Bi 离子掺杂 GeO₂-Al₂O₃- $M(M = Na_2O, BaO, Y_2O_3)$ 玻璃的光学性质^{*}

王雪俊 夏海平†

(宁波大学光电子功能材料研究所, 宁波 315211) (2006年2月27日收到2006年3月11日收到修改稿)

用高温熔融法制备了 Bi 离子掺杂浓度为 1mol%的 GeO-B₂O₃-Na₂O (GBNB),GeO₂-Al₂O₃-Na₂Q (GANB),GeO₂-Al₂O₃-Na₂Q (GANB),GeO₂-Al₂O₃-BaQ (GABB)和 GeO₂-Al₂O₃-Y₂O₃(GAYB)玻璃.测定了样品玻璃的差热曲线、吸收、发射光谱及荧光衰减曲线. 实验发现 GBNB ,GANB ,GAYB ,GABB 的吸收边带逐步发生红移.由于这些吸收边带是由 Bi³⁺的 6s² 电子到 Bi⁵⁺ 6s⁰ 空轨道的跃迁引起.因此推断 GBNB ,GANB ,GAYB ,GABB 玻璃中 Bi⁵⁺ 离子的含量逐步增加.在 GABB ,GAYB ,GANB 三个样品中观察到发光中心约 1220nm 超宽带荧光发射.荧光强度从 GABB ,GAYB ,GANB 逐步减弱 ,荧光半高宽和 荧光寿命逐步变小.这些超宽带的荧光归属为 Bi⁵⁺ 离子的发光所致.从吸收与荧光光谱的变化,推断在 GeO₂-Al₂O₃ 玻璃中引入 BaO , Y_2O_3 组分有利于 Bi⁵⁺离子的形成.讨论了 BaO , Y_2O_3 化学组分对 Bi 离子在玻璃中的价态影响的 内在机理.

关键词:Bi⁵⁺离子,超宽带发光,吸收带,荧光寿命 PACC:4270C,7845,8170G,9160K

1.引 言

近年来 掺铒光纤放大器(EDFA)的研制引起了 许多学者的广泛兴趣¹⁻⁶¹.应用波分复用(WDM)技 术的 EDFA 大幅度地提高了信息传输的容量.但是 不足 100nm 的有效带宽限制了 EDFA 在实际宽带网 络中的应用和发展.

最近,Fujimto 等人^[7 8]发现, 秘掺杂的石英玻璃 (BIQG)在 800nm 激光二极管的激发下在 1.3μm 附 近有超宽带发光现象.随后,彭明营^[9]等人制备了 Bi 掺杂的 GeO₂-Al₂O₃ 玻璃,也同样具有超宽带发射, FWHM 达 300nm 以上.在最近的几年研究中,在许多 不同基质玻璃中^[10-13]也发现了在 1.3μm 附近,荧光 半高宽达 150nm 以上的超宽带发光现象.

Fujimto^[7]认为玻璃系统的超宽带发光是由玻璃 中 Bi³⁺ 从其激发态³ D_{123} 和¹ D_2 到基态¹ S_0 的跃迁 引起的 ,而 Meng^[11]认为是由 Bi⁺ 从³ P_1 到³ P_0 态跃迁 引起的 .然而他们都没有能给出足够的证据证明究 竟是 Bi 的何种价态引起的超宽带发光.

对超宽带荧光的归属与发光机理的研究对于其 应用是至关重要的.本文我们尝试在玻璃系统中引 入易于使 Bi 离子形成 Bi⁵⁺的化学组分,来研究获得 玻璃材料的发光性能,从而研究这些化学物质对超 宽带荧光的影响规律,以及可能的发光机理.

已有研究表明^{14]},在空气环境中制备的 Bi_{0.7}Y_{0.3}O_{1.5}多晶薄膜和 BaBiO₃ 晶体中存在 Bi⁵⁺离 子.后来在 BaKBiO₃和 BaPbBiO₃^[15]中也发现了 Bi⁵⁺ 离子.在主要报道的具有超宽带 Bi 离子发光效应的 SiO₂ 与 GeO₂ 两类玻璃体系中,鉴于 GeO₂ 系统玻璃 有较低的熔制温度(约 1550 $^{\circ}$)^{9]},我们选择其作为 研究对象.由于玻璃与晶体在局部的微观环境中具 有一定的相似性,可以预见,在 GeO₂-Al₂O₃-Bi₂O₃ 系 统中,引入 Y 或者 Ba 可能提供一个容易形成 Bi⁵⁺ 离子的微观环境.另外,作为比较,我们在系统玻璃 中引入了与 Y 和 Ba 同样摩尔比例的 Na,制备了 GeO₂-Al₂O₃-Na,O-Bi₂O₃ 玻璃.

