

$\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 中 VUV 激发的量子剪裁*

陈永虎** 刘 波 施朝淑

(中国科学技术大学, 国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

陶 冶 巨 新

(中国科学院高能物理研究所, 北京 100039)

摘要 在北京同步辐射装置的真空紫外光谱站, 对 $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 激发谱、发射谱进行了研究. 基于 $\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ 体系通过能量传递发生可见光量子剪裁的原理, 对实验结果进行了讨论. 当直接激发 Gd^{3+} 的 $^6\text{G}_J$ 态时, 有 2 个来自 Eu^{3+} 的可见光光子发射, 粗略的估算表明 $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 是一种有效的量子剪裁材料.

关键词 量子剪裁 真空紫外 $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$

在新兴的等离子体平板显示(plasma display panel, PDP)和无汞荧光灯技术中, 需要有新型的发光材料将惰性气体放电产生的真空紫外(vacuum ultraviolet, VUV)辐射转换成可见光^[1]. 在无汞荧光灯中, 用惰性气体替代水银存在一个严重问题是其放电效率较低, 即每瓦功率产生的光子数不及水银放电每瓦功率产生的光子数多. 水银荧光灯中的荧光粉具有接近 100% 的量子效率, 因此为了使采用惰性气体放电的无汞荧光灯具有竞争力, 就应期望量子效率高于 100% 的 VUV 激发的发光材料, 也就是每吸收一个 VUV 光子, 发射不只一个可见光光子. 这种现象就叫量子剪裁(或双光子发射, 级联光子发射). 理论上, 这种双光子发射的过程是可能的, 因为惰性气体放电产生的 VUV 光子有足够高的能量, 可以转变为 2 个可见光光子的能量. 从这一点出发, 荷兰 Utrecht 大学德拜研究所 Oskam 等人的研究组对稀土离子 VUV 区的 $4f^n$ 和 $4f^{n-1}5d$ 能级做了系统的研究^[2~5], 得出结论: 基于掺杂一种稀土离子的化合物, 不可能得到有效的量子剪裁, 因为紫外与红外区的发射与可见光区的跃迁相竞争, 带走了很大一部分能量. 然而, 利用能量传递的概念却有可能发现量子剪裁的新途径: 发生量子剪裁的离子, 即吸收激发 VUV 光子能量的离子, 将它的一部分能量传递给一个或多个别的离子, 从而达到每吸收一个 VUV 光子产生 2 个可见光光子的目的. Oskam 的研究组对比法国人 Auzel 提出的上转换概念, 将这种复合体系的量子剪裁称之为下转换. 已经在实验上得以证实的下转换体系包括 $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 中的 $\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ 对^[6], 以及 $\text{LiGdF}_4:\text{Er}^{3+}$, Tb^{3+} 中的 $\text{Er}^{3+}-\text{Gd}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ 体系^[7]. 其中 $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的量子效率可达 190%.

以上这些量子剪裁材料中, 均使用氟化物做基质, 是由于氟化物体系中, 有可能与稀土离子高能区的 $4f^n$ 能级相互干扰的 $4f^{n-1}5d$ 和电荷迁移态能级都处于尽可能高的能区, 故与 $4f^n$

2001-12-19 收稿

* 国家自然科学基金(批准号: 59732040)、中国科学院高能物理研究所同步辐射重点课题和中国科学技术大学高水平大学基金资助项目

** E-mail: yhchen@mail.ustc.edu.cn

能级易于区分开来,更便于理论与实验上对能级的指认研究.但当 $\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ 间基于能量传递的下转换量子剪裁已被实验证实后,我们有可能也有必要将基质进一步推广,本文所要研究的 $\text{Gd}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}^{3+}$ 就是这方面的一个尝试. $\text{Gd}_2\text{SiO}_5(\text{GSO})$ 是用于 γ -射线探测的闪烁体 $\text{Gd}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$ 的基质材料.含氧酸盐 GSO 相对氟化物制备简单,因而成本低廉. $\text{Gd}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}^{3+}$ 的研究开辟了以含氧酸盐为量子剪裁材料的基质的新途径,拓宽了量子剪裁材料基质的选择范围,同时对于高效重闪烁体材料的探索也是一个有益的补充.

