

文章编号: 0253-2239(2005)11-1515-4

# GeO<sub>2</sub> 对 Eu<sup>3+</sup> 掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO 玻璃 光谱性质的影响\*

夏海平 章践立 王金浩 张约品

(宁波大学光电子功能材料重点实验室, 宁波 315211)

**摘要:** 用高温熔融法制备了 Eu<sup>3+</sup> 掺杂摩尔分数为 1% 的 (60- $\chi$ )Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\chi$ GeO<sub>2</sub>-30B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10ZnO (摩尔分数  $\chi=5, 10, 20, 30$ ) 系统玻璃。测定了玻璃的差热分析曲线、发射光谱与激发光谱。从发射光谱与稀土 Eu<sup>3+</sup> 离子光学跃起矩阵元的特点, 计算了 Eu<sup>3+</sup> 光学跃迁的参量  $\Omega_2$  与  $\Omega_4$ 。结果显示强度参量  $\Omega_2$  与  $\Omega_4$  随着 GeO<sub>2</sub> 量的增加而增加, 表明材料的对称性降低, Eu-O 键强增加, 共价性增加。玻璃的软化温度随 GeO<sub>2</sub> 组份的增加而提高。在 GeO<sub>2</sub> 摩尔分数达 10% 时, 析晶起始温度与玻璃软化温度的差达最大, 约 146 °C, 表明该玻璃的热稳定性最好。

**关键词:** 光谱学; Eu<sup>3+</sup> 掺杂铋基光学玻璃; Judd-Ofelt 理论; 氧化锆; 强度参量; 热稳定性

中图分类号: TB381 文献标识码: A

## The Effect of GeO<sub>2</sub> on the Optical Spectra of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO Glass Doped with Eu<sup>3+</sup> Ions

Xia Haiping Zhang Jianli Wang Jinhao Zhang Yuepin

(Laboratory of Photo-Electronic Materials, Ningbo University, Ningbo 312111)

**Abstract:** The (60- $\chi$ )Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\chi$ TeO<sub>2</sub>-30B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10ZnO ( $\chi=5, 10, 20, 30$ , mole fraction) with Eu<sup>3+</sup> doped in 1% were fabricated by melting method. The differential thermal analysis (DTA) curves, emission and excitation spectra of the glasses were measured. The  $\Omega_2$  and  $\Omega_4$  parameters of Eu<sup>3+</sup> for optical transition were calculated from their emission spectra in terms of reduced matrix  $U^{(t)}$  ( $\lambda=2, 4, 6$ ) character for optical transitions. The results indicate that the intensity parameters  $\Omega_2$  and  $\Omega_4$  increase with the increase of GeO<sub>2</sub> contents. It suggests that the symmetry becomes lower, the band of Eu and O atoms becomes stronger and the covalency increases. The glass transition temperature ( $T_g$ ) increases with increase of GeO<sub>2</sub> content. When the content of GeO<sub>2</sub> is about 10%, the different temperature between the glass transition and the crystallization onset temperature, about 146 °C, reaches the biggest among the samples, indicating that the glass has the best thermal stability.

**Key words:** optical spectroscopy; Eu<sup>3+</sup>-doped Bi-based optical glass; Judd-Ofelt theory; GeO<sub>2</sub>; intensity parameters; thermal stability

### 1 引 言

稀土掺杂玻璃材料在激光、上转换发光、光通信及光存储等光电子领域中得到广泛应用, 引起人们的极大兴趣<sup>[1,2]</sup>。Eu<sup>3+</sup> 掺杂的玻璃可作为激光材料、荧光材料和光存储材料。与晶体材料相比, 具有较大的非均匀线宽, 因此在光存储领域中的应用前景被看好<sup>[3~5]</sup>。由于 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组份的高折射率, 导致

铋基玻璃具有很高的折射率以及对光谱的非均匀展宽效应。研究表明铋基玻璃能有效地展宽 Er<sup>3+</sup> 的光谱, 在 1.55  $\mu\text{m}$  处获得了 80 nm 宽的增益带<sup>[6]</sup>, 而且良好的玻璃物化性能使其容易进行机械加工以及拉丝。因此铋基玻璃是一类候选的宽带光纤放大器与光纤激光器材料。

GeO<sub>2</sub> 是一种重要的玻璃形成剂, 能有效地调

\* 浙江省自然科学基金(502164)、宁波市博士基金(2005A610010)和宁波大学重点学科(xk200418)资助课题。

作者简介: 夏海平(1967~), 男, 浙江舟山人, 教授, 主要从事发光玻璃、人工晶体、溶胶-凝胶的制备技术及其光学性质的研究。E-mail: hpxcm@nbn.edu.cn

