

文章编号 : 0253-2239(2001)06-0762-04

用 Eu^{3+} 作探针研究硼铅玻璃材料*

陈宝玖¹⁾²⁾ 王海宇¹⁾²⁾³⁾ 黄世华¹⁾²⁾

- (1), 中国科学院激发态物理开放实验室, 长春 130021
- (2), 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130021
- (3), 稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京 100871

摘要: 利用 Eu^{3+} 离子探针技术对所设计的摩尔组分为 $(79.5-x)\text{BO}_{3/2}-(20+x)\text{PbF}_2-0.5\text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x=0, 10, 20, 30, 40$) 玻璃体系进行了研究。测量了不同组份玻璃的激发光谱, 得到了各个配比玻璃样品的声子边带 (PSB) 谱, 计算了电声子耦合常数 g , 讨论了 g 对组份的依赖关系。在此基础上讨论了该基质中稀土离子的无辐射跃迁行为。测量了在 362 nm 激发下不同配比样品 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0, ^7F_1, ^7F_2$ 的发射光谱, 并利用发射光谱计算了 Eu^{3+} 离子在该玻璃体系中光学跃迁的 J-O 参量 Ω_2 , 进而讨论了其结构特性。

关键词: Eu^{3+} 探针; 声子边带; 硼铅玻璃
中图分类号: TQ171.1+12 文献标识码: A

1 引 言

对 Eu^{3+} 离子而言, 其 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0 \sim 6$) 的辐射跃迁远比 5D_J ($J=0 \sim 3$) 间的辐射跃迁强, 5D_J 能级间主要以多声子无辐射弛豫为主, 而无辐射跃迁与稀土离子在玻璃材料中的微观结构有密切关系, 从根本上讲无辐射跃迁几率取决于基质材料分子振动能量的大小。 Eu^{3+} 离子的 5D_2 与 5D_3 能级的间距 (约 2872 cm^{-1}) 比一般无机材料中分子或原子的振动能量都大, 当激发波长在 $^5D_3 \sim ^5D_2$ 间变化, 监测 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (约 612 nm) 跃迁 (如图 1), 就可以获得该材料的声子边带谱, 这里 Eu^{3+} 只起光谱探针作用^[1]。根据稀土离子能级间的跃迁选择定则可知, $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ 的跃迁为纯电子跃迁^[2,3], 因此可以从声子边带谱强度和纯电子跃迁的光谱强度来确定电声子耦合系数 g , 关系如下^[4]:

$$g = \int I_{\text{PSB}} d\lambda / \int I_{\text{PET}} d\lambda, \quad (1)$$

其中 I_{PSB} 为声子边带谱强度, I_{PET} 为纯跃迁谱强度。

Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=2, 4, 6$) 跃迁是电偶极允许的, 根据 J-O 理论^[5,6] 辐射跃迁几率可以表示为

$$A_{\text{ed}} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h} \frac{\bar{\nu}^3}{2J'+1} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{\iota=2,4,6} \Omega_{\iota} \langle \varphi' J' || U^{(\iota)} || \varphi J \rangle^2. \quad (2)$$

而 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁是磁偶极允许的, 跃迁几率可以表示为

$$A_{\text{md}} = \frac{64\pi^4}{3h} \frac{\bar{\nu}_{\text{md}}^3}{2J'+1} n^3 S_{\text{md}}, \quad (3)$$

式中 S_{md} 不依赖于基质材料, 一般认为是一常数。考虑到 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=2, 4, 6$) 跃迁的距阵元特点, 由 (2) 式、(3) 式可以得到

$$\frac{A_J}{A_{\text{md}}} = \frac{e^2}{S_{\text{md}}} \frac{\bar{\nu}_J^3}{\bar{\nu}_{\text{md}}^3} \frac{(n^2+1)^2}{9n^2} \Omega_J \langle \varphi' J' || U^{(J)} || \varphi J \rangle^2. \quad (4)$$

这里忽略了 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=2, 4, 6$) 跃迁波长不同而产生的折射率差异。由于发射光谱的积分强度与跃迁几率有如下关系

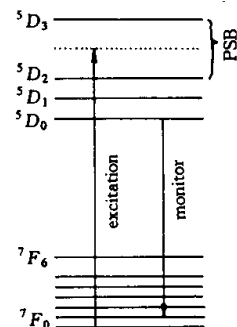


Fig. 1 The experimental procedures for measurement of PSB spectra

* 国家自然科学基金(19804011)国家科委 863 高科技(863-715-003-0010)和 973 国家重点基础研究规划——稀土功能材料的基础研究(G1998061309)资助项目。

$$\int I_J d\nu_J / \int I_{\text{md}} d\nu_{\text{md}} = \frac{A_J}{A_{\text{md}}}, \quad (5)$$