通过对 $\text{Gd}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}^{3+}$ 的激发谱与发射谱的研究,发现吸收 VUV 光子的 Gd^{3+} 将一部分能量以交叉弛豫的方式传给一个 Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_0$ 能级,剩下的能量也传给 Eu^{3+} 离子的激发态,最终导致 2 个来自 Eu^{3+} 离子的可见光光子发射.粗略的分析计算表明其量子效率接近 200%.

1 实验

实验所用的 $\text{Gd}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}^{3+}(0.3\%)$ 及对比用的纯 Gd_2SiO_5 是用溶胶凝胶法制得的.原料 Gd_2O_3 , Eu_2O_3 均为 4N 纯,正硅酸乙脂为分析纯.以稀 HNO_3 为助溶剂,将一定配比的 Gd_2O_3 和 Eu_2O_3 溶于正硅酸乙脂制成溶胶,经 70°C 水浴成凝胶.将获得的干凝胶研成粉末后在充 N_2 的高温管式炉中于 1400°C 灼烧 10 h.制得的样品经 X 射线衍射(XRD)物相鉴定为纯相.

在光谱实验中,粉末样品压片成直径 10 mm 的片状.激发谱与发射谱均是在中国科学院高能物理研究所同步辐射装置(BSRF)的真空紫外光谱站测的.激发谱用水杨酸钠的激发谱做了校正.

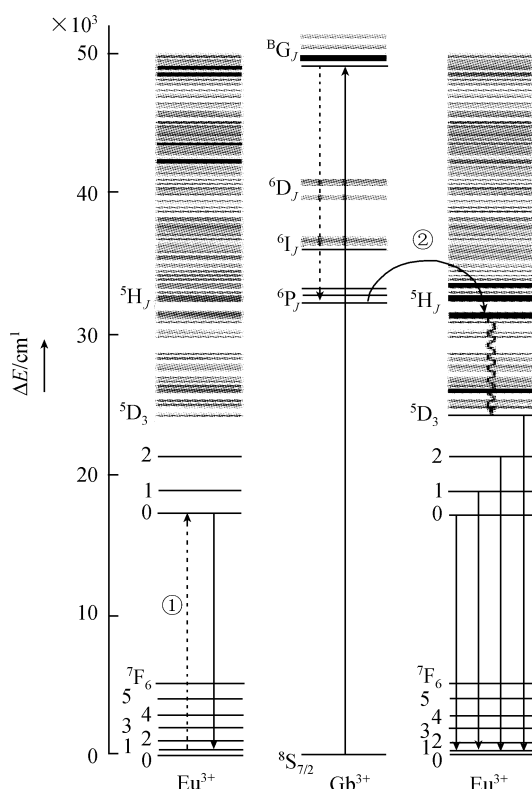


图 1 $\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ 体系的量子剪裁示意图^[6]

2 结果与讨论

在讨论实验结果之前,先看一下 $\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ 体系中是如何发生量子剪裁过程的.图 1 给出了 $\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ 体系的能级结构.吸收了 VUV 光子的 Gd^{3+} 处于 $^6\text{G}_J$ 激发态,首先通过交叉弛豫(过程①)将一部分能量传递给 Eu^{3+} ,使 Eu^{3+} 处于 $^5\text{D}_0$ 激发态, Gd^{3+} 处于 $^6\text{P}_J$ 激发态. Eu^{3+} 通过 $^5\text{D}_0$ 向 $^7\text{F}_J$ 的跃迁发射 1 个可见光光子.处于 $^6\text{P}_J$ 激发态的 Gd^{3+} 又通过能量传递(过程②)将能量传给 Eu^{3+} 的激发态,从这些激发态弛豫到 $^5\text{D}_{3,2,1,0}$ 激发态,这些能级向 $^7\text{F}_J$ 的跃迁又发射出 1 个可见光光子.因此通过 Gd^{3+} 吸收 1 个 VUV 光子 ($^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{G}_J$), 获得了 2 个可见光光子.

