

氟磷酸盐玻璃中 Ti^{3+} 的发光研究

刘慧民 干福熹

(中国科学院上海光机所)

提要: 制备了掺钛氟磷酸盐玻璃,对其吸收光谱作了测定。并用紫外激发,观察到 Ti^{3+} 的可见发光。实验发现,在 5290 \AA 有一不对称吸收带,在 6850 \AA 有一肩。本文认为紫外高强度吸收属于 Ti^{4+} 和 Ti^{3+} 的电荷迁移跃迁。

Study on luminescence of Ti^{3+} in fluorophosphate glasses

Liu Huiming, Gan Fuxi

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

Abstract: The absorption and fluorescence measurements of the titanium doped fluorophosphate glasses have been performed. The visible luminescence of titanium excited at the UV range has been observed. It is found that there are an asymmetrical absorption band at 529 nm and a shoulder at 685 nm in the absorption spectrum. The authors believe that the UV absorption with high intensity belongs to the charge transfer transition of Ti^{4+} and Ti^{3+} ions.

在各类氧化物玻璃(如硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐和硼硅酸盐)中,对它们的吸收光谱和配位结构已作过充分的研究,并积累了丰富的数据。但对新型氟磷酸盐玻璃中 Ti^{3+} 的光谱研究,特别是玻璃中 Ti^{3+} 的发光现象,长期以来尚未见有报道,对其发光猝灭的机理也仍迷惑不解。根据近来对氟磷酸盐玻璃作为激光材料的探索,并在系统地研究了无机玻璃中过渡金属离子光谱性质和发光动力学过程的基础上^[1~6],我们制备了掺 Ti^{3+} 氟磷酸盐玻璃,并对其吸收光谱作了测定。

氟磷酸盐玻璃的化学成分为(克分子百分数计): P_2O_5 5.55、 $NaPO_3$ 7.49、 MgF_2

16.45、 CaF_2 16.34、 SrF_2 12.16、 BaF_2 11.63、 AlF_3 30.39,外加 $NaPO_3$ 3.0。 Ti^{3+} 以 TiO_2 引入,含量为 0.5 wt%。玻璃在还原气氛下进行熔炼。所制备的样品清澈透明,呈淡紫色。

一、吸收光谱

样品的吸收光谱用 Unicam SP 700 分光光度计进行测定,掺钛氟磷酸盐玻璃的吸收光谱如图 1 所示,在可见区 529 毫微米有一主吸收峰,长波 685 毫微米处有一肩,吸收

收稿日期: 1983年9月15日

带不对称。紫外区的截止波长在 297 毫微米。无机玻璃中 Ti^{3+} 一般以 Ti^{3+} 、 Ti^{4+} 两种价态共存, 根据配位场理论, 从吸收光谱很容易判断出可见光区的吸收带是属于 d^1 电子组态 Ti^{3+} 离子配位场吸收带, 并可判别出 Ti^{3+} 是处于畸变八面体格位。有 Jahn-Teller 分裂 ~ 4500 厘米 $^{-1}$, 配位场强 $D_q = 1890$ 厘米 $^{-1}$ 。根据我们近来对掺杂氟磷酸盐玻璃的研究^[5,6], 可推断这种八面体具有 D_{4h} 性质的四角畸变, 其配位状况见图 2。平面内 Ti^{3+} 离子周围由四个氟配位体构成, 轴向由一或二个氧配位体构成。这种对称性将使 Ti^{3+} 离子 2D 谱项分裂为 ${}^2T_{2g}$ 和 2E_g 能级, 同时, 四角分量将进一步把 ${}^2T_{2g}$ 分裂成较高两重态 2E_g 和较低单态 ${}^2B_{2g}$, 2E_g 能级将分裂为 ${}^2B_{1g}$ 和 ${}^2A_{1g}$ 两个单态。可见区的吸收主峰属于 ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g}$ 跃迁, 吸收峰的肩属于 ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ 跃迁。

