

# 磷酸盐玻璃中 $Ce^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ 、 $Tm^{3+}$ 的荧光光谱\*

祁长鸿 干福熹 安西琳

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

## 提 要

在 80~300 K 温度范围内, 定量地测出了磷酸盐玻璃中  $Tb^{3+}$ 、 $Tm^{3+}$ 、 $Ce^{3+}$  的荧光光谱。用短脉冲光泵浦单掺或双掺玻璃样品, 测出了稀土离子的时间分辨光谱, 并进行了详细讨论。

无机固体中  $Tb^{3+}$ 、 $Tm^{3+}$  和  $Ce^{3+}$  离子的发光已有较多的研究, 我们曾系统地研究了室温下不同无机玻璃基质中  $Tb^{3+}$ 、 $Tm^{3+}$ 、 $Ce^{3+}$  离子的光谱特性<sup>[1]</sup>。

在( $Ce^{3+}+Tb^{3+}$ )和( $Ce^{3+}+Tm^{3+}$ )双掺玻璃中我们已观察到明显的  $Ce^{3+}$  对  $Tb^{3+}$  和  $Tm^{3+}$  发光的敏化作用, 并且研究了( $Ce^{3+}+Tb^{3+}$ )玻璃的能量转移过程<sup>[2]</sup>。这种能量转移可认为是稀土离子间的偶极共振无辐射过程。为了进一步揭示  $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 、 $Tm^{3+}$  能量转移过程的机理, 本文研究了单掺( $Ce^{3+}$ 、 $Tm^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ )和双掺( $Ce^{3+}+Tb^{3+}$ )、( $Ce^{3+}+Tm^{3+}$ )磷酸盐玻璃在 80~300 K 温度范围内的发光特性。

## 一、实验方法和结果

磷酸盐基质玻璃的化学成份为  $75 P_2O_5 \cdot 17 La_2O_3 \cdot 3 Al_2O_3 \cdot 2 ZnO \cdot 3 K_2O$  (分子百分数), 少量掺杂的稀土氧化物是以重量百分数外加的 ( $Ce_2O_3$  加入量大时是替换了  $La_2O_3$ )。为了保证玻璃中的铈离子处于低价态( $Ce^{3+}$ ), 玻璃样品是在强还原性条件下熔炼的。玻璃中掺入稀土氧化物的含量是: 1. 1 wt%  $Ce_2O_3$ , 2 wt%  $Tm_2O_3$ , 8 wt%  $Tb_2O_3$ ; 2. 1 wt%  $Ce_2O_3$  + 8 wt%  $Tb_2O_3$ ; 3. 38 wt%  $Ce_2O_3$  + 2 wt%  $Tm_2O_3$ 。

为了在 80~300 K 温度范围研究发射光谱, 把玻璃样品放在英国 Oxford DN 1704 型温度可控低温恒温器中, 在日本 Hitachi 650-60 型荧光光谱仪上测出稀土离子的发射光谱。发光的时间分辨谱是用四倍频 Nd:YAG 激光(波长 265 nm, 脉冲宽度 10 ns)或短脉冲氙灯(脉冲宽度 2  $\mu$ s, 重复频率 1~100 次/秒)分光后的光束激发样品, 荧光信号由光栅单色仪分光(线色散 16  $\text{\AA}/\text{mm}$ )后光电倍增管接收, 经 162 型 Boxcar Averager 和用 X-Y 记录仪记录。

为了观测磷酸盐玻璃中  $Ce^{3+}$  对  $Tb^{3+}$  和  $Tm^{3+}$  离子的敏化作用, 选用 312 nm 波长激

收稿日期: 1984年7月3日

\* 本文曾在 1984 年北京国际玻璃科学讨论会上张贴。

励( $Ce^{3+} + Tb^{3+}$ )和( $Ce^{3+} + Tm^{3+}$ )双掺玻璃样品,该波长是  $Ce^{3+}$  离子的主吸收带,而  $Tb^{3+}$  离子吸收很弱,  $Tm^{3+}$  离子在此波长上基本无吸收。图 1 和图 2 分别示出了  $Tb^{3+}$  和  $Tm^{3+}$  离子主要发光光谱峰随温度的变化。

