

脉冲强磁场下稀土材料的发光行为研究*

韩俊波 韩一波 李亮[†]

(华中科技大学 国家脉冲强磁场科学中心 武汉 430074)

2015-04-24收到

[†] email: liangli44@mail.hust.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20160104

Optical properties of rare earth ion doped luminescent materials under a pulsed high magnetic field

HAN Jun-Bo HAN Yi-Bo LI Liang[†]

(Wuhan National High Magnetic Field Center, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

摘要 脉冲强磁场具有峰值磁场强及扫场速度快的特点, 在一个磁场脉冲内可获得从零场到最高磁场强度的全部数据, 因而测量结果具有较高的精确度和对比度。稀土发光材料因具有发光谱线丰富、发光效率高的特点, 在照明、显示和传感等领域有着广泛的应用。在强磁场作用下, 稀土发光材料展现出发光强度和颜色可调的特征, 在磁场传感、磁场标定和磁控发光器件等方面有重要应用价值。文章利用武汉国家脉冲强磁场科学中心磁光测量装置, 系统地研究了铒、镱等稀土元素掺杂的发光材料在脉冲强磁场作用下的发光光谱、发光强度以及精细能级结构等特征随磁场变化的规律, 初步探索了脉冲强磁场下的磁光谱在晶体结构分析、能级结构确定、磁场标定以及磁场传感等方面的应用。

关键词 强磁场, 脉冲强磁场, 光致发光, 稀土发光材料

Abstract Due to the high peak intensity and fast sweep rate of pulsed magnetic fields, magneto-optical measurements have the advantages of fast data acquisition, good accuracy and contrast, and low system errors which could arise from environmental fluctuations. Rare earth luminescent materials have broad applications in lighting, display, and sensing, thanks to their rich, strong, and sharp spectral lines in both visible and near infrared wavelength regions. When a high external magnetic field is applied, these materials exhibit behaviors such as PL enhancement, PL suppression, and color change, which make them very useful in magnetic field calibration, and magnetically controlled photonic and optical devices. In this paper, the evolution characteristics of the PL spectra, PL intensity, and fine electronic structures of erbium and europium doped luminescent materials under pulsed high magnetic fields are investigated with the magneto-optical facilities in Wuhan National High Magnetic Field Center. The applications of pulsed high magnetic fields in various areas, for example, crystal structure exploration, electronic structure characterization, magnetic field calibration, and magnetic field sensing, are described as well.

Keywords high magnetic field, pulsed high magnetic field, photoluminescence, rare earth luminescent material

* 国家自然科学基金(批准号: 11404124, 11104097)资助项目

1 引言

稀土化合物发光材料因具有吸收能力强、转换效率高、发射光谱范围广(覆盖紫外到红外光波段)和物理化学性质稳定等优点,被广泛应用于发光器件^[1]、激光晶体^[2]、太阳能转换介质^[3]、激光放大器^[4]、集成波导^[5]以及生物检测^[6, 7]等领域。在众多稀土元素发光材料中,铈、镨等元素发光材料因在可见光和近红外光波段有较高的发光效率及能量转换效率而备受关注。

近十几年来,如何提高发光材料的发光效率、精确控制样品尺寸和形状、丰富样品的光谱和挖掘材料的新特性等是科学研究关注的焦点^[8-27]。许多科研小组开展了大量深入的研究并取得了重要成果:(1)材料的发光效率受电子在激发跃迁中的激发效率、在不同能级间的转移效率和发射跃迁中辐射跃迁效率等因素影响,通过能级匹配设计、使用敏化剂和选择合适基质等手段,能大幅度提高材料的发光效率^[15, 16];(2)样品的尺寸、形状及表面特性会影响样品发光的光谱分布、发光稳定性和发光品质,采用湿化学生长技术可制备出最佳的均一单晶纳米棒、六角纳米盘、纳米圆盘和纳米颗粒^[17-21]等样品;(3)不同种类和价态的发光中心具有不同的发光光谱特征,对材料进行复合设计和采用共掺杂技术等可获得具有更多特征的复合发光谱^[22, 23];(4)在强磁场、强电场和高静压等极端条件作用下,材料的晶格参数和电子能级结构会发生变化,进而产生常规条件下观测不到的光谱特征和新奇发光特性^[24-27]。

磁场作用下电子的能级会发生移动、劈裂和交叉等,引起材料吸收特性及发光特性的变化;磁场也能使晶格产生畸变进而影响发光离子所处的晶体场强度等。2009年,比利时 Victor V. Moshchalkov 教授课题组利用 50 T 强磁场在铈掺杂纳米陶瓷玻璃中观测到了发光减弱现象^[24],打破了人们经验中磁场对稀土离子作用不强的认知。随后,法国 R. Valiente 等人利用强磁场和高静压条件研究了铈掺杂单晶薄膜的磁光谱特性^[25]。日

本 H. Katsuno 等人研究了铈掺杂砷化镓半导体在强磁场下的红外光谱特性^[26]。国内 Y.X Liu 等人研究了铈掺杂 NaGdF₄ 纳米晶在磁场下的发光上转换特性^[27]。强磁场下这些新的发光特性的发现和探索,使铈掺杂发光材料在纳米尺度磁场传感^[24]、压力传感^[25]和磁光检测^[27]等方面有了新的应用。

近三年来,我们利用武汉国家脉冲强磁场科学中心磁光实验站的条件,系统地研究了铈、镨等稀土元素掺杂的发光材料在强磁场作用下的发光行为。观测到了磁致发光增强、发光减弱、发光强度巨变等发光行为。通过对比分析光发射能级和光激发能级在磁场作用下的精细能级结构,揭示了稀土发光材料在磁场作用下产生各种不同发光行为的物理机理,为稀土发光材料在磁场标定、磁场传感、发光机制分析、磁控发光器件设计等方面的应用奠定了基础。