如果测量得到 Eu^{3+} 的发射光谱的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 和 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J (J = 2, 4, 6)$ 发射峰, 根据(4)式、(5)式就可以计算得到该材料的 J-O 强度参数 $\Omega(\lambda = 2, 4, 6)$ 。

本文设计了以 B_2O_3 和 PbF_2 两种成分不同配比的玻璃体系, 并以 Eu^{3+} 为掺杂发光中心。玻璃材料是一种非晶态材料, 稀土离子在其中处在非对称的微观晶场环境中, 因此严格的晶体场理论对其不再适用, 本文根据 Eu^{3+} 特殊的光学性质提出了用其作为探针, 对设计材料的性质进行分析。设计这一玻璃体系的目的是为了研究该体系可能应用于稀土掺杂的纳米晶玻璃^[7]。

2 实 验

实验中所用原材料均为分析纯, 按照不同配比 $(79.5 - x) \text{BO}_{3/2} - (20 + x) \text{PbF}_2 - 0.5 \text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 10, 20, 30, 40$) 分别称取原料 10 g, 并分别在玛瑙研钵研磨混合均匀后, 装入刚玉坩埚, 待马弗炉温度升高到 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 时放入, 在该温度下恒温 5 min ~ 10 min 取出, 立即倾倒在温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的铜模具中, 待冷却到室温后进行抛光处理。实验中激发光谱及发射光谱均在日立公司的 F-4500 型荧光光谱仪上测量得到。

3 实验结果与讨论

图 2 为监测 612 nm 发射得到不同配比样品的激发光谱, 其中 6p、5p、4p、3p、2p 分别表示原料 PbF_2 的摩尔含量为 60%、50%、40%、30%、20% 的样品。扫描范围为 $300\text{ nm} \sim 650\text{ nm}$, 在这个范围内共观察到 7 个峰, 波长分别在 360 nm 、 380 nm 、 395 nm 、 416 nm 、 464 nm 、 529 nm 、 $582\text{ }\mu\text{m}$ 。它们分别对应从 Eu^{3+} 基态 7F_0 到激发态 ${}^5D_4 ({}^5L_8)$ 、 ${}^5G_{2,3,4,5} ({}^5L_7)$ 、 5L_6 、

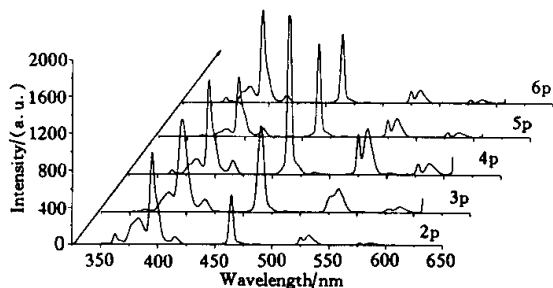


Fig. 2 The excitation spectra of Eu^{3+} for monitoring at 612 nm in borate-lead glasses

5D_3 、 5D_2 、 5D_1 、 5D_0 的跃迁。这几个激发光谱峰的线形都不是对称的, 这是由于 Eu^{3+} 离子的 7F_J 能级相距较近, 基态 7F_0 可以通过热激发到 ${}^7F_{1\sim 6}$ 上, Eu^{3+} 在态 7F_J 上的分布几率由下式表示

$$\frac{C_J}{C_0} = \frac{g_J}{g_0} \exp[-(E_J - E_0)/(kT)], \quad (6)$$

式中 $C_J (J = 0 \sim 6)$ 表示 7F_J 态布居, 能级简并度 $g_J = 2J + 1$, E_J 为能级 7F_J 的能量, k 为玻尔兹曼常数, T 为热力学温度。根据(6)式可计算当温度为 300 K (实验室温度) 时 7F_J 各态的布居分布为

$$\begin{aligned} C_0 &= 64.976\% , & C_1 &= 32.545\% , \\ C_2 &= 2.419\% , & C_3 &= 0.0584\% , \\ C_4 &= 0.0007\% , & C_5 &= 0 , & C_6 &= 0 . \end{aligned}$$

可见即使在 300 K 温度时, 电子占据 7F_1 态几率也是很大的。因此室温下的吸收光谱和激发光谱都可能观察到始于 7F_1 态的跃迁, 它与始于 7F_0 态的跃迁相互重叠, 使该谱带成非高斯线形。