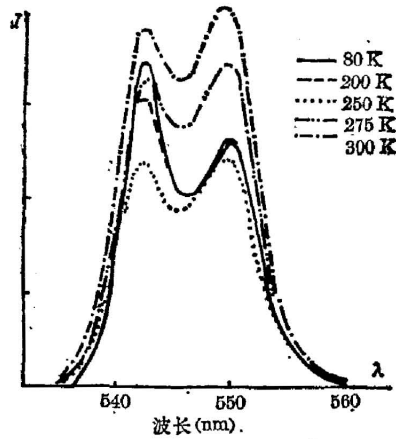


图 1  $Tb^{3+}$  离子( ${}^6D_4 \rightarrow {}^7F_5$ )跃迁与温度的关系  
Fig. 1 Temperature dependence of ( ${}^6D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ) transition of  $Tb^{3+}$  ion

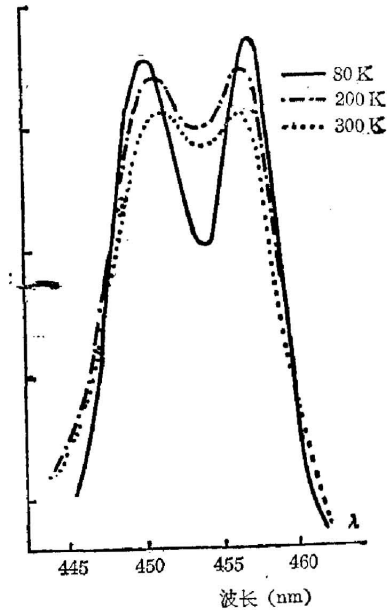


图 2  $Tm^{3+}$  离子( ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ )跃迁与温度的关系  
Fig. 2 Temperature dependence of ( ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ ) transition of  $Tm^{3+}$  ion

从图 1、图 2 可以看到,在低温时由于荧光峰谱宽均匀变宽减少,明显地呈现出 Stark 分裂峰。随着温度的升高,荧光峰的加宽使分裂变得模糊,并且 Stark 峰的相对强度也有变化。在 80~250 K 温度范围内,  $Tb^{3+}$  离子在 542~550 nm 处的发光强度( ${}^6D_4 \rightarrow {}^7F_5$ )下降,温度高于 250 K 后又恢复上升。  $Tm^{3+}$  离子在 450~458 nm 处的发光强度受温度变化的影响较小。图 3 示出单掺  $Ce^{3+}$  离子的磷酸盐玻璃的荧光光谱随温度的变化,在 80 K 低温下

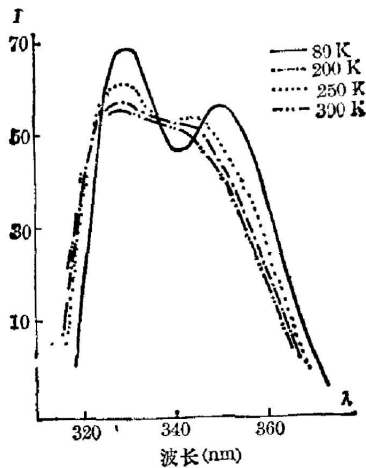


图 3  $Ce^{3+}$  离子( $5d \rightarrow 4f$ )跃迁与温度的关系  
Fig. 3 Temperature dependence of ( $5d \rightarrow 4f$ ) transition of  $Ce^{3+}$  ion