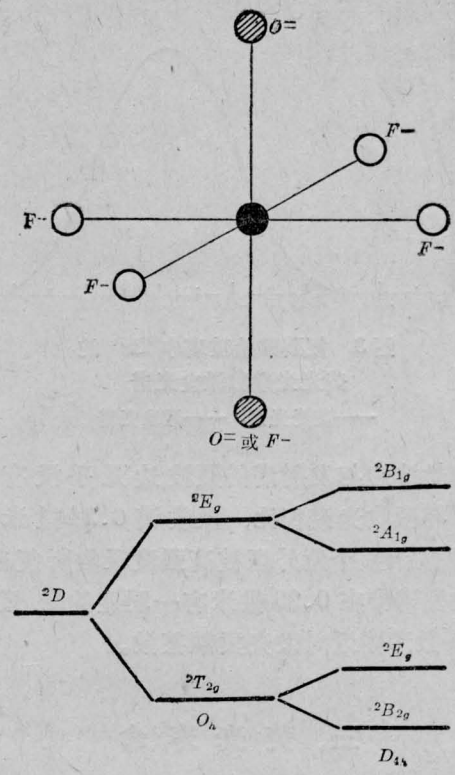


图 2 氟磷酸盐玻璃中 Ti^{3+} 的配位结构和能级分裂

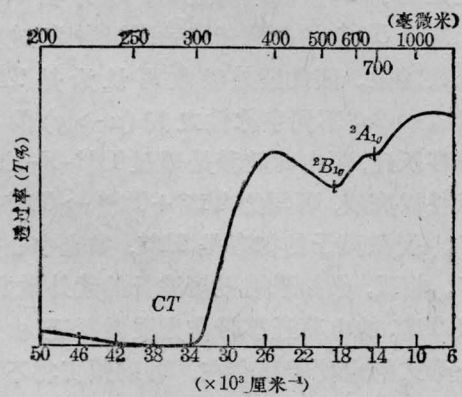


图 1 氟磷酸盐玻璃中 Ti^{3+} 的吸收光谱

紫外高强度吸收属于电荷迁移谱带, 由于玻璃中 Ti^{3+} 与 Ti^{4+} 两种价态的离子是相互共存的, 因此它们在紫外区都有属于电荷迁移跃迁的吸收。 Ti^{3+} 的电荷迁移带峰值位于 0.24 微米, Ti^{4+} 位于 0.30 微米^[8]。本实验在紫外区未能分辨出分属于 Ti^{4+} 和 Ti^{3+} 电荷迁移带的峰。从 0.24 到 0.30 微米, 整个高强度吸收被这两种电荷迁移带所复盖。

二、荧光光谱和激发光谱

荧光光谱的测试是室温下在 Hitach Model 650-40 荧光光谱仪上进行的。仪器狭缝带宽 3 毫微米, 激发波长为 290 毫微米。在样品室的出射狭缝前放置 BG17 滤光片以防止紫外漫散射的激发光进入接收器。光谱经修正示于图 3。由图可见, Ti^{3+} 的可见发光为一宽带, 半宽度 ~ 180 毫微米, 线型较对称。峰值位置为 550 毫微米, 相对于吸收谱的主峰向长波方向有 $\sim 200 \text{ \AA}$ 的移动。根据 Ti^{3+} 离子在氟磷酸盐玻璃中的对称性和能级结构, 0.55 微米的发光可指定为 ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ 的跃迁。

