

紫外激光晶体  $Ce^{3+} : LiSrAlF_6$  发光温度依赖中的陷阱效应魏亚光<sup>1</sup>, 施朝淑<sup>1,2</sup>, 周东方<sup>1</sup>, 陶德节<sup>3</sup>, 汤洪高<sup>1</sup>

(1. 中国科学技术大学 国家同步辐射实验室, 安徽 合肥 230029; 2. 中国科学技术大学 物理系, 安徽 合肥 230026;

3. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230061)

**摘要:** 在 105~300K 温区内, 测量了 X 射线激发下  $Ce^{3+} : LiSrAlF_6$  晶体发光强度的温度依赖 ( $I-T$ ), 在 237~300K 温区内发光强度有特殊的增强结构, 结合 105~300K 温区内热释光的测量, 证实这种发光强度的增强效应是由于陷阱参与发光过程所导致。通过对热释光曲线的进一步分析, 得到深度分别为 0.51eV 和 0.55eV 的陷阱能级, 这些陷阱主要源于  $Ce^{3+}$  取代  $Sr^{2+}$  所形成的杂质缺陷和基质  $LiSrAlF_6$  中的  $F^-$  空位以及  $Li^+$  空位所形成的本征缺陷。

**关键词:**  $Ce^{3+} : LiSrAlF_6$  晶体; 发光强度的温度依赖; 热释光; 陷阱; 紫外激光

**中图分类号:** O482.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7032(2001)03-0258-05

## 1 引 言

$Ce^{3+} : LiSrAlF_6$  晶体是一种潜在的高效, 连续可调的固体紫外激光材料。它以 266nm 为中心存在一个宽吸收带, 利用  $Nd^{3+} : YAG$  激光的四倍频 266nm 激光激发, 其激光输出从 285nm 至 297nm 连续可调, 峰值波长位于 290nm。此发射过程对应  $Ce^{3+}$  离子  $5d^1 \rightarrow 4f^1$  的电偶极跃迁<sup>[1~3]</sup>, 上能级寿命为 28ns<sup>[1]</sup>。当 266nm 泵浦光偏振方向平行于  $Ce^{3+} : LiSrAlF_6$  晶体的光轴时, 其  $\pi$  偏振斜率效率高达 29%<sup>[2]</sup>, 已在实验室中制成 289~293nm 连续可调, 激光线宽小于 0.1nm 的分布式  $Ce^{3+} : LiSrAlF_6$  激光器<sup>[4]</sup>。 $Ce^{3+} : LiSrAlF_6$  晶体不仅是一种连续可调的紫外激光材料, 可用于紫外差分吸收激光雷达系统<sup>[5]</sup>, 臭氧、芳香族化合物等的研究<sup>[2,3]</sup>, 而且也是一种快闪烁体。在 266nm 紫外光激发下,  $Ce^{3+} : LiSrAlF_6$  晶体发射谱是峰值位于 288nm、305nm, 半高宽依次为 11.6 和 24.7nm 的两个发射带, 对应于  $Ce^{3+}$  离子  $5d^1 \rightarrow 4f^1$  的跃迁, 是跃迁选择定则允许的电偶极跃迁, 因此是快发光, 发光衰减时间为 ns 级。

$Ce^{3+} : LiSrAlF_6$  晶体中存在一定的缺陷, 这些缺陷将导致  $Ce^{3+} : LiSrAlF_6$  晶体光学特性的改变, 如能量密度等激光性能、衰减时间 ( $\tau$ ) 以及发光强度 ( $I$ ) 等的变化。本文首次报道了此晶体发

光强度的温度依赖。从 X 光激发下的  $I-T$  关系中发现, 当温度高于 237K 时晶体发光强度“反常”增强, 这一“反常”现象与晶体中的缺陷密切相关。热释光是研究缺陷的有力工具, 通过热释光可以了解由于缺陷形成的陷阱及其种类、深度, 陷阱储存电子(空穴)的能力。我们通过热释光的测量, 解释了  $I-T$  关系中发光强度的“反常”增强。

