

1003 - 7713/2000/05 - 0571 - 05

重金属氟化玻璃的光学特性研究

S. F. Shaukat, 董亚明*

(华东理工大学物理系, 化学物理教研室, 上海 200237)

摘 要: 介绍含有镧、铈、钆、铈等重金属氟化玻璃(HMF)的光学性质。光激发荧光的测量是在含有不同浓度金属铈(5%及8%)的氟化玻璃中进行的。在氟环境中, 这种玻璃表现出很强的激发特性和发射荧光光谱。在激发光波长为 290 nm 时, 样品光谱峰值较宽并位于 310 nm 处。相同元素构成的样品都有几乎相同的光谱, 只有当玻璃中用钆代替铈时, 其出射光强相当小。折射实验表明, 含有铈、镧、铈的样品折射率都很低。同时还观察到, 相同组分的氟化玻璃其折射率完全相同, 而组分不同就能观察到折射率较大的变化。折射实验数据均采用 Sellmeier 公式进行了曲线拟合。阿贝数是在含有铈和镧的样品中测量并计算出结果。

关键词: 重金属氟化玻璃; 荧光; 折射率

中图分类号: O432 文献标识码: A

1 前 言

重金属氟化玻璃(HMF)具有多种光学特性, 诸如低折射率、低色散、高透明度和低瑞利散射等。是用来做超低损耗光纤的极好材料。特别是 6 g/cm^3 铈的氟化玻璃^[1-3], 产生荧光快, 对紫外到红外光的透射率高并对过渡金属(如钆、铈等)及镧族金属有较好的兼容性。

在对 HMF 样品的测量中采用的光学技术有: 荧光光谱、透射光谱、吸收光谱、折射率测量、色散、X 光衍射(XRD)等等。折射率曲线拟合时, 一般都采用 Sellmeier 折射公式^[4-6]:

$$n^2 = 1 + \sum_{j=1}^k A_j \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - B_j} \quad (1)$$

式中, n 为波长为 λ 时的折射率; k 为公式的项数; A_j 和 B_j 为拟合参数。而另一个描述光介质与光波长之间关系的量是阿贝数, 其定义为:

$$V = \frac{n_d - 1}{n_f - n_c} \quad (2)$$

式中, n_d 、 n_f 、 n_c ^[7]分别为折射率在波长为 587.6、496.1 及 656.3 nm 时的数值。折射率和阿贝数是两个重要的参数, 可以用来描述 HMF 玻璃的光学性质及应用范围。

各种光特性测量需要分别在(ZBCeAN、ZBLaAN、HBCeA 和 HBLaA)样品玻璃中进行。这里要注意的是本文当中以 Z、B、N、A 分别代表 Zr、Ba、Na 和 Al。这些混合玻璃是基于 Poulain 的配方^[7]并由此发展制成低损耗光纤。样品中氟化钆由氟化钆来代替, 从而提高出射光强, 同时用氟化铈替代氟化镧得到强荧光发射。混合摩尔分数为: HfF_4 或 ZrF_4 (54%)、 BaF_2 (19%)、 CeF_3 (5%)、 AlF_3 (4%) 以及 NaF (18%)。在一些样品中还用 0.5% 的氟化铈来代替氟化钆以提高抗辐射的能力^[8]。当一束光照射到 HMF 玻璃样品上时, 样品受激产生荧光, 其强

* 通讯联系人, E-mail: ymdonga6@online.sh.cn

收稿日期: 2000-01-28; 修回日期: 2000-06-12.

度通常是激发光光强的数倍。这一性质,引起了光传输和光纤制造业的广泛关注。

2 实验方法

荧光光谱仪用来测量 HMF 玻璃发出的荧光^[9]。光谱仪有 1 个 75 W 的弧光氙灯、一台光栅单色仪、一台 Lambda LS2000 型半导体监视器。其中 LS 2000 系统包括了一个光 CCD 监视器、信号处理电路、时控电路和一个电脑接口。Master Control Program 软件控制着整个测试系统。

光吸收和光透射信号是由 Perkin - Elmer Lambde 9 型紫外到近红外光谱仪进行记录。液体或固体的吸收光和透射光是由光谱仪的两个端口分别测量的,一个作为信号端口而另一个作为参考光端口。信号的波长在 160~800 nm。光谱仪有两套单色系统用来选择信号的波长,而参考光则可以直接测量。电脑可以控制整个系统、采集、整理、显示、处理修正并存储和打印数据。

X 光衍射仪采用反射技术并利用 Ni 过滤 CuK α 辐射方法测量 HMF 的吸收强度。X 光辐射所施电压为 36 kV、电流 26 mA、辐射波长为 0.154 nm。

阿贝数和折射率的测量是在 Pulfrich 折射仪上进行的。折射仪上有一个 75 W 的弧光氙灯和一个单色仪并利用临界角的方法测出光的波长并得出折射率。HMF 样品的尺寸为 $10 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$ 。样品的表面都经过抛光,并用环氧树脂密封。

