

Sm³⁺ 掺杂的镉铝硅酸盐玻璃的光谱特性*

黄立辉^{1,2)} 林海¹⁾ 刘行仁^{1,2)} 林久令^{1,2)}

¹⁾中国科学院激发态物理开放研究实验室, 吉林, 长春, 130021;

²⁾中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林, 长春, 130021)

摘要 用高温固相反应法合成了掺杂的镉铝硅酸盐玻璃, 室温下测量了样品的透射光谱、发射光谱、激发光谱和近红外发射光谱, 研究了玻璃中钐离子的光谱性质, 在 488nm Ar⁺ 离子激光激发下, 该玻璃在 1202.5nm, 1293.5nm 及 957.5nm 有强近红外发射。

关键词 Sm³⁺ 离子, 硅酸盐, 玻璃, 光谱。

SPECTRAL PROPERTIES OF Sm³⁺ IN Cd₃Al₂Si₃O₁₂ GLASS*

HUANG Li-Hui^{1,2)} LIN Hai¹⁾

LIU Xing-Ren^{1,2)} LIN Jiu-Ling^{1,2)}

¹⁾ Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun, Jiling 130021, China;

²⁾ Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun, Jiling 130021, China)

Abstract Sm-doped Cd₃Al₂Si₃O₁₂ glass was synthesized by solid state reaction. The transmittance spectrum, emission spectra, excitation spectra and near infrared emission spectra of the glass with the excitation of 488nm Ar⁺ laser were measured at room temperature. The spectral properties of Sm³⁺ ions in the glass were investigated. Under 365nm, the sample emits intense orange-red light peaked at 603nm due to ⁴G_{6,2} → ⁶H_{9,2} transition. With the excitation of 488nm Ar⁺ laser, the sample gives rise to intense near infrared emission at about 1202.5, 1293.5 and 957.5nm.

Key words Sm³⁺ ion, silicate, glass, spectrum.

引言

近年来,随着科学技术的不断发展,稀土玻璃功能材料在光学玻璃、激光玻璃、光纤等领域越来越引起人们的重视,并得到广泛开发和应用^[1~3]. Sm³⁺ 离子是很有效的激活剂,在许多发光材料中起着十分重要的作用. 由于 Sm³⁺ 发射通常较强,并且 Sm³⁺ 的能级很丰富,因此利用它们设计新型功能材料的潜力很大^[4~6]. 镉铝硅酸盐石榴石是一类适宜稀土和过渡族离子掺杂且稳定的基质材料,并且可以在较低的温度下形成光学透明的玻璃^[7]. 以往对 Sm³⁺ 离子的发光和光学光谱性质的研究,多集中在可见光区,其近红外光谱的报道并不多见. 本文首次合成了 Sm³⁺ 掺杂的镉铝硅酸盐玻璃,并对该玻璃的紫外至

近红外光学光谱性质进行了研究.

1 实验部分

这种新型镉铝硅酸盐基质玻璃的化学组成为 Cd₃Al₂Si₃O₁₂ (3CdO · Al₂O₃ · 3SiO₂). 为了保证掺入三价稀土离子之后,玻璃中阳离子价态总和保持不变,掺杂稀土氧化物后玻璃的化学组成为 (Cd_{1-x}RE_x)₃Al₂(Si_{1-x}Al_x)₃O₁₂. 按适当摩尔比磨匀后放入坩埚,于 850℃ 灼烧 2h,取出,冷却后第二次磨匀,并于 1000℃ 灼烧 2h,取出,冷却后第三次磨匀,于高温使其熔融成液态,保持 2h,取出倒在事先预热到 300℃ 的铁板上,再将样品放入 600℃ 炉中,缓慢降温退火,退火经历 30~50h. 样品切割后,再经抛光处理,得到薄片玻璃样品(简称 CAS₃Sm³⁺).

* 国家自然科学基金(编号 19774056)资助项目

稿件收到日期 2000-08-14,修改稿收到日期 2000-11-02

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 19774056)

Received 2000-08-14, revised 2000-11-02

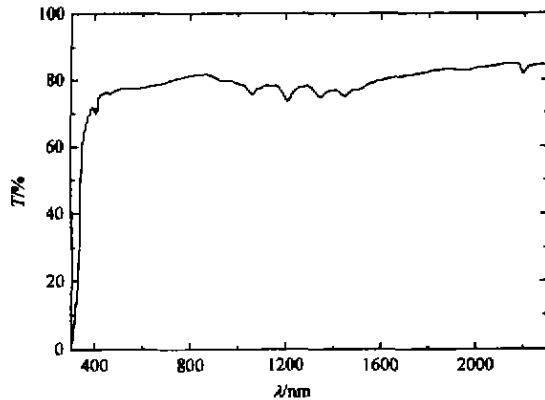


图 1 CAS:Sm³⁺玻璃透过光谱
Fig. 1 Transmittance spectrum of CAS:Sm³⁺ glass

采用 MPF-4 型荧光分光光度计测试样品的发射光谱和激发光谱,玻璃的透过光谱由 UV-360 分光光度计测试,材料的室温近红外发射光谱由 SPEX-1269 光谱仪测试,EO-817L Ge 探测器接收,激发光源为 S-P 171 氩离子激光器的 488nm 激光,光谱测量均在室温下进行。

