

# 掺 $\text{Cu}^+$ 氟磷玻璃的分时荧光 及能量转移

刘慧民 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

## 提 要

本文分别在室温和低温下测定了氟磷酸盐玻璃中用不同波长激发  $\text{Cu}^+$  的分时荧光光谱以及不同发光波长的荧光寿命。随延迟时间增加,发光峰值移向长波。当采用长波长激发时,在发光主峰两边出现多个子峰结构,展现了激活离子之间的能量转移。

关键词: 玻璃, 分时荧光。

## 一、引 言

无机玻璃中过渡金属离子的发光行为与其在晶体中相比有很大的差别,它主要起因于离子-晶格相互作用的不同。 $\text{Cu}^+$  离子在玻璃中的发光较其它高价态过渡离子为强,但是它与玻璃基质之间仍有相当强烈的相互耦合。我们曾研究了磷酸盐玻璃中  $\text{Cu}^+$  的发光<sup>[1]</sup>,发现基质对激活离子光谱性质的影响主要是通过声子支助的离子-离子相互作用导致激发在不同格位间发生迁移。此外,从氧化物玻璃过渡到氟化物玻璃,随着氧原子被氟所取代,玻璃基质与激活离子的相互作用逐渐减弱<sup>[2]</sup>,激活离子的发光强度增加,衰减变慢。因此,在当前调频参量激光工作物质的研究探索中,对新型氟磷玻璃中  $\text{Cu}^+$  的发光动力学的研究显然极具兴趣。

掺铜氟磷(FP)玻璃是在强还原气氛下熔炼制备的,所得铜红玻璃中含有孤立的  $\text{Cu}^+$  离子和胶体状  $\text{Cu}_2\text{O}$  微晶,所作分析和玻璃成分见文献[3]。

光谱测定采用 500 W 高压脉冲球状氙灯,经前置光栅单色仪,选取中心波长分别为 220, 250, 280, 300, 327(或 330)nm,带宽为 10 nm 作为光源,其脉冲宽度  $\sim 2 \mu\text{s}$ ,重复率 1~100 Hz。分时荧光和弛豫光谱采用 PARC 162 Boxcar Averager。所得数据经计算机处理归一化。

## 二、分时荧光光谱

对掺铜 0.5 wt% 的 FP 玻璃分别在室温和 77 K 下作了分时荧光光谱的测定。所选用的各种激发波长中,220 nm 处于吸收谱的短波长边缘,它所激发的铜离子格位主要是  $^1A_1 \rightarrow ^1E$ , 自旋允许的跃迁<sup>[4]</sup>。250 nm 处于吸收谱峰值附近,而 327 nm 处于长波截止边附近,

它所激发的离子主要是  $^1A_{1g} \rightarrow ^3E_g$  自旋禁戒的跃迁(这两个能级是被展宽而几近相合的, 见文献[4])。在 220 nm 激发时, 受激离子的垂直跃迁进入较高能态后将通过快速多声子无辐射弛豫进入较低能态。由于弛豫过程中的多声子发射, 它的发光将带有很强的振动本质, 会导致谱线加宽。

图 1、2 是不同波长激发下分别在室温和 77 K 时 FP 玻璃中  $\text{Cu}^{2+}$  的分时荧光光谱。其峰值位置  $\lambda_p$  和半高处的全宽度  $\Delta\lambda$  列于表 1 中。由图可见, 随着激发后延迟时间的增加或随着激发波长移向长波, 峰值位置也移向长波, 并且移动速率也随之增加。线宽的变化也与峰值位置的变化趋势相平行。220 nm 激发下的谱线及线宽变化稍有不同, 如上所述可能是较强的电子-动振跃迁的结果。在 280 nm 激发时, 随延迟时间增加, 可看到谱线低能边带逐渐突起。在 327 nm 激发时, 延迟 60  $\mu\text{s}$  以后, 谱线的长波边带 590 nm 处已经突起。延迟 100  $\mu\text{s}$  时, 已可明显观察到 590 nm 的一个附加发射峰以及它附近的伴线。十分有趣的现象是这些伴线的子峰之间相距都是  $2000 \text{ cm}^{-1}$ (见图中向下垂直箭头线), 并以 590 nm 为中心向两边散开。无论是室温或低温下它们的出现都滞后于 590 nm 峰的出现。

