

# 单价银离子在 $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系统 玻璃中的发光特性

席淑珍 李 磊 李焕勇

(中国科学院长春光学精密机械研究所, 应用光学国家重点实验室 长春 130022)

**摘要** 在弱还原气氛下制备了单价银离子( $\text{Ag}^+$ )掺杂的  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  系统玻璃, 测试了其在室温下的吸收光谱、激发光谱和发射光谱。 $\text{Ag}^+-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  玻璃的吸收光谱表明两个吸收峰。高能峰位于220nm 波长, 由  $4d^{10}-4d^95p^1$  跃迁引起, 低能峰中心位于240nm 波长, 归因于  $4d^{10}-4d^95s^1$  跃迁, 该吸收与其发射特性有关。紫外波段的宽带吸收产生了可见波段强烈的荧光发射, 发光峰位于440nm 波长, 半宽度为130nm。研究了掺质浓度与发光特性的关系, 随着掺质浓度的增加(0.05~0.25mol%), 发光峰向较长波段移动。在  $\text{Ag}_2\text{O}$  含量为0.5mol% 时, 出现了浓度猝灭现象。为了比较起见, 同时还研制了  $\text{Cu}^+-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  及  $\text{Cu}^+-\text{Ag}^+-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  玻璃。

**关键词** 单价银离子  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  玻璃 发光特性

## 1 引 言

近年来, 对含过渡金属一价铜( $\text{Cu}^+$ ) 离子卤化物晶体、沸石和玻璃质等材料的研究, 已经成为非常有吸引力的课题。因为  $\text{Cu}^+$  离子在这些材料中的强烈紫外吸收和兰—绿波段的发射, 使人们对获得可见波段固态可调谐激光器增加了希望。但这些材料, 在制造成可应用的器件方面都有一定的困难。相比之下, 玻璃材料的制备工艺简单, 易于获得大尺寸, 加工性能好, 价格便宜, 从而倍受青睐。目前对铜掺杂的硅酸盐玻璃、磷酸盐玻璃、硼酸盐玻璃及铝硼硅酸盐玻璃的光学性能做了很多研究<sup>[1-3]</sup>。铜是变价元素, 若使引入不同玻璃系统玻璃中的铜全部以一价铜的形式存在, 对玻璃的酸碱度、熔化气氛、熔化温度等影响氧化还原平衡的诸因素均要严格控制, 是一个比较难的技术问题。同时  $\text{Cu}^+$  离子在较低的浓度下就会引起荧光猝灭, 影响发生强度进一步提高。针对这一系列问题, 我们开展了本研究工作。已知一价铜离子( $\text{Cu}^+$ ) 在玻璃中的兰—绿发射来源于  $3d^{10}-3d^94s^1$  的电子跃迁, 银虽然不是过渡金属元素, 但银和铜具有相同

的  $d^{10}$  满充填结构, 本工作研究了单价银离子 ( $Ag^+$ ) 在  $CaO-P_2O_5$  玻璃中的发光特性、浓度的荧光猝灭效应,  $Ag^+$  与  $Cu^+$  离子共掺杂对玻璃发光特性的影响, 并将  $Ag^+$ 、 $Cu^+$  单掺杂玻璃的光学性质做了比较。

## 2 实验

以  $50CaO-50P_2O_5$  (mol%) 为玻璃基质, 以试剂级的  $CaCO_3$ 、 $NH_4H_2PO_4$  为原料, 铜和银为掺质, 以氧化物  $Cu_2O$  和  $Ag_2O$  在百分之百以外引入。通过  $NH_4H_2PO_4$  的高温分解铵和引入还原剂  $SnO$ , 来控制玻璃熔化时的还原气氛。制备 100g 玻璃的原料经充分混合后, 在电炉中用石英坩锅, 于  $1200^\circ C$  的温度下熔化 2h。澄清均化的玻璃熔体浇注到事先预热的铸铁模具中。玻璃在  $400\sim 500^\circ C$  的温度下退火后, 切割、研磨、抛光得到所需要的样品。本实验选用了三种类型的玻璃样品: 1.  $Ag^+$  离子掺杂玻璃; 2.  $Cu^+$  离子掺杂玻璃; 3.  $Ag^+-Cu^+$  共掺杂玻璃。与此同时做了一系列玻璃熔化条件及掺质浓度的实验。

