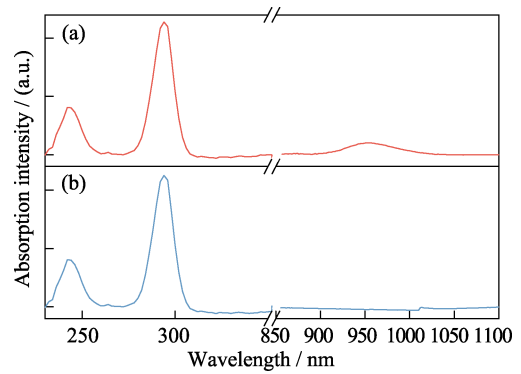


图 3 LiLuF₄ 单晶的吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectra of the LiLuF₄ single crystals (a) 0.1mol% Ce³⁺/1.5mol% Yb³⁺ co-doped; (b) 0.1mol% Ce³⁺ singly doped LiLuF₄

2.3 荧光光谱

图 4(a) 为 291 nm 光激发下，0.1mol% Ce³⁺ 单掺与 Ce³⁺/Yb³⁺ 双掺杂单晶的荧光光谱。从图 4(a) 可观察到 309 与 326 nm 的两个强紫外发光峰，它们分别对应于 Ce³⁺ 的 5d₁→²F_{5/2} 和 5d₁→²F_{7/2} 跃迁^[15]。同时可观察到 Yb³⁺ (²F_{5/2}→²F_{7/2}) 的 1020 nm 特征荧光峰。本实验采用 291 nm 的特征 Ce³⁺ 的吸收光作为激发源，同时观测到 Ce³⁺ 的 309 和 326 nm 与 Yb³⁺ 发光，因此可以断定在 Ce³⁺ 与 Yb³⁺ 离子中存在能量传递。为了直观

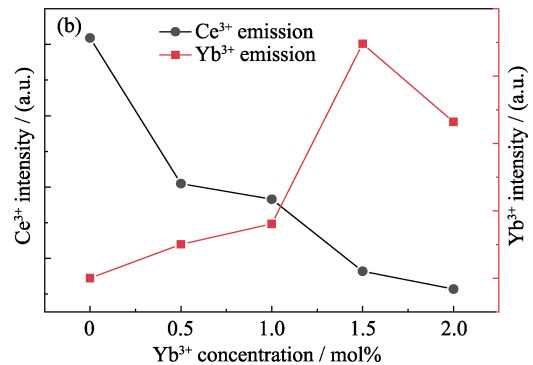
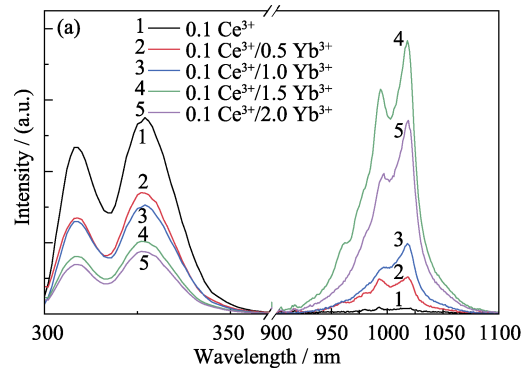


图 4 (a) 291 nm 激发的 Ce³⁺/Yb³⁺ 共掺杂 LiLuF₄ 单晶的荧光光谱, (b) Ce³⁺ 和 Yb³⁺ 离子的发射强度随 Yb³⁺ 浓度的变化

Fig. 4 (a) Emission spectra of Ce³⁺/Yb³⁺ co-doped LiLuF₄ single crystals excited at 291 nm, and (b) emission intensity of Ce³⁺ and Yb³⁺ ions as a function of Yb³⁺ concentration

地反映浓度掺杂变化对发光的影响, 图 4(b)为 326 nm (Ce³⁺离子)与 1020 nm(Yb³⁺离子)荧光强度随 Yb³⁺掺杂浓度变化的情况。从图 4(b)可见, 在 291 nm 激发下, 随着 Yb³⁺含量从 0 增加到 2.0mol%, Ce³⁺紫外发射强度逐步下降, 而 Yb³⁺离子的近红外发射强度首先随 Yb³⁺掺杂浓度的增加而增加, 当 Yb³⁺的含量达到~1.5mol%时, 发射强度达到最大值, 然后随着 Yb³⁺含量的进一步增加而降低。这可能是 Yb³⁺浓度猝灭所致以及杂质含量增加和能量迁移到缺陷等原因引起的^[16]。

