

磷酸盐玻璃中稀土离子 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Er^{3+} 和 Tm^{3+} 的能量转移和敏化过程的研究

祁长鸿 干福熹

(中国科学院上海光机所)

提要: 本文报道了磷酸盐玻璃中 Tb^{3+} 和 Ce^{3+} 的浓度猝灭效应。在 KrF 激光 (248 毫微米, 10 毫微秒) 激发下, 测出磷酸盐玻璃中不同浓度 Ce^{3+} 或 Tb^{3+} 离子的荧光寿命。着重讨论了磷酸盐玻璃中 $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 、 Er^{3+} 和 Tm^{3+} 的能量转移和敏化过程。

Study of energy transfer and sensitization process of Ce^{3+} and Tb^{3+} (or Er^{3+} , Tm^{3+}) ions in phosphate glasses

Qi Changhong, Gan Fuxi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

Abstract: In this paper the concentration quenching effects of Tb^{3+} and Ce^{3+} ions in phosphate glasses are reported. Using KrF laser (248 nm, 10 ns) as excitation source, the fluorescence lifetimes of different concentration of Ce^{3+} or Tb^{3+} ions in the glasses have been measured. Energy transfer and sensitization process of $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$, Er^{3+} and Tm^{3+} in phosphate glasses are discussed in particular.

一、引言

人们曾在 Ce^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Er^{3+} 、 Pr^{3+} 激活的无机晶体中用氙灯或激光光泵获得紫外和可见激光的输出(在室温条件下)^[1~4]。这些离子激活的无机玻璃的光谱和发光也有研究^[5~7]。由于 Ce^{3+} 、 Er^{3+} 和 Tm^{3+} 的发光寿命甚短, 很难作出准确测定, 过去对它们的弛豫过程研究很少。本文主要对同一种和两

种不同的稀土离子在磷酸盐玻璃中的相互作用而引起的能量转移和敏化过程作定量测定和分析, 讨论了获得新型激光玻璃的可能性。

二、试验方法

磷酸盐基质玻璃的化学成分为: $75P_2O_5 \cdot 17La_2O_3 \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2ZnO \cdot 3K_2O$ (分子百分数)。少量掺杂的稀土氧化物以重量百分数

收稿日期: 1983年10月12日。

外加, Ce_2O_3 在加入量大时替换了 La_2O_3 。为了保证铈离子处于低价态 (Ce^{3+}), 玻璃是在强还原性条件下熔炼的。

用英国 Unicam SP 700 光谱光度计测定了吸收光谱, 定量地测定和计算了每条谱线的振子力。荧光光谱、激发光谱和荧光强度的定量测定是在日本 650-60 型荧光光谱仪上完成的。为了测荧光寿命, 用脉冲 KrF 准分子激光器作为激发光源, 激光波长为 248 毫微米, 脉冲宽度为 10 毫微秒。荧光信号由光电倍增管探测, 荧光衰减曲线用示波器记录。

三、 Tb^{3+} 离子发光的浓度效应

在磷酸盐玻璃中分别掺入 2、4、8、12、16% (重量) 的 Tb_2O_3 , 即获得 Tb_{2-16} 五种不同 Tb^{3+} 离子浓度的玻璃样品。在文献[8]中我们报道过不同玻璃基质中的 Tb^{3+} 离子的发光光谱, Tb^{3+} 在近紫外至可见光区域具

表 1 在 378 毫微米激发下, Tb^{3+} 的 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ 与 ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$ 跃迁的发光强度和 Tb^{3+} 离子浓度的关系

样品	N_0 10^{20} 厘米 $^{-3}$	${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$	${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$	${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_3$
		I_{413}	I_{436}	I_{457}
Tb-16	17.806	0.15	0.20	0.05
Tb-12	12.644	0.21	0.28	0.06
Tb-8	8.429	0.40	0.53	0.12
Tb-4	4.215	0.77	1.00	0.22
Tb-2	2.015			

样品	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$		${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$	
	I_{488}	I_{542}	I_{548}	I_{584}	I_{594}
Tb-16	18.3	100	95.6	12.5	8.6
Tb-16	16.1	87.2	85.0	11.1	7.4
Tb-8	10.8	56.3	56.5	7.3	4.4
Tb-4	6.50	33.9	33.9	4.5	2.8
Tb-2	3.20	17.2	17.1	2.2	1.4