收稿日期: 2004-12-15; 收到修改稿日期: 2005-03-16

节玻璃的折射率以及玻璃材料的物理化学性能,给研究人员在玻璃配方以及光纤芯料与包层料设计中提供更多的余地。

通常稀土元素的化学性质相似,离子半径相近,而  $\text{Eu}^{3+}$  离子的能级结构简单,并且  $^5D_0 - ^7F_0$  跃迁为单重态间跃迁。微调能量可激发不同格位,可作为微观局域环境的探针。Judd 和 Ofelt<sup>[7,8]</sup> 从组态混杂和稀土离子的吸收光谱特性出发获得光学跃迁强度参量  $\Omega$  的计算方法。 $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的铋基玻璃由于基质在紫外的较强吸收,而无法获得准确的吸收光谱,无法计算强度参量。已有学者从荧光光谱出发获得跃迁强度参量的方法<sup>[9,10]</sup>,对上述理论作了有益的补充。

本文选用  $\text{Eu}^{3+}$  离子掺杂的  $(60-x)\text{Bi}_2\text{O}_3-x\text{GeO}_2-30\text{B}_2\text{O}_3-10\text{ZnO}$  ( $x=5, 10, 20, 30$ , 摩尔分数),研究了玻璃系统光谱性质随  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  与  $\text{GeO}_2$  量的变化规律。从荧光光谱计算参量  $\Omega_2$  与  $\Omega_4$  随

表 1  $W(^5D_0 - ^7F_2)/W(^5D_0 - ^7F_1)$  和  $W(^5D_0 - ^7F_4)/(W^5D_0 - ^7F_1)$  发光强度之比及强度参量  $\Omega_2, \Omega_4$

Table 1 The intensity ratio of  $W(^5D_0 - ^7F_2)/(^5D_0 - ^7F_1)$  and  $W(^5D_0 - ^7F_4)/(W^5D_0 - ^7F_1)$ ,

and the intensity parameters  $\Omega_2, \Omega_4$

Samples	$n_D$	$I_2/I_1$	$I_4/I_1$	$\Omega_2/(\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4/(\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$
55Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5GeO <sub>2</sub> 30B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10ZnO (55Bi-5Ge)	2.525	1.62	0.236	2.15	0.64
50Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10GeO <sub>2</sub> 30B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10ZnO (50Bi-10Ge)	2.442	1.82	0.230	2.51	0.65
40Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20GeO <sub>2</sub> 30B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10ZnO (40Bi-20Ge)	2.276	2.05	0.290	2.97	0.96
30Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 30GeO <sub>2</sub> 30B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10ZnO (30Bi-30Ge)	2.110	2.15	0.302	3.36	0.97

\* 为表达清楚起见,摩尔分数值后的%略去。

用日立 F-4500 光谱仪检测  $^5D_0 - ^7F_2$  在 614 nm 的发射激光光谱。荧光光谱以 394 nm 波长作为激发光源。差热曲线由型号为 CRY-2 的差热分析仪测得(上海)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 热分析

测定了各样品的差热分析曲线(DTA)。从曲线能确定玻璃软化温度( $T_g$ )、结晶起始温度( $T_x$ )以及结晶温度( $T_c$ )。图 1 中可观察到明显的玻璃  $T_g$ 、 $T_x$  与  $T_c$  温度。上述温度在不同组份中发生了明显的变化。55Bi-5Ge, 50Bi-10Ge, 40Bi-40Ge 与 30Bi-30Ge 的  $T_g$  温度大约分别为 528 °C, 540 °C, 567 °C 与 586 °C;  $T_x$  温度分别为 624 °C, 686 °C, 683 °C 与 667 °C;  $T_c$  分别为 650 °C, 710 °C, 705 °C 与 700 °C。随着  $\text{GeO}_2$  摩尔分数从 5% 增加到 30%, 玻璃的软化温度逐步升高。结晶起始温度与结晶温度首先随着  $\text{GeO}_2$  摩尔分数的增加而提高, 随后随  $\text{GeO}_2$  量的增加略有降

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  与  $\text{GeO}_2$  的变化规律以及  $\text{GeO}_2$  组份对玻璃系统热稳定性的影响。

