

磷酸盐玻璃中 Cu 离子的发光*

刘慧民 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

对掺铜 0.2~1.0 wt% 三种含不同 Cu⁺ 离子浓度的磷酸盐玻璃, 在室温和 77 K 下作了时间分辨荧光光谱和荧光寿命的测定。用紫外 220 nm 或 320 nm 激发, 在不同 Cu⁺ 离子浓度时, 光谱性质都不一样。室温下 220 nm 激发时, 谱线较宽。并随延迟时间增加, 谱线移向长波, 线宽增加。320 nm 激发时, 谱线无变化。低温下谱线的变化速率较慢。另外, 在 Cu⁺ 离子浓度增加时, 谱线的变化趋势不尽相同, 且变化速率和幅度均增加。荧光寿命的测定结果显示激发态离子的衰减速率与发射波长有关。发射波长愈短, 衰减愈快。低温下衰减速率随发射波长的变化比室温下更甚。

本文用能量转移机理解释了实验现象。认为声子支助的离子-离子相互作用, 使激发从高能隙格位迁移到低能隙格位。

无机玻璃中一价 Cu⁺ 离子的光谱性质已作了较充分的研究^[1,2]。近来对掺 Cu⁺ 无机玻璃的发光性质研究也相继有所报道^[3~5]。随着 400~800 nm 可调谐掺铜无机玻璃激光器件的问世^[6], 寻找优良掺铜激光玻璃和深入研究它的发光动力学过程已成为当前课题之一。通过时间分辨荧光光谱的研究, 探索 3d 离子之间的能量转移, 对于研究在泵浦灯激励下, 如何改善激光输出特性是十分有益的。

玻璃中存在着固有的对角和非对角畸变, 处于不同格位的离子, 其激发态和基态之间的能隙不尽相同, 受激离子的光谱有严重的不均匀展宽。3d 离子受晶场影响十分强烈, Cu⁺ 离子 4s→3d 辐射跃迁和晶格之间耦合强度密切相关。因此通过声子支助的离子-离子相互作用, 激发可以从某一格位迁移到其它格位上去^[7,8]。时间分辨荧光光谱将随激发后延迟时间的增加, 谱线发生变化。

一、实 验

掺 Cu⁺ 磷酸盐玻璃的化学成分和制备方法参见文献[4], 样品分别为掺铜 0.2 wt%, 1.0 wt% (弱还原条件下熔炼), 1.0 wt% (强还原条件下熔炼) 三种。光谱和 ESR 谱测定表明, 这三种样品中 Cu⁺ 离子浓度是递增的^[4]。

光谱测定用光源为 500 W 高压脉冲球状氙灯, 脉冲宽度~2 μs, 重复率为 1~100 次/秒。氙灯光聚焦后进入前置光栅单色仪。经色散, 选取中心波长为 220~320 nm, 带宽为 10 nm 的激发光, 照射于样品上。样品置于杜瓦瓶中, 分别在室温和 77 K 下进行测定。样品和分光光度计入射狭缝间以滤光片隔离。分光光度计为平面光栅型, 线性色散为

收稿日期: 1984年6月14日

* 本文曾在 1984 年国际玻璃讨论会(中国, 北京)上宣读。

16 Å/mm。分时荧光谱和弛豫谱的测定采用 PARC 162 Boxcar Averager。由于玻璃中 Cu⁺ 离子的吸收光谱在紫外区有一较强的属于 3d¹⁰→3d⁹4s¹ 跃迁的宽吸收带, 因此实验采用紫外区 220 nm 和 320 nm 两种波长激发。激发停止后延迟不同的时间, 用 Boxcar 记录 Cu⁺ 的分时荧光光谱。所得光谱经计算机处理, 并归一化。

二、结果和讨论

1. 室温光谱

图 1 是室温下掺铜 0.2 wt% 磷酸盐玻璃的时间分辨荧光光谱。220 nm 激发下, 随延迟时间增加, 谱线线宽由 100 nm 增加到 170 nm。谱带峰值位置由 430 nm 移动到 440 nm。