## 2 实 验

实验使用的  $Ce^{3+} : LiSrAlF_6$  晶体由纯度为 99.99% 的  $LiF$ 、 $SrF_2$ 、 $AlF_3$  按化学剂量比均匀混合, 掺入少量纯度为 99.99% 的  $CeF_3$  通过提拉法生长而成。 $Ce^{3+}$  掺杂浓度为 500ppm, 晶体两面抛光, 其大小为  $10 \times 10 \times 1mm^3$ 。 $Ce^{3+} : LiSrAlF_6$  晶体的发射谱用日立 850 型荧光分光计进行测量。热释光和发光强度对温度的依赖实验中控温装置采用 C-100SB 可编程温度控制设定器, 其控温原理为传统的 PID 调控方法。加热装置为 TC-100U 可控硅电压调整器。样品室为自制真空低温系统。热释光测量时样品在 105K 温度下用 X 射线 (50kV, 30mA) 累计激发 2 分钟, 激发停止后, 从 105K 起, 以恒定的升温速率 (0.25K/s) 线性升温至 300K。在升温过程中测量晶体发光的积分强度随温度的变化 (即热释光曲线)。而在升温过程中, 在不同的温度点有 X 射线激发 (3 秒钟) 时测得的积分发光强度即为相应温度下晶体

收稿日期: 2000-06-18; 修订日期: 2001-01-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59732040)

作者简介: 魏亚光 (1973-), 男, 安徽人, 中国科学技术大学 98 级博士生, 主要从事新型闪烁体材料的研制及其发光动力学的研究。

的发光强度。

### 3 主要结果与讨论

图 1 是室温下由 266nm 紫外光激发得到的  $Ce^{3+} : LiSrAlF_6$  晶体发射光谱,利用高斯函数拟合得到峰值分别位于 288nm、305nm,半高宽依次为 11.6 和 24.7nm 的两个子发射带,对应于  $Ce^{3+}$  离子  $5d^1 \rightarrow 4f^1$  的电偶级跃迁。中心位于 288nm 的发射与  $t_{2g}(5d^1) \rightarrow {}^2F_{5/2}(4f^1)$  的跃迁相对应,中心位于 305nm 的发射则对应于  $t_{2g}(5d^1) \rightarrow {}^2F_{7/2}(4f^1)$  的跃迁,这些都是选择定则所允许的电偶级跃迁,因此是快发光,发光衰减时间为 ns 级。

$Ce^{3+} : LiSrAlF_6$  晶体发光的  $I-T$  曲线(图 2 (a))是在 105~300K 范围内线性升温的过程中,在不同温度下激发样品得到的定态发光。如果随着温度的变化,发光强度的衰减仅由热猝灭引起,则发光强度的温度依赖( $I-T$ )关系可由公式<sup>[6]</sup>

$$I(T) = \frac{I(0)}{1 + Ae^{-E/kT}} \quad (1)$$

来描述,式中  $I(0)$  为实验初始温度下的定态发光强度,  $A = \rho_{nr} / \rho_r$  ( $\rho_{nr}$ —无辐射跃迁几率,  $\rho_r$ —辐射跃迁几率),  $E$  是热激活能,  $k$  是波尔兹曼常数。

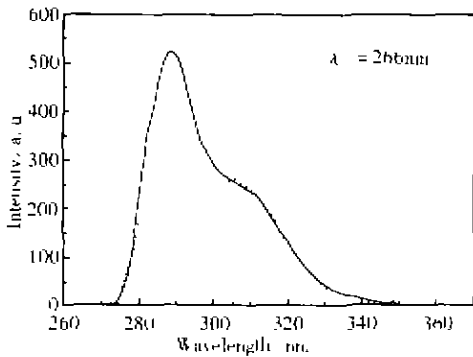


图 1  $Ce^{3+} : LiSrAlF_6$  晶体荧光发射谱,激发波长 266nm  
Fig.1 Emission spectrum of  $Ce^{3+} : LiSrAlF_6$  crystal excited by 266nm.