^{*}浙江省自然科学基金(批准号 502164) 及宁波市博士基金(批准号 2005 A610010) 资助的课题.

[†] 通信联系人. E-mail hpxcm@nbu.edu.cn

验 2. 实

用高温熔融法制备了组分为 96GeO-2.5 Al₂O₃-Na₂O-0.5Bi₂O₃(GANB), 96GeO-2.5Al₂O₃-BaO-0.5Bi₂O₃ (GABB),96GeO-2.5Al₂O₃-Y₂O₃-0.5Bi₂O₃(GAYB)和 96GeO-2.5B2O3-Na2O-0.5Bi2O3(GBNB)的玻璃.原料中 Na₂O ,BaO 和 B₂O₃ 分别以 Na₂CO₃ ,BaCO₃ 和 H₃BO₃ 的形式引入,Y2O3, Bi2O3, GeO2 和 Al2O3 直接以氧 化物的形式引入 ,各原料都为分析纯,按上述配方精 确称取总量相当为 30g 的玻璃原料, 经充分混合后 加入到 30mL 的刚玉坩埚中, GBNB, GANB 和 GABB 三个组分放入到已预热至 1500℃的硅钼棒炉中,并 在此温度下保温熔制 40min ;GBYB 放入到预热至 1200℃的高温炉中,并在此温度下保温熔制 40min. 最后将所得的玻璃液浇注到预热至 350℃的铁模 上 成型后 放置于 350℃的马沸炉中退火 4h 然后 关闭电源,自然冷却到室温,玻璃样品呈现棕红色, 样品经切割 抛光后 加工成尺寸为 10mm×10mm× 1mm的两大面平行抛光块体。用于光谱测试。

差热曲线由型号为 CRY-2 的差热分析仪测得 (测量范围 50—1200℃,升温速率 20℃/min,样品重 量 20mg),吸收和红外发射光谱分别用 PerkinElmer lambda950 UV/VIS 吸收光谱议和 TRIAX 550 荧光光 谱仪(800nm 激光二极管激发)测定. 荧光衰减曲线 由 Tektronix TDS 1012 数字储存示波器记录.所有性 质测量都是在室温下进行.

在差热分析中有几个重要的参数 :软化温度 T_s ,结晶起始温度 T_x ,结晶温度 T_c ,融化温度 T_1 .软 化温度对应于材料的粘度为 1012—1013P,并开始由 固体状态向液体状态转变的温度[16].结晶起始温度 对应于玻璃的粘度进一步降低到开始形成快速的晶 体增长的温度。

3. 结果与讨论

3.1. 差热分析

为了研究玻璃样品的热稳定性 ,测定了样品的 差热曲线.测定的温度范围 50—1200℃.从差热曲线 的变化情况,可知道该玻璃的软化温度 T_;结晶起 始温度 T_x 结晶温度 T_c :融化温度 T_1 . 玻璃的热稳 定性通常可由 $T_x - T_a$ 的数值大小来衡量.图 1 是 GANB ,GABB ,GAYB 玻璃的 DTA 曲线 ,从曲线中可 以看出各玻璃的 T_s , T_x , T_c 温度. GANB, GABB, GAYB 玻璃的 T_a 温度分别为 465 ,469 ,477℃ ;T_x 温 度为 788,822,791℃;T。温度为 866,862,861℃; T_x - T_s值分别为 323 ,352 ,314. 可见 ,Ba 的引入与 Yb和 Na 相比 能提高玻璃的热稳定性.



图 1 GANB , GABB 和 GAYB 玻璃的 DTA 曲线

另外,还观察到 GAYB 的 T₁ 温度为 1104℃,然 而 GANB 和 GABB 的 T₁ 温度在 50—1200℃的范围 内没有观察到.因此,与 BIQG^[8](1760℃)和 GeO,-Al₂O₃-Bi₂O₃^{[9} (1550℃)相比,GAYB 玻璃融化温度更 低,更容易用高温熔融法制得.

