

掺钛氟磷玻璃的时间分辨荧光光谱

刘慧民 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

对掺钛氟磷酸盐玻璃作了吸收光谱, 荧光光谱和激发光谱的测定。该玻璃中, Ti^{3+} 离子处于畸变八面体格位中。用紫外 250~320 nm 电荷迁移带激发, 可观察到可见区 $\sim 0.55 \mu m$ 的发光。带宽 $\sim 180 nm$, 激发光谱的峰值位于 290 nm。同时分别测定了室温和 77 K 时 Ti^{3+} 的时间分辨荧光光谱及弛豫光谱。随着延迟时间增加, 低温下荧光峰值从 510 nm 向长波方向移动到 640 nm。光谱显得弥散。而室温下变化较小。低温下荧光寿命为 5~12 μs , 与发射波长有关。相反, 室温下荧光寿命均为 13 μs , 与发射波长无关。本文还对无机玻璃中 Ti^{3+} 的发光条件和可能性作了讨论。

一、引 言

在新型无机可调谐激光材料研制中, 掺杂过渡金属离子无机玻璃的光谱研究近来已引起愈来愈广泛的兴趣。对玻璃中 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mo^{3+} 、 Cu^{+} 的发光研究已相继有所报道^[1~4], 但是掺钛无机玻璃的发光至今尚未见报道。

我们曾较系统地研究过无机玻璃中过渡金属离子的光谱性质和发光动力学过程。业已证实, 玻璃中过渡离子的发光都是由声子支助的^[2, 3]。高阶声子的发射是必然的。据此我们制备了掺钛氟磷酸盐玻璃, 采用紫外电荷迁移谱带激发, 来观察和研究 Ti^{3+} 的发光。

氟磷酸玻璃的化学成分参见文献 [5], 外加 0.5 wt% TiO_2 。玻璃在还原气氛下熔炼。所得样品呈淡紫色, 清彻透明。

二、实验结果

1. 吸收光谱, 荧光光谱和激发光谱

图 1 是掺钛氟磷玻璃的吸收光谱。在可见区 529 nm 有一主吸收峰, 长波 685 nm 处有一肩。吸收带不对称。紫外区截止于 297 nm。从配位场理论很容易判断出 Ti^{3+} 离子处于轴向畸变的八面体中。根据文献 [5]、[6], 判断其对称性为 D_{4h} , Jahn-Teller 分裂 $\sim 4500 cm^{-1}$ 。吸收带属于 ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g}$ 及 ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ 跃迁。

紫外 240~300 nm 高强度吸收属于 Ti^{3+} 与 Ti^{4+} 两种价态离子的电荷迁移谱带^[7, 8]。

图 2 是 Ti^{3+} 的荧光光谱和激发光谱, 实验采用 Hitachi Model 650~40 荧光光谱仪进行测定。荧光光谱的激发波长为 290 nm, 激发光谱的探测波长为 550 nm。样品与单色仪入射狭缝间放置截止滤光片, 以避免激发光的干扰。

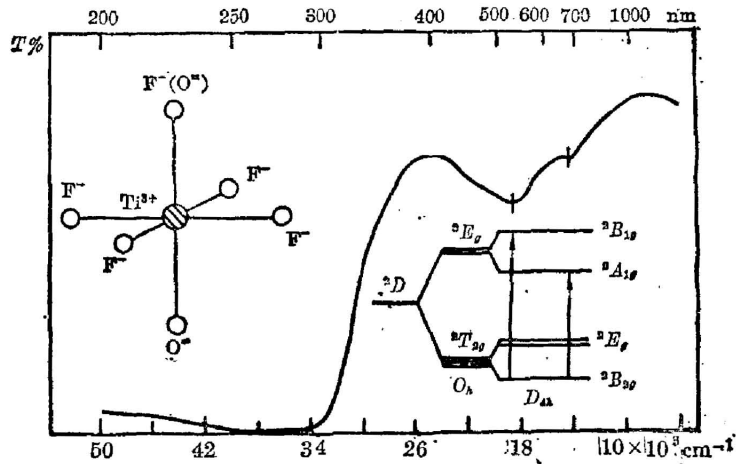


图 1 掺钛氟磷玻璃的吸收光谱及 Ti^{3+} 的配位结构和能级分裂
 Fig. 1 Absorption spectrum of titanium-containing fluorophosphate glass with the coordination and energy diagrams