## 2 实 验

外掺摩尔分数为 1% 的  $\text{Eu}^{3+}$  离子玻璃样品的化学组成为  $(60-x)\text{Bi}_2\text{O}_3-x\text{GeO}_2-30\text{B}_2\text{O}_3-10\text{ZnO}$  (摩尔分数  $x=5, 10, 20, 30$ )。各化学原料均为分析纯。 $\text{B}_2\text{O}_3$  从  $\text{B}(\text{OH})_3$  引入, 其他从相应的氧化物引入。精确称量相当于 50 g 玻璃样品的原料, 充分混合。分几次加入到已升温到 900~950 °C 的刚玉坩埚中。坩埚由硅碳棒电阻炉进行升温, 大约熔制 1 h, 注入到铁模中, 在玻璃态转变温度  $T_g$  附近保温 2 h, 以 20 °C/h 的速度降温至 250 °C, 关闭电源自然冷却到室温。所获得的玻璃分别简写成 55Bi-5Ge, 50Bi-10Ge, 40Bi-20Ge 与 30Bi-30Ge (见表 1 所示)。样品加工成厚度为 2 mm 两大面抛光的块体用于光谱测试。

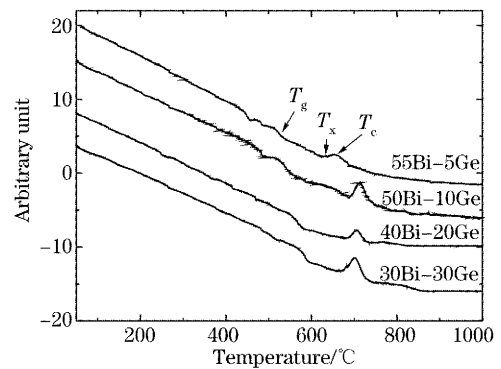


图 1 样品的差热曲线

Fig. 1 DTA curves

低。可能是由于  $\text{GeO}_2$  摩尔分数的增加, 结晶物质有更多的机会进行聚合而产生微晶, 导致玻璃的结晶起始温度与结晶温度随着  $\text{GeO}_2$  摩尔分数进一步的增加而略有减少。通常玻璃材料的热稳定性及料性长短由  $T_x - T_g$  的数值大小来衡量。55Bi-5Ge, 50Bi-10Ge, 40Bi-40Ge 与 30Bi-30Ge 样品的  $T_x - T_g$  值分别为 96 °C, 146 °C, 116 °C 与 81 °C。因此 50Bi-

10Ge 玻璃基质的热稳定性以及料性在上述所有玻璃中最好。

### 3.2 激发光谱

图 2 为样品激发光谱,检测荧光波长为 614 nm (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> - <sup>7</sup>F<sub>2</sub>)。观察到基态 <sup>7</sup>F<sub>0</sub> 到 <sup>5</sup>G<sub>3</sub>、<sup>5</sup>L<sub>6</sub>、<sup>5</sup>D<sub>3</sub>、<sup>5</sup>D<sub>2</sub>、<sup>5</sup>D<sub>1</sub> 与 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> 的跃迁。在所有样品中,30Bi-30Ge 中的 <sup>7</sup>F<sub>0</sub> 到 <sup>5</sup>L<sub>6</sub> 能级跃迁的强度最强,然而 <sup>7</sup>F<sub>0</sub> 到 <sup>5</sup>D<sub>2</sub>、<sup>5</sup>D<sub>1</sub> 与 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> 能级的跃迁强度在所有样品中为最小;而 55Bi-5Ge 则刚好相反。随着 GeO<sub>2</sub> 组份的增加,基态 <sup>7</sup>F<sub>0</sub> 到激发态的吸收随着波长的增长,吸收逐步减少。

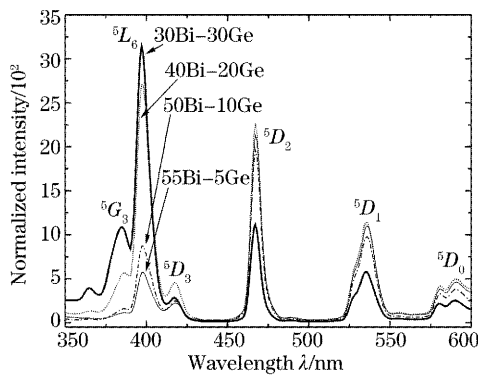


图 2 激发光谱(检测 614 nm 波长)