测试了这些玻璃室温下的吸收光谱和发光光谱。吸收光谱是在 Perkin Elmer Lambda 9 型紫外—可见—近红外光谱仪上测定的。波长测试范围在  $0.185\mu m\sim 3.2\mu m$ 。发光光谱是在 F-4000 型的荧光光谱仪上测定的, 15W 的氙灯为光源, 测试波长范围在  $200nm\sim 730nm$ 。实验所用两大面抛光的样品厚度均为 1.6mm。

## 3 结果和讨论

图1示出  $Ag^+-CaO-P_2O_5$  玻璃室温下的吸收光谱、激发光谱和发射光谱。玻璃样品是完全无色透明的, 在整个可见波段没有吸收峰, 说明银在玻璃中是以一价银 ( $Ag^+$ ) 离子存在, 具有  $d^{10}$  的满充填结构, 当然玻璃是无色的。其吸收光谱有两个吸收峰, 高能吸收峰中心在  $220nm$  波长处, 低能吸收峰中心位于  $240nm$  波长处。前者相当于  $4d^{10}4d^95P^1$  电子跃迁, 后者相当于  $4d^{10}4d^95s^1$  的电子跃迁, 这一跃迁与玻璃的可见发射有关。在  $287nm$  波长的紫外光激发下, 得到了一强的宽带发射光谱, 其发射峰的中心位于  $440nm$  波长, 谱带的半宽度为  $130nm$ 。

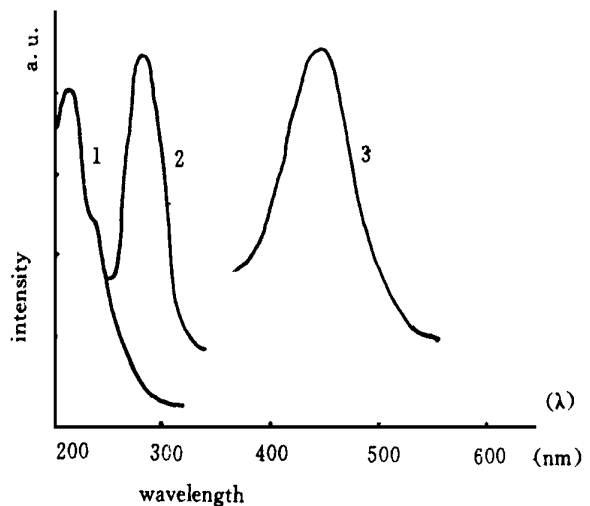


Fig. 1 Absorption, excitation and emission spectra of  $Ag^+-CaO-P_2O_5$  glasses

图2表明  $Cu^+-CaO-P_2O_5$  玻璃的吸收光谱、激发光谱和发射光谱。 $Cu^+$  在  $CaO-P_2O_5$  玻璃中的吸收峰位于  $250nm$  波长处, 在紫外光辐照下, 由于强烈的紫外吸收而发出强烈的荧光发射。在  $306nm$  波长激发, 产生一宽带发射, 发射峰的中心位于  $450nm$  波长, 其半宽度为  $100nm$ 。

Cu<sup>+</sup>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>玻璃的紫外吸收和兰-绿发射来源于3d<sup>10</sup> 3d<sup>9</sup>4s<sup>1</sup>的电子跃迁,即相同能级单重态的<sup>1</sup>A<sup>3</sup>E的跃迁<sup>[4]</sup>。铜在玻璃中有两种稳定的离子状态,即Cu<sup>2+</sup>和Cu<sup>+</sup>离子。当熔化条件为氧化条件时,铜倾向于以Cu<sup>2+</sup>离子的形式存在,且在0.78μm~0.85μm出现吸收带,取决于玻璃的组成。本研究的Cu<sup>+</sup>掺杂玻璃是完全无色透明的,且在整个可见和红外波段无吸收峰,说明铜在玻璃中是以一价铜离子(Cu<sup>+</sup>)的形式存在。由图1和图2可以看到在相同掺杂浓度和熔化条件下,Ag<sup>+</sup>在玻璃中的发光带要比Cu<sup>+</sup>的发光带宽30nm。这似乎预示着Cu<sup>+</sup>-Ag<sup>+</sup>离子共掺杂的玻璃会产生比Cu<sup>+</sup>单掺杂玻璃更强的发光。