由图可见, Ti^{3+} 的发光为一宽带, 半宽度 ~ 180 nm, 线型较对称, 峰值位于 550 nm。由于发光与吸收重叠, 样品有较大的自吸收。据图 1 所示 Ti^{3+} 离子的对称性和能级结构, 它的可见发光属于 3E_g 与 ${}^2T_{2g}$ 能级间的跃迁。

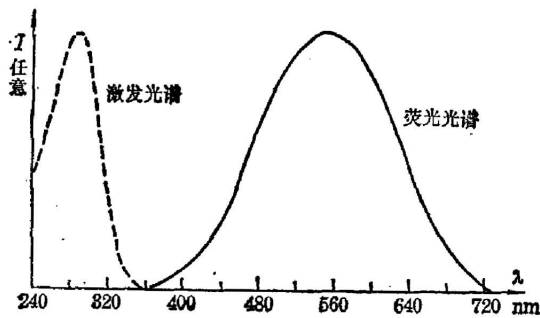


图 2 氟磷玻璃中 Ti^{3+} 的荧光光谱和激发光谱
 Fig. 2 Fluorescence and excitation spectra of Ti^{3+} in fluorophosphate glass

308 nm, 线宽 ~ 10 Å, 脉宽小于 20 ns。(3) YAG 激光四倍频 265 nm 输出, 脉宽小于 10 ns。

因荧光的自吸收可引起严重的辐射俘获。实验采用浅表激发。样品与单色仪之间同前一样, 以截止滤光片隔离。样品一经调节妥当, 各延迟时间下的光谱测定不再变更样品和光路位置, 以避免引起光谱弥散的差异。

荧光光谱分别在室温和 77 K 下进行测定。Boxcar Averager 的一个通道接收荧光信号, 另一通道用以监视激发光的起伏。激发停止后 $6\sim 10$ μs 开始取样, 并分别延迟 20, 30 μs 。实验中门宽(Aperture Duration)取为 2 μs , 时间常数 $TC=100$ μs , 重复率为 50 次/秒。

图 3 是室温和 77 K 下 Ti^{3+} 的时间分辨荧光光谱。室温下随着激发后延迟时间的增加, 谱线变化很小。峰值在 520~530 nm, 线宽为 130~140 nm。谱线线形不对称。77 K

Ti^{3+} 的激发光谱位于紫外荷移谱带区, 峰值为 290 nm, 截止于 340 nm。激发光谱的长波边与发射谱的短波边几乎没有重叠。

2. 分时荧光光谱和弛豫谱

实验采用的光源有: (1) 高压脉冲氙灯, 经前置单色仪色散后选取中心波长为 300 nm, 带宽为 20 nm 的激发光, 脉宽为 2 μs 。(2) XeCl 准分子激光器, 波长为

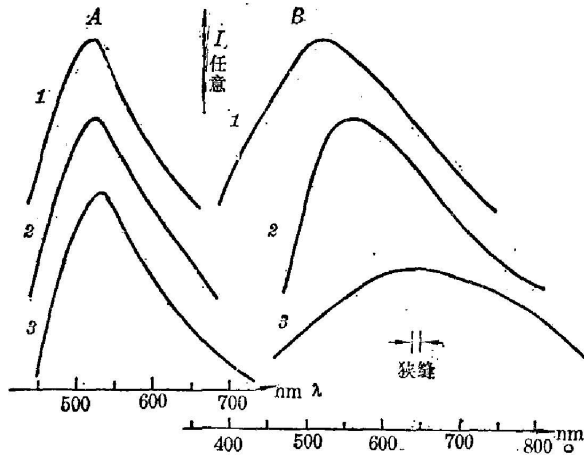


图3 氟磷酸盐玻璃中 Ti^{3+} 的时间分辨荧光光谱
Fig. 3 Time-resolved fluorescence spectra of Ti^{3+} in fluorophosphate glass

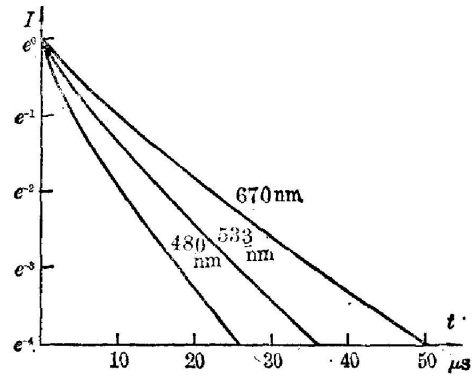


图4 77 K 温度下, 氟磷酸盐玻璃中 Ti^{3+} 的荧光随发射波长的衰减关系
Fig. 4 Fluorescent decays of Ti^{3+} in fluorophosphate glass at 77 K as functions of emission wavelengths

