

稀土离子发光体系中能量传递和迁移模型的研究*

王殿元^{1)B)} 谢平波³⁾ 张慰萍³⁾ 楼立人³⁾ 夏上达^{1)B)}

¹⁾ 中国科学技术大学结构分析开放实验室,合肥 230026)

²⁾ 中国科学院激发态物理开放研究实验室,长春 130021)

³⁾ 中国科学技术大学物理系,合肥 230026)

(2000 年 7 月 17 日收到,2000 年 8 月 11 日收到修改稿)

基于以前综合 V-F 模型(考虑施主-受主(D-A)能量传递)和 B 模型(考虑施主-施主(D-D)能量迁移)而提出的 V-F-B 综合模型,对 $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_3$ 体系中 Er^{3+} 离子四种低掺杂浓度下($x=0.001, 0.003, 0.01, 0.02$)295K 时 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 发光的时间演化曲线成功地重新进行了数值拟合.结果表明该体系内 D-A 间交叉弛豫能量传递是偶极-偶极作用,作用常数 C_{DA} 为 $4.75 \times 10^{-41} \text{ cm}^6/\text{s}$,与 Okamoto 等人原用 Y-T 扩散模型得到的结果一致.而拟合得到的四个 D-D 平均跳跃时间 τ_0 粗略地与 x_D^α 次方(x_D 为 D 离子浓度)成正比($\alpha \approx -1.237$),并不遵从 τ_0 很小时与 x_D 的 -2 次方成正比的理论关系.同时,通过把 D-D 迁移和 D-A 传递同时同样地纳入 V-F 模型还粗略估计了 D-D 平均跳跃时间 τ_0' 的值,发现它与 V-F-B 给出的 τ_0 拟合值比较一致,说明 V-F-B 模型在一定近似程度上是内部自恰的、合理的.

关键词:能量传递,能量迁移,跳跃时间,交叉弛豫

PACC: 7820, 7855, 7860, 7866

1 引 言

能量传递和能量迁移是影响发光体系内施主发光时间演化的重要因素. Forster 和 Dexter^[1,2] 研究并建立了多极-多极作用下的能量传递理论,1965 年 Inokuti 和 Hirayama^[3] 把这一结果推广到交换相互作用.后来 Vasquez 和 Flint 建立的 V-F 模型^[4] 给出了在多极-多极作用下晶格体系内受主在施主周围按壳层统计分布时施主的发光时间演化曲线.但是上述模型均只考虑了施主-受主(D-A)间的能量传递,并没有计及施主-施主(D-D)间的能量迁移.1998 年我们提出了同时考虑 D-A 能量传递和 D-D 能量迁移的 V-F-B 综合模型^[5],这一模型是在综合了分别处理 D-A 能量传递的 V-F 壳层统计模型和处理 D-D 能量迁移的 Burshtein 跳跃模型^[6] 提出来的.它可用于研究存在 D-A 能量传递且 D-D 能量迁移也较重要的晶格体系内的施主发光时间演化曲线.

在 V-F-B 综合模型中, D-D 间平均跳跃时间 τ_0 是重要的拟合参数之一.作为对 V-F-B 模型的一种检验,我们期望讨论 τ_0 拟合值与 D-D 间的能量迁移作用参数 C_{DD} 以及施主的浓度 x_D 间的关系.作为拟合对象,我们选取了 $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_3$ 晶格体系在 Er^{3+} 离子四种低掺杂浓度下 295K 时 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 发光的时间演化实验数据^[9],并对拟合结果作了较详细地分析和讨论.

2 V-F-B 综合模型

2.1 能量传递和能量迁移

掺稀土离子发光材料的发光强度随时间的演化曲线往往会偏离单指数曲线,这是由于体系存在着能量传递.这种能量传递机制包括 D-A 之间的能量传递(energy transfer)和 D-D 之间的能量迁移(energy migration).

D-A 能量传递包括:激发态的 D 离子通过无辐

* 国家自然科学基金(批准号:19874058)资助的课题.