Ag<sup>+</sup>-Cu<sup>+</sup>离子共掺杂的CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>玻璃的室温吸收光谱、激发光谱和发射光谱示于图3中。由图3可见,其吸收光谱中心位于260nm波长,较单掺杂玻璃向长波移动。相对于Ag<sup>+</sup>掺杂玻璃向长波移动了20nm,相对于Cu<sup>+</sup>掺杂玻璃则红移了10nm。在300nm波长激发,中心围绕446nm波长处产生了宽带发射,其半宽度110nm。由此我们可以认为Ag<sup>+</sup>离子引入Cu<sup>+</sup>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>玻璃中,使Cu<sup>+</sup>掺杂玻璃的发光增强。Ag<sup>+</sup>-Cu<sup>+</sup>离子共掺杂玻璃吸收光谱的红移,从配位场理论可以作如下的理解:过渡金属离子在玻璃中均以八面体配位,在氧化物玻璃中,配位体是氧。该八面体的配位场场强Δ可以由下式表示<sup>[5]</sup>:

$$\Delta = \frac{5}{3} \cdot e \cdot q \cdot \frac{r^4}{R^5}$$

式中e是电子电荷,r是从原子核到3d电子的平均距离,R是离子中心和配位体中心之间的距离。这个关系式表明中心离子的能级随配位中心离子距5倍的降低。当Ag<sup>+</sup>离子引入到Cu<sup>+</sup>掺杂的玻璃后,使围绕Cu<sup>+</sup>的八面体变形,配位中心离子距增加,场强Δ降低,所以吸收发生了红移。由此可见,过渡金属离子周围的配位性对各种轨道的电子能级和稳定性有很大的影响。对于结构环境十分敏感的铜而言,这种影响尤为明显。

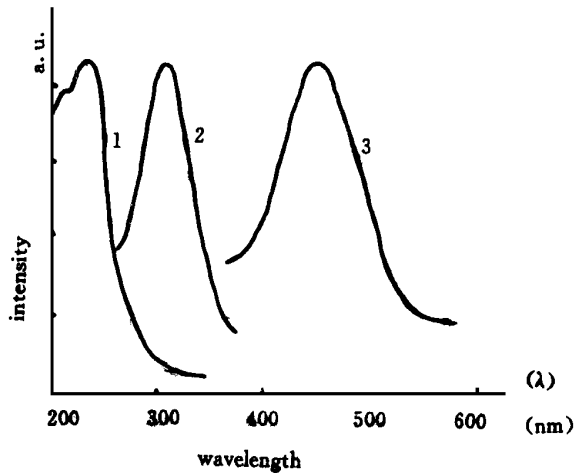


Fig. 2 Absorption, excitation and emission spectra of Cu<sup>+</sup>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses

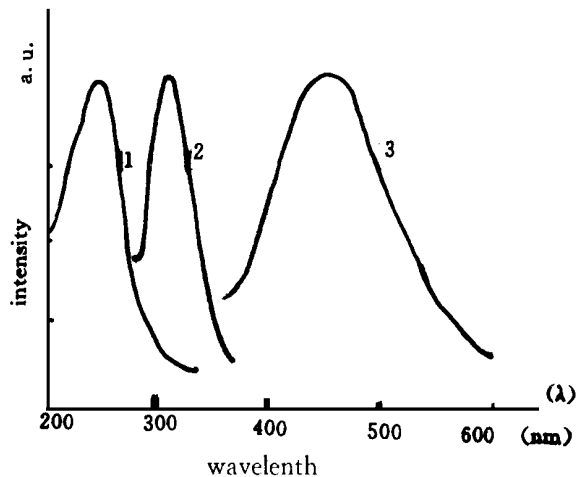
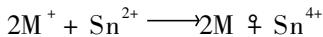


Fig. 3 Absorption, excitation and emission spectra of Ag<sup>+</sup>-Cu<sup>+</sup>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses

