

# 镧磷酸盐玻璃中 $\text{Eu}^{3+}$ 离子的 激光选位光谱研究

陈述春 戴凤妹

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

## 提 要

利用 FLN 技术, 测定了  $\text{Eu}^{3+}$  离子在镧磷酸盐玻璃中的选位光谱。激发源为闪光灯泵可调谐若丹明染料激光器。在实验中得到了四种主要的具有残留不均匀增宽的选位光谱。做了这些选位光谱与在 77 K 测定的  ${}^5D_0 \sim {}^7F_1$  跃迁的常规光谱轮廓之间的拟合, 得到了满意的结果。

## 一、引 言

固体中, 离子光谱都会表现出不同程度的不均匀增宽。在晶体中, 这可能起源于杂质、缺陷、晶格畸变等对离子造成的不等价晶场。而在玻璃中, 结构上的无序性是不均匀增宽的根源。由于不同离子具有不同的局域环境, 而且这些局域配位场有时差别相当大, 以致使处于不同格位的离子产生明显不同的光谱特性, 在一般情况下, 由于激发是连续的宽带, 加之这些离子间相互作用, 使之在常规光谱中不能被分辨, 而只表现为光谱的不均匀加宽上。但是利用谱线可调谐脉冲激光器可以对处于不等价格位中的离子进行选择激发, 当温度足够低、时间足够短、在离子之间不产生激发能量扩散的条件下, 可以以足够的分辨观测离子在局域配位场中的特征光谱。同时, 由观测这种选位光谱随着时间和温度的变化, 可以研究处于不等价格位的离子间的动态相互作用和能量转移情况。

我们利用这种方法, 对掺  $\text{Eu}^{3+}$  的镧磷酸盐玻璃进行了研究。对非晶态固体中  $\text{Eu}^{3+}$  的类似工作已有一些报道<sup>[1~4]</sup>。本文目的意在了解磷酸盐玻璃中光谱的不均匀增宽和离子配位情况。因为这些特性与稀土离子在玻璃中的光谱特性密切相关, 从而涉及到作为激光(如  $\text{Nd}^{3+}$  玻璃)和其它用处的材料的应用性能。由于不同的三价稀土离子与配位场有类似的耦合特性, 并且  $\text{Eu}^{3+}$  离子的  ${}^5D_0$  是一个单态, 发射光谱简单, 易于分析, 因而适于作研究基质特性的探测离子。

本文报道具有较低  $\text{Eu}^{3+}$  浓度的镧磷玻璃, 在 77~296 K 的温度范围内的激光选择激发时间分辨光谱研究的初步结果。

## 二、实 验

实验所用的样品为镧磷酸盐玻璃, (成分:  $\text{P}_2\text{O}_5$  62.85;  $\text{La}_2\text{O}_3$  32.71;  $\text{K}_2\text{O}$  1.67;  $\text{ZnO}$

0.96 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.81; 外加 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 wt% 和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5 wt%)。

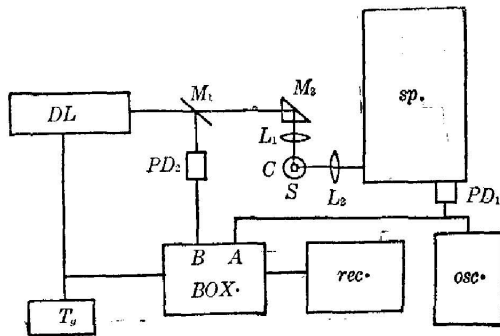


图1 激光选择激发时间分辨光谱的实验装置

Fig. 1 Experimental apparatus of laser-selective excited time-resolved spectroscopy

用图1所示的实验装置,测定Eu<sup>3+</sup>的激光选择激发时间分辨光谱。DL为闪光灯泵浦染料激光器,激光染料为罗丹明110和罗达明6G的混合乙醇溶液(3:7, 2×10<sup>-4</sup>M)。它能在Eu<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>不均匀吸收带内,提供半宽度≤2Å的可调谐激光输出,脉冲宽度为~0.5μs。样品(S)放在低温杜瓦瓶中(C)。激发后产生的荧光经过一米光栅单色光计(sp.)用光电倍增管(PD<sub>1</sub>)接收,信号用取样积分器Boxcar(Box.)处理,PD<sub>2</sub>光电倍增管接收激发光的监测信号,作为参考输入Boxcar的B通道,Boxcar和激光器的触发同步。系统的时间分辨<1μs。