3.2. 发射光谱和荧光衰减曲线

GABB ,GAYB ,GANB 和 GBNB 玻璃在 800nm 激 光二极管激发下的发射光谱如图 2 所示. GABB, GAYB GANB 玻璃在中心波长 1220nm 附近显现出 超宽带发光的效应,而 GBNB 玻璃没有半高宽大于



100nm 的发射峰. 从发射光谱中得到,GABB 玻璃在 1220nm 处的荧光强度分别是 GAYB 和 GANB 的 1.5 和 2.2 倍. GABB,GAYB 和 GANB 玻璃在 1220nm 附 近的荧光半高宽分别为 270,221,161nm. 可见在所 有样品中 GABB 玻璃具有最大的荧光半高宽 (FWHM)和最强的荧光强度.

GABB 玻璃的荧光衰减曲线如图 3 所示.该曲 线是由 800nm 激光二极管激发 检测 1220nm 波长得 到的.实验所得的荧光衰减曲线与一阶 *e* 指数拟合 曲线相符.得到该样品的荧光寿命为 374nm.另外, 在相同条件下从示波器读取的 GAYB 和 GANB 玻璃 的荧光寿命分别为 351nm 和 242nm.



图 3 1220nm 处 GABB 玻璃的荧光衰减曲线 800nm LD 激发)

比较上述玻璃的荧光强度 荧光寿命和半高宽, 可以看出,在 $GeO_2-Al_2O_3-Bi_2O_3$ 玻璃中引入 BaO, Y_2O_3 后,它们都有较大的提高.我们把这归因于系 统中 Bi^{5+} 离子浓度的增加所致.

Bi 离子的价态有Bi⁺, Bi³⁺,Bi⁴⁺, Bi⁵⁺等存在形 式.这些离子的稳定性跟制备的工艺条件、环境气氛、 温度、离子的局域结构等诸多因素有关.在空气中所 制备的Bi_{0.7} Y_{0.3} O_{1.5}, BaBiO₃, BaKBiO₃ 和 BaPbBiO₃^[14,15] 晶体中,被证实 Bi 离子主要由 Bi³⁺ 与 Bi⁵⁺形式存 在,Bi⁵⁺离子在 Bi 离子中占一定的比例.由于玻璃 是一种近程有序的结构物质,它与晶体在局部的微 观环境中具有一定的相似性,当在 GeO₂-Al₂O₃-Bi₂O₃ 引入 Y₂O₃ 与 BaO 化学组分后,在局部具备了形成 类似上述晶体结构的化学元素,导致 Bi 离子易于形 成 Bi⁵⁺ 价态的局部配位.

3.3. 吸收光谱

图 4 是 GBNB ,GANB ,GABB ,GAYB 玻璃的吸收



图 4 GBNB , GANB , GABB 和 GAYB 的吸收光谱

光谱,测量范围为 400—1600nm. GANB, GABB 和 GAYB的谱线都包含三个主要的吸收带 530,700 和 800nm, GBNB的谱线也有三个明显的吸收带 :460, 530 和 800nm.

Mizoguch^[14]研究表明,随着 Bi_{0.7} Y_{0.3} O_{1.5+ δ} 多晶 薄膜中氧含量的增加,Bi 离子的价态从 Bi³⁺ 到 Bi⁵⁺ 变化,则其吸收边带从 3.0eV(414nm)变化到 2.1eV (592nm).这些吸收边带(大于 414nm,或低于 3.0eV) 是由 Bi³⁺的 6s² 电子到 Bi⁵⁺ 6s⁰ 空轨道的电荷跃迁 所引起的.在此研究的玻璃样品中 Bi⁵⁺的浓度随组 分的变化情况可从其吸收边带得到直接说明.从吸 收光谱图中可以得到 GBNB,GANB,GAYB,GABB 的 吸收边带分别在 420,525,555,580nm,它们逐渐发生 红移,因此可以断定,随着 Ba 与 Y 的加入,玻璃成 分中 Bi⁵⁺离子的量逐步增加.这一情况与荧光光谱 的研究结果相一致.因此进一步说明铋掺杂玻璃超 宽带发光的效应是由 Bi⁵⁺离子发光引起的.