图4表明铜掺杂浓度对玻璃发光性能的影响。铜浓度由0.05 ~ 0.10 ~ 0.15mol%逐渐增加时,激发波长依次由304.6nm 316.8nm 319.2nm,相应地发射带中心波长则由450.4nm 451.8nm 454.0nm。发射强度也逐渐增加。但当铜浓度增加至0.25mol%时,发射强度急剧下降,很明显这是浓度引起的荧光猝灭所致。 $\text{Ag}^+$ 掺杂玻璃的掺杂浓度0.05 ~ 0.25mol%增加时,发光强度变化不大,但发光峰位明显红移,由440nm到445nm波长。当掺杂浓度增加至0.5mol%时,发光强度则明显下降,出现了荧光猝灭,如图5所示。但是,与 $\text{Cu}^+$ 离子掺杂玻璃相比, $\text{Ag}^+$ 的猝灭浓度(0.5mol%)要比 $\text{Cu}^+$ 的(0.25mol%)高得多。

本文还研究了还原剂 $\text{SnO}$ 对玻璃发光性能的影响。在相同的掺杂浓度(0.05mol%)的 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ 单掺杂玻璃中,加入2mol%  $\text{SnO}$ 后,玻璃的发光强度均下降4~5倍。这是由于玻璃中引入还原剂后,存在着下列化学反应:



其中 $\text{M}^+$ 为 $\text{Cu}^+$ 和 $\text{Ag}^+$ 。还原剂的加入使 $\text{Cu}^+$ 和 $\text{Ag}^+$ 的含量减少,增加了 $\text{Cu}$ 和 $\text{Ag}$ 的沉淀,不仅发光强度降低,而且玻璃的透明度降低。所以,铜、银掺杂的 $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃,应该在弱还原的条件下熔化,才会得到理想的一价铜和一价银的发光性能。

## 4 结 论

首次在弱还原条件下制备了 $\text{Ag}^+ - \text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃、 $\text{Cu}^+ - \text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃及 $\text{Ag}^+ - \text{Cu}^+$ 共掺杂的 $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃。研究表明,在紫外光辐照下, $\text{Ag}^+ - \text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃发出强烈荧光。激发波长为287nm,发射峰中心位于440nm,且具有130nm的半宽度。该发射带归因于 $\text{Ag}^+$ 离子的240nm波长的紫外吸收,归因于 $4d^{10} \rightarrow 4d^9 5s^1$ 的电子跃迁。 $\text{Cu}^+ - \text{Ag}^+ - \text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃的

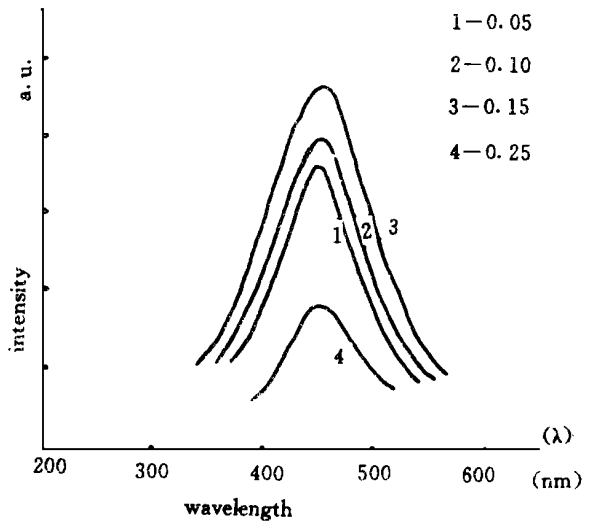


Fig. 4 Effect of copper doped concentration (mol) on luminescent intensity of  $\text{Cu}^+ - \text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$  glasses