图 3 为测量得到的不同配比样品的声子边带谱, 从这个声子边带谱中可以看到两个较强的宽带声子振动峰, 对不同配比样品的声子边带谱和纯电子跃迁峰进行高斯拟合, 得到声子边带谱两个主要声子振动峰的中心平均位置分别在 1258 cm^{-1} 和 1866 cm^{-1} 。同时得到(1)式中的声子边带谱积分强度 I_{PSB} 和纯电子跃迁积分强度 I_{PET} , 对不同配比样品根据(1)式计算电声子耦合系数 g 。

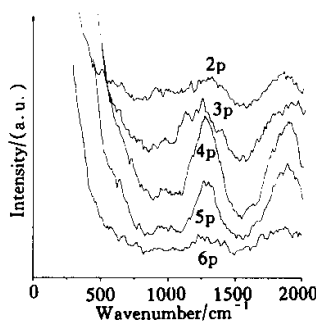


Fig. 3 The phonon sideband spectra for different composition glasses

图 4 为电声子耦合系数 g 与组份的关系, 其中横轴表示 B_2O_3 (或原料 PbF_2) 的摩尔百分比含量, 纵轴表示电声子耦合系数。从图中可以看出, 随着 B_2O_3 (或 PbF_2) 的含量的变化电声子耦合系数也发生变化, 并且当 PbF_2 的摩尔配比为 30% ~ 50% 时, 该配比的电声子耦合系数最小。

根据 Miyakawa-Dexter 关于多声子无辐射弛豫过程的理论^[8], 多声子无辐射跃迁几率由下式给出

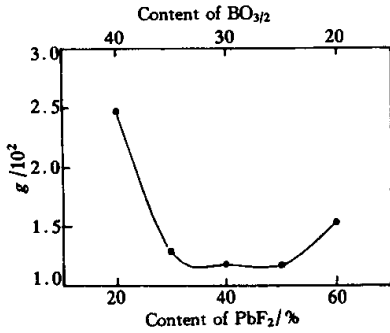


Fig. 4 The relationship between electron-phonon coupling constant and the content of PbF_2 (or B_2O_3)

$$W = W_0 \exp(-\alpha \Delta E), \quad (7)$$

其中 ΔE 为发生无辐射跃迁的两个能级间能量差, W_0 是个常数. α 是与声子参与数 p 和电声子耦合系数 g 有关的参数, 它可以表示为

$$\alpha = (\hbar\omega)^{-1} [\ln(p/g) - 1], \quad (8)$$

其中声子参与数 p 可以表示为

$$p = \Delta E / \hbar\omega. \quad (9)$$

根据(7)式、(8)式和(9)式, 多声子参与的无辐射弛豫几率可以写为

$$W = W_0 \exp\left\{-\frac{\Delta E}{\hbar\omega} \left[\ln\left(\frac{\Delta E}{\hbar\omega} \frac{1}{g}\right) - 1\right]\right\}. \quad (10)$$

对于此系列玻璃材料中 $\hbar\omega$ 及 ΔE 基本保持不变, W_0 是个常数. 因此无辐射跃迁几率仅与电声子耦合系数 g 有关, 并且 g 越小无辐射跃迁几率也越小. 根据(10)式及图4中电声子耦合系数随着样品配比的变化关系, 当 PbF_2 的摩尔配比为 30% ~ 50% 时, 无辐射跃迁几率较小.

图5为 362 nm 激发下不同配比玻璃材料中 Eu^{3+} 在 500 nm ~ 650 nm 波长范围内的发射光谱, 三个发射峰分别来自于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, 7F_1 , 7F_2 的跃迁. 从图中可以看出随着 B_2O_3 含量的增加 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁相对于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁明显增强, 这说明不同组份的

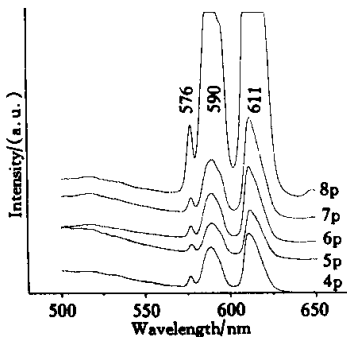


Fig. 5 The emission spectra of Eu^{3+} in various glasses under 362 nm excitation

样品中 Eu^{3+} 所处的微观环境是不同的.

