

# Eu<sup>3+</sup> 掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO 玻璃光谱性质\*

夏海平 章践立 王金浩 张约品 徐铁峰 聂秋华

(宁波大学光电子功能材料重点实验室, 宁波 315211)

**摘要** 测量了 Eu<sup>3+</sup> (1 mol%) 掺杂 (60- $\chi$ )Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\chi$  TeO<sub>2</sub>-30B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10ZnO ( $\chi=5, 10, 20, 30$ , 摩尔百分比) 玻璃的吸收光谱、发射光谱、激发光谱以及声子边带谱. 根据稀土离子 Eu<sup>3+</sup> 光学跃起矩阵元的特点, 从发射光谱获得了 Eu<sup>3+</sup> 光学跃起的 J-O 参数  $\Omega_2$  与  $\Omega_4$ . 结果显示, 强度参量  $\Omega_2$  随着 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量的增加与 TeO<sub>2</sub> 量的减少而减小, 表明材料的对称性提高, Eu-O 键强减弱, 共价性减弱. 随着 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量的增加, 电-声子耦合减弱, 材料的热稳定性大幅度提高.

**关键词** 光谱; Eu<sup>3+</sup> 掺杂铋基玻璃; 强度参量; 声子边带谱; 热稳定性

**中图分类号** TB381 **文献标识码** A

## 0 引言

稀土掺杂玻璃具有透明性高、组份可调、容易成型及工艺简单等特点. 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. Eu<sup>3+</sup> 掺杂的玻璃与晶体材料相比, 具有较大的非均匀线宽, 因此在光存储领域有着广泛的应用<sup>[1~3]</sup>. 近来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>[4]</sup>, 因此是一类光纤放大器与光纤激光器的候选材料.

尽管硝酸盐玻璃能获得 80 nm 宽的增益带, 但是由于其较差的物化性质, 很难拉制成光纤材料, 这对其应用产生了很多的阻碍作用. 然而铋基玻璃材料表现出良好的机械强度与较长的料性等特点, 有望研制成实用化的铋基宽带光纤. 尽管对掺杂 Er<sup>3+</sup> 离子的铋酸盐与硝酸盐玻璃的光谱性质有一定研究, 但是对 TeO<sub>2</sub> 与 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 化学组份对稀土离子的光谱性质影响的直接比较还未作过较多研究. 在获得应用之前, 必须弄清玻璃化学组份对光谱及其基本参量的影响.

稀土元素的化学性质相似, 离子半径相近, 而 Eu<sup>3+</sup> 离子的能级结构简单, 并且可对<sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>0</sub> 跃迁进行格位选择激发, 获取 Eu<sup>3+</sup> 占据格位信息, 因此可作为微观局域环境的探针. Judd-Ofelt<sup>[5,6]</sup> 从组态混杂出发, 推导出了跃迁强度与晶格场的关系, 并提出了用拟合吸收光谱获得光学跃起强度参量  $\Omega$  的方法被广泛应用<sup>[7~9]</sup>, 成为稀土离子光谱研究的经典理论方法. 然而对于不透明的样品以及由于基质的强吸收而无法获得吸收光谱的情况, 上述理论的

应用受到了一定的限制. 已有学者从荧光光谱出发获得跃起强度参量的方法<sup>[10~12]</sup>.

本文选用 Eu<sup>3+</sup> 离子掺杂的 (60- $\chi$ ) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\chi$  TeO<sub>2</sub>-30B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10ZnO ( $\chi=5, 10, 20, 30$ , 摩尔百分数) 为研究体系, 研究玻璃系统光谱性质随 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 TeO<sub>2</sub> 量的变化规律. 从荧光光谱计算 J-O 参数  $\Omega_2$  与  $\Omega_4$  随 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 TeO<sub>2</sub> 的变化规律.

## 1 实验

外掺质量分数为 0.01 的 Eu<sup>3+</sup> 离子玻璃样品的化学组成为 (60- $\chi$ )Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\chi$  TeO<sub>2</sub>-30B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10ZnO ( $\chi=5, 10, 20, 30$ , 摩尔百分比). 各化学原料均为分析纯. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 从 B(OH)<sub>3</sub> 引入, 其它组份由相应的氧化物引入. 精确称量相当于 50 g 玻璃样品的原料, 使其充分混合, 然后分几次加入到已升温到 900~950℃ 的刚玉坩埚中. 坩埚由硅碳棒电阻炉进行升温. 大约在此温度下熔制 1 h, 然后注入到铁模中, 在玻璃态转变温度  $T_g$  附近保温 2 h, 然后以 20℃/h 的速度降温至 250℃ 时, 关闭电源自然冷却到室温. 最后样品加工成厚度为 2 mm 二大面抛光的块体用于光谱测试.