射弛豫,将能量传递给与 D 离子不同的 A 离子,使之受到激发.激发态的 D 离子无辐射弛豫到一个中间态,将能量传递给与 D 离子同种但处于基态的 A 离子,将其激发到一中间激发态.此过程又称为交叉弛豫. D-A 能量传递要求 D, A 之间有一定的能量匹配.如果能级不匹配,能量差可由放出或吸收声子来平衡,但是传递率要小些.

D-D 能量迁移是指受激发的 D 离子无辐射跃迁到基态,将能量传递到一个处于基态的 D 离子,使之激发到相同的激发态.能量迁移会使得激发态能量经过多次的迁移过程,最终传递给远处某 D 离子附近的 A 离子,有效地增大了 D-A 传递概率,这就是为何能量迁移往往加速了发光衰减(特别是初期衰减)的原因.

2.2 能量传递速率

考虑晶体中两个相距的 R 的杂质中心 1 和 2, 设 1 包括两个能态 a, a' , 2 包括两个能态 b, b' , 开始时体系的能态为 $|a', b\rangle$ (a', b' 为激发态). 根据 Forster 和 Dexter 的理论, 在多极-多极作用占主导和能量传递各向同性的近似下, 能量从 1 传递到 2 (即体系跃迁到能态 $|a, b'\rangle$) 的速率为

$$W_{12} = \frac{C_{12}^{(6)}}{R^6} + \frac{C_{12}^{(8)}}{R^8} + \frac{C_{12}^{(10)}}{R^{10}} + \dots \quad (1)$$

其中 $C_{12}^{(s)}$ 为相应的多极-多极作用参数. 对偶极-偶极, 偶极-四极, 四极-四极作用, s 分别为 6, 8, 10. 对特定的多极-多极作用占主导地位时, 有

$$W_{12} = \frac{C_{12}^{(s)}}{R^s}. \quad (2)$$

2.3 V-F-B 综合模型

设 $I_0(t)$ 为无 D-D 能量迁移时施主的发光强度随时间的演化, 在均匀弱激发和无 A-D 逆传递的近似下, V-F 模型给出

$$I_0(t) = I_0(0) \exp(-k^0 t) \prod_{n=1}^{\infty} \sum_{r_n=0}^{N_n} O_{r_n}^{N_n}(x) \cdot \exp\left[-r_n \left(\frac{R_1}{R_n}\right)^s k^{\text{ET}} t\right], \quad (3)$$

其中 $I_0(t)$ 为 t 时刻无 D-D 能量迁移时所观测到的施主发光强度. k^0 为施主离子的本征在位衰减率. x 是受主离子的摩尔掺杂浓度. R_n 为施主与它周围的第 n 层受主离子间的距离. k^{ET} 为施主到最近邻受主的能量传递率. s 为 6, 8, 10 时分别表示偶极-偶

极, 偶极-四极, 四极-四极作用. $O_{r_n}^{N_n}(x)$ 为某个 D 周围第 n 层的 N_n 个格位中有 r_n 个受主格位被布居 ($N_n - r_n$ 个 A 格位未被 A 布居) 的统计概率, 其表示式为

$$O_{r_n}^{N_n}(x) = \frac{N_n!}{(N_n - r_n)! r_n!} (1-x)^{N_n - r_n} x^{r_n}. \quad (4)$$

能量传递和能量迁移同时存在时, 我们提出的 V-F-B 综合模型^[5] 给出的施主发光衰减曲线的理论表示式为

$$f(t) = I_0(t) \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) + \frac{1}{\tau_0} \int_0^t \exp\left[-\frac{(t-t')}{\tau_0}\right] \times I_0(t-t') f(t') dt', \quad (5)$$

其中 τ_0 为能量迁移的表观跳跃时间. $f(t)$ 表达式中第一项为能量从某个特定的施主 D 传递到受主和其他的施主(并且不计后一施主激发对激发态布居的贡献)所造成的激发态布居概率的衰减, 第二项为 t 时刻以前多个时间间隔($t', t'+dt'$)内能量迁移的概率 $f(t') dt' / \tau_0$ (它仍贡献于施主发光激发态的布居) 经 $(t-t')$ 时段衰减(即乘以因子 $I_0(t-t') \cdot \exp[-(t-t')/\tau_0]$) 后仍存在的部分之和.