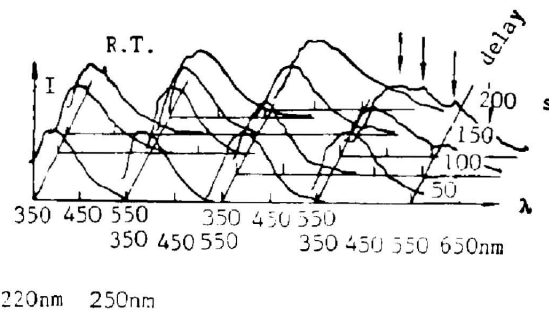


Fig. 1 Time-resolved fluorescence spectra of  $\text{Cu}^{2+}$  in fluorophosphate glass at room temperature  
(separation between the vertical down-arrow lines is  $2000 \text{ cm}^{-1}$ )

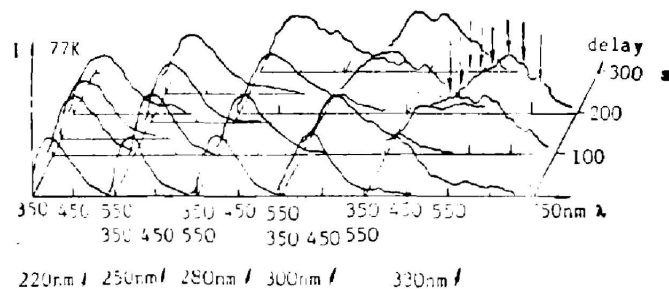


Fig. 2 Time-resolved fluorescence spectra of  $\text{Cu}^{2+}$  in fluorophosphate glass at 77 K  
(separation between the vertical down-arrow lines is  $1000 \text{ cm}^{-1}$ )

低温下的荧光峰值  $\lambda_p$  及半宽度  $\Delta\lambda$  随时间的变化趋势与室温下相同, 但显示出更加丰富的 590 nm 发射及其伴线结构。当激发波长为 280 nm, 延迟 100  $\mu\text{s}$  时, 低能 590 nm 处已隐约可见一肩。延迟 200  $\mu\text{s}$  时除了 590 nm 有一明显的峰外, 它的伴线也已见端倪。延迟 300  $\mu\text{s}$  时, 呈一多结构谱线, 原先的发射主峰移至 490 nm, 而 590 nm 的发光上升为第二

Table 1 Peak position  $\lambda_p$  and line width  $\Delta\lambda$ (FWHM) for time-resolved fluorescence spectra. R.T/77 K represents the values measured at room temperature and 77 K respectively

Delay	$\lambda_{exc}$									
	220		250		280		300		327/330nm	
	R. T/77 K									
	$\lambda_p$	$\Delta\lambda$	$\lambda_p$	$\Delta\lambda$	$\lambda_p$	$\Delta\lambda$	$\lambda_p$	$\Delta\lambda$	$\lambda_p$	$\Delta\lambda$ nm
0~2 $\mu$ s	380/390	110/95	380/390	90/85	385/400	105/92	/420	/100	415/430	132/*
60~100 $\mu$ s	390/400	105/103	390/395	98/92	400/420	105/103	/435	/140	440/** 480	170/* 230
140 $\mu$ s	400/410	115/110	395/	103/	420/	127/				
180~200 $\mu$ s	/420	/130	405/400	120/100	440/435	165/142	/510 590	/*	/**	/*
250~300 $\mu$ s	—	—	/420	/125	490 /590	/*	/520 590	/*		

\* represents spectral diffusion

\*\* represents satellite with peak position at 590 nm

主峰。随激发波长移向长波，谱线的这种变化趋势在低温下来得更快，更明显。300 nm 激发、延迟 300  $\mu$ s 时，原先 420 nm 的发射移到 520 nm，而 590 nm 的峰已与它相平。330 nm 激发下，未经延迟也可见 590 nm 的发射。延迟 100  $\mu$ s 时，590 nm 已上升为主峰。延迟 200  $\mu$ s 时，原先的主峰消失，590 nm 上升为主峰。同样十分有趣的现象也是以 590 nm 为中心，在它两边每隔 2000  $\text{cm}^{-1}$  有一子峰出现。