* 表中最大发射强度是以取为 100 给出的。

有从 5D_3 、 5D_4 两个激发态能级向 4F_j 能级簇跃迁的十四条荧光谱线。在本实验中我们选取六条荧光谱线进行强度测定, 结果见表 1 和图 1、2。

用 378 毫微米波长激发, ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{4,5,6}$ 跃迁的发光强度随 Tb^{3+} 浓度加大而增强。从表 1 可以看到, 含 16% Tb_2O_3 玻璃的发光强度比 2% Tb_2O_3 的大六倍, 并且到 Tb_2O_3 含

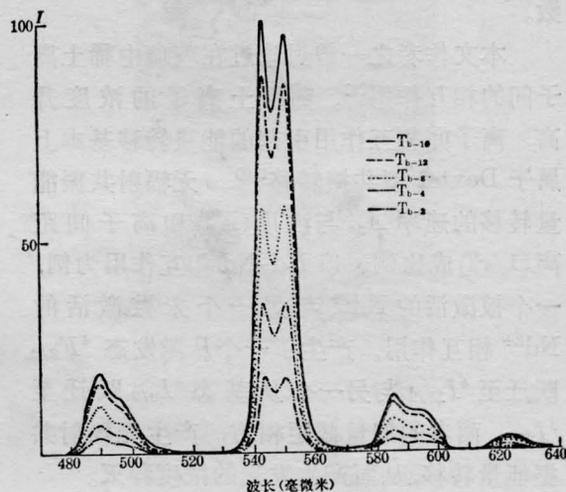


图 1 在 378 毫微米波长激发下, 含不同 Tb^{3+} 离子浓度玻璃的发光光谱 (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$)

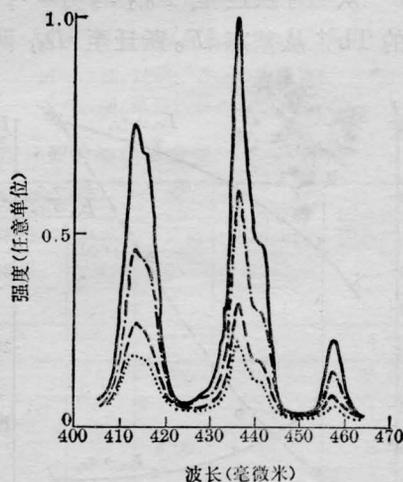


图 2 在 378 毫微米波长激发下, 含不同 Tb^{3+} 离子浓度玻璃的发光光谱 (${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$)

—Tb-4; - - -Tb-8; — — —Tb-12; ·····Tb-16

量达 16% 时, 尚无明显的浓度猝灭, 而 ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_{3,4,5}$ 跃迁的发光强度随 Tb^{3+} 浓度增加而下降。因此, Tb^{3+} 离子在磷酸玻璃中的发光颜色, 随着浓度的增加, 由蓝绿色变为黄绿色。

在 KrF 准分子激光 ($\lambda = 248$ 毫微米) 激励下, 测得 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ 的荧光寿命 τ_m 值与 Tb^{3+} 离子浓度无关, $\tau_m = 2.2 \pm 0.1$ 毫秒为一常数。

本文作者之一曾讨论过在玻璃中稀土离子间的相互作用^[9]。随稀土离子的浓度升高, 离子间相互作用引起的能量转移基本上属于 Dexter 型共振转移^[10]。无辐射共振能量转移的速率 A_{nr} 与浓度 (N_0) 和离子间距离 ($1/r^6$) 成比例。以 $Nd-Nd$ 相互作用为例, 一个被激活的 Nd^{3+} 与另一个未被激活的 Nd^{3+} 相互作用, 产生了一个从激发态 ${}^4F_{3/2}$ 跃迁至 ${}^4I_{15/2}$ 与另一个从基态 ${}^4I_{9/2}$ 跃迁至 ${}^4I_{15/2}$, 两者的能量截距相仿, 产生无辐射共振能量转移, 从而产生发光的浓度猝灭。

与 Nd^{3+} 的能级结构不同之处是 Tb^{3+} 有两个激发态能级, 即 5D_3 和 5D_4 。激发态能量转移可能是这样产生的, 即一个被激活的 Tb^{3+} 从 5D_3 跃迁至 ${}^7F_{0,1}$ 与另一个未被激活的 Tb^{3+} 从基态 7F_6 跃迁至 5D_4 , 两者的