3 数值拟合结果和分析

3.1 工作背景

早在 70 年代, Okamoto 等人就对 LaF_3 掺杂 Er^{3+} 体系内 Er^{3+} 之间的能量传递机理进行了详细地研究. 他们制备了摩尔掺杂浓度 x 分别为 0.0003, 0.001, 0.003, 0.01, 0.02 的五组 $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_3$ 样品, 并测量了它们在 295K 时 Er^{3+} 的 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 的发光强度随时间的衰减, 发现存在明显的浓度猝灭, 这是由于该体系内发生了 $\text{Er}^{3+}(\text{D}) \rightarrow \text{Er}^{3+}(\text{A})$ 能量传递过程. 当 Er^{3+} 的发光能级 $^4\text{S}_{3/2}$ 被激发后, 其 $^2\text{H}_{11/2}$ 激发态是一个热布居态, 即在室温 295K 下, 它与其下面(能级差仅为 760 cm^{-1}) 的 $^4\text{S}_{3/2}$ 态达到布居数的热动平衡. 而由能量匹配原则, 处于 $^2\text{H}_{11/2}$ 激发态的 Er^{3+} 可以通过交叉弛豫(如图 1) 将能量传递给处于基态的 Er^{3+} , 并将其激发到 $^4\text{I}_{13/2}$ 或 $^4\text{I}_{9/2}$ 态. 这时 $^4\text{S}_{3/2}$ 激发态上的布居数可以对 $^2\text{H}_{11/2}$ 的布居数进行补充, 于是这种通过 $^2\text{H}_{11/2}$ 态发生的交叉弛豫加速了 $^4\text{S}_{3/2}$ 激发态上的布居数的衰减. 为了定量地研究该体系的能量传递机制, 他们利

用摩尔掺杂浓度 x 为 0.0003 (掺杂浓度接近于 0 时, D-A 能量传递可以忽略, 发光时间衰减曲线非常接近单指数) 的发光时间衰减曲线, 得到 $^4S_{3/2}$ 激发态的本征寿命是 0.923ms. 在此基础上, 采用 Y-T 扩散模型^[7] 对摩尔掺杂浓度 x 分别为 0.001, 0.003, 0.01, 0.02 的四条衰减曲线分别进行了拟合. 结果表明此体系 D-A 能量传递作用为偶极-偶极作用, 并且存在着很强的 D-D 能量迁移 (也是偶极-偶极作用, 但 D-D 能量迁移作用参数 C_{DD} ($= 7.0 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$) 比 D-A 能量传递作用参数 C_{DA} ($= 4.5 \times 10^{-41} \text{ cm}^6/\text{s}$) 大 14 倍之多).