如图 2(b) 所示的  $I-T$  曲线(虚线)为符合热猝灭规律((1)式)的理论值,即随温度升高,发光强度迅速地单调下降。而从图 2(a) 中明显可见,在 105~237K 温区,晶体定态发光强度逐渐减弱,符合温度猝灭(图 2(b))的规律,然而从 237K 开始,光强“反常”升高,直至 300K 形成峰形结构,完全偏离了热猝灭规律。我们认为在一定温区内发光强度的温度依赖出现的特殊现象,可能与晶体中的陷阱有着密切关系。

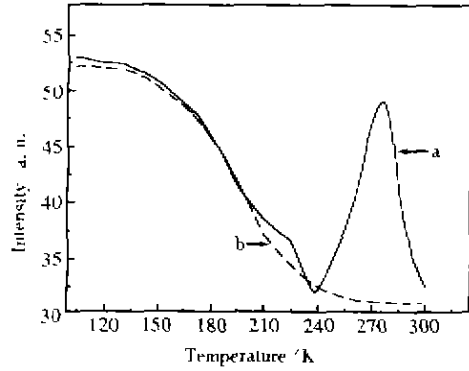


图 2  $Ce^{3+} : LiSrAlF_6$  晶体发光的  $I-T$  曲线  
(a)实验值;(b)理论值

Fig.2  $I-T$  curves of  $Ce^{3+} : LiSrAlF_6$  crystal.

(a)Experimental curve; (b)Theoretical curve.

热释光是研究陷阱的有力工具,因此我们对  $Ce^{3+} : LiSrAlF_6$  晶体的热释光进行了测量,从测量结果(图 3(a))看到在 230~290K 温区存在峰值位于 258K、274K 的两个热释光峰,这两个峰分别对应于不同深度的陷阱能级,源于不同的缺陷。

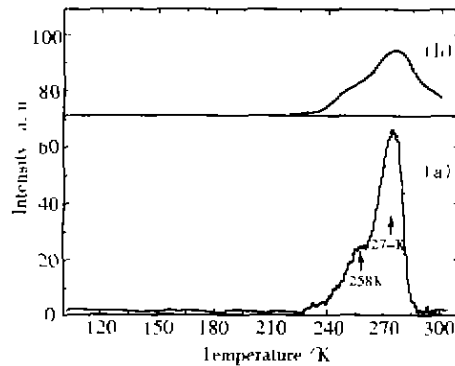


图 3 (a) $Ce^{3+} : LiSrAlF_6$  晶体热释光曲线;(b)  $I-T$  曲线中发光增强部分曲线

Fig.3 (a) Thermoluminescence (TL) of  $Ce^{3+} : LiSrAlF_6$  crystal; (b) The enhanced part of  $I-T$ .

根据热释光的动力学方程, Garlick 和 Gibson 推导出在热释光曲线的初始上升部分与温度是指数关系<sup>[7]</sup>:

$$I = C \times \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2)$$

式(2)中  $E$  为陷阱能级深度,  $k$  是波尔兹曼常数,  $C$  为常数。由(2)式可得

$$\ln(I) = C^* + \left(-\frac{E}{k}\right) \frac{1}{T} \quad (3)$$

其中  $E$  为陷阱能级深度,  $k$  是波尔兹曼常数,  $C^*$  为常数。根据(3)式在热释光曲线初始上升区对

$\ln(I)$ 与  $1/T$  的关系作图,就能得到直线的斜率  $(-E/k)$ ,进而求出陷阱能级深度  $E$ 。将实验数据按照(3)式处理,得到 258K 热释光峰对应的陷阱能级深度为 0.51eV。对于 274K 的峰,(3)式已不再适用,我们利用 Urbach 经验公式  $E(\text{eV}) = T_m(k)/500^{[8]}$  估算得到 274K 热释光峰对应的陷阱能级深度为 0.55eV ( $T_m$ : 热释光峰值温度)。