能量截距相仿 (约 20600 厘米^{-1}), 产生无辐射共振转移。因此, 随着 Tb^{3+} 的浓度增加, 实际上是 5D_3 的能量向 5D_4 转移, 所以 ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$ 的发光下降, 而 5D_4 的能量未损耗, 荧光寿命未因 Tb^{3+} 浓度上升而受影响, 因而 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ 的发光强度是上升的。所以在 Tb^{3+} 浓度很高时, 也不产生从 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ 跃迁的发光浓度猝灭现象。图 3 示出了 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ 与 ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$ 跃迁的发光强度比值 (I_{D_4}/I_{D_3}) 是随 Tb^{3+} 浓度的增加而直线上升的。

四、 Ce^{3+} 离子发光的浓度效应

在基质玻璃中分别掺入 1、3、5% (重量) Ce_2O_3 以及用 17% (分子) Ce_2O_3 全部代替了基质玻璃的组分 La_2O_3 , 得到 $Ce_{1\sim5}$ 及 P_{Ce} 四种玻璃样品。图 4 表示 Ce^{3+} 的发光光谱的变化。随 Ce^{3+} 含量的增加, 荧光峰值 330 毫微米的强度下降, 并且峰值位置移向长波。330 毫微米的发光谱带是由 ${}^2D(5d) \rightarrow {}^4F_{7/2}$ 、 ${}^4F_{5/2}(4f)$ 的跃迁产生的, 玻璃中 Ce_2O_3 含量的增加, 引起了玻璃基质的配位场对 $5d$ 能级的变化, $2D$ 能级的展宽使荧光谱峰向长波移动。

Ce^{3+} 的发光寿命很短, 在缺乏短脉冲的紫外激光光源时, 以往所测得的寿命数值都是偏高的^[11]。我们用 KrF 激光作激发源, 测

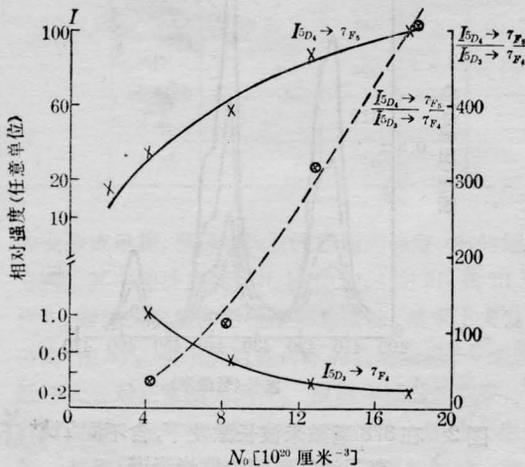


图 3 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ 与 ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$ 跃迁的发光强度比值与 Tb^{3+} 浓度的关系

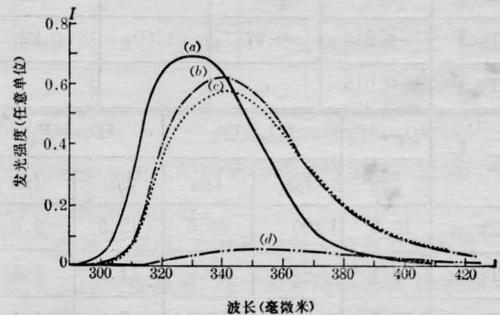


图 4 在 248 毫微米波长激发下, 含不同 Ce^{3+} 离子浓度的玻璃的发光光谱

Ce^{3+} 离子浓度 N_0 分别为: (a): $1.09 \times 10^{20} \text{ 厘米}^{-3}$; (b): $3.43 \times 10^{20} \text{ 厘米}^{-3}$; (c): $5.73 \times 10^{20} \text{ 厘米}^{-3}$; (d): $3.89 \times 10^{21} \text{ 厘米}^{-3}$

得的发光寿命约为 30~50 毫微秒, 随 Ce^{3+} 浓度的变化见图 5。随着 Ce^{3+} 浓度的增加, 发光寿命是有所下降的, 但在 Ce^{3+} 浓度很高时, 寿命下降还是不太多。含 Ce^{3+} 玻璃不太明显的浓度猝灭是由于 2D 与 $^2F_{7/2}$ 、 $^2F_{5/2}$ 之间的能量截距很大 (35000 厘米^{-1}), 中间没有其他能级, 因此不论共振能量转移或多声子支助的能量转移的几率都是小的。