图 3 虚线为掺杂钛氟磷酸盐玻璃的激发光谱。接收波长为 550 毫微米, 激发光谱的峰值为 290 毫微米, 截止于 ~ 340 毫微米, 激发

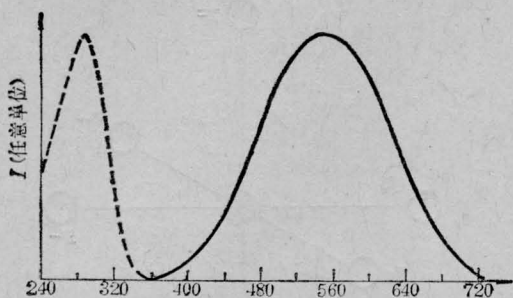


图3 氟磷酸盐玻璃中 Ti^{3+} 的
荧光光谱和激发光谱
——荧光光谱, ---激发光谱

谱的长波边与发射谱的短波边几乎没有重叠, 与吸收光谱相比, 吸收谱 0.24 微米到 0.30 微米整个紫外区被高强度吸收所复盖, 而激发谱带在 0.29 微米有一明显的峰, 短波 0.24 微米附近对发光贡献甚微。

三、荧光寿命

荧光寿命的测定采用光通量模拟方法。以 $XeCl$ 准分子激光作光源, 激发波长为 308 毫微米。荧光信号经滤光片进入单色仪, 由光电倍增管接收, 并经示波器照相记录。实验中单色仪曾调节在 0.45~0.60 微米, 以接收不同波长的荧光衰减信号。实验结果发现它们都呈近指数衰减, 荧光寿命均为 2 微秒。

四、讨论

与一般氧化物玻璃不同, 氟磷酸盐玻璃中过渡金属离子与周围配位体 F^- 离子之间化学键的键性有较高的离子性成分。光谱和 ESR 谱的研究显示出它有相对较高的对称性^[6], 这种结构上的特点决定了氟磷酸盐玻璃中激活离子的光谱特性不同于氧化物玻璃, 一般它有较大的配位场强 D_q , 较高的辐射跃迁几率和量子效率, 较低的无辐射弛豫速率和较高的荧光寿命。而在氧化物玻璃中, 由于中心离子与氧配位体的共价性成分较

高, 过渡离子 d 轨道有较大的离域, 它们与基质的耦合比较强烈。这种键性的变化对激活离子光谱性质的影响往往比晶场作用的变化对其影响更大。因此氧化物玻璃中受激离子较易通过玻璃网络与晶格声子相互作用而无辐射弛豫, 发生去激活作用。本文在研究掺 Ti^{3+} 氟磷酸盐玻璃的同时, 也与掺 Ti^{3+} 磷酸盐玻璃作了比较, 但是后者在实验范围内未能检测到可辨别出的荧光信号。

与共振激发不同, 这里采用紫外电荷迁移吸收作为激发跃迁。关于紫外电荷迁移带的机理, Loeffler^[8]、Rawal^[7] 等已作过较深入的探讨。前者认为 0.30 微米是 Ti^{4+} 的电荷迁移带, 而 0.24 微米是 Ti^{3+} 的电荷迁移带, 后者认为紫外吸收起因于阳离子之间的 $d-d$ 跃迁。从本实验所观察到的荧光信号来看, 发光应是属于 Ti^{3+} 离子的 ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ 跃迁, 而从激发光谱的分析可以看出, 紫外受激跃迁是属于 Ti^{4+} 的电荷迁移, 因为在 0.24 微米属于 Ti^{3+} 的电荷迁移带附近激发对发光贡献甚微。因此紫外吸收可认为是 Ti^{4+} 的 $2t_{1u} \rightarrow 2e_g$ 不同宇称性之间 ($u \rightarrow g$) 的电荷迁移跃迁, 而电荷转移是通过 $Ti^{4+}-F-Ti^{3+}$ 方式得以完成, 可写为 $Ti^{4+} + Ti^{3+} \rightarrow Ti^{3+} + Ti^{4+}$ 。受激离子的初态是 Ti^{4+} , 发光中心是 Ti^{3+} 。相反, 假如采用更短波长的紫外激发, 即以 Ti^{3+} 的电荷迁移带作为受激跃迁, 由于以上形式的电荷转移存在, 可以预言将不能观察到明显的发光现象。