2 实验装置介绍

2.1 磁光科学实验站整体架构

脉冲强磁场磁光测量系统由光源系统、光路耦合系统、中心插件系统、光学探测系统、磁体系统、数据采集系统以及控制系统等几部分组成。图 1 为武汉国家脉冲强磁场科学中心磁光测量装置架构图。飞秒激光器(360—1600 nm)、氙离子激光器和溴钨灯(300—1600 nm)等光源输出的光通过光路耦合系统进入光纤,在中心插件内对样品进行激发和信号收集,信号光再通过光纤进入到光谱仪(200—1700 nm)等设备进行记录。磁体系统由样品腔液氮杜瓦(最低温度可达 1.8 K)、脉冲磁体(0—60 T, 100—290 ms)、磁体杜瓦等几部分组成。控制系统是磁光测量的心脏,它主要协调激光器、光谱仪、数据采集卡等设备在主控信号到来后有序地工作。在强磁场磁光实验过程中,光谱仪(含电荷耦合器件(CCD))的拍谱频率通常在 1000 帧/秒左右,从而在一个磁场脉冲内获取了从零场到最高磁场的

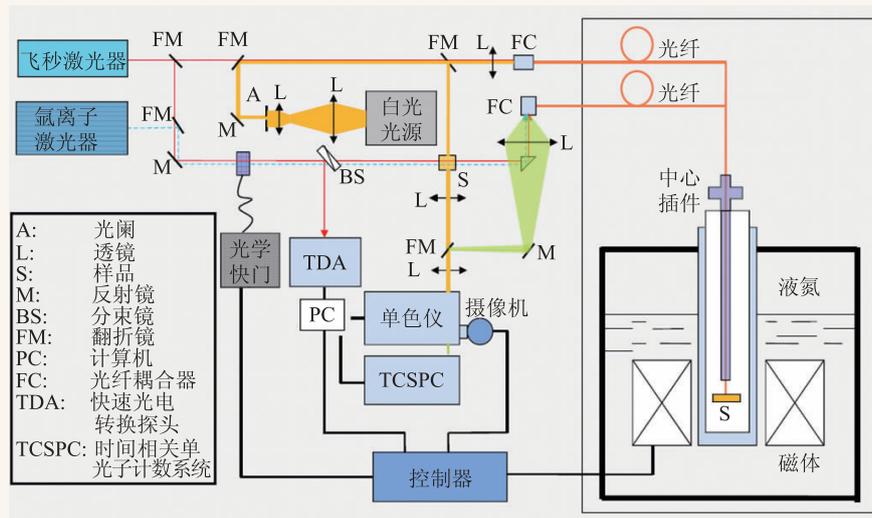


图1 脉冲强磁场磁光测量系统架构图(通过更换中心插件和配置不同光源和探测器, 来实现不同的磁光测量功能)

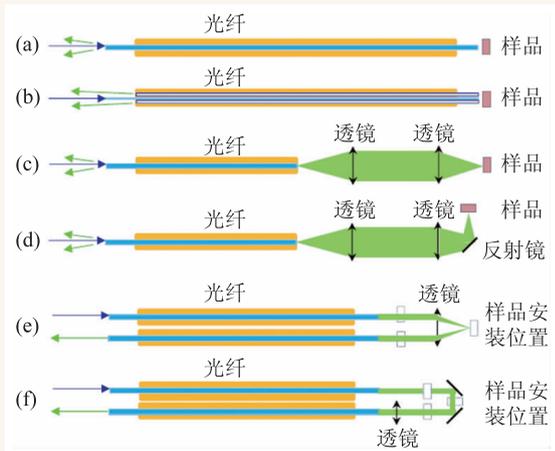


图2 磁光中心插件系统工作原理图: (a)和(b)分别是使用单根光纤和一束光纤设计的光致发光中心插件; (c)和(d)分别是由光纤、反射镜和透镜组合设计的光致发光和电致发光中心插件; (e)和(f)是两种具有不同光路几何配置的吸收/反射谱测量光路, 根据测量需求, 样品、偏振片需要安放在不同的位置

2.2 磁光中心插件工作原理

磁光中心插件是安装在磁体中用于放置样品和耦合光路的功能部件。由于脉冲磁体中心孔径大小受制于高的磁场强度, 中心插件直径通常在10 mm以内。如何有效地激发样品并收集信号是磁光中心插件设计必须考虑的重要因素。国际上通常采用图2(a)和图2(b)所示的安装

难度较小的纯光纤光路, 但光路收集效率不高。为了提高样品的激发效率和收集效率, 我们将光纤和微透镜、微棱镜进行组合, 设计了图2(c)—(f)所示的中心插件光路。大大提高了信号的收集效率, 并拓宽了可测量样品的范围。目前我们拥有图2中6种不同测量功能的中心插件, 可以开展法拉第型和沃伊特型光路配置下的各种光致发光、电致发光、吸收/反射谱和法拉第旋转等测量。

2.3 典型磁光结果

脉冲强磁场下磁光测量具有峰值磁场强度高和测量速度快的特点, 可以在一个磁场脉冲内获得从零场到最高磁场强度的全部磁光数据, 大大减小了环境和系统自身波动引起的实验误差, 提高了实验数据的精确度和对比度。如图3(a)所示是在一个磁场脉冲内获得钕掺杂钒酸钇单晶的发光光谱数据。为了验证其可靠性, 我们对比测量了样品在16 T稳态场下的数据, 如图3(b)所示。蓝线是在16 T稳态场下测量的结果, 红线是在42 T脉冲强磁场下测量的结果, 二者符合得非常好。

3 钕掺杂发光材料在磁场作用下的发光行为

3.1 钕掺杂钒酸钇单晶在脉冲强磁场下的发光行为^[28]

图4是样品在温度80 K、波长407.6 nm激光激发条件下, Er³⁺掺杂含量为2at.%的Er³⁺:YVO₄单晶的积分发光强度和吸收率随磁场变化曲线。图

4(a)和(b)分别是磁场升场和降场550 nm绿光发光带的发光数据。从图4(a)中可以看出,随着磁场从0 T逐渐增加到42 T,绿光的发光强度呈单调下降变化。该结果和Victor V. Moshchalkov等人报道的铈掺杂纳米玻璃陶瓷中的结果相近^[24]。但图4(b)的