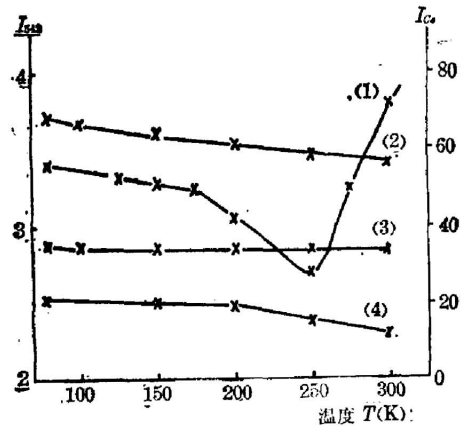


图 4 发射强度随温度的变化  
Fig. 4 Emission intensity as a function of temperature

Ce<sup>3+</sup> 离子从 <sup>2</sup>D(5d) 激发态能级向 <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 和 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 跃迁的两个发光峰值能被明显地分离, 两峰值的间距为 1800 cm<sup>-1</sup>, 与 <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>—<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 之间的能量间隙相同。Ce<sup>3+</sup> 离子的荧光强度随温度的变化很少。为了进行比较, 图 4 示出了 Ce<sup>3+</sup> 离子与 Tb<sup>3+</sup> 离子在单掺和双掺玻璃中发射强度随温度的变化, 其中曲线 1 为双掺(Ce<sup>3+</sup>+Tb<sup>3+</sup>)样品中 Tb<sup>3+</sup> 离子发射强度 I<sub>542</sub> 随温度的变化, 曲线 2 为单掺 Ce<sup>3+</sup> 样品中 Ce<sup>3+</sup> 离子发射强度 I<sub>Ce</sub> 随温度的变化; 曲线 3 为单掺 Tb<sup>3+</sup> 样品中 Tb<sup>3+</sup> 离子发射强度 I<sub>542</sub> 随温度的变化; 曲线 4 为双掺(Ce<sup>3+</sup>+Tb<sup>3+</sup>)样品中 Ce<sup>3+</sup> 离子发光强度 I<sub>Ce</sub> 随温度的变化。在双掺(Ce<sup>3+</sup>+Tb<sup>3+</sup>)玻璃中, Ce<sup>3+</sup> 离子荧光强度随温度上升而下降(见图 4 中的曲线 4), 在单掺 Tb<sup>3+</sup> 玻璃样品中, 用 Tb<sup>3+</sup> 离子的本征吸收峰 378 nm 波长激发时, 其发光强度是与温度无关的。

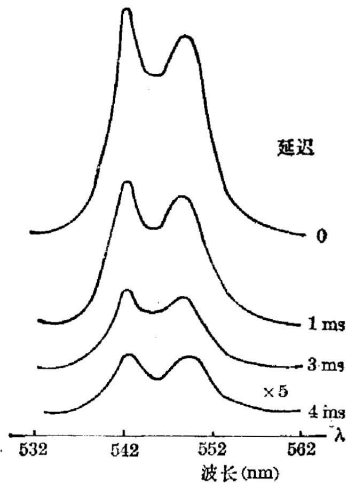


图 5 Tb<sup>3+</sup> 离子发射的时间分辨谱(室温)

Fig. 5 Time-resolved spectra of Tb<sup>3+</sup> ion (at room temperature)

图 5、图 6 给出用短脉冲氙灯的 312 nm 和 305 nm 波长(Ce<sup>3+</sup> 离子的激发波长)分别激发双掺(Ce<sup>3+</sup>+Tb<sup>3+</sup>)和(Ce<sup>3+</sup>+Tm<sup>3+</sup>)玻璃的 Tb<sup>3+</sup> 和 Tm<sup>3+</sup> 离子的发光时间分辨谱。在延迟 3 ms 后的 Tb<sup>3+</sup> 发光强度和延迟 20 μs 后 Tm<sup>3+</sup> 离子的发光强度都是明显下降的, 但发光光谱的峰值位置基本不变。在图 7 中示出了用四倍频 Nd:YAG 激光(265 nm)泵浦双掺(Ce<sup>3+</sup>+Tb<sup>3+</sup>)玻璃的 Ce<sup>3+</sup> 离子发光的时间分辨谱。随着时间的延迟, Ce<sup>3+</sup> 离子的发光强度下降, 并且逐渐呈现出双峰结构。

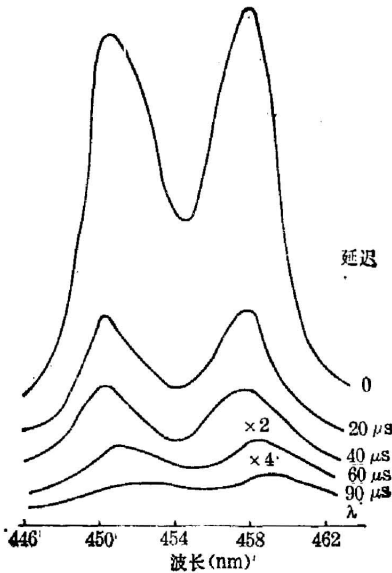


图 6 Tm<sup>3+</sup> 离子发射的时间分辨谱(79 K)

Fig. 6 Time-resolved spectra of Tm<sup>3+</sup> ion (79 K)

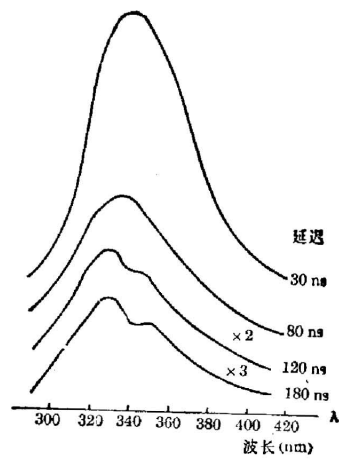


图 7 Ce<sup>3+</sup> 离子发射的时间分辨谱(室温)