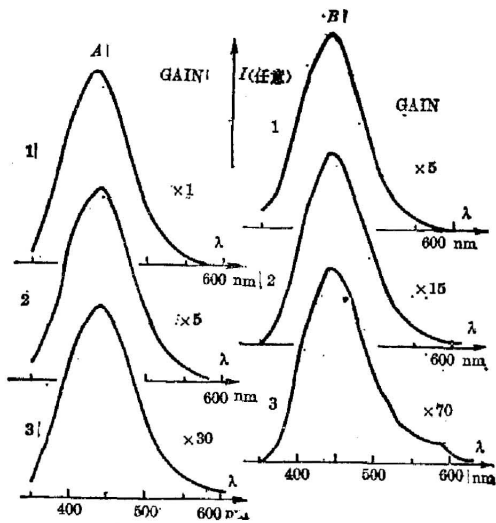


图 1 室温下掺铜 0.2 wt% 磷酸盐玻璃的时间分辨荧光光谱

Fig. 1 Time-resolved fluorescence spectra of 0.2 wt% copper doped phosphate glass at room temperature

	220 nm excitation			320 nm excitation		
	Delay (μs)	λ _p (nm)	Δλ (nm)	Delay (μs)	λ _p (nm)	Δλ (nm)
1.	0	430	100	20	440	96
2.	40	440	120	60	440	98
3.	100	440	170	100	440	97

处于激发态的离子有三条衰减途径: 一是经辐射跃迁, 发射荧光返回基态。二是无辐射跃迁返回基态, 或经无辐射跃迁进入较低振动态, 再经辐射或无辐射跃迁返回基态。Cu⁺ 离子的宽带荧光, 部分是起因于格位(site)的不均匀性, 部分是通过这两种衰减途径造成的。激发态离子的第三条衰减途径是无辐射能量转移。通过离子-离子相互作用, 使激发从一部

320 nm 激发下, 谱线峰值位置不变, 线宽也保持为 ~97 nm。说明短波长激发下的荧光光谱线宽较宽, 长波长激发下线宽较窄。图 2 是 Cu⁺ 的激发光谱。由图可见 220 nm 激发光处于激发谱的短波边缘, 320 nm 处于长波边缘。因此 220 nm 激发光主要是部分选择激发一些具有较高能隙的 Cu⁺ 离子, 使它们从基态跃迁到激发态。相反, 320 nm 可部分选择激发一些具有较低能隙的 Cu⁺ 离子。

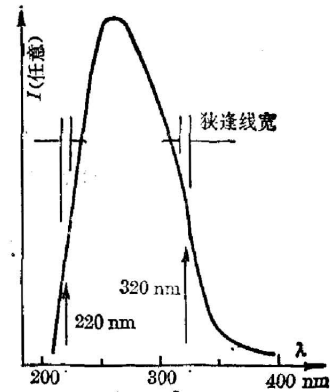


图 2 室温下掺 Cu⁺ 磷酸盐玻璃的激发光谱
Fig. 2 Excitation spectrum of Cu⁺ ions doped phosphate glass
(Detection wavelength is at 450 nm)

分具有较高能隙格位的离子迁移到具有较低能隙格位的离子。分时荧光谱中所观察到谱线向长波方向的移动或线宽的改变就是起因于无辐射能量转移的贡献。

图 3 表示掺铜 0.2 wt% 磷酸盐玻璃室温时在 220 nm 和 320 nm 激发下荧光寿命与发射波长之间的关系。由图 3 可见,短波长激发下,相应的荧光寿命较短。激发波长相同时,发射波长较短的,荧光寿命也较短。在荧光寿命测定中,强度随衰减时间的关系可写为

$$I(t) = I_0 \exp(-tK_{\text{总}}),$$

衰减速率

$$K_{\text{总}} = K_{\text{辐射}} + \sum K_{\text{无辐射}}$$

在本文所涉及的情况下, $\sum K_{\text{无辐射}}$ 包含有无辐射跃迁 $K_{\text{无辐射}}^T$ 和无辐射能量转移 $K_{\text{无辐射}}^{BT}$ 。转移过程是激发从高能隙格位迁移到低能隙格位。前者是能量给予体(Donor), $K_{\text{无辐射}}^{BT}$ 为正。后者是能量接受体(Acceptor), $K_{\text{无辐射}}^{BT}$ 为负。因此高能隙格位的离子衰减速率较大, 荧光寿命较短。而低能隙格位离子的衰减速率较小, 寿命较长。这就从寿命谱的测定中也反映了离子间的能量转移。