Fig. 2 Excitation spectra under detected with 614 nm

### 3.3 发射光谱与强度参量

玻璃的折射率根据干福熹方法<sup>[11]</sup>计算得到。图 3 是样品的发射光谱。可观察到 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> - <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 0, 1, 2, 3, 4) 的发射。其中 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> - <sup>7</sup>F<sub>2</sub> 跃迁的发射强度最强。可见激发 Eu<sup>3+</sup> 的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> 以上各能级都能观察到 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> - <sup>7</sup>F<sub>2</sub> 和 <sup>7</sup>F<sub>4</sub> 的跃起,而 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> - <sup>7</sup>F<sub>6</sub> (约 800nm) 的跃起在实验中没有观察到,这是由于其跃起速率很小,该波长范围探测器响应较小。因此无法给出 Ω<sub>6</sub> 参量。<sup>5</sup>D<sub>0</sub> - <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 2, 4, 6) 是电偶极允许的,其中 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> - <sup>7</sup>F<sub>2</sub> 跃起的发射强度最强。<sup>5</sup>D<sub>0</sub> -

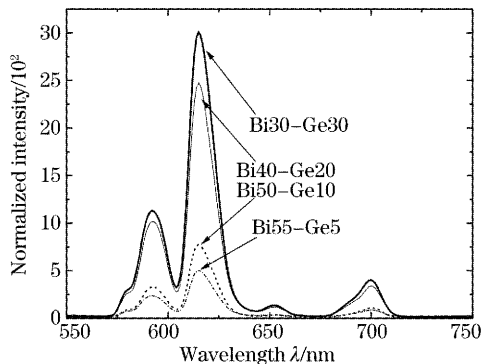


图 3 发射光谱

Fig. 3 Emission spectra

<sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 2, 4, 6) 是电偶极允许的,其辐射跃迁速率可以表示为<sup>[10]</sup>

$$A_{ed} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h} \frac{\bar{\nu}^3}{2J'+1} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \times \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \langle \varphi J \| U^t \| \varphi' J' \rangle^2, \quad (1)$$

式中  $e, c, n$  分别为电子电量、光速和玻璃折射率,  $h$  为普朗克常量,  $\bar{\nu}$  为跃迁的平均波数,  $J'$  为跃迁初态的总角动量,  $\langle \varphi J \| U^t \| \varphi' J' \rangle$  为从态  $|\varphi' J' \rangle$  到  $\langle \varphi J |$  态跃迁的约化矩阵元。

Eu<sup>3+</sup> 离子的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> - <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 1, 3, 5) 是磁偶极允许的,其中 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> - <sup>7</sup>F<sub>1</sub> 跃迁速率可以表示为

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

S<sub>md</sub> 为磁偶极跃迁线强,一般认为对于确定的跃迁其与基质无关,为常数,大小为  $1.07 \times 10^{-41} \text{ ergcm}^3$ 。

电偶极跃起与磁偶极跃迁的强度之比常用来研究稀土离子与阴离子化学键的关系,可写为

$$\frac{\int I_J(\sigma) d\sigma}{\int I_{md}(\sigma) d\sigma} = \frac{e^2 \sigma_J^3 (n^2+2)^2}{9n^2 S_{md} \sigma_{md}^3} \Omega_t \langle \varphi J \| U^t \| \varphi' J' \rangle^2, \quad (3)$$

由(3)式及发光强度之比  $W(^5D_0 - ^7F_2)/W(^5D_0 - ^7F_1)$  及  $W(^5D_0 - ^7F_4)/W(^5D_0 - ^7F_1)$ , 以及 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> - <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 2, 4, 6) 的跃迁的  $\langle \varphi J \| U^t \| \varphi' J' \rangle^2$  的表示式<sup>[10]</sup>, 在忽略晶场造成的“J 混合”的近似下,取  $t = 2$  与  $t = 4$  项可计算出强度参量 Ω<sub>2</sub> 与 Ω<sub>4</sub>, 列于表 1。发射光谱对任何发光材料都容易测量,而且这种从 Eu<sup>3+</sup> 离子发射光谱出发计算强度参量的方法简单,与从吸收光谱出发相比较,引入的误差较小,是一种有效的方法。图 4 为强度参量随 GeO<sub>2</sub> 量的变化规律。从图 4 可见,Ω<sub>2</sub> 的值随着 GeO<sub>2</sub> 量的增加而变

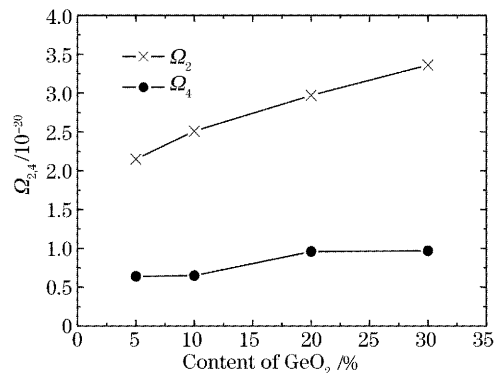


图 4 Ω<sub>2</sub> 和 Ω<sub>4</sub> 随 GeO<sub>2</sub> 摩尔分数的变化关系

Fig. 4 Variation of Ω<sub>2</sub> and Ω<sub>4</sub> with content of GeO<sub>2</sub> in glasses