Fig. 7 Time-resolved spectra of Ce<sup>3+</sup> ion (at room temperature)

## 二、讨 论

在双掺 ( $\text{Ce}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$ )、( $\text{Ce}^{3+} + \text{Tm}^{3+}$ ) 的磷酸盐玻璃中,  $\text{Tb}^{3+}$  离子的 542 nm ( ${}^5D_4 - {}^7F_5$ ) 和  $\text{Tm}^{3+}$  离子的 452 nm ( ${}^1D_2 - {}^3H_4$ ) 发光的激发光谱在紫外区域都有较大的扩展和增强,而这种展宽的激发谱带也表征了玻璃中  $\text{Ce}^{3+}$  离子的发光特性,证明了  $\text{Ce}^{3+}$  离子对  $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  离子发光敏化作用。同时在单掺和双掺玻璃中,  $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  离子的发光寿命不变,而  $\text{Ce}^{3+}$  离子在双掺玻璃中的发光寿命都比单掺玻璃中的短,这就说明了  $\text{Ce}^{3+}$  离子向  $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  离子的能量转移是一种无辐射过程<sup>[2]</sup>。这种无辐射能量转移过程可能是一种能量间隔匹配的交叉弛豫的共振转移,也可能是一种声子支助的两个不匹配能量间隔的非共振转移。上述实验结果有助于分析这个过程。

单掺  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$  的发光光谱的强度基本上不随温度变化,说明激发态能级 ( $\text{Ce}^{3+} - {}^2D$ ,  $\text{Tb}^{3+} - {}^5D_4$ ,  $\text{Tm}^{3+} - {}^1D_2$ ) 基本上是单独的,受上能级的影响较小。但激发态 Stark 分裂能级间的粒子数分布是受温度影响的,因此分裂荧光峰的相对强度是随温度变化的(图 1, 3)。在双掺 ( $\text{Ce}^{3+} + \text{Tm}^{3+}$ ) 的磷酸盐玻璃中,用  $\text{Ce}^{3+}$  离子的吸收峰激励时,  $\text{Tm}^{3+}$  离子的荧光峰强度随温度的变化很小(图 2),说明这种无辐射能量转移是与温度无关的,可以理解为交叉弛豫的共振转移,因为  $\text{Ce}^{3+}$  离子的  ${}^2D$  至  ${}^2F_{7/2}$  与  ${}^2F_{5/2}$  的能量间隔与  $\text{Tm}^{3+}$  离子的  ${}^3H_6$  至  ${}^3P$  的间隔相匹配,声子支助的影响甚微。从图 4 可以看到,双掺 ( $\text{Ce}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$ ) 的玻璃中,  $\text{Ce}^{3+}$  离子的发光强度在 80~250 K 范围内受温度影响很小,而在 250 K 以上随温度上升而减弱,  $\text{Tb}^{3+}$  离子的发光强度在 80~250 K 范围内有所下降,而在 250 K 以上随温度升高而增强,说明  $\text{Tb}^{3+}$  离子的发光强度的变化是受玻璃中  $\text{Ce}^{3+}$  离子支配的。可以认为在低温(80~250 K)  $\text{Ce}^{3+}$  离子向  $\text{Tb}^{3+}$  离子的能量转移是与温度无关的共振过程,  $\text{Ce}^{3+}$  离子的  ${}^2D$  至  ${}^2F_{7/2}$ ,  ${}^2F_{5/2}$  的能量间隔可与  $\text{Tb}^{3+}$  离子的  ${}^7F_6$  至  ${}^5H$  匹配,在更高温度时,由于  $\text{Ce}^{3+}$  离子的发光峰 ( ${}^2D(5d) - {}^2F_{7/2}$ ,  ${}^2F_{5/2}$ ) 以及  $\text{Tb}^{3+}$  离子的吸收峰 ( ${}^7F_6 - {}^5D_0$ ,  ${}^5H_7$ ) 皆变宽,它们之间的重叠相随加大,能量转移的速率加快,这就导致了随着温度的升高  $\text{Ce}^{3+}$  离子的发光强度下降而  $\text{Tb}^{3+}$  离子的发光强度上升。这里也可能存在由于能量间隔不匹配而产生的多声子支助的能量转移过程。但我们认为,由于在玻璃中  $\text{Ce}^{3+}$  离子所处的格位不一,  ${}^2D(5d)$  能级受玻璃基质的作用会有很大的分裂值,因此它是一簇宽的能级,与稀土离子 4f 电子的多重态分裂能级容易匹配,所以无辐射共振能量转移是主要的。