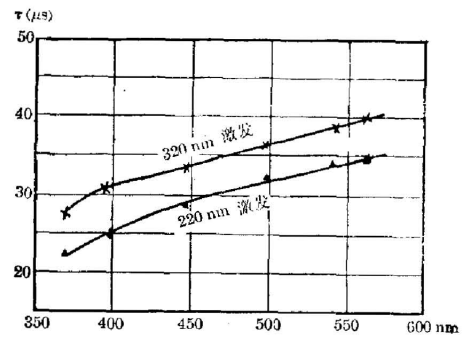


图 3 室温时, 220 nm 和 320 nm 激发下, 掺铜 0.2 wt% 磷酸盐玻璃的荧光寿命与发射波长的关系

Fig. 3 At room temperature by excitation at 220 nm and 320 nm, the fluorescent lifetime of 0.2 wt% copper doped phosphate glass as a function of emission wavelength

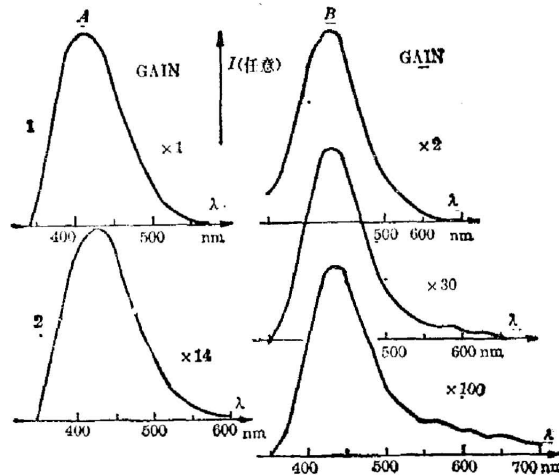


图 4 77 K 下, 掺铜 0.2 wt% 磷酸盐玻璃的时间分辨荧光光谱

Fig. 4 Time-resolved fluorescence spectra of 0.2 wt% copper doped phosphate glass at 77 K

	220 nm excitation			320 nm excitation		
	Delay (μ s)	λ_p (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	Delay (μ s)	λ_p (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)
1	0	410	120	0	430	89
2	100	430	110	100	430	89
3	—	—	—	160	440	93

2. 低温光谱

室温时 220 nm 激发的荧光光谱随激发后延迟时间的增加, 主要表现为高能隙格位离子向低能隙格位的转移, 引起光谱线宽展宽。在低温下, 由于晶格振动减弱, 经由晶格振动而相互耦合的离子-离子能量转移, 以及受激离子的无辐射跃迁速率都将随之降低。因此在激发后一定的延迟时间内, 谱线处于相对较短波长处。同时 220 nm 短波长激发下的谱线还逐渐变窄。由图 4, 77 K 下 Cu^+ 的分时荧光光谱可见: 220 nm 激发时, 100 μs 内谱线峰值由 410 nm 移至 430 nm, 带宽由 120 nm 变窄至 110 nm。320 nm 激发时, 160 μs 内谱线峰值由 430 nm 移至 440 nm, 带宽为 89~93 nm。此外, 低温下的荧光寿命数据也反映出无辐射衰减速率的变化。图 5 是同一样品在 77 K 时, 不同波长激发下荧光寿命与发射波长的关系。与室温相似, 荧光寿命也随着激发波长或发射波长移向长波而增加。但是与室温下相比, 77 K 时的荧光寿命都显著增加。

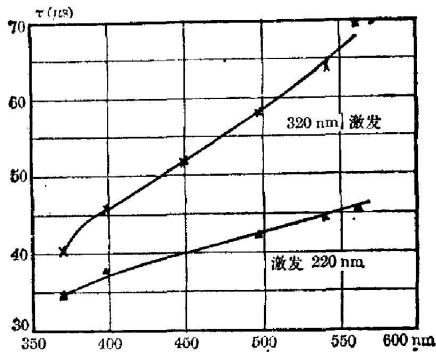


图 5 77 K 时, 220 nm 和 320 nm 激发下, 掺铜 0.2 wt% 磷酸盐玻璃的荧光寿命与发射波长的关系

Fig. 5 At 77 K by excitation at 220 nm and 320 nm, the fluorescent lifetime of 0.2 wt% copper doped phosphate glass as a function of emission wavelength