降场数据显示,样品的发光强度先增强后减弱,且曲线上有很多精细的结构。升场和降场数据的差别是由于升场磁场变化率大、数据点少以及样品响应慢等因素造成。图4(c)是样品1550 nm发光带在磁场降场过程中的发光数据,该发光带发光强度随磁场变化规律和绿光相近。图4(d)给出了样品在激发波长(407.6 nm)处的光吸收强度随磁场变化规律,该吸收曲线和降场的发光曲线的变化趋势基本一致,由此可知,磁场诱导的样品发光强度改变是由磁场引起的吸收率变化引起的。采用380 nm激光激发时也观测到了类似的结果^[28]。

3.2 铈掺杂钒酸钇单晶在脉冲强磁场作用下的发光巨增强效应^[29]

从上节研究结果可以看出,磁场能够通过调制激发能级的吸收效率改变样品的发光强度。那么曲线上的精细的结构是由什么引起的呢?为了解决这一问题,我们需要选择具有窄光谱线宽的激发光源。氙离子激光器发出的488 nm激光的半高宽约为0.1 nm,同时也处于铈掺杂钒酸钇单晶490 nm的吸收带上,因此该激光谱线恰好满足需求。图5是488 nm氙离子激光激发的光致发光谱随磁场的变化曲线。从图中可以看出,当磁场从0 T逐渐增强到42 T的过程中,样品的发光强度会产生剧烈的变化。在0—42 T磁场范围内,可

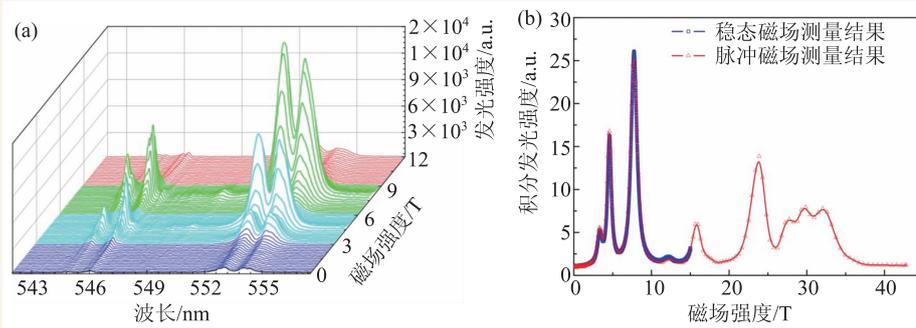


图3 铈掺杂钒酸钇单晶的光谱和积分发光强度随磁场的变化规律:(a)0—12 T磁场下的发光光谱,该图中所有光谱是在一个磁场脉冲下测量完成,光谱的采集速率为1000帧/秒;(b)样品的积分发光强度随磁场变化曲线图,蓝线是在16 T稳态场下测量的结果,红线是在42 T脉冲强磁场下测量的结果

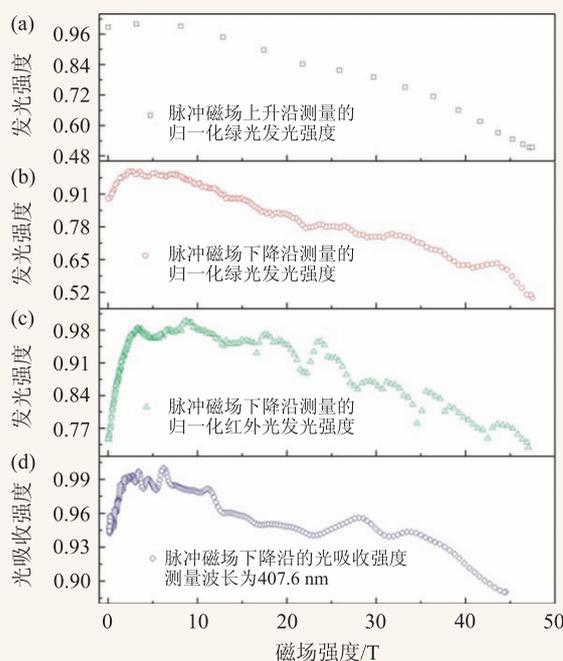


图4 80 K温度下,Er³⁺:YVO₄单晶的积分发光强度和吸收率随磁场变化曲线:(a)和(b)分别是磁场升场和降场过程对应的550 nm绿光发光带发光强度数据;(c)是磁场下降过程对应的1550 nm红外发光带发光数据;(d)是样品光吸收强度随磁场变化曲线,激发激光的中心波长是407.6 nm

以清晰地观测到9个明显的发光增强峰。

为了弄清Er³⁺:YVO₄单晶发光增强效应的作用规律,我们详细研究了4.2—265 K温度范围和0—15 T磁场区间内样品发光特性的演变规律,如图6所示。从图中可以观察到,当样品的温度较高(>180 K)时,由磁场引起的发光增强现象不明显,磁场的作用基本可以忽略。随着温度的降

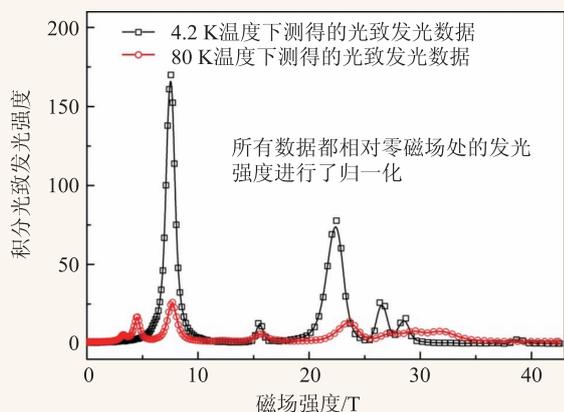


图5 Er³⁺:YVO₄单晶在液氮和液氦温度下发光强度随磁场的变化曲线(激光波长为488 nm, 是氩离子激光器产生的激光的波长)

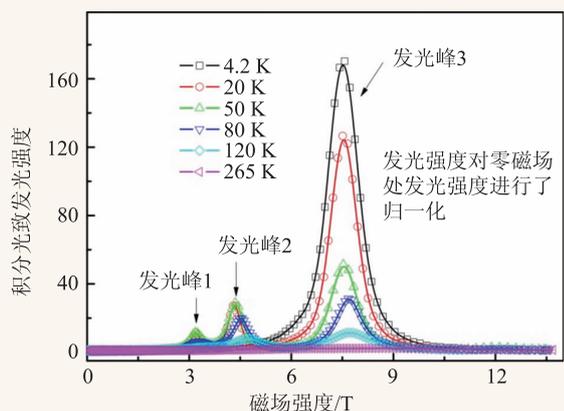


图6 Er³⁺:YVO₄单晶在不同温度下, 绿光积分发光强度随磁场变化曲线(所用激光是氩离子激光器产生的488 nm激光)