图 2 是 $\text{Gd}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}^{3+}$ 和纯 Gd_2SiO_5 激发谱的对照.因为 Gd^{3+} 与 Eu^{3+} 的化学性质非常相近,故纯 Gd_2SiO_5 中亦含有一定量的 Eu^{3+} , 它的激发谱就是选在 Eu^{3+} 的 588 nm 发射(对应 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁)做的,因此与

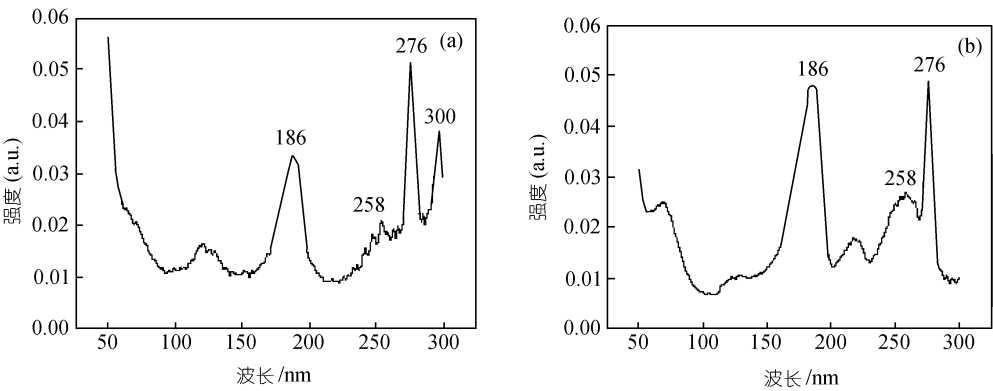


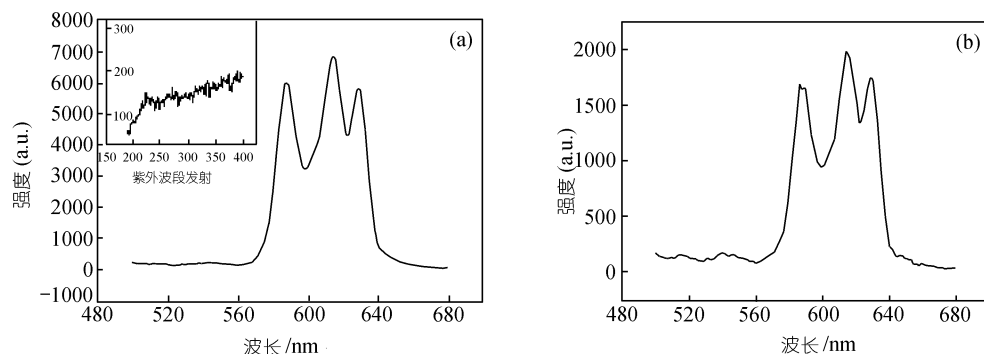
图 2 $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 和纯 Gd_2SiO_5 的激发谱
(a) Gd_2SiO_5 样品 588 nm 发射的激发谱; (b) $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 样品 614 nm 发射的激发谱