因此, 分时荧光光谱和寿命的温度关系说明了无辐射能量转移是由声子支助的。

3. 激活离子的浓度效应

实验还分别测定了掺铜 1.0 wt% (弱还原) 和 1.0 wt% (强还原) 两种样品的分时荧光光谱和寿命谱。结果发现, 掺铜 1.0 wt% (弱还原) (Cu^+ 浓度较低) 样品的荧光性质与掺铜 0.2 wt% 样品相似。而掺铜 1.0 wt% (强还原) (Cu^+ 浓度较高) 样品的荧光性质显然不同。图 6 是掺铜 1.0 wt% (强还原) 样品室温下的分时荧光光谱。230 nm 激发下的荧光光谱随延迟时间增加, 短波边带截止波长移向长波, 长波边带逐渐隆起。谱线显得更加不对称。在延迟 120 μs 后, 记录下来的谱线已十分弥散。荧光峰值也从 430 nm 移至 450 nm。330 nm 激发的荧光光谱, 随着延迟时间增加, 也向长波移动, 并逐渐扩散。

对 Cu^+ 离子浓度不同的三块磷酸盐玻璃样品的荧光寿命测定结果为: 随着 Cu^+ 离子浓度增加, 荧光寿命降低。并随发射波长的改变, 荧光寿命的变化幅度更大。

玻璃中 Cu^+ 的荧光光谱不均匀加宽达数千波数。因此, 在这种体系中只有通过多声子的吸收与发射, 才有可能实现能量的非相干转移。对单声子或双声子支助的无辐射转移, Orbach^[9], Holstein^[10] 等许多学者都已作过较为深入的探讨, 但是无定形介质中的多声子过程, 所涉及的微观机理十分复杂, 我们只能从离子-离子相互作用来考察 Cu^+ 离子荧光光谱的浓度效应。

离子-离子相互作用可有多极和短程交换相互作用, 使激发发生迁移。对过渡离子来说, 由于最外层 d 轨函有较大的径向分布, $3d$ 离子与玻璃晶格之间有较强的耦合。因此 $d-d$ 之间的短程交换耦合是十分可能的。在晶体中, 这种短程力的作用已被证实^[11, 12]。在我们的样品中, 经 ESR 测定后^[4], 可计算出 Cu^+-Cu^+ 离子之间的距离约为 10~16 Å。它正处于交换相互作用的范围内。根据 Anderson^[13] 理论, 若相互作用的变化快于 $1/\gamma_{ij}$, 其中 γ_{ij}

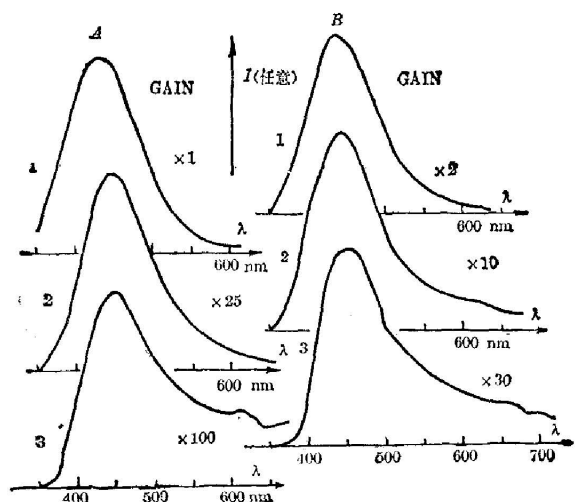


图 6 室温下掺铜 1.0 wt% 磷酸盐玻璃的时间分辨荧光光谱
Fig. 6 Time-resolved fluorescence spectra of 1.0wt% copper doped phosphate glass at room temperature

	230 nm excitation			330 nm excitation		
	Delay (μ s)	λ_p (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	Delay (μ s)	λ_p (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)
1	0	430	110	0	430	100
2	80	440	100	80	440	97
3	120	450	Diffused	120	450	118