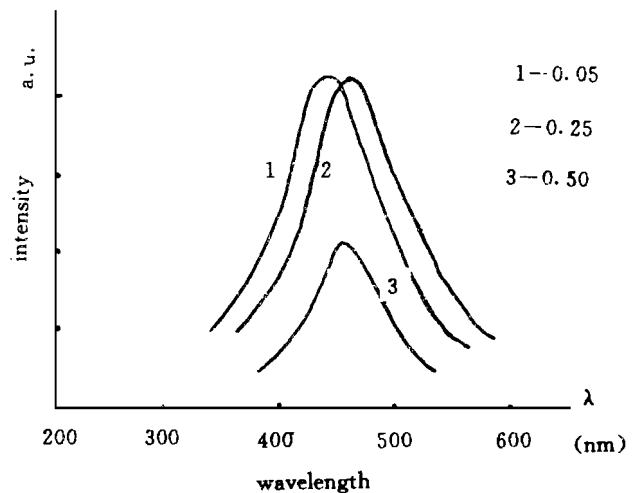


Fig. 5 Effect of silver doped concentration on luminescent intensity of  $\text{Ag}^+ - \text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$  glasses

激发发射光谱波长在300nm 波长处, 发光带中心位于446nm 波长处。由于单价离子的共掺杂, 对单掺杂玻璃的发光特性均产生了影响。 $\text{Ag}^+$  离子引入到  $\text{Cu}^+-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  玻璃中, 可以增强  $\text{Cu}^+$  离子在玻璃中的发光强度, 且改变其发射峰的位置。 $\text{Ag}^+$  离子在玻璃中的荧光猝灭浓度比  $\text{Cu}^+$  离子的要高得多。 $\text{Ag}^+$  掺杂  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  玻璃很有应用价值, 这仅是初步研究结果, 深入的研究工作是很有必要的。

### 参 考 文 献

- 1 Debnath R, Das S K. Site-dependent luminescence of  $\text{Cu}^+$  ions in silica glass. Chem-phys Lett, 1989, 155 (1): 52 ~ 58
- 2 Boutnaud P et al. Fluorescence Properties of  $\text{Cu}^+$  ion in borate and phosphate glasses. Proc. SPIE, 1991, 1590: 168 ~ 177
- 3 Kruglik G S et al. Copper-doped alumoboro silicate glass: spectroscopic characteristics and stimulated emission. Lumin J. 1986, 34: 343 ~ 345
- 4 Debnath R. On the excitation of the  $^3\text{E}$  luminescent state of  $\text{Cu}^+$  ions in glass. Lumin J. 1989, 43: 375 ~ 377
- 5 Bamford C R. Ligand field theory for colour glass, 1962: 189 ~ 202

## Luminescent Characteristics of $\text{Ag}^+$ ions in $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ System Glass

XI Shu-Zhen, LI Lei, LI Huan-Yong

(State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

### Abstract

A new  $\text{Ag}^+-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  glass was prepared under reducing condition. The absorption, excitation and emission spectra of the glasses were measured at room temperature. The absorption spectra of  $\text{Ag}^+-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  glass shows two absorption peaks, the higher-energy peak at 220nm is assigned to the  $4\text{d}^{10}-4\text{d}^95\text{p}^1$  transition and the lower-energy peak at 240nm is assigned to the  $4\text{d}^{10}-4\text{d}^95\text{s}^1$  transition which is related to the emission. Excitation and emission spectra of  $\text{Ag}^+-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  glass obtained by the excitation at 287nm exhibit a maximum in the vicinity of 440nm with full width at half maximum (FWHM) of 130nm. The position of the fluorescent peak shifts to longer wavelength with increasing dopant concentration (from 0.05 to 0.25mol%). The glass containing 0.5mol%  $\text{Ag}_2\text{O}$  appears the fluorescent quenching.  $\text{Cu}^+-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  glass and  $\text{Ag}^+-\text{Cu}^+-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  glass were prepared by weakly reducing condition. The luminescent characteristics of these glasses were compared with that of  $\text{Ag}^+-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  glass.

**Key words:**  $\text{Ag}^+$  ions,  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  glass, Luminescent characteristics

席淑珍 女, 1940年2月生, 1963年毕业于长春光学精密机械学院光学材料系, 副研究员。多年从事特种光学玻璃及光电功能材料研究工作。负责研制的“光谱、光度、色度玻璃系列”通过技术鉴定, 并在生产中取得较好的效果。负责的863-715项目“低温合成半导体超微粒复合材料的研究”, 获1996年度中科院长春分院科技进步二等奖。申请专利一项, 近年来发表论文30余篇。