下谱线向长波方向有较大的移动。在延迟 $20 \mu s$ 间隔内, 峰值从 510 nm 到 550 nm 。线宽由 225 nm 到 200 nm , 谱线线形变得更加不对称。它的高能侧变得更陡, 低能侧隆起。延迟 $30 \mu s$ 时, 由于发光的自吸收, 谱线变得十分弥散。此外, 实验发现低温下荧光强度与室温下相比, 并无十分突出的增加。

图4是77 K时氙灯激发下 Ti^{3+} 的荧光衰减作为发射波长的函数关系。由于激发光本身有 $2 \mu s$ 脉宽, 实验所记录 Ti^{3+} 的荧光寿命都有一定的误差。同时带宽为 20 nm 的激发光可使玻璃中较宽范围由不同格位的离子均被激发, 而其辐射和无辐射跃迁几率各不相同。由此衰减一般呈非指数式。

图4说明发射波长短的衰减较快, 发射波长长的衰减较慢。未经修正的荧光寿命是: 发射波长 480 nm 时为 $5 \mu s$, 533 nm 为 $8 \mu s$, 670 nm 为 $12 \mu s$ 。室温下, 荧光衰减与低温下 670 nm 发射时的荧光衰减相类似, 在各波长上均为 $13 \mu s$ 。

实验中还用短脉冲, 窄线激光激发测定了 Ti^{3+} 的荧光衰减。一般它都呈指数式。视发射波长和温度不同, 荧光寿命为 $2 \sim 5 \mu s$ 。考虑到与氙灯激发下的实验数据相差较大, 实验中逐一排除因实验条件不同引起的误差(包括 PMT 的 RC 回路)。认为主要起因于激发态不同格位离子间的能量传递。

三、讨 论

长期以来一直未能观察到玻璃中 Ti^{3+} 的发光, 而本文用紫外荷移谱带激发实现了氟磷玻璃中 Ti^{3+} 的可见发光, 这是一个饶有兴趣的问题。以下将从发光动力学和衰减过程来探讨其机理。

Ti^{3+} 离子具有 d^1 电子结构, 在晶场作用下, 其 2D 光谱项劈裂为 2E 和 2T_2 两个能级。这两个能级的截距随晶场作用的强弱有很大的变化, 即 Huang Rhy's 参数 S 较大。对 $S > 1$ 的过渡离子如 Ti^{3+} , 低场中的 Cr^{3+} , 以及 Ni^{2+} , Co^{2+} 等离子, 采用共振激发时, 其荧光有

较大的 Stokes 位移,甚至产生发光的猝灭。它起因于中心离子与晶格之间强烈的相互作用,导致受激离子有较大的无辐射弛豫速率。过渡离子的无辐射跃迁几率根据黄金规则可写为:

$$\omega^{NR} = 8\pi^3 c^3 [\langle e | \mathcal{H} | f \rangle]^2 g(\Omega), \quad (1)$$

其中, \mathcal{H} 是激发态 $\langle e |$ 和终态 $| f \rangle$ 之间的相互作用算符,其表达形式非常复杂。在运动晶格模型中,它是自旋-轨道耦合哈密顿和晶场作用哈密顿之和^[9],后者代表电子-声子相互作用。因此 $\langle e | \mathcal{H} | f \rangle$ 值的大小就直接反映了离子-晶格相互作用的强弱^[10]。 $g(\Omega)$ 是基态的振动态密度。在一定温度下 $g(\Omega)$ 可表示为:

$$g(\Omega) = (e^{-s} \cdot S^p / p!) F_p(T, S), \quad (2)$$

这里

$$F_p(T, S) = e^{-2s\bar{n}} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{p!}{l!(l+p)!} (1+\bar{n})^{l+p} (\bar{n}S^2)^l, \quad (3)$$

这是 p 阶修正贝塞尔函数的级数展开式, \bar{n} 是振动模的平均热占有数, S 是 Huang Rhys 参数, p 是跃迁中的声子发射数。假如 \bar{n} , s 较小而 p 较大, (3) 式可简化,且代入(1)式后就可得:

$$\omega^{NR} = 2\pi/\hbar [\langle e | \mathcal{H} | f \rangle]^2 \frac{\exp[-s(1+2\bar{n})] S^p (1+\bar{n})^p}{p!} \quad (4)$$