常规荧光光谱用连续白炽灯加紫外滤光器激发,荧光通过一米光栅单色光计后,用光电倍增管—放大器—记录仪系统测定。

荧光寿命用Boxcar或示波器(osc.),在脉冲激发后通过观测的荧光衰减曲线计算。

### 三、实验结果和分析

在紫外宽带激发下,于570~630nm的光谱区观测到在镧磷酸盐玻璃中Eu<sup>3+</sup>的三个荧光带(见图2),它们与<sup>5</sup>D<sub>0</sub>到<sup>7</sup>F<sub>0</sub>,<sup>7</sup>F<sub>1</sub>和<sup>7</sup>F<sub>2</sub>的跃迁相当。<sup>5</sup>D<sub>0</sub>—<sup>7</sup>F<sub>0</sub>的跃迁强度较低,不均匀带宽约为20Å。<sup>7</sup>F<sub>1</sub>态在配位场中分裂为三个Stark能级,分别记为I、II和III。室温下可以观测到从<sup>5</sup>D<sub>0</sub>到<sup>7</sup>F<sub>1</sub>的三个Stark能级跃迁的宽带,三个荧光峰尚可分辨。而<sup>5</sup>D<sub>0</sub>—<sup>7</sup>F<sub>2</sub>的五个Stark荧光跃迁却更不易分辨。低温下光谱改变不大,说明了谱线的不均匀增宽性质。测定了Eu<sup>3+</sup>在这种材料中<sup>5</sup>D<sub>0</sub>态的寿命,约为~2ms。荧光衰减是纯指数的。由于浓度低和辐射跃迁几率小,在这种材料中Eu<sup>3+</sup>离子间的相互作用是无关重要的。

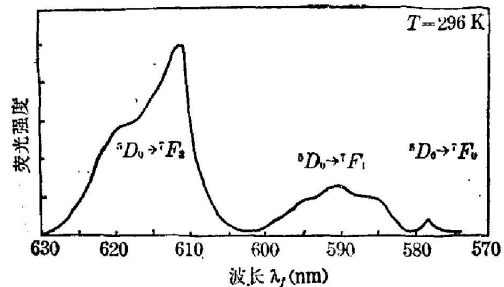


图2 宽带紫外激发下磷酸盐玻璃中Eu<sup>3+</sup>的荧光光谱

Fig. 2 Fluorescent spectrum of Eu<sup>3+</sup> in phosphate glass under broad band ultraviolet excitation

当用激光激发时,随着激发波长的改变,在低温、甚至在室温对三组跃迁都看到明显的荧光光谱的选择性。但是<sup>5</sup>D<sub>0</sub>—<sup>7</sup>F<sub>0</sub>的共振荧光受到较大的激光干扰,而<sup>5</sup>D<sub>0</sub>—<sup>7</sup>F<sub>2</sub>荧光由5条相互重叠的Stark线组成,为简明起见,这里着重讨论<sup>5</sup>D<sub>0</sub>—<sup>7</sup>F<sub>1</sub>的选位光谱。

77 K,仔细地改变激光波长可以探测到多种格位的特征谱。图3给出了在77 K当以间隔12Å的不同波长的激光输出激发样品时,在激发后200μs探测的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>—<sup>7</sup>F<sub>1</sub>跃迁的选位

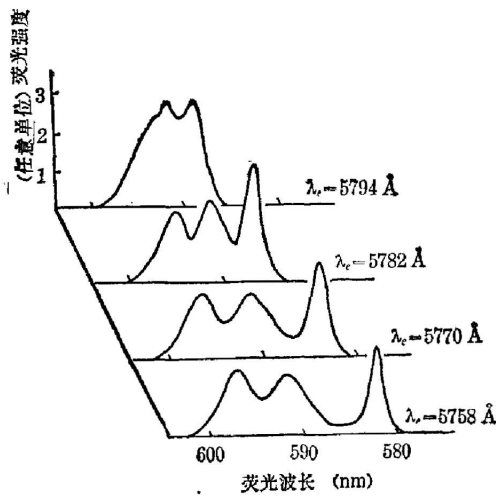


图3 77 K 在激光脉冲后  $200 \mu\text{s}$  以不同波长激发时,  $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  跃迁的选位荧光光谱  
Fig. 3 At 77 K, site-selective fluorescence spectra for  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  transition of  $\text{Eu}^{3+}$  with different excitation wavelengths at  $200 \mu\text{s}$  delay after the laser pulse