### 三、荧光寿命-波长关系

图 3 是室温和 77 K 时，不同的波长激发下荧光寿命和发射波长的关系。在短波 220 nm

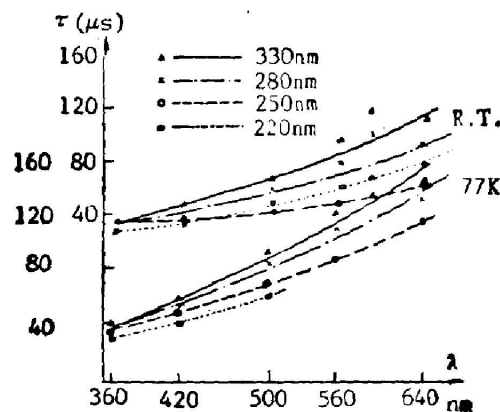


Fig. 3 Fluorescent lifetime of Cu<sup>+</sup> in fluorophosphate glass at R. T. and 77 K as the functions of the emission and excitation wavelengths

激发时, 荧光一般呈非指数式衰减, 图中对它取平均值。发射波长为 560 nm 时, 由于 590 nm 的发光带与仪器检测波长处带宽有部分重叠, 因此发射波长为 560 nm 的荧光寿命实验数据一般都偏高(以下将讨论为辐射能量转移)。

由图可见, 荧光寿命一般随激发波长或发射波长移向长波而增加, 并且发射波长对荧光寿命的影响更大。当它为 360 nm 时, 在各不同波长激发下, 荧光寿命的数据彼此非常接近, 并随发射波长增加而逐渐分开。发射波长对荧光寿命的影响在低温下比室温下更加明显, 表现在各条曲线的斜率变化更大。

图 3 实验现象还反映了这样一种事实, 即玻璃中  $\text{Cu}^+$  离子所处格位的多重性导致了光谱谱带的展宽以及发生能量由高能激发态格位向低能激发态格位的转移, 即以下所讨论的  $D \rightarrow D$  激发迁移。由图可见不同波长激发时, 相对较窄的激发光可选择激发部分能量相匹配的离子, 从而波长不同, 受激离子格位分布不同, 荧光衰减速率也不同。另一方面, 不同发射波长, 由于不同格位的离子除了有不同的荧光衰减速率以外, 还有  $D \rightarrow D$  激发迁移的贡献。因此导致了荧光寿命随发射波长而变化的幅度远超过其随激发波长而变化的幅度。

#### 四、能量转移

如前所述, 铜红玻璃中存在着孤立的  $\text{Cu}^+$  和胶体  $\text{Cu}_2\text{O}$  微晶。对后者的研究已有报道<sup>[5-6]</sup>, 在 590 nm 处的吸收以及发光可归因于玻璃中存在的胶体  $\text{Cu}_2\text{O}$  微晶。它对孤立的  $\text{Cu}^+$  离子的可见发光来说是一个辐射陷阱, 而其本身又是一个发光中心。

由图 1、2 可以发现, 凡是  $\text{Cu}^+$  可见发光的长波边缘伸展较远而与胶体  $\text{Cu}_2\text{O}$  的 590 nm 吸收带在光谱上发生重叠时, 延迟一定时间以后都能观察到 590 nm 的发光。比如室温下 327 nm 激发时, 光谱长波边缘已伸及 590 nm 区域。经延迟 60  $\mu\text{s}$  后, 已隐约可见 590 nm 的发光。延迟 100  $\mu\text{s}$  后 590 nm 发光已十分明显。又如低温 77 K, 300 nm 激发, 延迟 300  $\mu\text{s}$  时 590 nm 发光已成为第二主峰。330 nm 激发下, 延迟 100  $\mu\text{s}$  时, 590 nm 发光就成了主峰。为了帮助认识玻璃中孤立  $\text{Cu}^+$  离子与胶体  $\text{Cu}_2\text{O}$  之间能量转移的性质, 对本样品还采用了光声光谱(PAS)研究。实验表明, 590 nm 胶体  $\text{Cu}_2\text{O}$  的激发并不存在着明显的无辐射衰减通道。因此  $\text{Cu}^+$  的可见发光与 590 nm 吸收之间极有可能是属于一种辐射转移机构。这种能量转移方式并不加剧  $\text{Cu}^+$  的发光衰减速率, 而总的衰减速率为:

$$K_{\text{总}} = K_{\text{辐射}} + \sum K_{\text{无辐射}} \quad (1)$$

假如有无辐射转移存在, 上式中  $\sum K_{\text{无辐射}}$  将增加,  $K_{\text{总}}$  亦将增加,  $\text{Cu}^+$  的发光寿命就将减少, 而实际上由图 3 可见, 发射波长为 560 nm 的发光(即发生较强能量转移时)寿命均高于曲线之上。因此实验也说明了这是一种辐射能量转移。