其中

$$\bar{n} = (e^{\hbar\omega/kT} - 1)^{-1}. \quad (5)$$

(4), (5) 两式清楚地说明了离子-晶格相互作用愈强,或温度愈高,激活离子的无辐射跃迁几率愈大。

在掺钛无机玻璃中, Ti^{3+} 和 Ti^{4+} 两种价态是相互共存的。 Ti^{4+} 可作为网络生成体离子进入玻璃网络^[11,12],与网络生成体阴离子之间键合组成整个骨架。 Ti^{3+} 作为网络外离子处于网络间隙中,其配位体是网络生成体阴离子。掺钛无机玻璃这种结构特点,决定了玻璃中存在着强烈的离子-晶格相互作用。因此与 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mo^{3+} 等过渡离子不同,玻璃中 Ti^{3+} 离子将有较大的无辐射跃迁几率。但是在氟磷酸盐玻璃中,过渡离子与周围配位体 F^- 之间化学键的键性有较高的离子性成分。光谱和 ESR 谱的研究也显示出它有相对较高的对称性和较低的离子-晶格相互作用^[5,6]。因此不同于氧化物玻璃,一般它有相对较大的配位场强 Dq , 较高的辐射跃迁几率和刃子效率, 较低的无辐射弛豫速率和较高的荧光寿命。本文在研究掺钛氟磷玻璃的同时,也与磷酸盐玻璃作了比较,后者在实验范围内未能检测到可辨别出的荧光信号。

此外,掺钛氟磷玻璃的共振激发也不能产生发光,因为激发能仅能补偿高阶声子的发射而变成晶格的热振动。本文采用紫外电荷迁移激发,作为能刃补偿而言它是必要的。关于电荷迁移谱带的机理, Rawal^[13], Loeffler^[14] 等已作过较为深入的探讨,认为 300 nm 是 Ti^{4+} 的电荷迁移带, 240 nm 是 Ti^{3+} 的电荷迁移带。从本实验的激发光谱来看,紫外受激跃迁的峰值为 ~ 290 nm, 而 240 nm 附近激发对发光贡献甚微。因此紫外吸收可认为是 Ti^{4+} 的 ${}^2t_{1u} \rightarrow 2e_g$ 不同宇称间的 $u \rightarrow g$ 电荷迁移跃迁。而电荷转移是通过 $Ti^{4+} \leftarrow F \leftarrow Ti^{3+}$ 方式得以完成。可写为:



受激离子的初态是 Ti^{4+} , 发光中心是 Ti^{3+} 。相反, 当采用更短波长的紫外激发, 即以 Ti^{3+} 的荷移谱带作为受激跃迁, 由于以上形式的电荷转移, 就未观察到明显的发光现象。

处于激发弛豫态的离子, 其衰减过程包括各种辐射和无辐射去激活作用(见图 5)。发射强度 $I(t)$ 为:

$$I(t) = I(0)e^{-t/\tau}, \quad (7)$$

$$\tau^{-1} = \omega^{\#} = \sum \omega^R + \sum \omega^{NR}, \quad (8)$$

其中 ω^R , ω^{NR} 分别代表辐射和无辐射衰减速率。对于 ${}^2B_{1g}$, ${}^2A_{1g}$ 两个弛豫态, 其各自总的衰减速率为:

$$\begin{cases} \omega_{B_{1g}}^{\#} = \omega_1^R + \omega_2^R + 2\omega_1^{NR} \cdot \omega_3^{NR} + \omega_5^{NR} - \omega_5^R + \omega_T^{NR}, \\ \omega_{A_{1g}}^{\#} = \omega_3^R + \omega_4^R + 2\omega_2^{NR} \cdot \omega_3^{NR} - \omega_5^R + \omega_5^{NR} + \omega_T^{NR}, \end{cases}$$

其中 ω_5^{NR} 是从 ${}^2A_{1g}$ 到 ${}^2B_{1g}$ 态的热激活, 假定低温下近似为零, 则低温下从 ${}^2A_{1g}$ 弛豫态的低能辐射衰减速率较低, 从 ${}^2B_{1g}$ 态的高能辐射衰减较快。室温下, ω_5^{NR} 与 ω_5^R 可匹敌。因此低温下随着激发后延迟时间的增加, 谱线发生红移。而室温下的时间分辨谱没有出现明显的谱线移动。其原因大概就在于此。