3.4. 荧光发射截面

荧光发射截面 σ_p 是一个重要的参数,在荧光发 射曲线为近似高斯形状时,它可根据以下的公式进 行估算^[11]:

$$\sigma_{\rm p} = \frac{\lambda_{\rm c}^4}{4\pi n^2 \tau c \Delta \lambda} \left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{1/2} , \qquad (1)$$

式中 λ_{e} , $c \Delta \lambda$, n, τ 分别表示中心发射波长、光速、 荧光半高宽、材料折射率和荧光寿命. GANB, GAYB 和 GABB 样品的参数(λ_{e} , σ_{p} , $\Delta \lambda$, n, τ)值列于表 1. 从表 1 中可以看出, GANB 的荧光发射截面最大,其 值比 PAB 和 GBA^[11]的 σ_{p} 值大.

55 卷

要参数. $\sigma_{p} \times \tau$ 与激光阈值成反比^[17]; $\sigma_{p} \times \Delta \lambda$ 的值 与光纤放大器的增益带宽成正比^[4].GANB,GABB, GAYB样品玻璃 $\sigma_{p} \times \tau$ 和 $\sigma_{p} \times \Delta \lambda$ 值列于表 2.从表 2 可以看出,样品玻璃 $\sigma_p \times \tau$ 和 $\sigma_p \times \Delta \lambda$ 的值,比 Ti³⁺ :Al₂O₃^[12] 和 Er³⁺ :SiO₂^[18] 中的值大.因此, GANB ,GABB 和 GAYB 玻璃是研制成从 O 到 L 波段

表 1 玻璃样品的参数($\lambda_c, \sigma_p \Delta \lambda, n, \tau$)值

样品玻璃	n	λ_{e}/nm	$\Delta\lambda/nm$	$ au/\mu { m s}$	$\sigma_{\rm p}/10^{-20}{\rm cm}$
96GeO-2.5Al ₂ O ₃ -Na ₂ O-0.5Bi ₂ O ₃ (GANB)	1.62	1220	161	242	2.70
96GeO-2.5Al ₂ O ₃ -BaO-0.5Bi ₂ O ₃ (GABB)	1.62	1220	270	374	1.04
96GeO-2.5Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ -0.5Bi ₂ O ₃ (GAYB)	1.63	1220	221	351	1.34
PAB ^[11]	1.53	1300	300	500	1.0
GAB ^[11]	1.60	1300	320	254.5	1.68

表 2 玻璃样品 $\sigma_{p} \times \tau$ 和 $\sigma_{p} \times \Delta \lambda$ 的值

样品玻璃	GANB	GABB	GAYB	PAB ^[11]	$Ti^{3+} Al_2 O_3^{[12]}$	Er ³⁺ SiO ₂ ^[18]
$\sigma_{\rm p} \times \tau / 10^{-24} {\rm cm}^2 \cdot {\rm s}$	6.53	3.89	4.70	5.0	1.4	-
$\sigma_{\rm p} \times \Delta \lambda / 10^{-20} {\rm cm}^2 \cdot {\rm nm}$	435	281	296	300	-	22

超宽带光纤放大器的良好材料.

4.结 论

在 800nm 光激发下,在 Bi 离子掺杂 GABB, GAYB和 GANB玻璃中,观察到约 1220nm 发光中心 附近 FWHM 分别为 270,221,161nm,荧光寿命为 374,351,242µs 的超宽带发光效应.且它们的荧光强

- [1] Flood Felton A 2000 Proc. of OFC '2000, Paper WG1-2
- [2] Federighi M, Pasquale F Di 1995 IEEE Photon. Technol. Lett. 7 303
- [3] Mori A , Ohishi Y , Sudo S 1997 Electron . Lett . 33 863
- [4] Yang J H , Dai S X , Zhou Y F et al 2003 J. Appl. Phys. 93 977
- [5] Yang J H, Dai S X, Wen L et al 2003 Acta Phys. Sin. 52 508 (in Chinese] 杨建虎、戴世勋、温 磊等 2003 物理学报 52 508]
- [6] Chen B Y, Lin Y H, Chen D D et al 2004 Acta Phys. Sin. 54 2374 in Chinese] 陈炳炎、刘粤惠、陈东丹等 2004 物理学报 54 2374]
- [7] Fujimoto Yasushi , Nakatsuka Masahiro 2001 Jpn. J. Appl. Phys.
 40 L279
- [8] Fujimoto Yasushi , Nakatsuka Masahiro 2003 Appl . Phys . Lett . 82