图6为根据(4)式、(5)式计算得到的 Ω_2 随着 B_2O_3 含量的变化曲线, 可以看出随着 B_2O_3 含量增加 Ω_2 值非线性地增大. 一般认为 Ω_2 反应材料的配位对称性和结构的有序性特征, Ω_2 越大玻璃的共价性越强, 反之, 则离子性越强. 在我们制备的系列材料中 Ω_2 随着 B_2O_3 含量增加而增大, 这是可以理解的. 因为 B_2O_3 在玻璃中一般表现较强的共价特性, 并且 B-O 键是构成玻璃的主要骨架, 也是导致微观结构无序性的重要成份, 因此当增加 B_2O_3 含量时, 玻璃的无序性增强, 共价性也增强. 这一实验事实告诉我们用 Eu^{3+} 作为光谱探针从发射光谱获得 J-O 参数的方法研究玻璃材料是可行的.

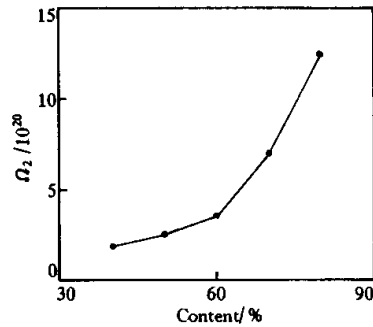


Fig. 6 The J-O parameter Ω_2 varied with content of $\text{BO}_3/2$ in glasses

结论 利用 Eu^{3+} 探针技术对组份为

$$(79.5 - x)\text{BO}_3/2 - (20 + x)\text{PbF}_2 - 0.5\text{Eu}_2\text{O}_3$$

$$(x = 0, 10, 20, 30, 40)$$

玻璃材料的声子边带谱进行了测量, 证明了 PbF_2 的摩尔配比为 30% ~ 50% 时电声子耦合系数最小, 无辐射跃迁几率也最小. 利用发射光谱计算 J-O 参数 Ω_2 随着 B_2O_3 的含量增加而增大.

参 考 文 献

- [1] Soga K, Inoue H, Makishima A. Fluorescence properties of fluorozirconate glasses containing Er^{3+} ions. *J. Lumin.*, 1993, **55**(1): 17 ~ 24
- [2] Weber M J. *Optical Properties of Ions in Crystals*. eds. Crosswhite H M, Moos H W, New York: Wiley Interscience. 1976. 467 ~ 484
- [3] Ribeiro S J L, Diniz R E O, Messaddeq Y *et al.*. Eu^{3+} and Gd^{3+} spectroscopy in fluoroindate glasses. *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **220**(3 ~ 5): 214 ~ 218
- [4] Tanabe H, Todoroki S, Hirao K *et al.*. Phonon sideband of Eu^{3+} in sodium borate glasses. *J. Non-Cryst. Sol.*, 1990, **122**(1): 59 ~ 65

- [5] Judd B R. Optical absorption intensities of rare earth ions. *Phys. Rev.*, 1962, **127**(3) :750 ~ 761
- [6] Ofelt G S. Intensities of crystal spectra of rare earth ions. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**(3) :511 ~ 520
- [7] 陈宝玖. 稀土掺杂的玻璃材料制备与上转换发光的研究. 中国科学院长春物理研究所博士学位论文. 1999. 12
- [8] Miyakawa T, Dexter D L. Photon sideband, multiphonon relaxation of excited states, and photon-assisted energy transfer between ions in solids. *Phys. Rev. (B)*, 1970, **1**(7) :2961 ~ 2969

A Study on Borate-Lead Glasses with Eu^{3+} Ion as Probe

Chen Baojiu¹⁾²⁾ Wang Haiyu¹⁾²⁾³⁾ Huang Shihua¹⁾²⁾

(1), Laboratory of Excited States Processes, The Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021
 (2), Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, The Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021
 (3), State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, Peking University, Beijing 100871

(Received 25 October 1999 ; revised 27 March 2000)

Abstract : The Eu^{3+} probe technique is used to the analysis of borate-lead glasses system of $(79.5 - x) \text{BO}_{3/2} - (20 + x) \text{PbF}_2 - 0.5 \text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 10, 20, 30, 40$). The excitation spectra for several glasses are measured, the phonon side-band spectra and electron-phonon coupling constant are obtained. The multiphonon non-radioactive transition probabilities are discussed. The emission spectra of Eu^{3+} originated from $^5D_0 \rightarrow ^7F_0, ^7F_1, ^7F_2$ transitions under 362 nm excitation in this glass system and the optical transitions J-O parameter Ω_2 are obtained, the structure properties of borate-lead glasses are analysed.

Key words : Eu^{3+} probe ; phonon side-band ; borate-lead glasses