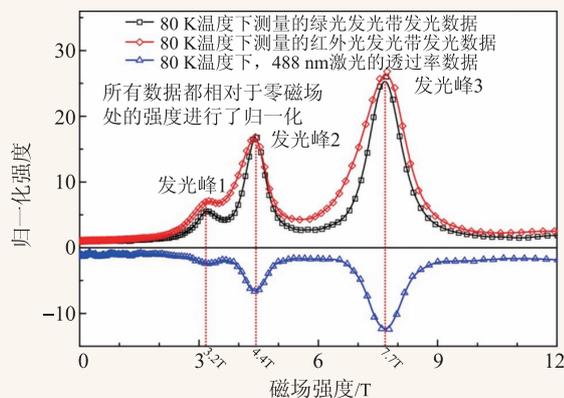


图7 Er³⁺:YVO₄单晶在80 K温度环境中, 样品绿光发光带积分光致发光强度、红外光发光带积分光致发光强度以及488 nm激发光的透过率随磁场变化的曲线

低, 逐渐出现多个发光增强峰, 在4.2 K时, 最大增强倍数达170倍。

从上文407.6 nm激光激发下样品的磁致发光行为可知, 样品的吸收率对其发光强度有很大的调制作用。我们研究了样品的绿色发光带和红外发光带积分发光强度随磁场以及激光的透过率随磁场的变化规律, 如图7所示。从图中可以看出, 当样品的发光强度在磁场的作用下发生增强时, 其对激发光的吸收效率也发生对应改变。样品发光增强越多, 对激光的吸收就越多, 这表明样品在发光增强的过程中, 电子从基态跃迁到激发态的几率增加。图7中的绿色发光和红外发光是在同一磁场脉冲下同时采集的数据, 可以看出绿光和红外光的增强规律几乎相同。这表明强磁场诱导的样品的激发效率改变是影响样品发光强度变化的主要因素。

为了研究样品发光增强的根源, 我们测量了样品在490 nm吸收带的吸收谱随磁场的变化规律, 如图8所示。图8(a)给出了各个不同磁场强度下的吸收谱, 可以清楚地看出在488 nm附近样品有487.4 nm、488.3 nm、489.3 nm和490.4 nm等4个明显的吸收峰, 这些吸收峰在磁场作用下进一步发生劈裂和移动; 图(b)给出了4个吸收峰的峰值波长随磁场的变化曲线, 为了清楚地反映激发光的能量和吸收峰的相对关系, 我们用横虚线将激光波长标识出来。可以看出, 在测试范围内, 至少有三个吸收子峰在磁场的作用下, 与488 nm的氩离子激发光发生交叠。通过分析发现, 它们发生交叠的磁场强度分别约为3.2 T, 4.4 T和7.7 T。此时, 其吸收峰的峰值波长与激发光的波长相匹配, 提高了激发光的泵浦效率。因此, 可以推测样品发光增强效应主要是由磁场导致的共振激发引起的。

3.3 发光巨增强效应在磁场标定中的应用^[30]

磁场强度的精确标定在强磁场科学与技术中备受人们关注^[31-33]。目前常用的标定方法有磁致相变法(PTM)和塞曼劈裂法(ZSM)^[34, 35]。然而这两种方法均需要在低于70 K的温度下进行。PTM方法中相变对磁场的低灵敏性(~1 T)以及ZSM方法

中样品激发态 g 因子的不确定性, 使得这两种方法均具有较低的精确性。因此, 寻找一种新的具有更高精度且操作简便的标定方法显得非常重要。

从上节研究中得知, 脉冲强磁场作用下, $\text{Er}^{3+}:\text{YVO}_4$ 单晶会产生多个发光增强峰, 通过使用理论计算或稳态场标

定的方法可以获知发光增强峰的峰位, 然后利用已知的峰位信息可以标定未知的磁场值(如图9所示)。由于晶体本身良好的稳定性和低廉的测量成本(液氮温度和几米长的光纤), 该标定方法有望成为高精度收集线圈标定和远程磁场探测的有效手段。

3.4 磁光谱在晶体场研究中的应用^[36]

晶体场作用下 $\text{Er}^{3+}:\text{YVO}_4$ 单晶的发光谱会发生劈裂, 施加磁场后每个劈裂峰会进一步地发生移动或劈裂。利用晶体场理论, 可以计算获得样品的晶体场和磁场诱导的光谱劈裂的精细结构。图10给出了 $\text{Er}^{3+}:\text{YVO}_4$ 单晶在 1550 nm 波段的发光谱及发光峰对应波数随磁场强度变化的能级劈裂磁光谱。表1给出了理论计算和实验得到的波数对磁场的斜率 k 。从表1中可以看出, 由于稀土发光元素的光谱异常复杂, 且很多发光峰异常接近, 实验观测到的发光峰数目远少于计算结果(可以通过采用更高分辨率的光谱采集和分析设备来提高实验精度)。尽管如此, 磁光谱仍是研究晶体场和磁场诱导电子精细能级结构的比较有效的手段。

3.5 磁光谱在磁场传感中的应用^[37]

磁光双功能材料在磁场探测、高精度

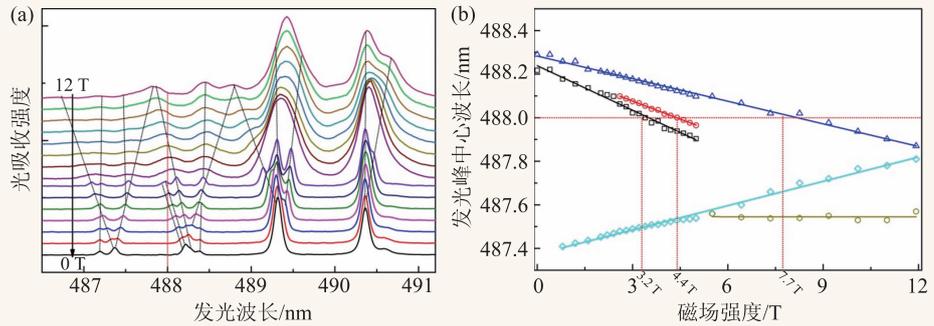


图8 Er^{3+} 掺杂含量为 2at.% 的 YVO_4 单晶样品在 80 K 温度环境下的物理性能研究: (a) 488 nm 附近的白光吸收谱随磁场的变化关系; (b) 样品的吸收峰峰位随磁场劈裂及偏移的关系, 其中磁场低于 5 T 部分采用稳态磁场进行测量, 高于 5 T 部分使用脉冲磁场进行测量, 可以发现二者能够很好地匹配