激发光谱由日立 F-4500 光谱仪检测<sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 在 614 nm 的发射测得. 声子边带谱以<sup>7</sup>F<sub>0</sub>-<sup>5</sup>D<sub>2</sub> 为零声子线激发, 波长范围取 430~465 nm. 荧光光谱以 394 nm 波长作为激发光源. 吸收光谱由 Perkin-Elmer Lambda 35 紫外可见光谱仪测得. 差热曲线由型号为 CRY-2 的差热分析仪测得.

## 2 结果与讨论

### 2.1 差热分析

为了研究玻璃样品随 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 TeO<sub>2</sub> 组份变化的热稳定性情况, 测定了各样品的差热曲线 (DTA). 从 DTA 曲线能确定玻璃软化温度 ( $T_g$ )、结晶起始

\*浙江省自然科学基金 (502164) 及宁波大学校长基金 (xk200418) 资助

Tel: 0574-87600753 Email: hpxcm@nbu.edu.cn

收稿日期: 2004-09-27

温度( $T_x$ )以及熔点( $T_l$ )。图 1 中可观察到明显的玻璃  $T_g$ 、 $T_x$  与  $T_l$  温度。上述温度在不同组份中发生了明显的变化,从图可见随着  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的量从 55% 减少到 30 mol%, 以及  $\text{TeO}_2$  从 5% 升高到 30 mol%, 玻璃的软化温度逐步降低, 结晶起始温度提高, 玻璃的熔点大约在 667°C。玻璃的热稳定性及料性长短由  $T_x - T_g$  的数值大小来衡量。 $T_x - T_g$  从 146°C 减少到 50°C 左右, 可见随着  $\text{TeO}_2$  量的增加, 其热稳定性变差, 料性变短。对其拉制成光纤材料带来了很大的难度。因此  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  成份有利于玻璃的热稳定提高, 使得玻璃料性变长。

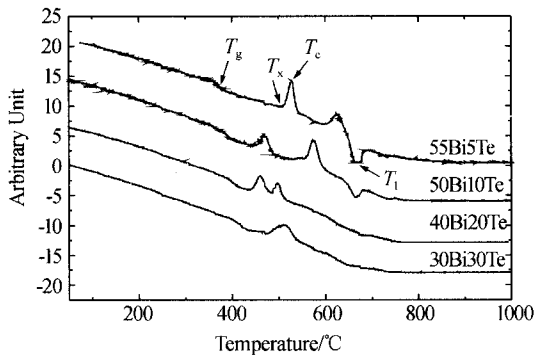


图 1 样品的差热曲线图

Fig. 1 DTA curves

## 2.2 吸收光谱与激发光谱

图 2 为不同配比样品的吸收光谱。在图中可观察到二个吸收峰, 波长分别在 460 与 520 nm 附近。它们对应于  $\text{Eu}^{3+}$  离子中的电子从基态  $^7\text{F}_0$  跃迁到  $^5\text{D}_2$  与  $^5\text{D}_1$ 。从图中还可以看到随着  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  量的增加,  $\text{TeO}_2$  量的减少, 吸收峰红移; 在 450~700 nm 波段, 吸收强度逐步减少; 然而在 450 nm 到紫外波段, 吸收强度增加, 基质吸收边红移。这大概是由于  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  紫外区较强吸收所引起。其它的从  $^7\text{F}_0$  到  $^5\text{D}_3$ 、 $^5\text{D}_4$ 、 $^5\text{L}_6$ 、 $^5\text{D}_4$  等的跃迁吸收由于基质吸收以及散射的影响而未观察到。