小,但  $\Omega_4$  随着  $\text{GeO}_2$  量的增加而增加。一般认为  $\Omega_2$  反映配位对称性及结构有序度。 $\Omega_2$  越大,玻璃系统的共价性越强,对称性越低。因此随着  $\text{GeO}_2$  量的增加,玻璃系统的共价性降低,玻璃的无序性降低。

## 4 结 论

随着  $\text{GeO}_2$  摩尔分数的增加, $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{GeO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$  系统玻璃的热稳定性提高,在约 10% 时,热稳定性最好,软化温度与结晶温度相差约 146 °C,然后随着  $\text{GeO}_2$  量的增加,热稳定性反而降低。这大概是由于  $\text{GeO}_2$  量的进一步增加,为结晶物质提供了充分的化学组份。而掺杂在玻璃中  $\text{Eu}^{3+}$  离子的  $^5D_0$ - $^7F_2$ / $^5D_0$ - $^7F_1$  发光强度与强度参量  $\Omega_2$  随着  $\text{GeO}_2$  的增加而增强, $\Omega_2$  约在  $(2\sim 4)\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4$  约在  $(0.5\sim 1)\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。材料的对称性随着  $\text{GeO}_2$  的增加而降低,  $\text{Eu}-\text{O}$  键强增加,共价性增加。

## 参 考 文 献

- Gan Fuxi. *Optical and Spectral Properties of Glasses* [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1994 (in Chinese)  
干福熹. 玻璃的光学与光谱性质[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1994
- Wang Jiehong, Mu Huan, Jin Guoliang *et al.*. The characteristic of Er-doped phosphate glass waveguide amplifier[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(1): 99~104 (in Chinese)  
王洁红,慕 桓,金国良等. 掺铒磷酸盐玻璃波导放大器的特性研究[J]. 光学学报, 2005, **25**(1): 99~104
- Xia Haiping, Song Hongwei, Zhang Jianli *et al.*. Preparation of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  glass containing  $\text{Eu}^{3+}$  ions and its temperature-dependence of fluorescence spectra and structure[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(12): 1488~1493 (in Chinese)  
夏海平,宋宏伟,章践立等. 含  $\text{Eu}^{3+}$  离子的  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  系统玻璃的制备及其变温发射光谱与结构特性[J]. 光学学报, 2002, **22**(12): 1488~1493
- Xia Haiping, Song Hongwei, Nie Qiuhua *et al.*. Preparation and optical spectroscopy of phosphate glasses containing divalent europium ions[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(5): 296~298
- Isabella-Icana Oprea, Hartmut Hesse, Klaus Betzler *et al.*. Optical properties of bismuth borate glasses[J]. *Opt. Mat.*, 2004, **26**(3): 235~237
- S. Tanabe, N. Sugimoto, S. Ito *et al.*. Broad-band 1.5  $\mu\text{m}$  emission of  $\text{Er}^{3+}$  ions in bismuth-based oxide glasses for potential WDM amplifier[J]. *J. Luminescence*, 2000, **87~89**: 670~672
- B. R. Judd. Optical absorption intensities of rare-earth ions[J]. *Phys. Rev.*, 1961, **127**(3): 750~761
- G. S. Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions[J]. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**(3): 511~520
- Shihua Huang, Shui T. Lai, Liren Lou *et al.*. Upconversion in  $\text{LaF}_3:\text{Tm}^{3+}$  [J]. *Phys. Rev. (B)*, 1981, **24**(1): 59~63
- Chen Baojiu, Wang Haiyu, E Shulin *et al.*. Obtaining of J-O parameters ( $\Omega_2, \Omega_4$ ) from emission spectra of  $\text{Eu}^{3+}$  [J]. *Chin. J. Luminescence*, 2001, **22**(2): 139~142 (in Chinese)  
陈宝玖,王海宇,鄂书林等. 从  $\text{Eu}^{3+}$  发射光谱获得 J-O 参量  $\Omega_2, \Omega_4$  [J]. 发光学报, 2001, **22**(2): 139~142
- Gan Fuxi *et al.*. *Calculation and Compositional Design for Physical Properties of Inorganic Glasses* [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1981 (in Chinese)  
干福熹等. 无机玻璃物理性质计算和成份设计[M]. 上海: 上海科学与技术出版社, 1981