是 i 与 j 离子之间的距离, 则存在着一个称为 Anderson 定域临界浓度。我们在实验中没有进一步考察更低浓度下 Cu^+ 的发光性质。但是按照此理论, 随着离子浓度增加, 光谱的二边会迅速扩展, 使谱线弥散。比较图 1 与图 6 可见, Cu^+ 的荧光性质随其浓度的变化是十分敏感的。

其次, 离子-离子的相互作用可以发生在 Cu^+-Cu^+ 之间, 也可以发生在 $\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ 之间^[14]。但是, 从我们的实验结果来看, $\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ 之间的转移似乎不大可能。因为在掺铜 1.0 wt% (弱还原) (含 Cu^{2+} 较高) 的样品中, 并未发现明显的发光猝灭现象。

三、结 论

磷酸盐玻璃中 Cu^+ 在可见区 ~ 430 nm 有较强的发光, 属于 $3d^9 4s^1 \rightarrow 3d^{10}$ 跃迁。4s 与 3d 之间的能级间隔随中心离子与晶格之间耦合强弱而有较大的差别, 并通过无辐射能量转移, 形成 Cu^+ 在可见区的宽带发射。

过渡离子 d 轨函有较大的径向分布。在玻璃中, 3d 离子与基质晶格之间的耦合相当强烈。因此声子支助的离子-离子相互作用很强。 Cu^+ 的分时荧光光谱表明, 离子间短程的交换耦合比较明显。随着激活离子浓度的增加, 光谱线宽增加、二边扩展、谱线弥散。

Cu⁺ 离子间的能量转移主要是激发从具有较高能隙的格位向低能隙格位迁移。随着延迟时间的增加, 谱线移向长波。并表现在短波长处, 激活离子的弛豫衰减较快, 长波长处较慢。

参 考 文 献

- [1] S. Park and R. S. Webb; *Phys. Chem. Glass.*, 1972, **13**, No. 6 (Dec), 157.
- [2] R. Reisfeld, *Jour. Research N. B. S-A.*, 1972, **76A**, No. 6 (Nov), 613.
- [3] J. M. Brownlow and I. F. Chang; *Jour. Electrochem. Soc.*, 1981, **128**, No. 5 (May), 1157.
- [4] 刘慧民, 干福熹; 《发光与显示》, 1984, **5**, No. 1 (Mar), 29.
- [5] S. Park and S. Gomolka; *Phys. Chem. Glass.*, 1982, **23**, No. 3 (Jun), 88.
- [6] *Laser Focus*, 1981, **17**, No. 5 (May), 22.
- [7] W. M. Yen, P. M. Selzer; *Topics in Applied Physics*, **49**, (Springer-Verlag, New York, 1981), Ch 2.
- [8] 干福熹, 刘慧民; 《中国激光》, 1983, **10**, No. 8~9 (Sep), 628, 全文待发表。
- [9] R. Orbach; *Optical Properties of Ions in Crystal*, (Ed. by H. M. Crosswhite, H. W. Moos, Interscience, New York, 1967), p. 445.
- [10] T. Holstein *et al.*; *Phys. Rev. Lett.*, 1976, **36**, No. 15 (Apr), 891.
- [11] J. Koo *et al.*; *Phys. Rev. Lett.*, 1975, **35**, No. 24 (Dec), 1669.
- [12] P. M. Selzer *et al.*; *Phys. Rev.*, 1978, **B17**, No. 12 (Jun), 4979
- [13] P. W. Anderson; *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 1492.
- [14] A. Kloukowski and I. Gryczynski; *Jour. Non-Cryst. Solids.*, 1981, **44**, No. 2~3 (Jun), 415.

Luminescence of Cu⁺ ions in phosphate glass*

LIU HUIMIN AND GAN FUXI

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

(Received 14 June 1984)

Abstract

Time-resolved fluorescence and lifetime measurements of Cu⁺ ions in phosphate glass with different copper concentrations from 0.2 wt% to 1.0 wt% have been performed at room temperature and 77 K. Under UV 220 nm or 320 nm excitations the luminescence has different behaviours at different temperatures. On one hand, the spectrum excited at 220 nm and room temperature are broader than that at 320 nm, and move to longer wavel engths with the increase of delay time, while the spectra excited at 320 nm show little changes with time evolution. At 77 K, however, the spectra vary more slowly. In addition, in the case of increased Cu⁺ ions concentration the spectra vary rapidly and greatly in the peak position and band width. On the other hand, the experimental results show that the decay rates of ions being in the excited state are dependent upon the emission wavelengths. The shorter the emission wavelength, the faster the ions decay. And a more notable dependence of them appears at 77 K than that at room temperature.