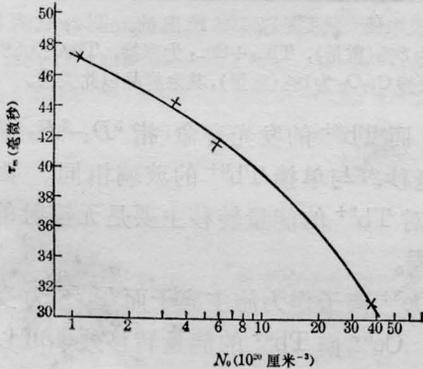


图 5 在准分子激光 248 毫微米波长激发下, 含不同 Ce^{3+} 离子浓度的玻璃的发光寿命 τ_m (毫微秒)

五、 Ce^{3+} 对 Tb^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 的敏化作用

将钨酸盐基质玻璃中 17% La_2O_3 全由 Ce_2O_3 替代而形成铈酸盐玻璃, 在此 Ce_2O_3 已成为玻璃的主要成分。2% (重量) 的 Tb_2O_3 、 Er_2O_3 和 Tm_2O_3 分别掺入上述两种基质玻璃, 不同激发波长条件下, Tb^{3+} 、 Er^{3+} 和 Tm^{3+} 的主发光峰的强度变化见表 2。可以看到 Ce^{3+} 对 Er^{3+} 的敏化作用是很弱的, 而 Ce^{3+} 对 Tb^{3+} 和 Tm^{3+} 的敏化作用是明显的, 在单一波长激发下, 在铈酸盐玻璃中 Tm^{3+} 与 Tb^{3+} 的发光强度要比在钨酸盐玻璃中增长几倍。

图 6、7 表示双掺 ($Ce^{3+} + Tb^{3+}$) 和 ($Ce^{3+} + Tm^{3+}$) 玻璃的激发光谱, 如与单掺 Tb^{3+} 、 Tm^{3+} 玻璃的激发光谱相比较可以看到, 双掺 $Ce^{3+} + Tb^{3+}$ 玻璃的激发光谱中紫外 270

表 2 在不同激发波长条件下, 单掺 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 与 Tb^{3+} 的玻璃与双掺 $Ce^{3+} + Er^{3+}$ 、 $Ce^{3+} + Tm^{3+}$ 、 $Ce^{3+} + Tb^{3+}$ 玻璃的发光强度的比较

激发波长 (毫微米)	发射波长 (毫微米)	$I_{Tm^{3+}}$	$I_{Ce^{3+}+Tm^{3+}}$
262	451	25.3	100
	456	31.0	99.4
334	451	无	80.7
	456	无	75.8
激发波长 (毫微米)	发射波长 (毫微米)	$I_{Tb^{3+}}$	$I_{Ce^{3+}+Tb^{3+}}$
280	542	34.3	99.3
	548	34.6	100
310	542	2.6	78.4
	548	3.0	79.2
激发波长 (毫微米)	发射波长 (毫微米)	$I_{Er^{3+}}$	$I_{Ce^{3+}+Er^{3+}}$
380	546	100	5.9
	554	83.7	6.0
300	546	无	无
	554	无	无

* 表中单掺或双掺样品中, 最大强度都各取为 100 给出的。

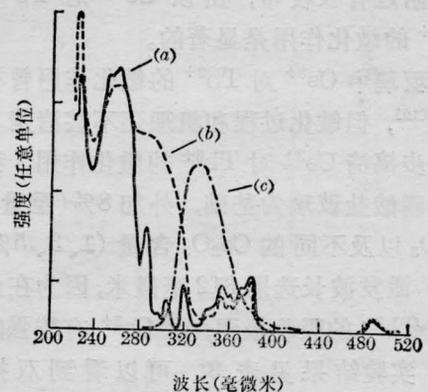


图 6 在发射 542 毫微米波长时, 掺 $Ce^{3+} + Tb^{3+}$ 与单掺 Tb^{3+} 的两种玻璃样品的激发光谱的比较 (a) Tb^{3+} ; (b) $Ce^{3+} + Tb^{3+}$; (c) 257 毫微米波长激发下, $Ce^{3+} + Tb^{3+}$ 样品中的 Ce^{3+} 离子的发光光谱, 峰波长在 330 毫微米处