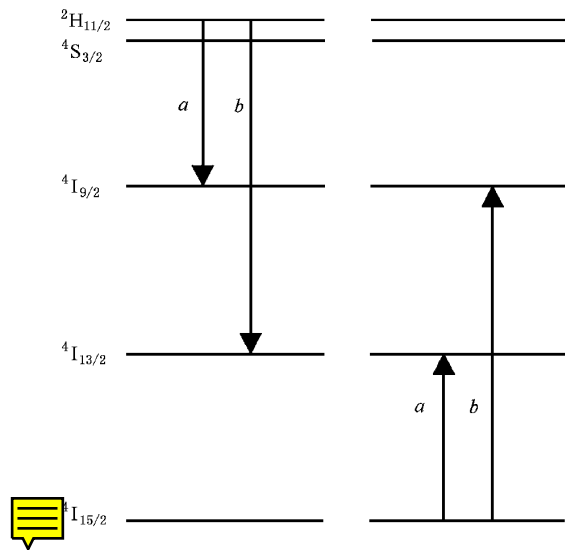


图 1 $La_{1-x}Er_xF_3$ 体系通过 $^2H_{11/2}$ 激发态发生的两对交叉弛豫

3.2 用 V-F 模型拟合

在 $La_{1-x}Er_xF_3$ 晶体体系中, Er^{3+} 为稀土掺杂离子, 它占据 La^{3+} 的格位且在空间上是分立分布的. 该体系中一个 D 周围各个壳层的 A 格位数、D 到 A 距离等壳层信息如表 1 所示. 在用 V-F 模型进行发光衰减曲线的数值拟合时, 参数本征衰减率 k^0 即为前述本征寿命 0.923ms 的倒数, 即为 1083.4 s^{-1} , 而描述最近邻 D-A 间能量传递率的参数 k^{ET} 是可调节的. 当把 k^{ET} 的值取为 10000 s^{-1} 时, 发现掺杂浓度 x 取 0.001 时计算的数值与实验数据符合较好, 但是对其余三个掺杂浓度 ($x = 0.003, 0.01, 0.02$), 只在最初的 $100 \mu\text{s}$ 内符合得较好, 在 t 稍大时, V-F 模型所给出的发光衰减曲线要比实验曲线衰减慢得多 (如图 2), 这预示着 D-D 能量迁移的影响. 对于 LaF_3 晶体, La^{3+} 占据格位的最近邻距

离 R_1 为 0.41 nm, 把 R_1 及上面得到的 k^{ET} 的值, 代入公式 $k^{ET} = C_{DA} \cdot R_1^{-6}$ 得 C_{DA} 为 $4.75 \times 10^{-41} \text{ cm}^6/\text{s}$. 这一结果与 Okamoto 等人用 Y-T 扩散模型拟合得到的 C_{DA} 值 ($4.5 \times 10^{-41} \text{ cm}^6/\text{s}$) 一致.

表 1 LaF_3 晶体格位参数表

n	N_n	R_n/nm
1	4	0.410
2	2	0.425
3	2	0.430
4	4	0.442
5	4	0.600
6	2	0.614
...

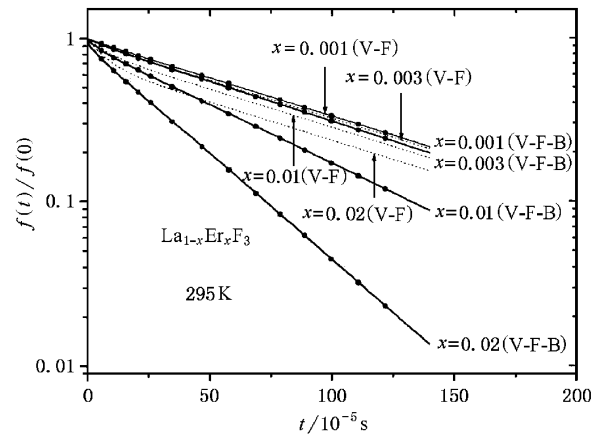


图 2 295K 时 $La_{1-x}Er_xF_3$ 体系内 Er^{3+} 离子 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 发光的时间衰减实验曲线与计算机拟合曲线 (实心点是实验数据点, 虚线是用 V-F 模型的拟合结果 (k^{ET} 值为 10000 s^{-1}), 实线是用 V-F-B 模型拟合的结果)

如果该体系内只有 D-A 能量传递这一种机制, 而没有 D-D 间能量迁移存在, 那么应用 V-F 壳层模型仅仅通过调节 k^{ET} 的数值, 应该得到与实验衰减数据符合得很好的计算结果. 于是我们选取了掺杂浓度 x 为 0.02 的发光时间衰减实验数据作为研究对象, 任意调节 k^{ET} 的值, 发现无论取什么值都不能使拟合结果很好. 作为例子图 3 给出了将 k^{ET} 的数值分别取 $5000 \text{ s}^{-1}, 10000 \text{ s}^{-1}, 20000 \text{ s}^{-1}, 30000 \text{ s}^{-1}$ 四个特殊值 (s 与 k^0 取值不变) 计算得到的曲线和实验数据. 可以很明显地看出, 除了 k^{ET} 的数值取 10000 s^{-1} 计算得到曲线在最初的 $100 \mu\text{s}$ 内可以和实验数据较好地符合外, 其他 k^{ET} 的数值分别取

5000s^{-1} , 20000s^{-1} , 30000s^{-1} 计算得到三条曲线在整个拟合时间段内都不能和实验曲线很好地符合. 这正是由于我们仅仅考虑了 D-A 能量传递一种机制所造成的. 实际上在该体系内, 还存在较强的 D-D 间能量迁移. 它对 $^4\text{S}_{3/2}$ 态的发光时间衰减有着重要的影响.