* This paper was presented at 1984 ISG (Beijing, China).

The experimental results are interpreted by the energy transfer mechanism, It can be considered as the excitation migration from the sites having higher energy gap to ones having lower energy gap by phonon assisted ion-ion interaction.

1984 自由电子激光会议及其应用讲习班会议

1984 年 9 月 3~12 日在意大利首都罗马郊区卡斯泰勒甘多福 (Castelgandolfo) 火山湖畔举行了“1984 自由电子激光会议及自由电子激光应用讲习班”会议。会议是由意大利的弗拉斯卡提核能及其它能源研究中心 (ENEA, FRASCATI) 发起和主办的, 会议主席是美国斯坦福大学的 J. M. J. Madey 博士(未出席会议)和意大利弗拉斯卡提研究中心的 A. Renieri 博士。讲习班主席是美国斯坦福大学笛肯研究公司的 D. A. G. Deacon 博士和意大利弗拉斯卡提研究中心的 A. de Angelis 博士。参加这次会议的有美国、英国、法国、联邦德国、意大利、苏联、日本、以色列、及中国的科学家和荷兰、瑞典的工程师、商人共 120 多人。他们来自世界各地的著名研究机构、大学和公司。我国派出中国科学院上海光学精密机械研究所的一名代表出席了会议。会议大会宣读的报告有 50 篇, 张贴于墙报的有 17 篇, 举行了一次圆桌讨论会和一次告别宴会。讲习班共宣读报告 17 篇。

这次会议是继 1981 年美国爱达荷会议、1982 年法国 Bendor 会议以及 1983 年美国 Orcaise 会议之后的又一次国际自由电子激光会议, 并已经定下明年在美国加州举行由美国的利弗莫尔实验室主办类似的会议。

自由电子激光向短波长发展

人们还清楚地记得, 在 1981 年美国爱达荷会议上, 美国海军实验室报告了他们在毫米至亚毫米波段的自由电子激光实验的新进展。他们在三个方面取得了进展: (1) 通过用激光触发主开关获得形状良好电子脉冲, 宽度为 30 ns, 平度为 $\pm 3\%$ (按电压算); (2) 通过加入一个轴向引导恒磁场及优化设计二极管极大地提高了电子束的发射度, 即提高了电子束的质量; (3) 通过适当控制引导场的强度使电子在引导场中的回旋运动与电子在泵浦 (亦称 Wiggler 场) 中的运动处于共振状态, 这样便极大地提高了增益。这种激光器通常被称为“喇曼型”自由电子激光, 其特点是三波共振。对于三波共振来说要求电子束的等离子体振荡频率稳定。因为等离子体振荡频率与电子密度的平方根成正比, 因此电子密度必须稳定。这就是为什么电子脉冲的“平顶”是重要的。这次会议上虽然还有一篇报告 (英国 Darsebury 实验室) 报道了他们已做到电子脉冲的平顶为 0.1% 的精度, 但总的说来这种自由电子激光器已是一个冷落了的话题。其原因是毫米波段回旋管具有高效率、高功率和小体积等三个优点, 且亚毫米波段新出现的所谓“啤酒听”辐射具有几乎同样的优点。这就使得体积庞大、效率低、造价高的自由电子激光器, 无法匹敌。因此美国海军实验室的自由电子激光器工作已经完全没有经费继续了 (此事已为多位与会者所证实)。

与此形成鲜明对照的是, 在这次会议上却有很多篇涉及远紫外及软 X 射线波段的自由电子激光器的报告。而且会议还专门组织了一次“圆桌讨论”, 议题是自由电子激光器的运转极限。目前人们普遍认为 100 Å 可能是自由电子激光的运转极限。斯坦福大学却花很大的力量, 他们计划于 1989 年达到 5000~1000 Å 的输出; 于 1991 年达到 1000~500 Å; 于 1994 年达到 500~200 Å。

(下转 175 页)