2 结果与讨论

图 1 为 CAS:Sm³⁺玻璃(厚度 0.8mm)的透射光谱(从 300~2300nm),见图 1 可知,在小于 400nm 的长波紫外区,透过率急剧下降,这是硅酸盐基玻璃的特征.在 400nm 附近,以及从 900nm 至 1600nm 宽近红外光谱区呈现几组较强而丰富的吸收峰,它们是 Sm³⁺ 离子的 4f 电子组态的基态 ⁶H_{5/2} 分别向 4f 高能级跃迁的特征吸收峰.其中最强的几组吸收峰分别在 401、1060、1210、1340 和 1440nm 处。

在 365nm 紫外灯下 CAS:Sm³⁺玻璃发出强的橙红色光.用 361nm 波长光激发 CAS:Sm³⁺玻璃得

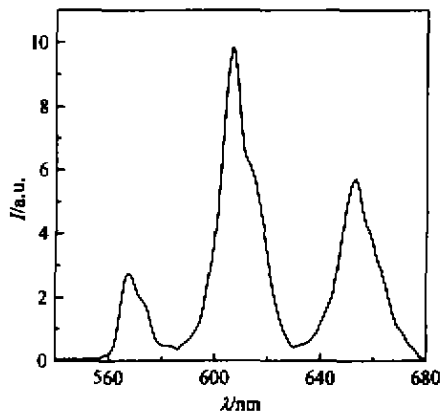


图 2 CAS:Sm³⁺玻璃发射光谱(λ_e=361nm)
Fig. 2 Emission spectrum of CAS:Sm³⁺ glass (λ_e=361nm)

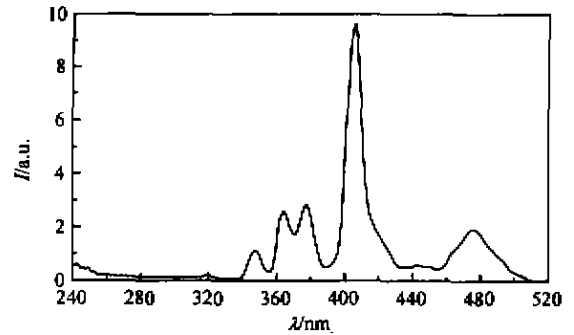


图 3 CAS:Sm³⁺玻璃的激发光谱
(λ_e=600nm)
Fig. 3 Excitation spectrum of CAS:Sm³⁺ glass (λ_e=600nm)

到的发射光谱示于图 2,它是由峰值为 568、607 和 652nm 的 3 个发射峰组成,分别对应于 ⁴G_{5/2}→⁶H_{5/2}、⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2} 和 ⁴G_{5/2}→⁶H_{9/2} 能级跃迁,其中以 ⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2} 跃迁的光谱强度最强.从图中可知,由于玻璃的无序化,使 4f 能级跃迁发射谱线宽化。

图 3 为监测 Sm³⁺ 600nm 发射的激发光谱,由峰值分别在 347、364、377、407、420、442 和 476nm 的激发峰组成的,这些激发峰均属 Sm³⁺ 的 4f→4f 高能级跃迁.其主激发峰 407nm(24570cm⁻¹)为基态 ⁶H_{5/2}→⁴L_{13/2} 能级跃迁,它与 Sm³⁺ 在 LaCl₃ 晶体中的情况一致^[8].图 3 中 240nm 附近有一弱的带尾,是位于能量很高的 Sm³⁺-O²⁻ 电荷转移带的长波边,由于受实验条件限制,这个电荷转移带未能观测到。

采用 Ar 离子激光器输出的 488nm (20492 cm⁻¹) 激光正好对应 Sm³⁺ 的 ⁶H_{5/2}→⁴I_{9/2} 能级的选择激发,样品除了有图 3 的红色发射以外,还获得 CAS 玻璃中 Sm³⁺ 强的近红外发射,图 4 给出了

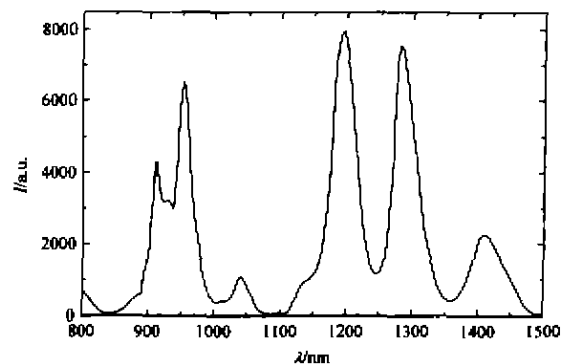


图 4 CAS:Sm³⁺玻璃的近红外发射光谱(λ_e=488nm, Ar⁺激光)
Fig. 4 Near infrared emission spectrum of CAS:Sm³⁺ glass, with the excitation of 488nm, Ar⁺ laser