$\text{Ce}^{3+}:\text{LiSrAlF}_6$  晶体的热释光曲线(图 3(a))中热释光峰出现的温区(230~300K)恰好与  $I-T$  曲线实验值偏离理论值的温区相符。将  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiSrAlF}_6$  晶体  $I-T$  曲线实验值与理论值相减,得到发光增强的部分(图 3(b)),与热释光曲线(图 3(a))比较,它们出现在相同的温区,且有着相似的峰形,即是  $I-T$  曲线在 230~300K 温区发光的“反常”增强部分与同一温区内的热释曲线几乎完全对应,这一结果表明  $I-T$  曲线中的“反常”结构的确是源于陷阱的作用。其发光过程如图 4 所示:在  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiSrAlF}_6$  晶体发光温度依赖的测量过程中,较低温度时,由于 X 射线的激发,一部分载流子弛豫到发光中心,参与发光,从而得到 X 射线激发下定态发光强度(图 2(b));同时,另一部分电子被陷阱俘获而储存起来,陷阱中的电子获释几率正比于  $\exp(-E/kT)$ ,其中  $E$  为陷阱深度, $T$  是温度。因此对于一定深度的陷阱,在较低的温度下,电子获释几率很小,将被束缚在陷阱中,随着温度的升高,储存于陷阱中的电子释放几率迅速增大,当温度足够高时就从陷阱中释放出来,这些从陷阱中释放出的电子经过导带进而为发光中心所俘获参与发光,形成一定强度的发光(图 3(b))。由于恒定激发(X 光)下上述两个动力学过程的并存,实验中得到的  $I-T$  曲线就是两部分发光的叠加(图 2(a)),即实际的  $I-T$  曲线是定态发光与低温激发时储存于陷阱的电子释放后参与发光两部分的叠加。当温度较高时,由于温度猝灭发光减弱,后一部分由于陷阱电子释放而增加的发光就更为明显。对于空穴型陷阱可以得到同样的结论。这与闪烁体  $\text{PbWO}_4$  发光强度的温度依赖中出现的情况类似<sup>[9,10]</sup>,而在  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiSrAlF}_6$  晶体中的这种陷阱效应尤为典型。

前面提到的陷阱是  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiSrAlF}_6$  晶体中缺陷效应的一种形式,这些缺陷是如何形成的呢?

随着晶体生长技术的提高, $\text{Ce}^{3+}:\text{LiSrAlF}_6$  晶体中的本征缺陷可以被大大减少,而由于  $\text{Ce}^{3+}$

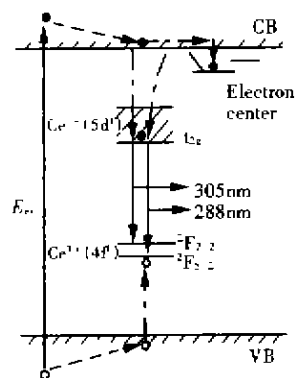


图 4  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiSrAlF}_6$  晶体能级示意图

Fig. 4 Energy level diagram of  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiSrAlF}_6$  crystal. 的掺入  $\text{LiSrAlF}_6$  晶体中的杂质缺陷必然存在。 $\text{Ce}^{3+}$  半径为 0.115nm,  $\text{LiSrAlF}_6$  晶体中  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  以及  $\text{Al}^{3+}$  半径依次为 0.088、0.127 和 0.067nm。 $\text{Ce}^{3+}$  取代  $\text{Li}^+$  很困难,一则电荷数相差大,二则  $\text{Ce}^{3+}$  半径大于  $\text{Li}^+$ ;而  $\text{Ce}^{3+}$  替换  $\text{Al}^{3+}$  时,虽然两者电荷数相同,但  $\text{Ce}^{3+}$  半径 0.115nm 远大于  $\text{Al}^{3+}$  半径 0.067nm,从而这一替换也不易实现; $\text{Ce}^{3+}$  半径略小于  $\text{Sr}^{2+}$ ,相对而言  $\text{Ce}^{3+}$  最可能取代  $\text{Sr}^{2+}$  占据其格位<sup>[10]</sup>。由于  $\text{Ce}^{3+}$  取代  $\text{Sr}^{2+}$ ,形成局域的正电中心,可以俘获电子,是电子陷阱(处于空导带底之下),同时  $\text{F}^-$  空位也是氟化物中常有的缺陷,即  $\text{F}^+$  心(正电中心),具有俘获电子的能力,形成电子陷阱。晶体中电荷不平衡须要得到电荷补偿,使晶体呈电中性,这种电荷补偿可以通过阳离子空位,或者阴离子填隙来实现。在  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiSrAlF}_6$  晶体中, $\text{F}^-$  半径为 0.136nm,很难形成间隙的  $\text{F}^-$ ;对于阳离子空位的形成,一般来说原子量较小的阳离子比较容易形成空位,另外在  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiSrAlF}_6$  晶体生长过程当中, $\text{LiF}$  在原料中最容易挥发,因此晶体中的阳离子空位主要为  $\text{Li}^+$  空位。 $\text{Li}^+$  空位做为负电中心起着电荷补偿的作用,是空穴陷阱。因而  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiSrAlF}_6$  晶体中电子和空穴陷阱都有可能存在(TL 方法不能区分二者)。