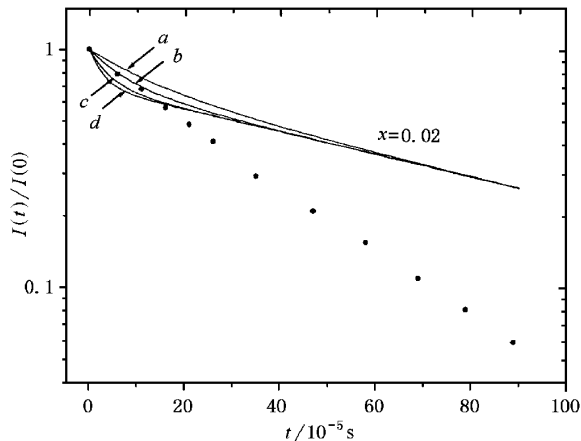


图 3 利用 V-F 模型只调节 k^{ET} 的值对摩尔掺杂浓度为 0.02 的发光时间衰减实验曲线的拟合. 实线 a 对应 k^{ET} 的值为 5000s^{-1} , 实线 b 对应 k^{ET} 的值为 10000s^{-1} , 实线 c 对应 k^{ET} 的值为 20000s^{-1} , 实线 d 对应 k^{ET} 的值为 30000s^{-1} .

3.3 用 V-F-B 模型拟合

由上述可见, 将 D-D 间的能量迁移也考虑进来是非常必要的, 我们是利用 V-F-B 综合模型将 D-D 能量迁移合理地包括进来的. 从上面的计算得知, 对于 Er^{3+} 掺杂浓度 x 为 0.001 (此时 D-D 能量迁移不重要), k^{ET} 取值为 10000s^{-1} 时, 可以得到较好的拟合结果. 于是在下面用 V-F-B 模型拟合衰减曲线时, 将 k^{ET} 的值固定为 10000s^{-1} , 而只调节平均跳跃时间 τ_0 这一个参数的取值. 当 τ_0 的取值如表 2 所示时, 我们的拟合和 Okamoto 等人利用 Y-T 模型进行的拟合一样成功 (如图 2), 这说明了 V-F-B 模型在该体系应用得也很好.

表 2 平均跳跃时间 τ_0 的拟合值和 τ_0' 值随 D 离子摩尔浓度 x_D 的变化

x_D	0.001	0.003	0.010	0.020
τ_0 拟合值/ms	3.333	1.000	0.200	0.085
τ_0' 值/ms	1.433	0.477	0.143	0.071

平均跳跃时间 τ_0 是与体系内 D-D 能量迁移速率相联系的一个量, 它表示的是平均经过 τ_0 这么长

的时间间隔, 能量在 D 离子之间迁移一次. 当 D 离子的摩尔掺杂浓度 x_D 增加时, D 离子间的平均距离就变小, 能量发生一次迁移的平均时间 τ_0 也就相应地缩短. 因而平均跳跃时间 τ_0 与 D 离子的摩尔掺杂浓度 x_D 应该存在着密切的联系. 图 4 用对数坐标给出了平均跳跃时间 τ_0 拟合值与 Er^{3+} (D) 离子摩尔掺杂浓度 x_D 的关系. Watts 曾经在文献 [8] 给出了当 D-D 间平均跳跃时间 τ_0 远小于 D 离子的本征寿命且 D-D 间作用为偶极-偶极作用时, τ_0 与 D 离子密度 C_D 的近似关系为 $\tau_0 \cong (27/8\pi^3) \cdot C_{\text{DD}}^{-1} \cdot C_D^{-2}$ (也即与 x_D 的 -2 次方成正比). 我们把 Okamoto 等人 [9] 得到的 C_{DD} 的值 $7.0 \times 10^{-40} \text{cm}^6/\text{s}$ 带入上面提到的 Watts 给出的近似关系式, 得到了 τ_0 的理论计算值, 并将其在图 4 中给出. 从图 4 看出, 我们的 τ_0 拟合值点连线的斜率约为 -1.237, 并不是 -2, 并且我们用 V-F-B 模型拟合得到的 τ_0 比用 Watts 的公式计算得到的 τ_0 小 1—2 个量级. 这很可能是因为在我们的研究的 $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_3$ 体系内 D 离子的掺杂浓度比较低, D 离子间的平均跳跃时间 τ_0 并不满足远小于 D 离子的本征寿命这一条件, 而是和 D 离子的本征寿命在同一量级, 甚至大 10—30 倍.