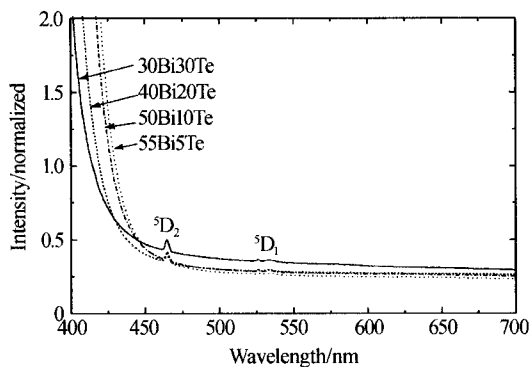


图 2 吸收光谱图

Fig. 2 Absorption spectra of glasses

图 3 为样品激发光谱, 检测荧光波长为 614 nm ( $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ )。观察到  $^7\text{F}_0$  到  $^5\text{G}_3$ 、 $^5\text{L}_6$ 、 $^5\text{D}_3$ 、 $^5\text{D}_2$ 、 $^5\text{D}_1$

与  $^5\text{D}_0$  的跃迁, 各荧光峰的对能级已经在图中标出。可见激发  $\text{Eu}^{3+}$  离子的  $^5\text{D}_0$  以上各能级都能观测到  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  和  $^7\text{F}_4$  的跃迁。 $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_6$  (约 800 nm) 没有被观察到是由于其跃起速率很小, 同时该波长范围探测器响应较小所造成。因此本文无法给出  $\Omega_6$  参量。另外从图中可见, 随着  $\text{TeO}_2$  组份的增加,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  减少, 荧光强度增加, 因此  $\text{TeO}_2$  组份与  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  相比能增加  $\text{Eu}^{3+}$  离子的发光强度。

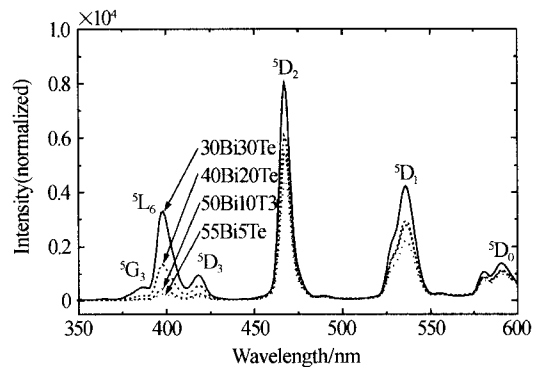


图 3 激发光谱(检测 614nm 波长)

Fig. 3 Excitation spectra under detected with 614 nm

## 2.3 声子边带谱及电声子耦合强度

图 4 为四个玻璃样品的  $^7\text{F}_0 - ^5\text{D}_2$  激发的声子边带, 它取自  $^5\text{D}_0$  发射的激发谱。在图中未观察到明显的振动吸收峰。样品的声子边带强度按照各自的  $^7\text{F}_0 - ^5\text{D}_2$  零声子线所激发的  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  的发射强度归一化, 并且近似代表电-声子耦合的绝对强度<sup>[13,14]</sup>。因此从图可以看出, 随着  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  掺杂浓度的增加, 电-声子耦合减少。

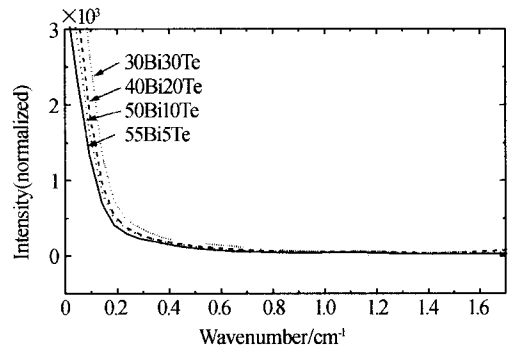


图 4 声子边带谱

Fig. 4 Phonon-side band spectra

## 2.4 发射光谱与强度参量

玻璃的折射率根据干福熹方法<sup>[15]</sup>计算得到。图 5 是样品的发射光谱。在图中可观察到  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$  ( $J=0, 1, 2, 3, 4$ ) 的发射。其中  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  跃起的发射强度最强。 $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$  ( $J=2, 4, 6$ ) 是电偶极允许的, 其中  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  跃迁的发射强度最强。 $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$  ( $J=2, 4, 6$ ) 是电偶极允许的, 其辐射跃起速率可以表示为<sup>[12]</sup>