## 4 结 论

$\text{Ce}^{3+}:\text{LiSrAlF}_6$  晶体发光的  $I-T$  曲线中其反常增强是由于低温下陷阱中填充的电子(空穴)在升温过程中释放参与发光所致。在 105~300K 温区内  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiSrAlF}_6$  晶体存在 258K, 274K 两个热释光峰,对应的陷阱能级深度分别为 0.51eV, 0.55eV。 $\text{Ce}^{3+}:\text{LiSrAlF}_6$  晶体中存在

$Ce^{3+}$  取代  $Sr^{2+}$  从而占据其格位形成的杂质缺陷和晶体中本征的  $F^-$  空位,这两种结构缺陷都会形成电子陷阱;而基质  $LiSrAlF_6$  中起电荷补偿作用的  $Li^+$  空位,是某些空穴陷阱的起源。

### 参 考 文 献:

- [1] Pinto J F, Rosenblatt G H, Esterowitz L. Tunable solid-state laser action in  $Ce^{3+} : LiSrAlF_6$  [J]. *Electron. Lett.*, 1994, 30(3):240-241.
- [2] Marshall C D, Steth J A, Payne S A. Ultraviolet laser emission properties of  $Ce^{3+}$ -doped  $LiSrAlF_6$  and  $LiCaAlF_6$  [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1994, 11(10):2054-2065.
- [3] S. G. Anderson, New material promises tunable UV output [J]. *Laser Focus World*, 1994, 5:20-23.
- [4] Pinto J F, Esterowitz L. Distributed-feedback, tunable  $Ce^{3+}$ -doped colquirite laser [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71(2):205-207.
- [5] Gerard J Megie, Gerard Ancellet, Jacques Pelon. Lidar measurements of ozone vertical profiles [J]. *Appl. Opt.*, 1985, 24(21):3454-3463.
- [6] Cooke D W, Muenchausen R E, Bennett B L, et al. Temperature-dependent luminescence of cerium-doped ytterbium oxyorthosilicate [J]. *J. Lumin.*, 1998, 79:185-190.
- [7] Garlick G F J. *Luminescent Materials* [M]. London: Oxford University Press, 1949.
- [8] *Solid State Luminescence* [M]. Edited by Chinese Academy of Science Jilin Institute of Physics and University of Science and Technology of China, 1976, 457 (in Chinese).
- [9] Wei Yaguang, Shi Chaoshu, Ye Xiaoling, et al. Studies on thermoluminescence of  $PbWO_4$  crystals [J]. *Chin. J. Lumin.*, 1999, 19(Supp.)127-129 (in Chinese).
- [10] Wei Yaguang, Shi Chaoshu, Liao Jingying. Temperature dependence of luminescent intensity of  $PbWO_4$  crystals [J]. *Acta Optica Sinica*, 2000, 20(10):1417-1420 (in Chinese).
- [11] Kathleen I Schaffers, Douglas A Keszler. Structure of  $LiSrAlF_6$  [J]. *Acta Cryst.*, 1991, C47:18-20.

## Traps Effect on Temperature Dependence of Luminescent Intensity of $Ce^{3+} : LiSrAlF_6$ UV Laser Crystal

WEI Ya-guang<sup>1</sup>, SHI Chao-shu<sup>1,2</sup>, ZHOU Dong-fang<sup>1</sup>, TAO De-jie<sup>3</sup>, TANG Hong-gao<sup>1</sup>

(1. National Synchrotron Radiation Laboratory, Hefei 230029, China;

2. Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

3. Anhui Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230061, China)

**Abstract:**  $Ce^{3+} : LiSrAlF_6$  crystal is a solid-state laser material potentially capable of efficiently producing tunable ultraviolet (UV) output. Recent results suggest that it may be the most efficient continuously tunable, rare earth doped UV laser material reported to date. There are some defects in  $Ce^{3+} : LiSrAlF_6$  crystal. These defects will affect the laser and luminescence properties of crystal.