通信、生物医学成像等方面有重要的应用前景。图11是 Mn^{2+} 含量为 0% 和 25% 的 $(\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}):\text{NaYF}_4$ 纳米晶的发光谱、峰值发光强度以及红光/绿光发光强度之比随磁场变化的曲线。从图中可以看出, 两种样品的发光强度在磁场下都有很大的变化, 这主要是由磁场诱导的发射跃迁几率改变引起的。对于 Mn^{2+} 掺杂样品, 样品的红光/绿光发光强度之比在 30 T 以内变化不明显, 这是因为 Mn 掺杂改变了样品的能级结构体系, 导致样品在一定的磁场范围内比较稳定。该结果在磁场传感以

表1 理论计算和实验得到的波数和波数对磁场的斜率 k_1 和 k_2 *

理论计算值			实验值		
波数/ cm^{-1}	$\pm k_1$	$\pm k_2$	波数/ cm^{-1}	$\pm k_1$	$\pm k_2$
6597	± 2.84	± 0.22	6607(发光峰1)	2.83	-1.23
6595	± 2.16	± 1.02			
6592	± 2.34	± 0.94			
6570	± 4.26	± 1.08	6562(发光峰2)	—	1.44, -1.26
6570	± 2.22	± 1.63			
6547	± 2.35	± 0.70	6540(发光峰3)	—	1.53, -0.92
6546	± 2.54	± 0.52			
6542	± 3.12	± 1.98			
6539	± 3.20	± 1.90			
6527	± 3.98	± 1.36	6519(发光峰4)	—	0.54
6517	± 5.21	± 0.12			
6463	± 0.87	± 0.29	6462(发光峰6)	—	0.26
6414	± 2.75	± 0.88	6416(发光峰7)	2.4, -3.2	—
6413	± 0.56	± 0.02			
6399	± 2.75	± 1.10	6402(发光峰8)	—	0.96, -0.63
6398	± 2.94	± 0.91			
6396	± 1.21	± 0.66			

$$* \pm k_1 = \pm \frac{g_1 - g_2 \mu_B}{2} \frac{\mu_B}{hc}, \quad \pm k_2 = \pm \frac{g_1 + g_2 \mu_B}{2} \frac{\mu_B}{hc}$$

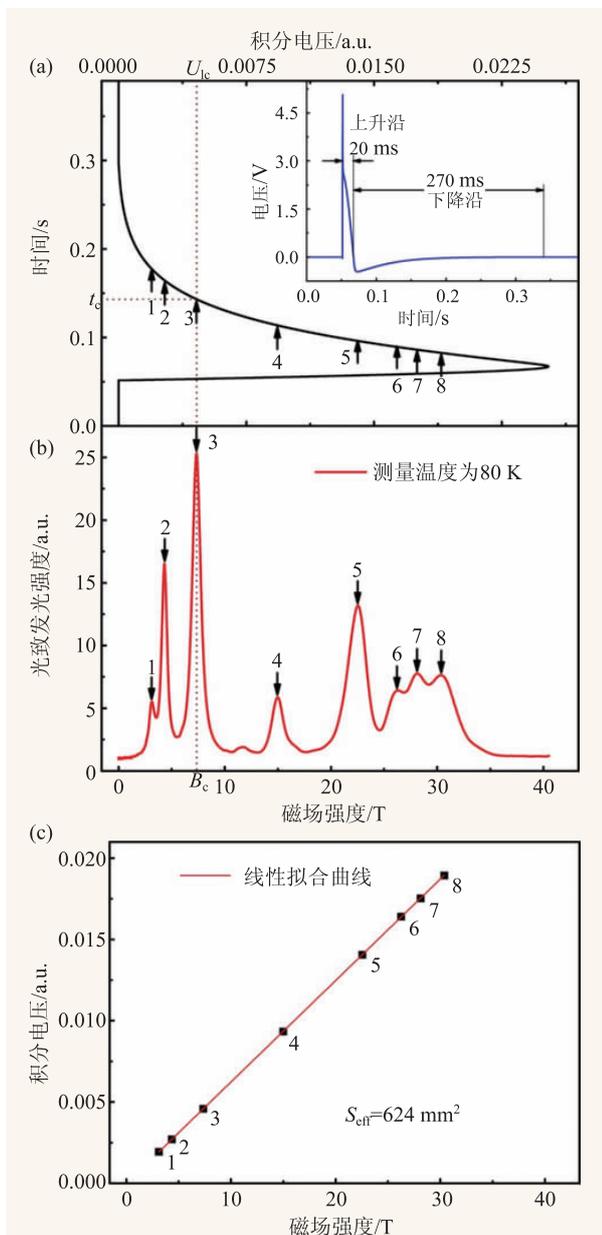


图9 (a)X—Y轴交换后的磁场强度随时间变化曲线,插图是实际测得的探测线圈感应电压随时间变化曲线,从中可以得出磁场上升沿和下降沿时间分别是20 ms和270 ms; (b)80 K温度下测量的 Er^{3+} 掺杂含量为2at.%的 YVO_4 单晶的绿光积分光致发光强度随磁场变化曲线; (c)作为实例的标定曲线,其中 S_{eff} 是测量线圈的有效面积,它是通过线性拟合图(c)中的数据点获得。图中 U_{ic} 是发光增强峰对应的探测线圈的积分电压

及生物诊断方面有潜在的应用价值。

3.6 磁光谱在晶体场结构研究中的应用^[38-43]