$\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 样品 614 nm 发射(对应 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁)的激发谱具有一定的可比性. 比较 2 个激发谱, 并参照已有文献, 可以对各激发峰作出如下指认(参见表 1): 186 和 276 nm 的激发峰分别对应 Gd^{3+} 的 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{G}_J$ 和 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$ 的吸收跃迁. 258 nm 附近的结构对应 Gd^{3+} 的 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{D}_J$ 跃迁, 纯 Gd_2SiO_5 激发谱上 300 nm 的线谱对应 Gd^{3+} 的 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_J$ 跃迁. 由于 Gd_2SiO_5 的禁带宽度约为 6.1 eV(203 nm), Gd^{3+} 的 $^6\text{G}_J$ 能级都位于导带里, 因此对应 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{G}_J$ 跃迁的 186 nm 激发峰在短波方向有一定展宽, 而不象对应 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$ 跃迁的 276 nm 激发峰那样细锐. 另外两个激发谱都在 120 nm 附近有些峰形, 而且在用同一套装置所做的所有样品的激发谱上, 都有 120 nm 的弱峰出现, 我们认为这可能是校正处理过程中引入的系统误差.

表 1 激发峰的指认

峰位/nm	对应跃迁
186	$\text{Gd}^{3+}: ^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{G}_J$
258	$\text{Gd}^{3+}: ^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{D}_J$
276	$\text{Gd}^{3+}: ^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$
300	$\text{Gd}^{3+}: ^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_J$

在以上讨论的这些激发中, 只有对应 $\text{Gd}^{3+}: ^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{G}_J$ 的 186 nm 激发是可以产生双光子发射的激发. 双光子发射的效率, 即量子剪裁的效率是可以通过 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0$ 发射相对于 $^5\text{D}_1$ 发射的增强来估算的, 因为在双光子发射过程中, 第 1 步能量传递, 即交叉弛豫的结果是产生一个来自 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 发射, 在激发谱上相当于 588, 614, 628 nm 几个强峰, 而第 2 步能量传递的结果是 Eu^{3+} 的高激发态被占据, 从这些高激发态向 $^5\text{D}_3$, $^5\text{D}_2$, $^5\text{D}_1$, $^5\text{D}_0$ 能级弛豫, 结果是不光有来自 $^5\text{D}_0$ 的发射, 还有来自 $^5\text{D}_3$, $^5\text{D}_2$ 和 $^5\text{D}_1$ 的发射. 其中 $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 发射主要位于 535, 554 nm 等处. 来自 $^5\text{D}_J$ ($J=0,1,2,3$) 各态的发射强度的比由多声子弛豫的几率和辐射跃迁的几率共同决定, 这个比值称之为辐射分支比(branching ratio). 当用 276nm 激发时, Gd^{3+} 的 $^6\text{I}_J$ 态被激发, 然后通过直接能量传递, Gd^{3+} 将能量传给 Eu^{3+} 的高激发态, 随后发生的就跟前述在量子剪裁过程中第 2 步能量传递的结果一样, 得到的来自 $^5\text{D}_J$ ($J=0,1,2,3$) 各态的发射强度将遵从辐射分支比. 因此将 186 nm ($^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{G}_J$) 和 276 nm ($^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$) 激发的发射谱进行比较(见图 3), 通过来自 $^5\text{D}_0$ 态的发射与来自其他 $^5\text{D}_J$ 态的发射的积分强度的比值 $R(^5\text{D}_0/^5\text{D}_{1,2,3})$ 的变化, 利用公式^[3]

图 3 $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 样品谱图

(a) 186 nm 激发的辐射谱, 小图为 186 nm 激发时紫外波段的发射, (b) 276nm 激发的发射谱

$$\frac{P_{\text{CR}}}{P_{\text{CR}} + P_{\text{DT}}} = \frac{R(^5\text{D}_0 / ^5\text{D}_{1,2,3})_{^6\text{G}_J} - R(^5\text{D}_0 / ^5\text{D}_{1,2,3})_{^6\text{I}_J}}{R(^5\text{D}_0 / ^5\text{D}_{1,2,3})_{^6\text{I}_J} + 1}$$

就可以对量子剪裁的效率做出估算. 其中 P_{CR} 是交叉弛豫的概率, P_{DT} 是从 Gd^{3+} 向 Eu^{3+} 直接能量传递的概率, 下标 $^6\text{G}_J$ 或 $^6\text{I}_J$ 指出比值 R 所对应的激发.