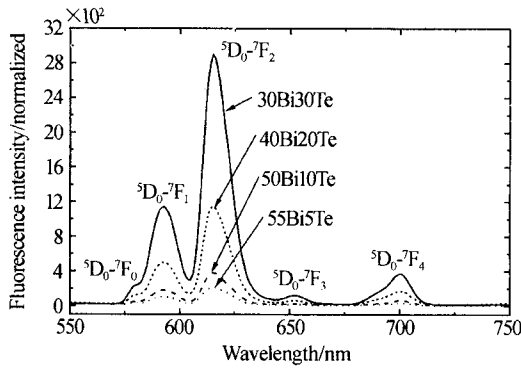


图 5 发射光谱  
Fig. 5 Emission spectra

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

式中  $e, c, n$  分别为电子电量、光速和玻璃折射率,  $h$  为 Planck 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  $|\varphi' J' \rangle$  到态  $|\varphi J \rangle$  跃起的约化矩阵元。而 Eu<sup>3+</sup> 离子的  ${}^5D_0-{}^7F_J$  ( $J=1,$

3,5) 是磁偶极允许的, 其中  ${}^5D_0-{}^7F_1$  跃迁速率可以表示为

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

式中  $S_{md}$  为磁偶极跃迁线强。一般认为对于确定的跃起其值与基质无关, 是一个常量。

电偶极跃迁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光学键的关系。电偶极与磁偶极强度之比可写为

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

由式 (3) 及发光强度之比  ${}^5D_0-{}^7F_2/{}^5D_0-{}^7F_1$  及  ${}^5D_0-{}^7F_4/{}^5D_0-{}^7F_1$ , 以及根据  ${}^5D_0-{}^7F_J$  ( $J=2,4,6$ ) 的跃迁的  $\langle \varphi J || U^t || \varphi' J' \rangle^2$  的表示式 (见表 2)<sup>[11]</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  $\Omega_2$  与  $\Omega_4$ , 列于表 1。  $\Omega_2$  反映配位对称性及结构有序度,  $\Omega_2$  越大, 玻璃系统的共价

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

Samples	$n_D$	$I_2/I_1$	$I_4/I_1$	$\Omega_2$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\Omega_4$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )
55Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5TeO <sub>2</sub> 30B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10ZnO (55Bi5Te)	2.5520	1.998	0.302	2.62	0.82
50Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10TeO <sub>2</sub> 30B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10ZnO (50Bi10Te)	2.4965	2.127	0.346	2.85	0.96
40Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20TeO <sub>2</sub> 30B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10ZnO (40Bi20Te)	2.3855	2.301	0.340	2.98	0.98
30Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 30TeO <sub>2</sub> 30B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10ZnO (30Bi30Te)	2.2744	2.538	0.320	3.72	0.97

表 2 Eu<sup>3+</sup> 离子  ${}^5D_0-{}^7F_J$  跃起的约化矩阵元

	${}^5D_0-{}^7F_2$	${}^5D_0-{}^7F_4$	${}^5D_0-{}^7F_6$
$U^{(2)}$	0.0032	0	0
$U^{(4)}$	0	0.0023	0
$U^{(6)}$	0	0	0.0002

性越强, 对称性越低。

### 3 结论

随着 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量的增加与 TeO<sub>2</sub> 量的减少, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO 系统玻璃的热稳定性提高; 然而掺杂在玻璃中 Eu<sup>3+</sup> 离子的  ${}^5D_0-{}^7F_2/{}^5D_0-{}^7F_1$  发光强度与强度参量  $\Omega_2$  减小; 材料的对称性提高, Eu-O 键强减弱, 共价性减弱; 同时玻璃的电-声子耦合减弱。

#### 参考文献

- Nogami M, Abe Y. High-temperature persistent spectral hole burning of Eu<sup>3+</sup>-doped SiO<sub>2</sub> glass prepared by the sol-gel process. *Appl Phys Lett*, 1997, **71**(24):505~507
- Nogami M, Yoshihiro Abe Y. Persistent spectral hole burning in Eu<sup>3+</sup> doped aluminosilicate glass at high

temperature. *J Opt Soc Am*, 1998, **15**(2):680~683

- Oprea I, Hesse H, Betzler K. Optical properties of bismuth borate glasses. *Optical Materials*, 2004, **26**(3):235~237
- Tanabe S, Sugimoto N, Ito S, et al. Broad-band 1.5μm emission of Er<sup>3+</sup> ions in bismuth-based oxide glasses for potential WDM amplifier. *Journal of Luminescence*, 2000, **87-89**:670~672
- Judd B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Phys Rev*, 1961, **127**(3):750~761
- Ofelt G S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *J Chem Phys*, 1962, **37**(3):511~520
- 杨建虎, 戴世勋, 温磊, 等. 掺铒铋酸盐玻璃的光谱性质研究. *光子学报*, 2002, **31**(11):1382~1386  
Yang J H, Dai S X, Wen L, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(11):1382~1386
- 李玮楠, 邹快盛, 赵卫, 等. EDWA 基质玻璃中 Er<sup>3+</sup> 的光谱参量计算. *光子学报*, 2004, **33**(7):846~849  
Li W N, Zou K S, Zhao W, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(7):846~849