3 实验数据和讨论

如图 1 所示,样品含有 8% CeF_3 的荧光、激发和透射光谱。激发光的波长开始于 275 nm。

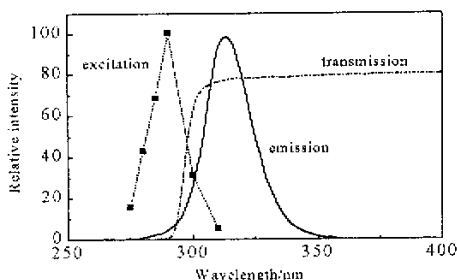


图 1 铈重金属氟化玻璃荧光、发射谱、激发谱和过渡态光谱
Fig. 1 Fluorescence emission, excitation and transmission spectra of the HMF containing CeF_3 glasses

在 290nm 时,受激荧光达到最大值。这一受激荧光发射数据和纯 CeF_3 晶体相差不多^[10-12]。发射光波长位于 $(310 \pm 2) \text{ nm}$ 。该波长是 Ce^{3+} 的受激电子由 5d 到 4f 跃迁造成的。为了证明这一点,用 La 代替 HMF 玻璃中的 Ce,并且没有荧光产生。这一实验证明,在没有 Ce 存在的 HMF 样品中就没有荧光产生。类似的实验在掺有 5% CeF_3 的样品上进行,受激荧光发射光谱和前面所述情况几乎相同。

Hobson 及 Dafinei 等人发现含有 Zr 和 Ce 的样品是不能发出荧光^[13,14]。但在本实验中发现,当以 ZrF_4 和 Ce 作为玻璃中主要重金属成分时,较弱的荧光还是可以观察到的。

由于实验条件并没有发生变化,Ce 的含量还是 5%,激发光源波长也仍为 290 nm,发光强度的变化表明 Zr 为受激 Ce 原子提供了非辐射衰变的途径。

图 1 还显示出,透射光是波长的函数,且 HMF 玻璃的吸收峰开始于 $(285 \pm 2) \text{ nm}$ 。波带边缘的位置对应于辐射过程开始时的最低激发能。由此可以看到发射光谱是由波带的边缘开始。

X 光衍射实验(XRD)采用的是 Bragg - Brentano 法进行测量的。入射 X 光束以 1° 发散角

入射,这是由于吸收对于平而且较厚的 HMF 玻璃来讲是相当简单的,而且与发散角度无关。HMF 玻璃都是采用 $10 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$ 相同的规格并且固定在一块钢的基座上。经过测试得知,固定装置对入射 X 光不产生衍射。样品中的主要元素是 Hf、Ba 和 Ce 的氟化物。元素间的键连接是在样品中形成的,而不是按照晶格有序排列的。测量发现样品中有 Hf 和 Ba 的结晶体,这说明样品本身并不是完整无瑕的。且由于样品热力学的不稳定性,随着时间的推移会使结晶现象不断地发生。玻璃就会渐渐地由透明变为半透明甚至不透明。

在 XRD 实验中,X 光并没有穿透 HMF 玻璃^[15],而是在浅表面上全部衍射,其吸收深度为 0.14 mm。

折射率测量是在恒温 22℃ 下进行的。为了解、计算和分析折射率随波长的变化,在 UV 至 NIR 波段对折射率进行测量(如图 2),入射光波在 440~640 nm,测量间隔为 20 nm。曲线拟合采用了式(1)。计算中发现当 $k=3$ 时, A_j 和 B_j 分别为 1 和 50。同时还发现 k 大于等于 3 的项对折射率的计算值几乎没有影响,因此可以忽略。表 1 列出的是 HBCeA 及 HBLaA 氟化玻璃的拟合参数和标准误差。

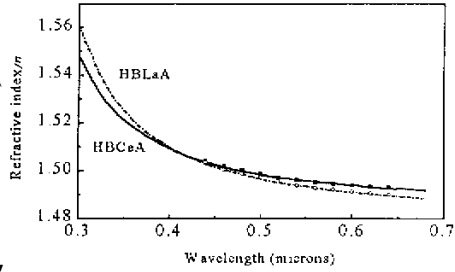


图 2 折射率测量及 Sellmeier 公式拟合曲线
Fig.2 The refractive indices measured experimentally and then fitted to the Sellmeier formula

表 1 Sellmeier 系数

Table 1 Sellmeier coefficients

Glass Sample	$A_1 YdA_1$	$B_1 YdB_1$	$A_2 YdA_2$	$B_2 YdB_2$
HBCeA	1.040Y0.016	0.000Y0.006	0.1676Y0.0006	0.2187Y0.0002
HBLaA	1.025Y0.006	0.0284Y0.0005	0.1686Y0.0006	0.2292Y0.0002

利用 Sellmeier 所推算的参数,在紫外光波长达到 300 nm 时曲线开始上升而且其精度已达到 10^{-4} 量级。说明 HMF 玻璃对较长波长的光反应强烈,使光强增强。