YVO_4 和 GdVO_4 为最常见的荧光基质材料,

具有四方结构。在紫外光波段吸收率强,而对可见光—近红外光透明,电荷转移带远离 Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_m \rightarrow ^7\text{F}_n$ 跃迁带,因此能有效地将能量传递到 Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_m$ 能级,从而获得较高的发光效率。二者不同的是, Y^{3+} 无磁性而 Gd^{3+} 甚至在常温下具有磁性。利用强磁场下的光致发光谱可以清楚地看到, Gd^{3+} 的磁性能够改变局域晶体场的对称性。

图12(a)和(b)是当 Eu^{3+} 离子掺杂到这两种基质中时,其光致发光谱随磁场强度的变化曲线。对于纯磁偶极子跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$,随着磁场的变化,二者显示出几乎相同的常规塞曼劈裂规律。其中 $J=0$ 对应的峰位不随磁场变化,而 $J=+1, -1$ 的两个峰位随磁场的增强而发生分裂。通过计算,相应的 g 因子为1.59和1.60,与 Eu^{3+} 理论值1.5十分接近。 $J=0$ 和 $J=+1, -1$ 在零场下对应的峰位的差值略有不同,这可能是由于两种晶体中Y—O和Gd—O的原子距离略有不同造成。

每幅小图中,从上到下,外磁场强度由0逐步增加到45 T,间隔约为3 T。然而,对于纯磁偶极子跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$,随着磁场的增强,二者展现出完全不同的变化规律。对于无磁的 YVO_4 ,除了可能由于晶体场和塞曼效应耦合引起的 g 因子“曲线”化之外, $J=0$ 和 $J=+1, -1$ 的分裂仍然满足塞曼效应规律。而对于 GdVO_4 ,显著的二次分裂可以在磁场高于20 T时被观测到。通过计算积分发光强度,我们可以得到晶体对称性的变化规律,对称性的程度 R 可以用下面的公式表示:

$$R = I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2) / I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1) \quad (3)$$

计算结果表明,对于 GdVO_4 单晶, R 值随磁场是明显地升高,而对于 YVO_4 单晶则是随着磁场增强而缓慢降低。对于 GdVO_4 ,正如上面图12所显示的,在20 T以上时,在 $J=+1, -1$ 的位置更多的侧向劈裂造成了总体光发射强度的增强,主要原因是 Gd^{3+} 之间在20 T时发生了自旋交换相互作用,因而其轨道交叠发生变化,进而导致整体对称性降低。对于 YVO_4 体系,可以认为对称性基本不随磁场强度变化。

3.7 脉冲强磁场下稀土发光材料的研究展望

强磁场作用下稀土发光材料展现出发光增强、发光减弱、荧光巨增强、发光颜色改变、晶体结构转变等特性。通过研究材料的能级结构、晶体结构，可以揭示产生这些物理现象的物理机理。未来，利用强磁场对稀土发光材料发光性能的快速调控作用，可以开展以下几方面的研究：(1) 掺杂对材料的能级和发光特性调控规律和调控机制研究；(2) 磁光双功能材料在生物传感、生物诊断成像中的应用研究；(3) 荧光巨增强效应在磁场标定、磁场传感以及磁控发光器件中的应用研究；(4) 荧光巨增强效应的普适性研究及其在材料能级结构设计中的应用；(5) 磁光谱在晶体结构和能级结构探测中的应用研究等。

4 强磁场磁光测量系统在其他材料体系研究中的应用

4.1 强磁场在纳米硅发光机理研究中的应用^[44]

硅是工业生产的重要材料，但是它贫瘠的发光性能使其在光子学应用中受到很大的限制。

1990年，人们在多孔硅中观测到可见光光致发光现象，但这些发光究竟是来自缺陷发光还是量子局域效应发光是困扰人们已久的难题。2008年，Hayne等人利用强磁场区分了缺陷发光和量子局域态发光在磁场下的不同响应特性，从而解决了纳米硅发光起源的问题。

4.2 强磁场在合金能级结构研究中的应用^[45]

合金是调控半导体电学和光学特性的有效手

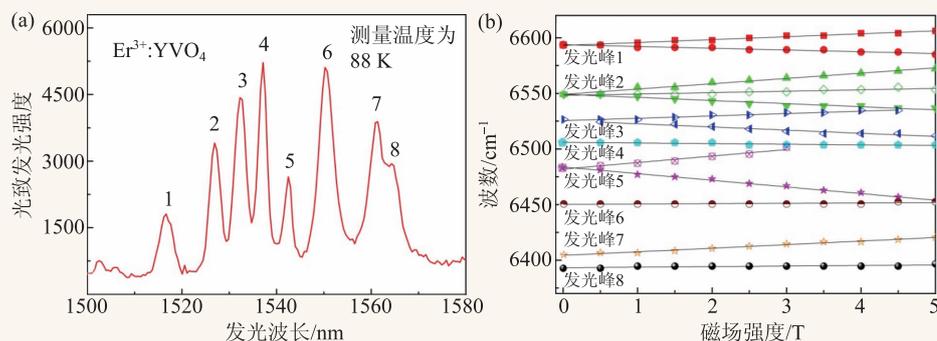


图10 (a) 88 K温度下测量的Er³⁺:YVO₄单晶的红外光致发光光谱，图中的数字序号1—8表示不同的发光峰；(b)每个发光峰(用波数表示)随磁场强度的变化关系