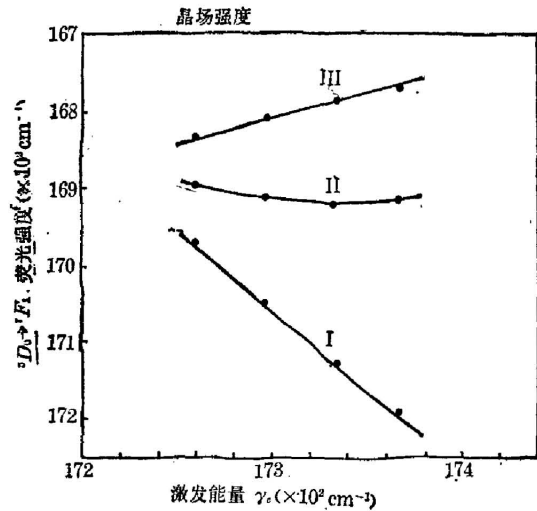


图4  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  跃迁荧光峰波数对激发波数的关系

Fig. 4 Relation between fluorescent peak wavenumber and excited wavenumber for  $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  transition

荧光光谱。其中荧光强度对总跃迁的积分强度归一化了。由图3可见, 选位光谱不仅与常规光谱明显不同, 而且不同格位的光谱之间也差别很大。

这个差别首先反映在三个荧光峰的位置上, 发现它们是激发波长的函数。这个发射波长与激发光子能量的相关性在图4中表明。可见当激发光子能量改变  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  时, 谱线 I [ ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1(1)$ ] 的中心波数改变将近  $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ , 谱线 III [ ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1(3)$ ] 改变约  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ , 而谱线 II [ ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1(2)$ ] 则只具有较小的相关性。这反映具有不同的  ${}^5D_0$  能量的格位具有不同的  ${}^7F_1$  态的 Stark 分裂,  ${}^5D_0$  态的能量愈高的格位,  ${}^7F_1$  态的 Stark 分裂愈大, 当  ${}^5D_0$  态的能量从  $17250 \sim 17350 \text{ cm}^{-1}$  变化时,  ${}^7F_1$  态的 Stark 分裂从  $\Delta \approx 100 \text{ cm}^{-1}$  变到  $\Delta \approx 400 \text{ cm}^{-1}$ 。因而, 大的晶场位能与大的晶场分裂相当, 与较高的  ${}^5D_0$  能量相当。

同时, 比较不同的选位光谱的线宽, 可见它们变窄, 特别是谱线 I 变窄更为明显。

通常, 对于激光选位光谱中观测的荧光线型, 与吸收和发射过程有关, 可用下式表达:

$$F(\nu) = \int g(\nu_i) f(\nu_i, \nu_L) \cdot f(\nu_i, \nu) d\nu_i, \quad (1)$$

其中,  $g(\nu_i)$  是宽度为  $\Delta\nu_G$  的不均匀线型函数, 而  $f(\nu_i, \nu_L)$  和  $f(\nu_i, \nu)$  分别为具有中心频率  $\nu_i$  的离子集团在频率  $\nu_L$  的吸收和在频率  $\nu$  的发射的线型函数, 假设它们具有均匀宽度  $\Delta\nu_L$ 。当不均匀宽度  $\Delta\nu_G > 3\Delta\nu_L$  时,  $g(\nu_i)$  在所考虑的光谱区域上可看成为常数, 由于积分简化为吸收线型和发射线型的卷积。这样, 在忽略仪器宽度的情况下, 测量的线型应近似地为均匀线宽的 2 倍。而在我们这种非共振激发时, 测定的线宽应是  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  和  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1(1)$  跃迁的均匀线宽之和。假定是这种情况, 我们把谱线 I 的测定宽度以  $\Delta\nu_M$  表示, 发现它随着激发能量的增加而减小。这个关系如图5曲线 a 所示。由于有限的激光宽度, 较强的激光背景辐射和激光器在重复频率下的较大起伏等多种原因, 在  $\Delta\nu_M$  的结果中显然保留了相当程

度的残余不均匀增宽。尽管如此, 依旧可以看到  $\Delta\nu_M$  是随着激发能量改变的。这与 Morgan

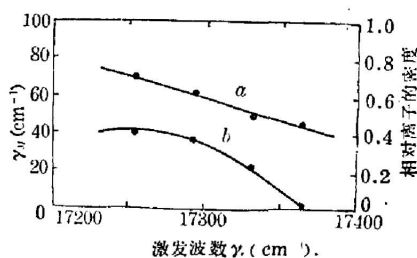


图 5 a) 测定的  ${}^5D_0-{}^7F_1(1)$  线宽对激发波数的关系; b) 处于不同格位的  $\text{Eu}^{3+}$  离子的份数对激发波数的关系