在单掺磷酸盐玻璃中,  $\text{Tb}^{3+}$  离子和  $\text{Tm}^{3+}$  离子的发光寿命分别为 2.1 ms 和 17  $\mu\text{s}$ <sup>[3]</sup>。在双掺磷酸盐玻璃中它们的荧光寿命与单掺玻璃中的基本相同,并且不随温度而变化,从而说明在双掺 ( $\text{Ce}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$ ) 或 ( $\text{Ce}^{3+} + \text{Tm}^{3+}$ ) 玻璃中不存在  $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  离子向  $\text{Ce}^{3+}$  离子的反向能量转移过程。

从图 5, 图 6 可以看出,在  $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  的延迟时间大于发光寿命后,  $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  离子的发光强度随着延迟时间的加大而下降,但发光光谱的形状是不变的。这证明  $\text{Ce}^{3+}$  离子向  $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  离子的能量转移过程发生得很快,在微秒以后,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  的时间分辨谱反映的是它们自身的与外界没有作用的衰减过程。单掺  $\text{Ce}^{3+}$  玻璃中  $\text{Ce}^{3+}$  离子的发光寿命为 40 ns 左右(室温),而双掺玻璃中  $\text{Ce}^{3+}$  离子的发光寿命下降 10 ns 左右,说明  $\text{Ce}^{3+}$  离子

对  $Tb^{3+}$  和  $Tm^{3+}$  都有较高的能量转移几率(室温)。由图 7 可知,  $Ce^{3+}$  离子的发光强度随着延迟时间的增加下降是很快。可以估计在 100 ns 时,  $Ce^{3+}$  离子已完成向  $Tb^{3+}$  或  $Tm^{3+}$  离子的能量转移。由于玻璃中  $Ce^{3+}$  离子处于不同的格位,  $^3D(5d)$  态与基态之间的能量间隔有所不同, 从而表现在时间分辨荧光谱上就随着激发后延迟时间的增加谱线也发生变化。

从以上分析可知,  $Ce^{3+}$  离子向  $Tb^{3+}$  和  $Tm^{3+}$  离子的能量转移主要是无辐射共振转移, 并且是单向转移, 转移的速度很快, 在 100 ns 左右已完成转移, 而且转移的效率也是较高的。

### 参 考 文 献

- [1] 祁长鸿, 干福熹;《发光与显示》, 1983, No. 3 (Feb), 48.  
 [2] 祁长鸿, 干福熹;《中国激光》, 1984, 11, No. 11 (Nov), 648.  
 [3] 祁长鸿, 干福熹;《发光与显示》, (待出版)。

## Fluorescence spectra $Tb^{3+}$ , $Tm^{3+}$ in phosphate glasses\*

QI CHANGHONG GAN FUXI AND AN XILIN

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

(Received 3 July 1984)

### Abstract

Fluorescence spectra of  $Ce^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  in phosphate glasses are quantitatively measures in the temperature range of 80~300 K. Time evolution of fluorescence spectra of  $Ce^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  doped glasses are presented and discussed in detail.

(上接 175 页)

### 自由电子激光研究的现状

这次会议上报告的有关自由电子激光器方面的进展主要有: 美国的劳伦斯·利弗莫尔实验室仍在致力于他们高增益自由电子激光放大器的研究工作。看来劳伦斯·利弗莫尔的自由电子激光的用途是激光核聚变器件的末级放大器。洛斯·阿拉莫斯的 RF Linac 型自由电子激光器工作在 10.6  $\mu m$  波长处, 平均输出功率为 6 kW。加速器的能量为 20 MeV, 平均电流为 100 A。看了这些数据不难理解为什么人们对 RF Linac 有这么大的兴趣。当然这种 RF Linac 型自由电子激光器的运转仍然有很多因素并不十分清楚。例如他们称之为“洛矶山效应”的输出功率具有较大幅度起伏的原因还不清楚。法国 Orsay 电磁辐射及其应用实验室的存贮环自由电子激光的研究自然是引起兴趣的话题。人们普遍赞誉他们的工作, 称他们是第一个可见区域的自由电子激光器。Orsay 工作的特点是与现有的理论符合得非常好。他们的工作是非常出色的。由于该存贮环能提供给自由电子激光使用的直线部分只有 1.3 m 长。这样短的距离不足以给出足够的增益来作激光振荡器的实验。在这种困难面前, 他们巧妙地将原有摆动器中拆掉了三个周期, 这样

(下转 189 页)

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