我们将具有可见发光的  $\text{Cu}^+$  中心看作为施主  $D$ , 胶体  $\text{Cu}_2\text{O}$  看作为受主  $A$ 。由以上分析可以看到这里既存在着  $D \rightarrow D$  激发迁移, 也有  $D \rightarrow A$  的辐射转移以及胶体  $\text{Cu}_2\text{O}$  向孤立  $\text{Cu}^+$  反馈的声子支助辐射转移, 导致以 590 nm 为中心, 既有向短波也有向长波方向每隔 2000  $\text{cm}^{-1}$  的子峰群(伴线)出现。

##### 1. $D \rightarrow D$ 迁移

文献[3]中已指出,  $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^+$  之间的能量转移主要是多极或交换耦合机制。它是一种

短程相互作用。若定义谱线的移动速率为时间间隔  $\Delta t$  内谱线峰值移动  $\Delta\lambda_p$  的大小;

$$\omega_\lambda = \Delta\lambda_p / \Delta t, \quad (2)$$

则可以看到  $\omega_\lambda$  是随激发波长移向长波而迅速增加。它与温度的关系不太密切。将  $\omega_\lambda$  随激发波长的变化绘于图 4 中可以看到它有类似指数关系的趋势。由图 1、2 可以看到 220 nm 和 250 nm 激发时, 发光带几乎没有与 590 nm 吸收带重叠。因此单纯的声子支助  $D \rightarrow D$  转移引起谱线移动是比较慢的。280, 300 或 330 nm 激发时, 由于发光带与 590 nm 吸收带重叠, 从而除了  $D \rightarrow D$  转移会导致谱线向长波移动外,  $D \rightarrow A$  转移更加剧了谱线的移动速率。因此  $\omega_\lambda$  比短波区要大得多。

## 2. $D \rightarrow A$ 转移及能量反馈

图 1、2 中 A 的光谱带的出现都是因为 D 谱带的长波边缘与它重叠所致。低温时 327 nm 激发下已观察到快速的空间转移。以上已指出  $\omega_\lambda$  与温度关系不大, 因而  $D \rightarrow A$  的辐射转移可能是一种共振转移机理。设 D 的辐射衰减速率为  $\omega_R^D$ ; A 的辐射衰减速率为  $\omega_R^A$ ;  $D \rightarrow A$  转移速率为  $\omega_T$ ; 反馈速率为  $\omega_T'$ 。激发停止后, D、A 可用如下速率方程来描述:

$$\begin{cases} dN_D/dt = -\omega_R^D N_D - \omega_T N_D + \omega_T' N_A, \\ dN_A/dt = -\omega_R^A N_A - \omega_T' N_A + \omega_T N_D, \end{cases} \quad (3)$$

其中  $N$  是粒子数符号,  $\omega_R$  理论上可由 Fuchtbauer-Ladenburg 方程给出:

$$\omega_R = \frac{8\pi(n^2+2)^2}{9\lambda^2 n^4} \int \sigma(\nu) d\nu. \quad (4)$$

上式已经 Dexter 修正,  $\sigma(\nu)$  为吸收截面,  $\lambda$  是发射波长,  $n$  是折射率。对于交换耦合机制, 按 Dexter<sup>[9]</sup>:

$$\omega_T = (2\pi/\hbar) |\mathcal{H}_{DA}|^2 \int f_D(E) F_A(E) dE. \quad (5)$$

$\int f_D(E) F_A(E)$  是 D 的发射与 A 的吸收光谱线形函数的重叠积分,  $\mathcal{H}_{DA}$  直接与两电子坐标的交换积分相对应。D 与 A 的光谱重叠愈多,  $\omega_T$  愈大。这与图 1、2 中所观察到的谱线移动速率和光谱重叠关系是一致的。