掺钛氟磷酸盐玻璃的荧光谱带相对它的激发谱带向长波方向有较大的移动, 这种能量的不匹配是由高阶声子所补偿的。在掺杂过渡离子的无机玻璃中, 由于 d 电子与晶格的直接相互作用, 中心离子与玻璃晶格之间的耦合十分强烈。它们的发光一般都是由声子所支助的, 因此这种能量不匹配是自然的。掺钛氟磷酸盐玻璃中, 在激活离子受激发和辐射跃迁过程中, 随着 Ti^{4+} 和 Ti^{3+} 两种价

(下转第 551 页)

毫安、 $I_2=100$ 毫安时的光功率输出波形。图 10 给出了典型样品的光输出波形和注入电流密度 j_1, j_2 的关系。

我们制作的 GaAs-Al_{0.3}Ga_{0.7}As DH 共腔双二极管激光器, 由于采用正装装架结构, 热阻较大, 未能实现室温下连续工作。如工艺上解决引出线的短路问题, 采用倒装装架结构(p 电极与热沉焊接), 实现室温下的连续工作是完全可能的。

本工作得到王启明副教授的指导, 杜宝勋同志以及北京大学郭长志副教授对本工作提出了很多指导性的意见。在样品制备中得

到了余金中、李静然等同志的大力支持, 在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] M. B. Clang, E. Granire; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1980, **QE-16**, 997.
- [2] L. A. Coldern *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1980, **37**, 681.
- [3] H. Ito, N. Onodern *et al.*; *Electr. Lett.*, 1981, **17**, 15.
- [4] L. A. Coldern *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1981, **38**, 315.
- [5] 中国科学院半导体所 DH 激光组; 《激光》, 1981, **8**, No. 10, 16.

(上接第 560 页)

态相互转化, 伴随着声子的吸收和发射发生了能量的转化。在各类无机玻璃中, 离子-离子或离子-声子耦合强度不同, 一般有较广的展开分布^[4, 9]。在氧化物玻璃中, 可以通过 $Ti^{4+}-O-Ti^{3+}$ 形式的交换耦合^[10], 伴随着整个玻璃网络的振动发生激发的湮灭。在氟磷酸盐玻璃中, $Ti^{4+}-F-Ti^{3+}$ 的耦合较弱, 激发相对而言比较容易定域。通过高阶声子的吸收和发射, 使各个局部格位邻近都有被激活的 Ti^{3+} 。所以即使在比吸收谱可见区主峰更短波长处也能检测到荧光信号的存在。

如上所述, 荧光发射属 ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ 跃迁, 电子构型为 $t_{2g}^1 \rightarrow e_g^1$ 的单电子跃迁。这种跃迁是 Laport 禁戒的, 但是自旋允许的。荧光寿命为 2 微秒, 与玻璃中 Cr^{3+} 的单电子跃迁 $t_{2g}^2 e_g^1 \rightarrow t_{2g}^3$ 荧光发射相比, 其跃迁几率

大得多, 因此荧光寿命约为后者的十分之一。

参 考 文 献

- [1] 干福熹, 刘慧民; *Journal de Physique*, 1982, **43**, C9-303.
- [2] 刘慧民, 陈述春, 干福熹; 《光学学报》, 1982, **2**, 393.
- [3] 刘慧民, 干福熹; 《光学学报》, 1982, **2**, 541.
- [4] 干福熹, 刘慧民; 《硅酸盐学报》, 1983, **11**, 49.
- [5] 干福熹, 邓和, 刘慧民; *J. Non-Cryst. Solids*, 1982, **52**, 135.
- [6] 干福熹, 邓和, 刘慧民; *J. Non-Cryst. Solids*, 1982, **52**, 143.
- [7] B. S. Rawal, R. K. MaoCrone; *J. Non-Cryst. Solids*, 1978, **28**, 337.
- [8] B. M. Loeffler *et al.*; Proc. 6th Lunar. Soc. Conf., Pergamon, New York (1975), p. 2663.
- [9] 干福熹, 刘慧民; (待发表)
- [10] N. F. Mott, E. A. Davis; "Electronics Process in Non-Crystal-Line Solids", Oxford, London (1971).