Sm³⁺的近红外波段的发射光谱,其中几组强的发射峰分别为1202.5、1293.5及957.5nm.依据在LaCl₃晶体中Sm³⁺的能级位置^[5]和实验结果,表1中列出在CAS玻璃中Sm³⁺离子的近红外发射峰,峰值相对强度及其光学跃迁能级归属.有关Sm³⁺离子的近红外发射性质的报道并不多见,表1中除1293.5nm对应的⁴G_{5/2}→⁶F_{11/2}能级跃迁与理论值相差较大(约300cm⁻¹)外,其它均很吻合.为了判断这个跃迁起源,我们又选用980nmLD激光激发玻璃样品,没有观察到1293.5nm(7731cm⁻¹)近红外发射谱线,而980nm(10204cm⁻¹)激光泵浦理应产生1293.5nm发射,这证实了1293.5nm发射来自更高能级的跃迁发射,加上玻璃的无序化引起的谱线宽化和劈裂,相差300cm⁻¹可以理解,故我们认为归属于⁴G_{5/2}→⁴F_{11/2}能级跃迁是合理的.

根据Sm³⁺离子的能级图及CAS:Sm³⁺玻璃在488nm激光激发下的近红外发射光谱,其发光过程可解释为:基态⁶H_{5/2}上的电子在488nm激光泵浦下跃迁至⁴I_{9/2}能级,一部分能量以可见橙红光发射(见图2),一部分能量经无辐射弛豫到能级⁴F_{3/2}→⁴G_{5/2}发射能级上,然后以不同途径跃迁产生较丰富的近红外发射.

表1 CAS:Sm³⁺玻璃的近红外荧光特性

Table 1 NIR Fluorescent properties of CAS:Sm³⁺ glass

λ/nm	ν/cm^{-1}	能级跃迁	峰值强度 1/a. u.
912	10965	⁴ F _{3/2} → ⁴ F _{7/2}	4353
933	10718	⁴ G _{3/2} → ⁴ F _{5/2}	3235
957.5	10444	⁶ F _{11/2} → ⁶ H _{5/2}	6588
1041.5	9602	⁴ F _{11/2} → ⁶ F _{7/2}	1176
1135	8811	⁴ G _{5/2} → ⁶ F _{9/2}	941
1202.5	8316	⁴ F _{3/2} → ⁴ F _{11/2}	7940
1293.5	7731	⁴ G _{5/2} → ⁶ F _{11/2}	7647
1423	7027	⁴ F _{5/2} → ⁶ H _{5/2}	2412

3 结论

CAS:Sm³⁺玻璃在401、1060、1210、1340及1440nm处呈现较强且丰富的吸收峰,在361nm光激发下,该玻璃在568、607和652nm处有发射,在488nm Ar离子激光激发下,该玻璃在1202.5、1293.5及957.5nm有强的近红外发射.CAS:Sm³⁺玻璃在可见和近红外区的强发射表明它很有实用价值,为探索新的光学玻璃和光电子材料提供线索.

REFERENCES

- [1] GAN Fu-Xi. *Optical and Spectral Properties of Glasses*. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press (干福熹,玻璃的光学和光谱性质.上海:上海科学技术出版社),1992:219—250
- [2] Xu W, Denis J P, Ozen G, et al. The up-conversion emission of glass ceramics doped with Er³⁺ ions and co-doped with Er³⁺ and Yb³⁺ ions upon 650nm excitation, *Phys. Stat. Sol. A*, 1993, **139**: 503—511
- [3] XU Guang-Xuan. *Rare Earths*. Beijing: Metallurgical Industry Press (徐光宪,稀土,北京:冶金工业出版社), 1995:125—214
- [4] Rodriguez V D, Matin I R, Alcalá R, et al. Optical properties and cross relaxation among Sm³⁺ ions in fluorozincate glasses, *J. Lumin.*, 1992, **54**: 231—236
- [5] Stake R, Frobel P, Barner K. Fluorescence of Sm³⁺ in Sm/Cu-codoped (Li₂B₄O₇)_{1-x}(WO₃)₂ glasses, *J. Lumin.*, 1993, **55**: 115—123
- [6] Naab J, Wollenhaupt M, Ahren H, et al. The fluorescence of Sm³⁺ in lithium molybdate borate glasses, *J. Lumin.*, 1994, **62**: 95—100
- [7] LIN Hai. Fluorescence spectra and energy transfer of rare-earth ions in silicate, germanate and borate, Doctoral Dissertation, Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences (林海,硅(锗)酸盐和硼酸盐中稀土离子的荧光光谱的能量传递,博士学位论文,中国科学院长春物理研究所),1999
- [8] Dieke G H. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*. New York: Interscience Publishers, 1968: 236