Fig. 5 a) Dependence of the measured linewidths for  ${}^5D_0-{}^7F_1(1)$  transition on the excited wavenumber; b) Dependence of the fraction of  $\text{Eu}^{3+}$  ions located in different site on the excited wavenumber

上确定的归一化光谱分布函数。而  $N_j$  则为处于格位  $j$  的离子的份数。假设在这种玻璃中,  $\text{Eu}^{3+}$  的主要格位由图 3 给出的具有一定程度的不均匀增宽的四种选位光谱  $a$ 、 $b$ 、 $c$  和  $d$  描写, 则对不同的频率  $\nu_i$  有

$$F(\nu_i) = \sum_j N_j f_j(\nu_i), \quad (3)$$

于是可以利用最小二乘法拟合计算确定  $N_j$ 。在荧光强度确定的误差范围内, 结果是  $N_1 = 0.02$ ,  $N_2 = 0.208$ ,  $N_3 = 0.377$ , 和  $N_4 = 0.386$ 。对不同的频率, 在(3)式中代入确定的  $N_j$  值, 得到的  $F(\nu_i)$  和在 77 K 测定的常规荧光光谱吻合的极好, 见图 6。其中实线为在 77 K 测定的  ${}^5D_0-{}^7F_1$  荧光光谱, 而圆点为逐个频率点由(3)式得到的计算值。结果, 只在较短波长 585 nm 和 588 nm 附近, 出现计算点的向下偏移。认为这是因为参加计算的格位较少, 二个谱线中间存在有光谱上未被涉及的格位。这个拟合虽然简单却是可靠的, 这个结果极好地说明不均匀增宽的起源。并且对研究不同格位离子间的能量转移提供了较为精确的确定不同格位粒子数的方法。图 5 曲线  $b$  给出了处于不同格位的离子份数对激发能量的关系。由于在我们的实

等人<sup>[5]</sup>报道的  ${}^5D_0-{}^7F_0$  跃迁的均匀线宽随着激发能量的增加而增加的结果相反。这更表明  ${}^5D_0-{}^7F_1(I)$  跃迁的均匀宽度是随激发能量的增加而减小的。实质上  ${}^5D_0-{}^7F_0$  和  ${}^5D_0-{}^7F_1(I)$  跃迁有完全不同的增宽机构<sup>[6]</sup>。详细研究待以后进行。

为了进一步揭示和证明不均匀增宽的起源, 我们把在 77 K 测定的常规光谱( ${}^5D_0-{}^7F_1$  跃迁)同由实验确定的保留一定程度不均匀增宽的有限格位的光谱进行拟合。设常规不均匀增宽光谱与选位光谱线型分布之间有如下关系:

$$\int F(\nu_i) d\nu_i = \int \sum_j N_j f_j(\nu_i) d\nu_i, \quad (2)$$

其中  $\int F(\nu_i) d\nu_i = 1$  为归一化常规光谱分布,  $F(\nu_i)$  为在频率  $\nu_i$  附近, 单位频率间隔上, 常规谱中的荧光相对强度, 而  $\int f_j(\nu_i) d\nu_i = 1$  为处于格位  $j$  的离子在实验

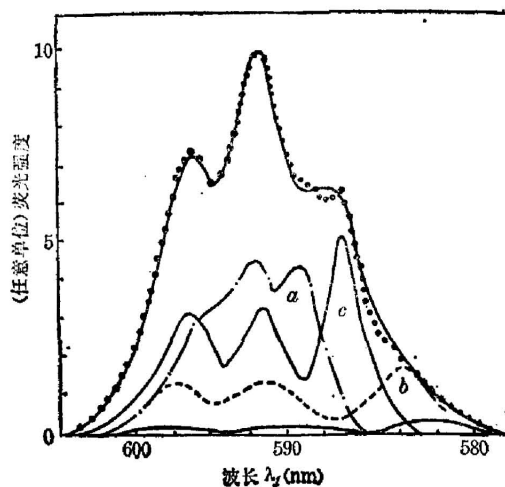


图 6 77 K, 不同格位中  $\text{Eu}^{3+}$  的选位光谱与常规光谱拟合的图示。实线——在 77 K,  ${}^5D_0-{}^7F_1$  的宽带激发荧光, 实点——按式(3)计算值  
Fig. 6 At 77 K, scheme of fitting between site-selective spectra of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in different sites and conventional spectral profile. The solid line is the fluorescent profile of  ${}^5D_0-{}^7F_1$  transition under broad band ultraviolet excitation at 77 K. And solid point is the calculated values from Eq. (3)