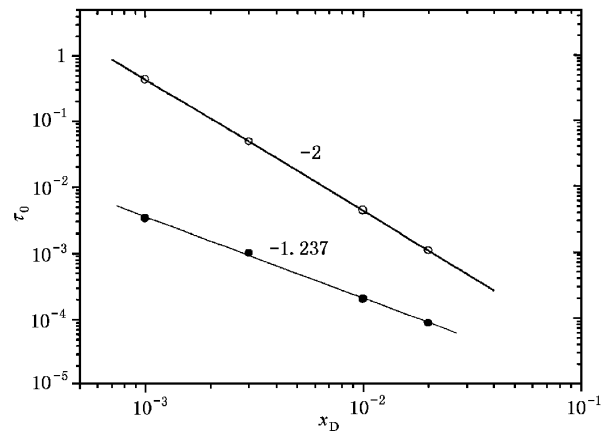


图 4 平均跳跃时间 τ_0 的对数值 $\log_{10} \tau_0$ 随 D 离子摩尔浓度 x_D 的对数值 $\log_{10} x_D$ 变化 (实点为 τ_0 的拟合值, 圆圈为根据 Watts 的近似公式得到的理论计算值)

3.4 τ_0 值的另一种估算

最后我们还对通过 (5) 式的第一项 $I_0(t) \cdot \exp(-t/\tau_0)$ 来确定 τ_0 的值作了尝试. 从第二部分的所述已知, $I_0(t) \cdot \exp(-t/\tau_0)$ 代表的是能量从某个特定的施主 D 传递到受主和其他的施主 (并且不

计后一施主激发对激发态布居的贡献)所造成的激发态布居概率的衰减. 如果我们将 D-A 能量传递与 D-D 能量迁移同时纳入 V-F 壳层模型给出的发光时间演化表达式(3), 则得到了相应的 $I(t)$, 虽然 $I(t)$ 不是在 $I_0(t)$ 简单地乘上一个指数衰减因子(因 V-F 模型计入了很多施主间的迁移), 但是它应近似等于 $I_0(t) \cdot \exp(-t/\tau_0)$. 从 Okamoto 等人的结果知, D-D 间作用也为偶极-偶极作用, 于是在计算 $I(t)$ 时, 参数 s 仍取为 6; 本征衰减率 k^0 仍取 1083.4s^{-1} , 因为 Er^{3+} 既是施主也是受主, 所以壳层参数 R_n 也完全一样, 最近邻能量传递率 k^{ET} 应为 157200s^{-1} ($k^{\text{ET}} = (C_{\text{DA}} + C_{\text{DD}}) \cdot R_1^{-6}$). 图 5 给出了 $\ln[I_0(t)/I(t)]-t$ 曲线, 此曲线的斜率应为 τ_0 的倒数. 通过对上升段曲线(此段曲线恰对应于 D-D 迁移对施主发光衰减影响最明显的时间段, 以后衰减主要由 D-A 传递决定)进行分析, 我们得到了与四种施主浓度相对应的平均跳跃时间 τ_0' 值(如表 2), 并将 τ_0' 的值和前面用 V-F-B 模型进行拟合获