度逐步减弱.超宽带荧光效应是由于 Bi⁵⁺ 的发光所 致.由于 Ba, Y 等化学组分在 GeO₂-Al₂O₃-Bi₂O₃ 玻璃 局部区域形成有利于 Bi⁵⁺ 稳定存在的配位环境,随 着 Ba, Y 含量的增加,玻璃的吸收边带逐步发生红 移 玻璃中 Bi⁵⁺离子的浓度增加.由于 Ba, Y 化学组 分对 Bi⁵⁺离子价态的影响,导致 GANB, CABB 和 GAYB 玻璃中的超宽带发光强度、寿命以及 FWHM 的变化.

3325

- [9] Peng M Y , Qiu J R , Chen D P et al 2004 Opt . Lett . 29 1998
- [10] Meng X G , Qiu J R , Peng M Y et al 2005 Opt . Expr . 13 1635
- [11] Meng X G , Qiu J R , Peng M Y et al 2005 Opt . Expr. 13 1628
- [12] Peng M Y , Qiu J R , Chen D P et al 2005 Opt . Lett . 30 2433
- [13] Peng M Y, Qiu J R, Chen D P et al 2005 Opt. Expr. 13 6892
- [14] Mizoguchi H, Kawazoe H, Hosono H et al 1997 Solid State Commun. 104 705
- [15] Ignatov A Yu, Menushenkov A P, Klementev K V et al 1995 Nucl. Instru. and Meth. in Phys. Res. 359 244
- [16] Wang J S , Vogel E M , Snitzer E 1994 Opt . Mater . 3 187
- [17] Suzuki T, Ohishi Y 2004 Appl. Phys. Lett. 84 3804
- [18] Zou X L , Izumitani T 1993 J. Non-Cryst. Solids 162 68

Properties of Bi doped Al_2O_3 -GeO₂- $M(M = Na_2O, BaO, Y_2O_3)$ glasses *

Wang Xue-Jun Xia Hai-Ping[†]

(Laboratory of Photo-Electronic Materials , Ningbo University , Ningbo 315211 , China)
 (Received 27 February 2006 ; revised manuscript received 11 March 2006)

Abstract

The GeO-B₂O₃-Na₂O (GBNB), GeO₂-Al₂O₃-Na₂O (GANB), GeO₂-Al₂O₃-BaO (GABB) and GeO₂-Al₂O₃-Y₂O₃ (GAYB) glasses doped with bismuth of 1mol% concentration were prepared by melting method and measurement of their DTA curves, absorption and emission spectra and fluorescence decay curves were carried out. It was found that the absorption edges of GBNB, GANB ,GAYB ,GABB were red-shifted. Since the absorption edges are ascribed to the charge transfer transition from Bi³⁺ 6s² to Bi⁵⁺ 6s⁰, we conclude that the content of Bi⁵⁺ in GBNB, GANB, GAYB, and GABB glasses increased gradually. Near infrared super-broadband emission of GANB, GABB and GAYB samples were observed to be center-peaked at ~ 1220nm. The fluorescence intensity, FWHM and emission lifetime of GABB, GAYB, GANB were reduced gradually. The super-broadband emissions may be due to the formation and fluorescence of Bi⁵⁺. It could be deduced from the absorption and emission spectra that the introductions of BaO and Y₂O₃ into GeO₂-Al₂O₃ glass were advantageous to the formation of Bi⁵⁺ in the glass. The mechanism of BaO and Y₂O₃ composition affecting the formation of Bi⁵⁺ in the GeO₂-Al₂O₃ glass is discussed.

 $Keywords: {\rm Bi}^{5\,+}\,$ ions , superbroadband emission , absorption band , emission lifetime PACC: 4270C , 7845 , 8170G , 9160K

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (Grant No. 502164) and the Doctoral Science Foundation of Ningbo City (Grant No. 2005A610010).

[†] Corresponding author. E-mail hpxcm@nbu.edu.cn