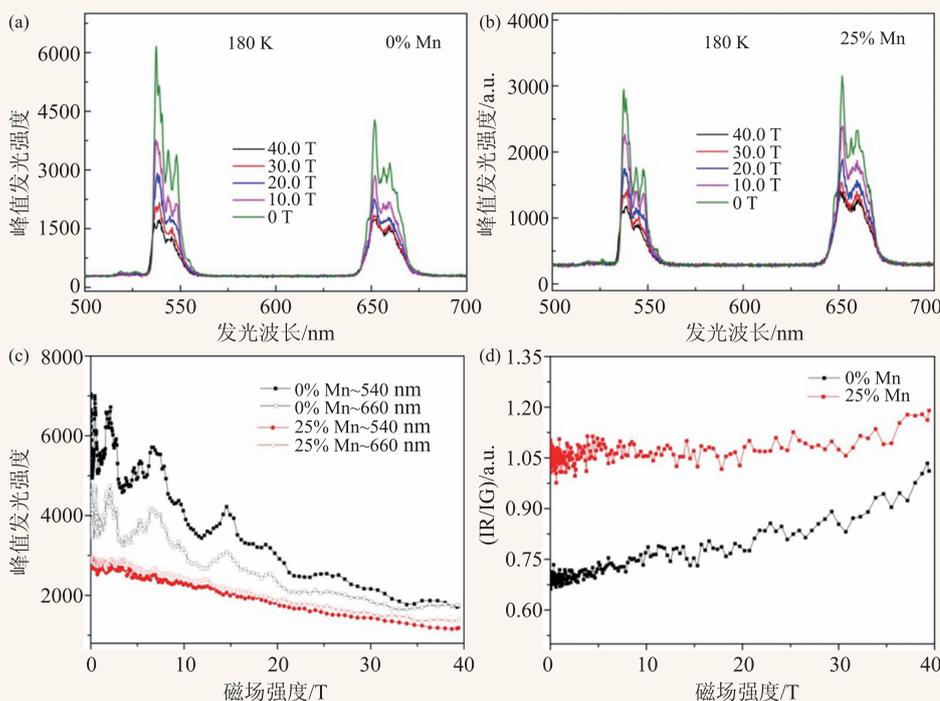


图11 Mn含量为0%和25%的(Yb/Er):NaYF₄纳米晶在脉冲强磁场下的磁光谱。(a)Mn含量为0%的样品在不同磁场强度下的光致发光光谱；(b)Mn含量为25%的样品在不同磁场强度下的光致发光光谱；(c)两种样品的峰值光致发光强度随磁场变化曲线；(d)红光发光强度(IR)和绿光发光强度(IG)的比值随磁场变化曲线

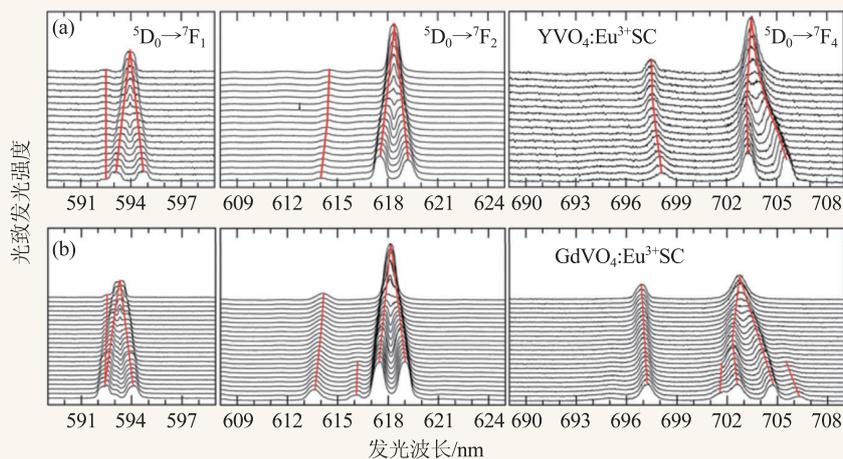


图12 (a)Eu³⁺掺杂YVO₄单晶和(b)Eu³⁺掺杂GdVO₄单晶在脉冲强磁场下的光致发光谱

段, 但如何有效探测合金中共振杂质态和超团簇结合态是人们研究合金性能的一个难题。利用高压方法可以调控合金的能级移动, 但是这种方法容易破坏合金。强磁场下磁光测量可以在不破坏合金的情况下, 调控半导体导带, 使其与杂质态或团簇的局域态产生重叠, 从而成为一种研究合金能级以及合金超团簇态的形成和变化过程的有效方法。

4.3 强磁场在碳纳米管结构研究中的应用^[46-51]

低维碳基纳米材料(碳纳米管和石墨烯等)是近年来纳米材料和器件研究的热点之一。2004年, Junichiro Kono 等人首次用光学方法在碳纳米管中观测到A-B效应。随后人们利用强磁场开展了大量有关碳纳米管手性结构及明暗激子发光特性方面的研究, 因而强磁场是研究碳纳米管等新型材料的结构和光学性质的一种很有效的手段。

4.4 强磁场在旋光效应研究中的应用^[52]

在磁场作用下, 入射偏振光经样品透射或反射后, 其偏振面发生旋转的现象称为材料的磁致旋光效应, 包括法拉第效应和磁光克尔效应等。它们在光通信、数据存储和计算领域有着广泛的应用。偏振面的旋转角度正比于材料与光相互作

用的总光程及其在光传播方向上的磁化强度。但通常受限于有限的相互作用距离, 多数材料(如薄膜和片状样品等)的旋光信号极其微弱而难于观测。强磁场可以在不改变样品厚度(或总光程)的情况下, 大大提高材料在所需方向上的磁化强度, 使材料的旋光效应得到极大的增强, 从而显著地提高测量精度。2010年, Iris Crassee 等人利用最高7 T的强磁场, 在以SiC为衬底的单层石墨烯

中观测到了高达6°的法拉第旋转信号, 为石墨烯在超快可调超薄近红外磁光器件中的应用开辟了道路。

4.5 强磁场在磁表面等离子激元复合纳米结构旋光效应研究中的应用^[53, 54]

在集成光子学器件中, 光隔离器和调制器等元件的设计和制作要求所用材料具有体积小、旋光性强等特点。非磁性金属表面等离子激元纳米结构能够将光场局域在亚波长尺度传播, 且具有较低的能量损耗, 但对磁场响应不明显。铁磁金属虽有强的磁光响应, 但其能量损耗过高。磁表面等离子激元复合纳米结构结合了非磁性金属低损耗和磁性金属磁光响应强的优点, 利用表面等离子激元的局域场增强效应, 增强光场和磁性金属的相互作用, 从而加强了材料的磁致旋光性能, 并使其能够被外加磁场调控。

4 结束语

本文系统地研究了磁场对钇、钕掺杂样品发光行为的调制规律, 观测到了磁致发光增强、发光减弱、颜色改变等光学特性。通过研究样品在磁场下的能级结构, 揭示了产生这些现象的物理机制, 为其在磁场标定、磁场传感、晶体场结构探索以及磁控光学器件等方面的应用奠定了基础。通过介绍脉冲强磁场磁光测量系统在不同材