为了更好地说明 Ce³⁺与 Yb³⁺离子的能量传递过程, 图 5 为 Ce³⁺与 Yb³⁺的能级结构示意图。当晶体受到 291 nm 的光激发时, Ce³⁺离子通过 ²F_{5/2}→5d₂ 的能级跃迁, 吸收 291 nm 的光子到 5d₂ 能级, 然后通过无辐射跃迁, 电子从 5d₂ 能级跃迁到 5d₁ 能级, 一部分通过 5d₁→²F_{7/2} 与 5d₁→²F_{5/2} 辐射跃迁, 发射 326 与 309 nm 的光, 另一部分则通过协作能量传递过程将能量传递给两个 Yb³⁺离子。Yb³⁺离子被激发到 ²F_{5/2} 的激发态后, 辐射跃迁到基态 ²F_{7/2} 并释放出 1020 nm 近红外的光, 实现了一个高能光子到两个低能光子的量子裁剪过程^[17]。

图 6 为 Ce³⁺离子 5d→4f 跃迁发光衰减曲线。从图 6(a)中可以看出, 单掺 Ce³⁺样品的衰减曲线是单指数拟合, 荧光寿命为 32.17 ns。掺入 Yb³⁺离子后, 随着 Yb³⁺离子浓度的增加, 衰减曲线变成非指数的, 这意味着从 Ce³⁺到 Yb³⁺产生了能量传递。因此, 寿命评估如下^[18]:

$$\tau_{av} = \frac{\int tI(t)dt}{\int I(t)dt} \quad (2)$$

其中, τ_{av} 是平均寿命, $I(t)$ 是时间 t 的发光强度。随着 Yb³⁺的浓度从 0.5mol%到 2.0mol%, Ce³⁺/Yb³⁺共掺杂 LiLuF₄单晶在 326 nm 的寿命分别为 25.42、18.16、15.77 和 12.36 ns。如图 6(b), 对于非指数荧光衰减, 可采用 Inokuti-Hirayama 模型进行拟合。施主荧光衰减与受主关系如下^[19]:

$$I(t) = I(0) \exp \left[-\frac{t}{\tau_0} - \frac{4}{3} \pi \Gamma \left(1 - \frac{3}{s} \right) R_0^3 N \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{\frac{3}{s}} \right] \quad (3)$$

其中, $s = 6, 8$ 和 10 分别对应于发光中心之间的电偶极-偶极, 偶极-四极和四极-四极相互作用, $\Gamma \left(1 - \frac{3}{s} \right)$ 是 Gamma 函数, N 是受主的掺杂浓度, R_0 是临界传输距离, 和 τ_0 是施主的本征寿命。如图 6(b)所示, 拟合的 s 值为 6.18、6.45、6.13 和 5.96, 这进一步证实了 Ce³⁺/Yb³⁺

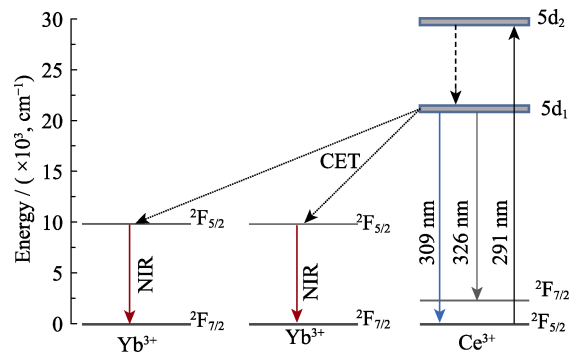


图 5 Ce³⁺/Yb³⁺共掺杂 LiLuF₄单晶的能级图
Fig. 5 Partial energy level diagram in Ce³⁺/Yb³⁺ co-doped LiLuF₄ single crystal