验中仔细地改变激发波长只观测到四种典型的格位, 当激发波长落在二相邻的典型格位的激发波长中间时, 出现这二种格位的叠加光谱。这个现象似乎说明处于不同配位场中的  $\text{Eu}^{3+}$  离子子集数目是有限的非连续变化的, 而不同子集的非共振荧光光谱中保留的不均匀增宽可能是远程无序性对局域配位场的影响。但是, 不同格位离子的能级和 Stark 分裂随着激发波长成正比的连续变化的关系, 似乎又表明  $\text{Eu}^{3+}$  离子几乎是处在一个连续变化的局域场中<sup>[1,2]</sup>, 实验中观察到有限的格位表明选择性的退化, 它由前面曾提到过的多种原因造成, 并引起选位光谱的残余不均匀加宽。我们目前的实验, 由于频率分辨的限制不能对这两种模型给出明确的结论。但是可以认为对于某种玻璃的不均匀增宽光谱总是由有限数目的占优势的几种格位确定。因而图 5 的曲线 *b* 应能反映不同的离子子集对晶场位能的相对分布。它表明占优势的局域配位场具有较小的晶场位能。

77 K, 在不同波长选择激发下测定了  $\text{Eu}^{3+} \ ^5D_0$  态的荧光寿命。发现当激发波长从  $\lambda_e = 575.8 \text{ nm}$  改变到  $\lambda_e = 579.4 \text{ nm}$  时, 荧光寿命从 2.15 ms 变到 1.90 ms。已知  $\ ^5D_0$  到其下面  $\ ^7F_6$  能级之间较大的能量间隔, 无辐射跃迁是不重要的。因而可以认为具有高激发能量的格位具有稍小些的辐射跃迁几率。或者说处于不同局域场中的离子具有差不多大的辐射跃迁几率。实际上晶场分裂和辐射跃迁几率分别取决于晶场位能展开式中不同的偶次和奇次项。

也在不同的激发能量下, 观测了选位光谱对时间和温度的关系。结果, 除了线宽随温度增加外, 没有更明显的改变, 甚至在室温下仍能看到光谱的选择性。但是不论随时间和温度的改变, 都未见处于不等价格位的离子间有能量转移存在。由于离子密度低, 辐射跃迁几率较小, 在这种材料中  $\text{Eu}^{3+}$  离子间的相互作用可能是较弱的。

感谢茅森同志为我们熔炼了玻璃样品。

#### 参 考 文 献

- [1] C. Brecher and L. A. Riseberg; *Phys. Rev. B.*, 1976, **13**, No. 1 (Jan), 81.
- [2] S. A. Brawer and M. J. Weber; *Phys. Rev. Lett.*, 1980, **45**, No. 6 (Aug), 460.
- [3] N. Motegi and S. Shioyga; *J. Luminesc.*; 1973, **8**, No. 1 (Jan), 1.
- [4] G. E. Venikouas and R. C. Powell; *Phys. Rev. B.*, 1978, **17**, No. 9 (May), 3456.
- [5] R. Morgan, *et al.*; *J. Phys. Chem.*, 1981, **85**, No. 7 (Apr), 747.
- [6] T. Kushida and E. Takushi; *Phys. Rev. B.*, 1975, **12**, No. 3 (Aug), 824.

## Studies of laser-excited site-selective spectra for $\text{Eu}^{3+}$ ions in La-phosphate glass

CHEN SHUCHUN AND DAI FENGMEI

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

(Received 3 July 1984)

### Abstract

Site-selective spectra of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in the La-phosphate glass were measured using laser-induced fluorescence linewidth narrowing technique. The excitation source was a flashlamp pumped Rhodamine tunable dye laser. In the experiment four main kinds of site-selective spectra with the remains of inhomogeneously broadening were obtained. These site-selective spectra fit to conventional spectrum measured at 77 K for  ${}^5D_0-{}^7F_1$  transition of  $\text{Eu}^{3+}$ , and favourable result has been obtained.