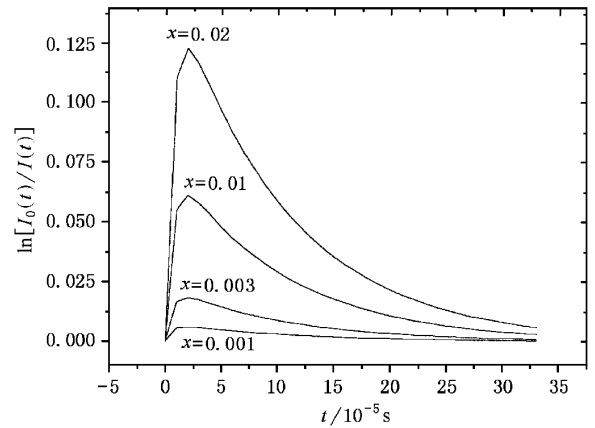


图 5 $\ln[I_0(t)/I(t)]$ 随时间 t 的变化曲线

得的 τ_0 拟合值进行比较, 发现它们均在同一量级, 且在 x_D 较大时符合较好. 这不仅提供了估算 D-D 平均跳跃时间 τ_0 的另一种方法, 而且也说明了我们所用的 V-F-B 模型在一定程度上是内部自恰的、合理的.

[1] Th. Forster, *Ann. Phys.*, **2** (1948), 55.
 [2] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **21** (1953), 836.
 [3] M. Inokuti, F. Hirayama, *J. Chem. Phys.*, **43** (1965), 1978.
 [4] S. Vasquez, C. D. Flint, *Chem. Phys. Lett.*, **238** (1995), 378.
 [5] Y. Ma, K. Yan, B. Yang, S. D. Xia, *Acta Physica Sinica*, **48** (1999), 1361 [in Chinese] 马义, 闫阔, 杨波, 夏上达, *物理学报*, **48** (1999), 1361.]

[6] A. I. Burshtein, *Sov. Phys. JETP*, **35** (1972), 882.
 [7] M. Yokota, I. Taminoto, *J. Phys. Soc. Jap.*, **22** (1967), 779.
 [8] B. Di. Bartolo, *Optical Properties of Ions in Solids* (Plenum Press, New York and London, 1975), p. 307.
 [9] E. Okamoto, M. Sekita, H. Masui, *Phys. Rev.*, **B11** (1975), 5103.

A STUDY ON ENERGY TRANSFER AND ENERGY MIGRATION MODELS FOR RE IONS LUMINESCENCE SYSTEM*

WANG DIAN-YUAN¹⁾²⁾ XIE PING-BO³⁾ ZHANG WEI-PING³⁾ LOU LI-REN³⁾ XIA SHANG-DA¹⁾²⁾³⁾

¹⁾ (Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230036, China)

²⁾ (Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China)

³⁾ (Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 17 July 2000; revised manuscript received 11 August 2000)

ABSTRACT

By Application of the V-F-B model which is obtained by combining the Vasquez-Flint (V-F) model for donor-acceptor energy transfer and the model of Burshtein for donor-donor energy migration, the experimental luminescence decay curves of $^4S_{3/2}$ state of Er^{3+} in LaF_3 at 295K for four different concentrations are re-simulated successfully. It is found that in this system the donor-acceptor interaction is dipole-dipole interaction and that the donor-acceptor interaction constant C_{DA} is $4.75 \times 10^{-41} \text{ cm}^6/\text{s}$. The results are all in agreement with the previous results of Okamoto. However, the hopping time τ_0 obtained from the above simulation is proportional to $x_{\text{D}}^{-1.237}$ (x_{D} is the donor concentration), which is different from the theoretical dependence on the donor concentration (that is $\tau_0 \propto x_{\text{D}}^{-2}$). In addition, by considering donor-acceptor energy transfer and donor-donor energy migration within the V-F model at the same time, we obtain the estimated values of the hopping time τ_0' for four different concentrations, which are in reasonable agreement with the values of τ_0 obtained from the above simulation. It seems that the V-F-B model is rather self-consistent.

Keywords : energy transfer, energy migration, hopping time, cross-relaxation

PACC : 7820, 7855, 7860, 7866

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19874058).