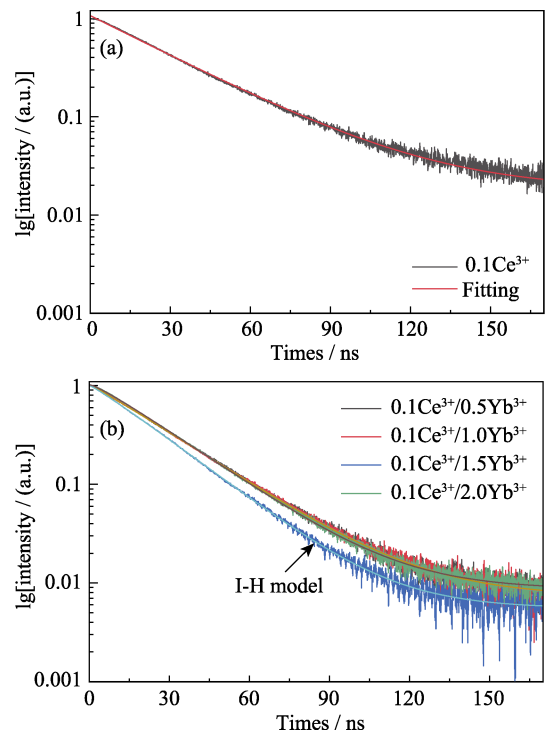


图 6 (a)Ce³⁺单掺样品中在 326 nm 处的荧光衰减曲线, (b) 根据 Inokuti-Hirayama 模型拟合所得曲线
Fig. 6 (a) Fluorescence decay curves of active Ce³⁺ ions near 326 nm in Ce³⁺ singly doped LiLuF₄ single crystal; (b) Fitting curves with Inokuti-Hirayama model

对中的主要能量转移机制是电偶极-偶极相互作用。

2.4 变温光谱

热淬灭效应是影响发光强度的最重要因素之一, 这是因为光学性质可能受到温度的显著影响。在 291 nm 激发下, 对 0.1mol% Ce³⁺/1.5mol% Yb³⁺共掺杂 LiLuF₄样品的发射光谱进行测量, 测量温度从 298 K 提高到 443 K。如图 7(a)所示, 发射强度受到温度的严重影响。图 7(b)所示, 当温度从 298 K 升高到 443 K 时, Ce³⁺和 Yb³⁺在 443 K 的积分发射强度分别下降至 298 K 原始强度的 37.3%和 36.6%, 而主峰值位置几乎保持其不变。温度的升高导致发射强度降低,

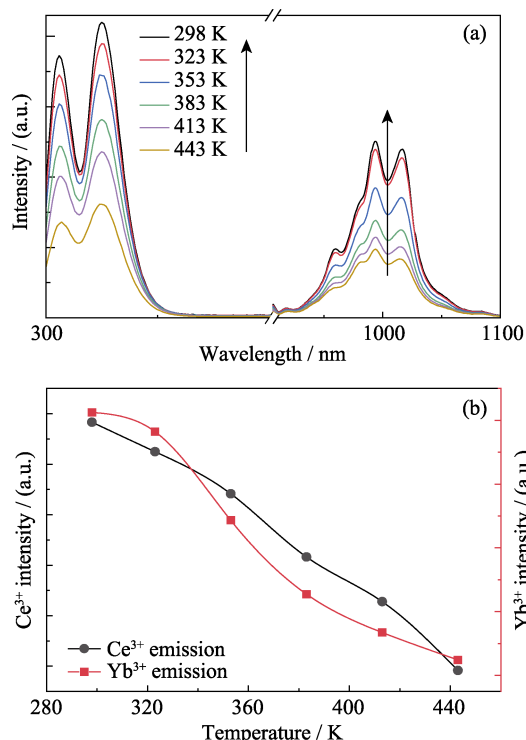


图 7 (a)291 nm 激发下 0.1mol% Ce^{3+} /1.5mol% Yb^{3+} 样品的变温光谱, (b) Ce^{3+} / Yb^{3+} 的发射强度随温度变化情况

Fig. 7 (a) Temperature dependent emission spectra of 0.1mol% Ce^{3+} /1.5mol% Yb^{3+} sample under 291 nm excitation, and (b) emission intensity of Ce^{3+} and Yb^{3+} as a function of temperature

这种随温度极其敏感的热淬灭发光效应有望应用在防伪技术和公共安全事务中。

3 结论

通过改进的坩埚下降法制备 Ce^{3+} 和 Yb^{3+} 共掺杂的 LiLuF_4 单晶。在 291 nm 光激发下, Ce^{3+} 吸收的光子通过协作能量传递过程把能量传给 Yb^{3+} 离子, 同时发射出紫外光与近红外光。通过 I-H 模型拟合荧光衰减曲线, 证实从 Ce^{3+} 到 Yb^{3+} 的有效能量转移为电偶极-偶极相互作用过程。近红外发射强度随着 Yb^{3+} 浓度的增加先增加后减少, 而紫外发射强度逐渐降低。温度的升高严重导致发射强度的降低。

参考文献:

- [1] HUANG C H, CHEN T M, CHENG B M. Luminescence investigation on ultraviolet-emitting rare-earth-doped phosphors using synchrotron radiation. *Inorganic Chemistry*, 2011, **50**(14): 6552–6556.
- [2] GOUVEIA-NETO A S, BUENO L A, COSTA E B D, *et al.* Generation

- of wide color gamut visible light in rare-earth triply doped tantalum oxide crystalline ceramic powders. *Journal of Applied Physics*, 2010, **107**(10): 103539.
- [3] ZHOU J, SUN Y, DU X, *et al.* Dual-modality *in vivo* imaging using rare-earth nanocrystals with near-infrared to near-infrared (NIR-to-NIR) upconversion luminescence and magnetic resonance properties. *Biomaterials*, 2010, **31**(12): 3287–3295.
- [4] MARSHALL C D, PAYNE S A, SPETH J A, *et al.* Ultraviolet laser emission properties of Ce^{3+} -doped LiSrAlF_6 . *Josa B*, 1994, **11**(10): 7–10.
- [5] QIANG L I, GAO L, YAN D. Preparation and spectra characterization of $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ ultrafine powders. *Journal of Inorganic Materials*, 1997, **12**(4): 575–578.
- [6] SHEN X L, ZHU Q F, ZHENG R L, *et al.* Near-infrared optical properties of Yb^{3+} -doped silicate glass waveguides prepared by double-energy proton implantation. *Results in Physics*, 2018, **8**: 352–356.
- [7] BOYER J C, AND L A C, CAPOBIANCO J A. Synthesis of colloidal upconverting $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ and $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ monodisperse nanocrystals. *Nano Letters*, 2007, **7**(3): 847–852.
- [8] HU J, XIA H, HU H, *et al.* Synthesis and efficient near-infrared quantum cutting of $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped LiYF_4 single crystals. *Journal of Applied Physics*, 2012, **112**(7): 073518.
- [9] LI Y, WANG J, ZHOU W, *et al.* Ultraviolet-visible-near-infrared luminescence properties and energy transfer mechanism of a novel 5d broadband sensitized $\text{Sr}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ suitable for solar spectral converter. *Applied Physics Express*, 2013, **6**(8): 082301.
- [10] ZHOU W, LI Y, ZHANG R, *et al.* Ultraviolet to near-infrared downconversion of $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ nanobelt-poly-EVA films. *Optics Letters*, 2012, **37**(21): 4437–4439.
- [11] LI S S, XIA H P, FU L, *et al.* Fluorescent emissions (1800 nm) of LiLuF_4 single crystals doped with various Tm^{3+} concentrations. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2014, **30**(9): 1752–1757.
- [12] FLOR J, PIRES A M, DAVOLOS M R, *et al.* Time-resolved spectroscopy studies of $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ from spherical particles. *Journal of Alloys & Compounds*, 2002, **344**(1): 323–326.
- [13] GONG X H, CHEN Y J, LIN Y F, *et al.* Spectral properties and 1.55 μm laser operation of $\text{Ce}^{3+}:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}:\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ crystal. *Journal of Applied Physics*, 2010, **108**(7): 073524.
- [14] BABU N C R, RAO C S, RAJU G N, *et al.* Influence of yttrium ions on the emission transfer features of $\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped lithium silicate glasses. *Optical Materials*, 2012, **34**(8): 1381–1388.
- [15] WEBER M J. Optical spectra of Ce^{3+} and Ce^{3+} -sensitized fluorescence in YAlO_3 . *Journal of Applied Physics*, 1973, **44**(7): 3205–3208.
- [16] MA E, LIAO J, TAN Q, *et al.* Radiative-trapping and fluorescence-concentration quenching effects of $\text{Yb}:\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals. *Journal of the Optical Society of America B*, 2006, **23**(23): 2572–2580.
- [17] LIU X F, TENG Y, ZHUANG Y X, *et al.* Broadband conversion of visible light to near-infrared emission by $\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ -codoped yttrium aluminum garnet. *Optics Letters*, 2009, **34**(22): 3565–3567.
- [18] OLEJNIKOVA B. Non-exponential capacitance transient due to field-enhanced emission of electrons from deep traps. *Physica Status Solidi*, 2010, **84**(2): 621–630.
- [19] AKELLA A, LANDE D, HESSELINK L, *et al.* Digital holographic storage system incorporating optical fixing. *Optics Letters*, 1997, **22**(22): 1722–1724.