- 9 张书敏,王健,董法杰,等. 包层泵浦的 L 波段  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺光纤激光器. 光子学报, 2005, **34**(5): 656~658  
Zhang S M, Wang J, Dong F J, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(5): 656~658
- 10 黄世华.  $\text{ZnS}:\text{Sm}^{3+}$  的  $\Omega$  参量. 发光与显示, 1983, **4**(4): 24~28  
Huang S H. *Luminescence and Display*, 1983, **4**(4): 24~28
- 11 Huang S H, Lai S T, Lou L R, *et al.* Upconversion in  $\text{LaF}_3:\text{Tm}^{3+}$ . *Phys Rev B*, 1981, **24**(1): 59~63
- 12 陈宝玖,王海宇,鄂书林,等. 从  $\text{Eu}^{3+}$  发射光谱获得 J-O 参数  $\Omega_2, \Omega_4$ . 发光学报, 2001, **22**(2): 139~142  
Chen B, Wang H, E S L, *et al.* *Chinese Journal of Luminescence*, 2001, **22**(2): 139~142
- 13 Tanabe S, Todoroki S, Hirao K, *et al.* Phonon sideband of  $\text{Eu}^{3+}$  in sodium borate glasses. *J Non-Cryst Solids*, 1990, **122**(1): 59~65.
- 14 Wang J, Song H, Xia H, *et al.* Properties of local structure surrounding.  $\text{Eu}^{3+}$  ion in various niobate-silicate glasses. *Journal of Rare Earths*, 2003, **21**(4): 404~408
- 15 干福熹. 无机玻璃物理性质计算和成份设计. 上海: 上海科学技术出版社, 1981. 105~121  
Gan F X. Calculation and design for physical properties of inorganic glass. Shanghai: Shanghai Press of Science and Technology, 1981. 105~121

## The Optical Spectra of $\text{Eu}^{3+}$ Doped $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ Glasses

Xia Haiping, Zhang Jianli, Wang Jinhao, Zhang Yuepin, Xu Tiefeng, Nie Qiuhua

Laboratory of Photo-electronic Materials, Ningbo University, Ningbo 315211

Received date: 2004-09-27

**Abstract** The absorption, emission, excitation and phonon-side band spectra of  $\text{Eu}^{3+}$  doped in 1mol%  $(60-\chi)\text{Bi}_2\text{O}_3-\chi\text{TeO}_2-30\text{B}_2\text{O}_3-10\text{ZnO}$  ( $\chi = 5, 10, 20, 30$ , molar percent) were measured. The  $\Omega_2$  and  $\Omega_4$  parameters of  $\text{Eu}^{3+}$  for optical transition were calculated from their emission spectra in terms of reduced matrix  $U^{(\lambda)}$  ( $\lambda = 2, 4, 6$ ) character for optical transitions. The results indicate that the intensity parameters  $\Omega_2$  decrease as the increase of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and decrease of  $\text{TeO}_2$  contents. It suggests that the symmetry becomes higher, the bands of Eu and O atoms become weaker and the covalency of Eu and O atoms decreases. In the meantime, the electron-phonon coupling becomes weaker and the thermal stability of the glasses enhance obviously as the increase of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and decrease of  $\text{TeO}_2$ .

**Keywords** Optical spectra;  $\text{Eu}^{3+}$ -doped Bi-based glass; Intensity parameters; Phonon-side bands; Thermal stability



**Xia Haiping** was born in 1967, graduated from Zhejiang University in 1984. He received the Ph. D. degree from Shanghai Institute of Optics and Fine Machine, Chinese Academy of Sciences, in materials science and technology in 1997. From 1997 to 1999 he was a post-doctor researcher in Nagoya Institute of Technology, Japan. Now he is a professor in Ningbo University. His research interests are optical melting glasses, sol-gel derived functional materials, crystal growth and their optical properties. So far, more than 100 scientific papers have been published in home and abroad.