根据图 3 荧光寿命与发射波长的关系, 在发射波长为 560~590 nm 处, 胶体 Cu<sub>2</sub>O 的发

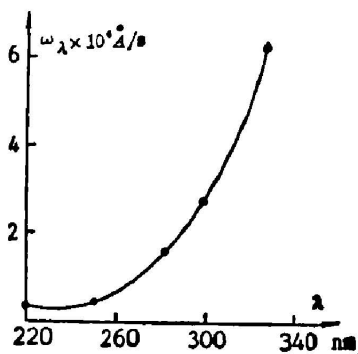


Fig. 4 Line-shifting rate  $\omega_\lambda$  under the excitation at different wavelengths

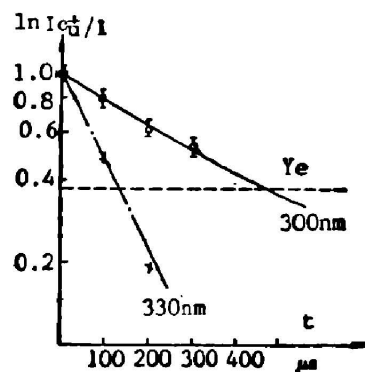


Fig. 5 The luminescent intensity ratio of Cu<sup>+</sup> to Cu<sup>+</sup> and colloidal Cu<sub>2</sub>O varies with time  $t$  in fluorophosphate glass

光占有相当的贡献,使得荧光寿命增加。但是,由图可以估计出  $D$  与  $A$  的荧光寿命相差不大会大于一个量级。在这范围内取近似,令  $\omega_R^A \approx \omega_R^D = 1/\tau$ ,  $\omega_T \gg \omega'_T$ 。初始条件为

$$N_{D(t=0)} = N_0, \quad N_{A(t=0)} = 0,$$

则积分可得

$$\begin{cases} N_D(t) = \frac{1}{2} N_0 [\exp(-(\frac{1}{\tau} - \omega_T)t) + \exp(-(\frac{1}{\tau} + \omega_T)t)], \\ N_A(t) = \frac{1}{2} N_0 [\exp(-(\frac{1}{\tau} - \omega_T)t) - \exp(-(\frac{1}{\tau} + \omega_T)t)]. \end{cases} \quad (6)$$

$D$  和  $A$  对发光的总贡献中,粒子数衰减为:

$$N_{\Sigma}(t) = N_D(t) + N_A(t) = N_0 \exp(-(\frac{1}{\tau} - \omega_T)t). \quad (7)$$

实验采用 280, 300 和 330 nm 激发, 在 590 nm 处接收  $D$  和  $A$  的发光之和, 并从总的荧光衰减求得平均寿命。将它与按图 3 曲线上所得的寿命加以比较, 可以得到  $D \rightarrow A$  转移速率约为  $1.2 \sim 2.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 。从另一方面来看, 设  $\text{Cu}^+$  的可见发光强度  $I_{\text{Cu}^+}$  与总的发光强度  $I_{\Sigma}$  (包括  $I_{\text{Cu}^+}$  与 590 nm 发光强度) 之比随时间的变化为  $1/e$  处为特征转移时间:

$$R(t) = I_{\text{Cu}^+}(t) / I_{\Sigma}(t). \quad (8)$$

将图 1、2 中 300, 327(330) nm 激发下的荧光光谱按高斯线型作光谱分解, 可求得  $\text{Cu}^+$  的可见发光下的面积与总面积之比。将它按  $\ln R(t) \sim t$  作图绘于图 5 中, 并取  $1/e$  点特征时间, 其倒数为转移速率, 得:

$$\begin{cases} \omega_{300 \text{ nm}} = 2.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}, \\ \omega_{330 \text{ nm}} = 6.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}. \end{cases} \quad (9)$$

可见理论值与实验值相差不到一个量级。

能量反馈的机理可能是一种单格位两声子支助的辐射能量转移过程。这是因为 PAS 测定表明胶体  $\text{Cu}_2\text{O}$  只有辐射衰减通道存在; 低温谱中看到延迟时间较长后, 以 590 nm 为中心, 两边每隔  $2000 \text{ cm}^{-1}$  处就出现一个伴线子峰。如文献 [10] 中  $\text{Cr}^{3+}$  的伴线一样, 声子支助的能量空间转移是与网络中网络生成体离子之间键的振动有关。  $2000 \text{ cm}^{-1}$  能量间隔正对应着 FP 玻璃中两声子截止能量。