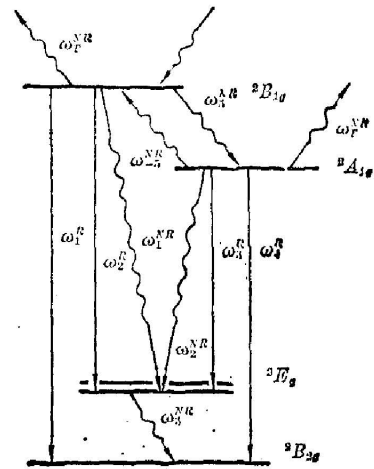


图 5 ${}^2B_{1g}$, ${}^2A_{1g}$ 激发弛豫态的辐射和无辐射衰减

Fig. 5 Radiative and nonradiative decays from excited ${}^2B_{1g}$, ${}^2A_{1g}$ states

参 考 文 献

- [1] Gan Fuxi and Liu Huimin; *Jour. de Physique.*, 1982, **43**, No. C9 (Sep), 303.
- [2] 干福熹, 刘慧民;《中国激光》, 1983, **10**, No. 8~9 (Sep), 628. 全文待发表.
- [3] M. J. Weber, S. A. Brawer and A. J. DeGroot; *Phys. Rev.*, 1981, **B23**, No. 1 (Jan), 11.
- [4] S. Park and S. Gomolka; *Phys. Chem. Glass.*, 1982, **23**, No. 3 (Jun), 88.
- [5] 刘慧民, 陈述春, 干福熹;《光学学报》, 1982, **2**, No. 5 (May), 393.
- [6] Gan Fuxi, Den He and Liu Huimin; *Jour. Non-Cryst. Solids.*, 1982, **52**, No. 1~3 (Dec), 135.
- [7] D. A. Nolet; *Jour. Non-Cryst. Solids.*, 1980, **37**, No. 1 (Jan), 99.
- [8] A. Paul and S. Gomolka; *Phys. Chem. Glass.*, 1975, **16**, No. 1 (Feb), 57.
- [9] M. D. Sturge; "Solid State Physics", (Edit. F. Seitz et al; Academic, New York, 1967), Vol. 20, pp. 91.
- [10] M. D. Sturge and H. J. Guggenheim; *Phys. Rev.*, 1971, **B4**, No. 7 (Oct), 2092.
- [11] P. C. Schultz and H. T. Smyth; "Amorphous Materials", (Edit. R. W. Douglas and B. Ellis; Wiley-Interscience, New York, 1972), pp. 453~461.
- [12] H. Geoge; "Treatise on Materials Science and Technology", (Edit. M. Tomozawa and R. H. Doremus; Academic, New York, 1977), pp. 37.
- [13] B. S. Rawal and R. K. MacCrone; *Jour. Non-Cryst. Solids.*, 1980, **37**, No. 1 (Mar), 99.
- [14] B. M. Loeffler, R. G. Burns and J. A. Tossell; *Proc. 6th. Lunar. Soc. Conf.*, Pergamon, New York, 1975.

Time-resolved fluorescence spectra of titanium-contained fluorophosphate glass

LIU HUIMIN AND GAN FUXI

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

(Received 1 June 1984; revised 21 November 1984)

Abstract

The absorption, fluorescence and excitation spectra of titanium-contained fluorophosphate glass have been measured. The results show that Ti^{3+} ions in the glass are located at disordered octahedral sites. With UV 250~320 nm excitation of the charge transfer band a visible 0.55 μm luminescence has been observed. The band-width is 180 nm. In the excitation spectrum the peak position is located at 290 nm. Furthermore, time-resolved fluorescence and relaxation spectra of Ti^{3+} ions in the glass have been measured at room temperature and 77 K, respectively. It is found that the fluorescent peak positions move from 510 nm to longer wavelength 640 nm at liquid nitrogen temperature and the spectra become diffused with the increase of delay time up to 30 μs , while a little change occurs in the spectra at room temperature.

The fluorescence life-times of 5~12 μs at low temperature are dependent upon the emission wavelengths. On the contrary, they are 13 μs and independent upon the emission wavelengths at room temperature.

In addition, the condition and possibility of the emission of Ti^{3+} ions in inorganic glasses are discussed.