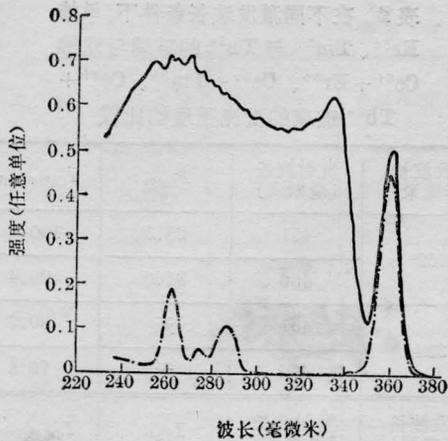


图7 在456毫微米波长发射时的双掺 $Ce^{3+} + Tb^{3+}$ 与单掺 Tb^{3+} 的两种玻璃激发光谱的比较
 ——: $Ce^{3+} + Tb^{3+}$; - - - : Tb^{3+}

~330 毫微米区域得到展宽, 而双掺 $Ce^{3+} + Tb^{3+}$ 玻璃的激发光谱除了向紫外区扩展以外在 334 毫微米处出现了新的激发谱带。

放射-再吸收的辐射能量转移和无辐射共振能量转移都要求施主离子的发光光谱与受主离子的吸收光谱有一定的重合。磷酸盐玻璃中 Ce^{3+} 的发射光谱峰位于 340 毫微米附近, 而 Er^{3+} 在低于 360 毫微米的紫外区域没有明显的吸收峰, 所以 Ce^{3+} 对 Er^{3+} 离子没有敏化作用。而 Tb^{3+} 与 Tm^{3+} 在 340 毫微米附近有吸收带, 所以 Ce^{3+} 对 Tb^{3+} 和 Tm^{3+} 的敏化作用是显著的。

玻璃中 Ce^{3+} 对 Tb^{3+} 的敏化作用曾有过报道^[12], 但敏化过程和机理还不甚清楚。为进一步搞清 Ce^{3+} 对 Tb^{3+} 的敏化作用, 我们以硼磷酸盐玻璃为基础, 外加 8% (重量) 的 Tb_2O_3 以及不同的 Ce_2O_3 含量 (1、3、5% 重量)。激发波长选用 312 毫微米, 因为在此波长上 Tb^{3+} 的吸收极弱, 而 Ce^{3+} 有较强的吸收。实验结果见表 3。可以看到双掺杂 ($Ce^{3+} + Tb^{3+}$) 玻璃的发光强度要比单掺 (Tb^{3+}) 的提高几十倍, Ce^{3+} 对 Tb^{3+} 的敏化作用十分明显。发光寿命测量结果表明, 在双掺杂 ($Ce^{3+} + Tb^{3+}$) 的三种玻璃中, Ce^{3+} 的发光寿命要比单掺 Ce^{3+} 的玻璃低 10 毫微秒

表 3 在 312 毫微米波长激发下, 单掺 Tb^{3+} 与双掺 $Ce^{3+} + Tb^{3+}$ 的发光强度比较

样 品	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$		${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$	
	I_{487}	I_{542}	I_{543}	I_{584}	I_{594}
$Tb_{-8} + Ce_{-1}$	19.1	99.3	100.0	13.0	8.3
$Tb_{-8} + Ce_{-3}$	15.6	80.8	80.0	11.1	7.4
$Tb_{-8} + Ce_{-5}$	15.6	81.8	79.3	11.1	7.4
Tb_{-8}	0.00	1.7	1.7	0.3	0.4

* 表中最大强度是以 100 给出的。 Tb_{-8} 代表单掺 Tb_2O_3 为 8% (重量), $Tb_{-8} + Ce_{-1}$ 为双掺, Tb_2O_3 为 8% (重量) 以及掺 Ce_2O_3 为 1% (重量), 其余样品以此类推。

左右, 而 Tb^{3+} 的发光寿命 (指 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) 皆为 2.1 毫秒, 与单掺 Tb^{3+} 的玻璃相同。因此 Ce^{3+} 对 Tb^{3+} 的能量转移主要是无辐射的共振过程。

Ce^{3+} 离子作为施主离子而 Tb^{3+} 为受主离子, Ce^{3+} 向 Tb^{3+} 的能量转移效率可以表示为:

$$\eta_t = 1 - \frac{\eta_a}{\eta_a^0} \quad (1)$$

其中 η_a 与 η_a^0 分别为玻璃中存在受主与不存在受主离子时施主离子的发光量子效率。如果在激发施主离子某波长范围内, 受主离子不被激活或吸收甚弱的条件下, 量子效率 η_a / η_a^0 之比就可以用发光强度 I_a / I_a^0 比值来代替 (I_a 和 I_a^0 分别为存在和不存在受主离子时施主离子的发光强度), 公式 (1) 可以改成为:

$$\eta_t = 1 - I_a / I_a^0 \quad (2)$$

上述公式是适合于在同一激发波长下吸收相同光子数的情况。能量转移几率 P_{aa} 为:

$$P_{aa} = \frac{1}{\tau_a} \left(\frac{\eta_a^0}{\eta_a} - 1 \right) \quad (3)$$