料体系的发光机理、能级调制、结构探索和旋光效应等方面的应用,展示了脉冲强磁场在材料科学研究中的重要价值。相信随着脉冲强磁场测量

技术的完善和推广,越来越多的物理新现象会在强磁场下被发现,越来越多的物理疑问会在强磁场下找到答案。

参考文献

- [1] Carlos L D, Ferreira R A S, De-Zea-Bermudez V *et al.* *Adv. Mater.*, 2009, 21: 509
- [2] Ter-Gabrielyan N, Fromzel V, Ryba-Romanowski W *et al.* *Opt. Express*, 2012, 2: 1040
- [3] Zhang Q Y, Huang X Y. *Prog. Mater. Sci.*, 2010, 55: 353
- [4] Sun L N, Zhang H J, Fu L S *et al.* *Adv. Func. Mater.*, 2005, 15: 1041
- [5] Lee J, Shin J H, Park N *et al.* *J. Lightwave Technol.*, 2005, 23: 19
- [6] Nyk M, Kumar R, Ohulchanskyy T Y *et al.* *Nano. Lett.*, 2008, 8: 3834
- [7] Yang J, Yue Q, Li G D *et al.* *Inorg. Chem.*, 2006, 45: 2857
- [8] Kenyon A J. *Semicond. Sci. and Technol.*, 2005, 20: R65
- [9] Xu Z H, Kang X J, Li C X *et al.* *Inorg. Chem.*, 2010, 49: 6706
- [10] Wang G F, Peng Q, Li Y D *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131: 14200
- [11] Liu Q, Sun Y, Yang T S *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 17122
- [12] Yin Y, Sun K, Xu W J *et al.* *J. Phys. Condens. Matter.*, 2009, 21: 012204
- [13] Wang M, Hou W, Mi C C *et al.* *Anal. Chem.*, 2009, 81: 8783
- [14] Feng X, Zhao J S, Liu B *et al.* *Cryst. Growth & Des.*, 2010, 10: 1399
- [15] Wang F, Liu X G. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38: 976
- [16] Heer S, Kömpe K, Güdel H U *et al.* *Adv. Mater.*, 2004, 16: 2102
- [17] Wang L Y, Li Y D. *Chem. Mater.*, 2007, 19: 727
- [18] Wang H B, Yi Z G, Rao L *et al.* *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1: 5520
- [19] Zhao J W, Sun Y J, Kong X G *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2008, 112: 15666
- [20] Li C X, Quan Z W, Yang J *et al.* *Inorg. Chem.*, 2007, 46: 6329
- [21] Zhang F, Li J, Shan J *et al.* *Chem. Eur. J.*, 2009, 15: 11010
- [22] Li M Z, Lu F, Xu F *et al.* *Mater. Chem. Phys.*, 2012, 137: 270
- [23] Luo Y H, Wen J X, Zhang J Z *et al.* *Opt. Lett.*, 2012, 37: 3447
- [24] Tikhomirov V K, Chibotaru L F, Saurel D *et al.* *Nano Lett.*, 2009, 9: 721
- [25] Valiente R, Millot M, Rodríguez F *et al.* *High Pressure Res.*, 2009, 29: 748
- [26] Katsuno H, Ohta H, Portugall O *et al.* *J. Lumin.*, 2011, 131: 2294
- [27] Liu Y X, Wang D S, Shi J X *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52: 4366
- [28] Zhang J P, Ma Z W, Han J B *et al.* *J. Lumin.*, 2013, 144: 53
- [29] Zhang J P, Wang X, Zhong Z Q *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2015, 118: 083101
- [30] Ma Z W, Zhang J P, Wang X *et al.* *Opt. Lett.*, 2013, 38: 3754
- [31] Kido G, Miura N, Kawauchi K *et al.* *J. Phys. E*, 1976, 9: 587
- [32] Afrousheh K, Bohlouli-Zanjani P, Carter J D *et al.* *Phys. Rev. A*, 2006, 73: 063403
- [33] Husmann A, Betts J B, Boebinger G S *et al.* *Nature*, 2002, 417: 421
- [34] Eckert D, Grossinger R, Doerr M *et al.* *Physica B*, 2001, 294: 705
- [35] Maes J, Iakoubovskii K, Hayne M *et al.* *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2004, 37: 1102
- [36] Zhou Y L, Wang X, Zhang J P *et al.* *J. Mol. Struct.*, 2014, 1065-1066: 186
- [37] Wang Y L, Zhang J P, Han J B *et al.*, 2015, 117: 083903
- [38] Chen P, Zhang J P, Xu B B *et al.* *Nanoscale*, 2014, 6: 11002
- [39] Jiang W, Zhang J P, Chen W B *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2014, 116: 123102
- [40] Du G H, Liu P, Guo W W *et al.* *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1: 7608
- [41] Han Y, Du G, Han J *et al.* *J. Low Temp. Phys.*, 2013, 170: 430
- [42] Han Y B, Ma Z W, Zhang J P *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2015, 117: 055902
- [43] Chen P, Jia H, Zhang J P *et al.* *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119: 5583
- [44] Godefroo S, Hayne M, Jivanescu M *et al.* *Nature Nanotechnol.*, 2008, 3: 174
- [45] Alberi K, Crooker S A, Fluegel B *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 110: 156405
- [46] Zaric S, Ostojic G N, Kono J *et al.* *Science*, 2004, 304: 1129
- [47] Shaver J, Kono J. *Laser & Photon. Rev.*, 2007, 1: 260
- [48] Zaric S, Ostojic G N, Shaver J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 96: 016406
- [49] Shaver J, Kono J, Portugall O *et al.* *Nano Lett.*, 2007, 7: 1851
- [50] Zhou W H, Nakamura D, Liu H P *et al.* *Sci. Rep.*, 2014, 4: 6999
- [51] Zhou W H, Sasaki T, Nakamura D *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 103: 233101
- [52] Crassee I, Levallois J, Walter A L *et al.* *Nature Phys.*, 2011, 7: 48
- [53] Temnov V V, Armelles G, Woggon U *et al.* *Nature Photon.*, 2010, 17: 107
- [54] Chin J Y, Steinle T, Wehler T *et al.* *Nature Commun.*, 2013, 4: 1599