In this paper, the temperature dependence of luminescent intensity ( $I-T$ ) of  $Ce^{3+} : LiSrAlF_6$  crystal with X-ray excitation from 105K to 300K has been studied. The luminescent intensity is enhanced "specially" in the range of 237~300K, which is probably caused by traps. In order to verify our surmise, we investigated the thermoluminescence of  $Ce^{3+} : LiSrAlF_6$  crystal from 105~300K with X-ray excitation at 105K for two minutes. From 237~300K, two peaks locate at 258K and 274K respectively. These two peaks are accord to two kinds of traps, whose depth are 0.51eV (258K) and 0.55eV (274K). Comparing  $I-T$  curve with TL curve, the enhanced part of  $I-T$  curve is coincided with temperature range in which TL peaks locate. Because the TL peaks originate from traps, we suggest that the special structure of  $I-T$  curve

is caused by the traps effect. That is, during the period of measuring the  $I$ - $T$ , at lower temperature, some charge carriers relax to luminescent center and luminesce, while some other charge carriers is captured by traps. The release probability of bonded carriers is described as  $C \times \exp(-E/kT)$ , where  $C$  is a constant,  $E$  is the depth of trap and  $T$  is temperature. With the temperature rising, the bonded charge carriers will release from the traps at higher temperature, via conduct band then relax to luminescent center and give out light, which make the intensity of luminescence enhanced.

The origination of defects of  $Ce^{3+} : LiSrAlF_6$  crystal is discussed too. It is primary that  $Ce^{3+}$  occupies the sublattice of  $Sr^{2+}$  in  $Ce^{3+} : LiSrAlF_6$  crystal, forming  $Ce_{Sr}^{3+}$  defect. Generally, fluorine vacancies ( $V_F$ ) always exist in fluoride.  $Ce_{Sr}^{3+}$  and  $V_F$  are negative charge center, which form electron traps. The lithium vacancies ( $V_{Li}$ ) are principal positive charges, which compensate the negative charge  $Ce_{Sr}^{3+}$  and  $V_F$ ,  $V_{Li}$  form hole traps.

In conclusion, the "special" structures of  $I$ - $T$  curve in the range of 237~300K is explained by the traps effect, which is verified by means of TL. The depths of two traps are 0.51eV and 0.55eV respectively. These traps mainly originate from  $Ce_{Sr}^{3+}$  and some intrinsic defects such as  $V_F$  and  $V_{Li}$ .

**Key words:**  $Ce^{3+} : LiSrAlF_6$  crystal; temperature-dependence of luminescence; trap; thermoluminescence; UV laser

Received 18 June 2000

征订启事

## 欢迎订阅 欢迎投稿 《光学 精密工程》双月刊

《光学 精密工程》是中国科学院长春光学精密机械与物理研究所和中国仪器仪表学会精密机械分会主办的专业性学术期刊,由科学出版社出版。著名科学家王大珩院士、唐九华院士担任顾问,陈星旦院士任编委会主任,中国科学院院长助理、青年科学家曹健林博士担任主编。

《光学 精密工程》坚持学术品位,集中报道国内外现代应用光学、光学工程技术、光电工程和精密机械、光学材料、微纳科学与技术、医用光学、先进加工制造技术、信息与控制、计算机应用以及有关交叉学科等方面的最新理论研究、科研成果和创新能力。

- ★ 中国科技论文统计源期刊      ★ 中国学术期刊综合评价数据库来源期刊
- ★ 入编《中国学术期刊(光盘版)》      ★ 入编《中国期刊网》<http://gxjm.chinajournal.net.cn>
- ★ 入编万方数据资源系统数字化期刊  
<http://www.chinainfo.gov.cn/periodical/gxjmgc/index.htm>
- ★ 中国科学引文数据库来源期刊
- ★ 英国科学文摘(SA)、美国化学文摘(CA)和俄罗斯文摘杂志(PЖ)定期收录的中文期刊。

地 址: 长春市人民大街 140 号

国内邮发代号: 12-166

《光学 精密工程》编辑部

国外发行代号: 4803BM

邮 编: 130022

定 价: 10.00 元/期

电 话: (0431)5684692-2331

账 户: 中科院长春光学精密机械与物理研究所

E-mail: [gxjmgc@ciomp.ac.cn](mailto:gxjmgc@ciomp.ac.cn)

银 行: 中行吉林省分行营业部

<http://www.ciomp.ac.cn>

账 号: 051700011125