由于 Gd_2SiO_5 中的声子能量比氟化物中的声子能量大, 故从 $^5\text{D}_J$ ($J = 1, 2, 3$) 向 $^5\text{D}_0$ 的多声子弛豫几率很大, 结果对应 $^5\text{D}_1$ 发射的谱线几乎淹没在了噪声里, 远不如在 $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 中直观. 不过还是可以看出, 用 186 nm 激发时, 相应于 $^5\text{D}_0$ 的几个发射峰(588, 614, 628 nm)大大增强了. 我们把这 3 个峰的积分强度值作为分子, 把发射谱除去这 3 个峰后所剩积分面积作为分母, 得到近似的 $R(^5\text{D}_0 / ^5\text{D}_{1,2,3})$ 值, 对于 $^6\text{G}_J$ 激发, 该值为 15.9, 对于 $^6\text{I}_J$ 激发, 该值为 8.1, 代入上面的公式, 得到交叉弛豫的概率为 86%, 如果忽略无辐射跃迁和 Gd^{3+} 的发射, 那么用 186 nm 激发 $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 的量子效率可达 186%.

事实上, 用 186 nm 激发的紫外波段的发射谱(图 3(a)中嵌图)显示确实没有 Gd^{3+} 的发射(如 310 nm 附近 $^6\text{P}_J \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ 的跃迁)出现. 考虑到只有 0.3% 的 Eu^{3+} 掺杂浓度, 这说明从 Gd^{3+} 向 Eu^{3+} 的能量传递是非常有效的. 这一点对于量子剪裁的发生是十分有利的. 不过由于实验精度(分辨率)的限制, 以及噪声的影响, 我们所估算的 186% 的量子效率只具有定性的意义, 说明 $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 是一种很有潜力的可见光量子剪裁材料, 至于其精确的量子效率, 则有待于进一步的实验研究.

3 结论

基于对 $\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ 体系通过能量传递达到量子剪裁作用的认识, 我们将量子剪裁材料的基质从氟化物扩展到含氧化合物 Gd_2SiO_5 . 实验证明 $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 中有十分有效的量子剪裁作用发生, 当用 186nm 激发时, 其可见光发射的量子效率可达 186%.

参 考 文 献

- 1 Ronda C R. Phosphors for lamps and displays-An application view. J Alloys Compounds, 1995, 225: 534 ~ 538
- 2 Wegh R T, Donker H, Meijerink A, et al. Vacuum-Ultraviolet spectroscopy and quantum cutting for Gd^{3+} in LiYF_4 . Phys Rev B, 1997, 56: 13841 ~ 13848

- 3 Wegh R T, Donker H, Oskam K D, et al. Visible quantum cutting in $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ through downconversion. *Science*, 1999, 283: 663 ~ 666
- 4 Oskam K D, Wegh R T, Donker H, et al. Downconversion: a new route to visible quantum cutting. *J Alloys and Compounds*, 2000, 300-301: 421 ~ 425
- 5 Wegh R T, Donker H, Meijerink A, et al. Spin-allowed and spin-forbidden FD emission from Er^{3+} and LiYF_4 . *Phys Rev B*, 1998, 57: R2025 ~ R2028
- 6 Wegh R T, Donker H, Oskam K D, et al. Visible quantum cutting in Eu^{3+} -doped gadolinium fluorides via downconversion. *J Lumin*, 1999, 82: 93 ~ 104
- 7 Wegh R T, Loef E V D, van Meijerink A. Visible quantum cutting via downconversion in $\text{LiGdF}_4:\text{Er}^{3+} \text{ Tb}^{3+}$ upon $\text{Er}^{3+} 4f^{11}-4f^{10}5d$ excitation. *J Lumin*, 2000, 90: 111 ~ 122