### 参 考 文 献

- [1] 刘慧民, 干福熹; 《光学学报》, 1985, 5, No. 2 (Feb), 163.
- [2] Gan Fuxi, Liu Huimin; *J. Non-Cryst. Solids*, 1986, 80, No. 1~3 (Mar), 20.
- [3] 刘慧民, 干福熹; 《发光学报》, 1984, 5, No. 1 (Jan), 1.
- [4] Liu Huimin, Gan Fuxi; Proc. Int. Conf. Laser '85, Las Vegas, Dec. 2~6, 464.
- [5] A. Ram, S. N. Prasad; 《Advances in Glass Technology》, (Plenum Press, New York 1962), 256.
- [6] A. Ram, S. N. Prasad; *Sprechsaal Karamik Glas Email Silikate*, 1969, 102, No. 9 (Sep), 135.
- [7] 雷为国, 印保忠等; 《物理学报》, 1986, 35, No. 11 (Nov), 1537.
- [8] Huang Xihuai; *J. Non-Cryst. Solids*, 1982, 52, No. 1~3 (Dec), 195.
- [9] T. Miyakawa, D. L. Dexter; *Phys. Rev.*, 1970, B1, No. 7 (Apr), 1961.
- [10] 刘慧民, 干福熹; 《科学通报》, 1985, 30, No. 11 (Jun), 821.

## Time-resolved fluorescence and energy transfer of $\text{Cu}^+$ -doped fluorophosphate glass

LIU HUIMIN AND GAN FUXI

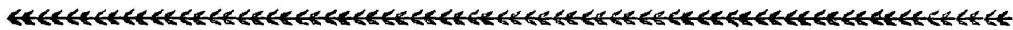
(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

(Received 26 May 1987; revised 7 September 1987)

### Abstract

Time-resolved fluorescence of  $\text{Cu}^+$  in fluorophosphate glass by excitation at different wavelengths have been conducted at room or low temperatures. The fluorescence lifetimes at different emission wavelengths have also been determined. The peak position of fluorescence spectra shifts to longer wavelength with increasing delay time. Meanwhile, by excitation at long wavelength, some additional peaks rise on each side of the original one, which shows the energy transfer among activated ions.

**Key words:** glass; time-resolved fluorescence.



### 第一届全国超快现象学术讨论会在广州举行

受中国光学学会委托,以中山大学为主要筹备单位,并由中国科学院上海光机所、物理所、西安光机所、复旦大学和天津大学等组成的会议筹备组,组织筹备的第一届全国超快现象学术讨论会于1988年1月19~22日在广州市举行。来自全国130多位专家、学者围绕超快现象研究进行了广泛的学术交流。中国科学院技术科学部主任、中国光学学会理事长王大珩教授亲自主持了会议的开幕式,并致开幕词。

会议筹备组向全国各地征文,并经通讯评审,共录用论文106篇,就论文内容分有:超短脉冲及其产生技术方面的41篇;超短脉冲和超快光信号探测技术方面16篇;超短脉冲与物质非线性相互作用方面24篇;时间分辨光谱学方面25篇。其中的71篇为会议宣讲论文,35篇为会议张贴论文;此外,尚有专题评述报告12篇。

中山大学超快速激光光谱学实验室余振新教授向与会代表详细介绍该实验室的设备、规章制度,并欢迎国内同行带课题申请来光谱学实验室作研究;天津大学精仪系王清月教授评述了超短激光脉冲研究现状及展望未来研究动向;华南师大校长刘颂豪教授论述了一种新颖的孤子激光及其应用引起与会代表的较大兴趣;当西安光机所陈国夫同志论述他访问英国期间,创造下来的世界超短脉冲19fs记录的报告时,会场内座无虚席,使会议学术交流气氛达到高潮。

会议在诚挚、热烈的气氛中进行,通过交流,与会者共同感觉到我国超快现象研究领域的研究工作紧紧追踪着国际上的发展。从交流的论文中发现,我国超快现象研究工作在超短脉冲产生技术方面较多,不仅局限于ps光脉冲,且已延伸到fs光脉冲的产生及其放大技术;与会代表意识到如何将诊断技术与各个领域超快现象研究发展结合起来,是今后一大课题;将超短脉冲应用于物理、化学、生物学以及医学等领域是另一中心研究课题。

通过这次会议,与会代表反映,这是一次难得的学习和交流机会,希望这种讨论会今后继续举办。会议主席团向中国光学学会建议,我国应每两年举行一次全国超快现象会议,以满足和促进我国超快现象研究的发展。

(黎 凤)