对一组含有 HBLaA 的样品进行测试,尽管其中组分略有不同,其折射率在误差范围内几乎一致。而另一组样品以铈取代了镧,HBCeA 折射率在本组内也是几乎完全一致,可是当这两组的平均值加以比较时,就会发现它们相差甚远。这充分说明在 HMF 样品中,折射率是直接依赖于构成玻璃的重金属元素的。

HMF 玻璃的色散率是用阿贝数来进行衡量的。利用式(2)计算出阿贝数并在表 2 中列出

表 2 HMF 玻璃折射率的理论值和实验值及阿贝数

Table 2 The theoretical and the measured refractive indices with the Abbe Number of the HMF glasses

Glass Sample	Extrapolated refractive index at 0.30mm Ydm	Measured refractive index at 0.44mm Ydm	Abbe number
HBCeA	1.55Y0.04	1.504Y0.006	62Y2.5

了 HBCeA 及 HBLaA 氟化玻璃在 300 和 440 nm 处的折射率。由阿贝数看出 HMF 玻璃的色散很低。

4 结 论

对重金属氟化物样品中进行了荧光测量,结果显示了受激和发射的特性。当激发光以 290 nm 入射时,样品所发射的光在 310 nm 处有一个较宽的波峰。所测试样品的光谱几乎相同,只是含锆的玻璃其荧光光强极低。值得注意的是含锆和铈的样品并不是没有荧光出现而是光强很弱,这说明锆向受激铈原子提供了非光辐射衰变的途径。折射率实验表明,含有钨、镧和铈的氟化玻璃其折射率或色散很低。这些特性对于光闪烁器中的光监视是非常重要的。实验中还观察到 HBCeAN(5419 5 4 18)的玻璃样品色散低且十分稳定,是制造小型高能电磁量热计的最好材料之一。

参 考 文 献

- [1] Hobson P R , Imrie D C , Price T , *et al.* . *J. Non - Crys. Solids* , 1997 , **213** : 147
- [2] Hobson P R , *et al.* . Proc. Int. Conf. Scint95 , Delft , The Netherlands , 1996 : 317
- [3] Auffray E , *et al.* . *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* , 1994 , **348** : 111
- [4] Tatian B , *Appl. Opt.* , 1984 , **23** : 4477
- [5] Sutton L E , Stvaroudis O N. *J. Opt. Soc. Am.* , 1961 , **51** : 901
- [6] Namana P Mc. *Mat. Sci. Forum.* 1991 , **67** : 79
- [7] Poulain M. Fluoride Glass Composition and Processing , Academic Press Ltd. London , 1991
- [8] France P S , Carter P , Parker J M. *Phy. Chem. Glasses* , 1983 , **27** : 32
- [9] Shaukat S F. PhD Thesis Brunel University , 1998 : 42
- [10] Lecoq P. *IEEE Transactions on Nuclear Science* , 1993 , **40** : 409
- [11] Moses W W , Parker J M , Orton B. *J. Luminescence* , 1994 , **59** : 89
- [12] Visser R , *et al.* . International Workshop , Frontiers , France , 1993 : 201
- [13] Hobson P R. International Workshop , Frontiers , France , 1993 : 343
- [14] Dafinini I , *et al.* . *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* , 1994 , **348** : 217
- [15] Mohlar E , Thomas B. *Physical Review Letters* , 1980 , **44** : 543

Optical Studies of Heavy Metal Fluoride Glasses

S. F. Shaukat , Dong Yaming*

(*Physics Department East China University of Science and Technology , Shanghai 200237*)

Abstract The optical characteristics of Heavy Metal Fluoride (HMF) glasses containing Lanthanum and Cerium have been studied. Optically excited fluorescence measurements on glass samples containing different concentrations (5% and 8%) of cerium show the characteristic excitation and emission spectra of cerium in a fluoride environment with a broad emission peaking at 310nm , when excited at 290nm. All the samples measured had essentially identical spectra apart from a glass containing zirconium substituted for hafnium in which the emission intensity was extremely low. The absorption edge for the HMF glass samples was derived from the optical transmission data. It was noted that the emission spectrum lies close to the band – edge. The absorption depth for these HMF glass samples was measured using the XRD technique. The dispersion behaviour of the HMF glasses in the UV , Vis and NIR was studied and fitted with the sellmeier formula. Refractive index measurements show that HMF glasses containing hafnium and either lanthanum or cerium have a low refractive index for their density and low dispersion. It was observed that the HMF glass samples having the same composition have almost the same refractive indices but differ with a slight change in composition. The dispersive power of the glasses was characterized by the Abbe Number. These glasses could be promising candidates for fast , radiation – resistant , scintillator elements in electromagnetic Calorimeters used at high energies.

Key words Heavy metal fluoride glasses , Fluorescence , Refractive index

* To whom correspondence should be addressed.