式中 τ_a 为纯施主离子的发光寿命。

在 312 毫微米波长激发下分别测出双掺和单掺玻璃中 Ce^{3+} 离子的 I_a 和 I_a^0 , 计算出 η_t 和 P_{aa} 值皆列举于表 4。随着 Ce^{3+} 浓度的增加, $Ce^{3+} - Tb^{3+}$ 离子间的距离 r_{aa} 减小。图 8 表示了能量转移几率 P_{aa} 是随 Tb^{3+} 与 Ce^{3+} 的浓度 $(N_{Ce} + N_{Tb})^2$ 成比例的变化, 即

$P_{da} \propto \frac{1}{r_{da}^6}$, 这说明 Ce^{3+} 与 Tb^{3+} 之间的共振能量转移主要是偶极与偶极相互作用。

值得注意的是, 在双掺杂($Tb^{3+} + Ce^{3+}$)玻璃中, 虽然随 Ce^{3+} 浓度的增加, 能量转移几率 P_{da} 是上升的, 但如表 3 所示, Tb^{3+} 的

表 4 不同 Ce^{3+} 浓度下, $Ce^{3+}-Tb^{3+}$ 的能量转移效率(η_i)和几率(P_{da})

浓度%(重量)		r_{da} (Å)	P_{da} (秒 ⁻¹) 10 ⁶	η_i	I_a	I_d^0	τ_d (ns)
Ce^{3+}	Tb^{3+}						
1	8	10.2	54.5	0.72	384	1378	47
3	8	9.5	61.8	0.73	316	1166	44
5	8	8.9	97.6	0.80	218	1101	41.5

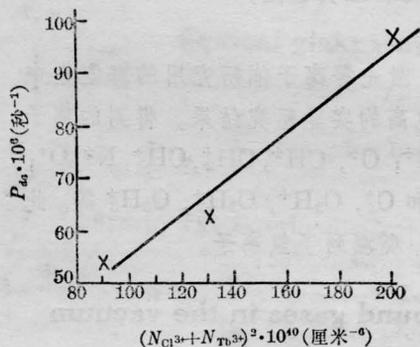


图 8 $Ce^{3+}-Tb^{3+}$ 能量转移几率 P_{da} 与两种离子浓度的关系

发光强度并不随着 Ce^{3+} 离子浓度的增加而上升, 这主要是在 Ce^{3+} 浓度增加时 $Ce^{3+}-Ce^{3+}$ 离子之间的相互作用也相应地增强, 引起了浓度猝灭所造成的。

茅森、毛涵芬和李杰等同志为本工作制备和提供了玻璃样品, 安西林同志参加了部分测试工作, 对上述同志的协助表示谢意。

参 考 文 献

- [1] L. F. Johnson, H. J. Guggenheim; *Appl. Phys. Lett.*, 1972, **20**, 474.
- [2] D. J. Enrlich *et al.*; *Opt. Lett.*, 1979, **4**, 184.
- [3] A. A. Kaminskii; *Izv. Akad. Nauk, SSSR, Inorg. Mater.*, 1981, **17**, 185.
- [4] H. P. Janssen *et al.*; *J. Appl. Phys. Lett.*, 1976, **29**, 499.
- [5] L. Boehm, N. Spector; *J. Luminescence*, 1979, **18/19**, 277.
- [6] R. Reisfeld *et al.*; *J. Luminescence*, 1975, **10**, 193; *Solid State Commun*, 1973, **13**, 265; *J. Chem. Phys.*, 1975, **63**, 4001.
- [7] К. Б. Брачкова; *Опт. и спектр.*, 1977, **43**, 694.
- [8] 祁长鸿, 于福熹; «发光与显示»(待发表)。
- [9] 干福熹; «科学通报», 1979, No. 2, 59.
- [10] P. L. Dexter; *J. Chem. Phys.*, 1963, **21**, 876.
- [11] Г. О. Карапетян; *Изв. АН СССР, Серия физ.*, 1959, **23**, 1382.
- [12] T. Shionaga, E. Nakazawa; *Appl. Phys. Lett.*, 1965, **6**, 118.