

GeO₂-Bi₂O₃-MO_x (MO_x = WO₃, BaO) 玻璃近红外超宽带发光的研究*

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 9 月 14 日收到 2006 年 10 月 9 日收到修改稿)

用高温熔融法制备了(99.5- χ)GeO₂- χ BaO-0.5Bi₂O₃($\chi = 3, 6, 9 \text{ mol\%}$)与(99.5- φ)GeO₂- φ WO₃-0.5Bi₂O₃($\varphi = 3, 6, 9 \text{ mol\%}$)玻璃, 测定了样品的发射光谱(800 nmLD 激发)、吸收光谱、荧光衰减和差热曲线. 实验结果表明, 在 GeO₂-WO₃-Bi₂O₃ 系统玻璃中, 随着 WO₃ 含量的增加, 在 1260 nm 处的发光强度增强, 荧光半高宽(FWHM)增宽, 荧光寿命增长, 而且玻璃的吸收边带发生明显的红移; 在 GeO₂-BaO-Bi₂O₃ 系统玻璃中, 随着 BaO 含量的增加, 玻璃在 1290 nm 处发光强度增强, FWHM 增宽, 荧光寿命增长, 吸收边带也有明显的红移. 从吸收边带发生红移的情况, 结合发射光谱和荧光衰减曲线特性, 我们推断玻璃样品在近红外的宽带发光可能由 Bi⁵⁺ 离子所引起. 从荧光特性估算了玻璃的 $\sigma_p \times \tau$ 和 $\sigma_p \times \Delta\lambda$ 值, 这些玻璃均具有较小的 $\sigma_p \times \tau$ 和较大的 $\sigma_p \times \Delta\lambda$ 特性, 说明 GeO₂-Bi₂O₃-MO_x (MO_x = WO₃, BaO) 系统玻璃是研制成近红外(O 到 S 波段)超宽带光纤放大器的良好材料.

关键词: Bi 离子, 玻璃, 超宽带发光, 吸收边带

PACC: 4270C, 7845, 8170G, 9160K

1. 引言

掺铒光纤放大器(EDFA)在光纤通信上的成功应用不仅使光传输信号能量损耗问题得到解决, 更重要的是它开创了 1.54 μm 波段的波分复用(WDM)技术, 从而极大地增加了光通信的容量. 扩展可用传输带宽是在现有技术水平和现有传输干线基础上解决传输容量问题最直接、经济的方法. 因此, 近年来, 具有近红外超宽带发射的光通信材料引起了研究人员的广泛兴趣, 通常在稀土离子掺杂玻璃光纤放大器中, 其增益带宽不足 100 nm^[1-4]. 与此同时, 研究人员也广泛地研究了过渡元素掺杂(如 Ni, Co)玻璃材料作为超宽带光纤放大器的可能^[5-9]. 在 Cr⁴⁺ 掺杂玻璃^[5-7]与 Ni²⁺ 掺杂玻璃^[8,9]中获得了荧光半高宽(FWHM)达 ~ 200 nm 光学玻璃材料. 为它们在超宽带光纤通信中的应用提供了可能.

最近, 有研究表明^[10-14], Bi 掺杂的 SiO₂, GeO₂ 以及磷酸盐玻璃系统, 在 800 nm 激光二级管的激发下, 在 1300 nm 附近有约 250 nm 荧光半高宽

(FWHM)的发射, 这是迄今为止所知的拥有最宽近红外发射的金属离子掺杂玻璃. 这些材料的成功研制, 很可能制备成超宽带光纤, 在一根光纤中实现全波段信号放大成为可能.

通常化学组成对于玻璃的光学和热稳定性有很大影响, 研究表明在系统玻璃中, Ba 的引入比 Na 有利于红外荧光强度的提高^[15], 而在 TeO₂^[16]和 CaO-P₂O₅^[17]系统中引入 WO₃ 可以提高体系的热稳定性和发光性质. 本文研究了 BaO 和 WO₃ 分别对掺杂 Bi 玻璃系统的光学性质及热稳定性的影响. 同时考虑到 GeO₂ 具有良好的化学稳定性^[18]以及相对于 SiO₂ 系统更低的玻璃制备温度^[12], 我们选用 GeO₂ 作为玻璃形成剂. 通过比较各样品玻璃的发射光谱和吸收边带的变化, 推断红外超宽带发光现象可能是由其何种价态的 Bi 离子引起的.

2. 实验

用高温熔融法制备了两组钨酸盐玻璃, 摩尔组分分别为 Ba 组分 (99.5- χ)GeO₂- χ BaO-0.5Bi₂O₃(χ

* 浙江省自然科学基金(批准号: Y406220), 宁波市博士基金(批准号: 2005A610010)资助的课题.

† 通信作者, E-mail: hpaxcm@nbu.edu.cn

= 3, 6, 9 mol%, 记作 Ba3, Ba6, Ba9), 以及 W 组分: $(99.5-\varphi)\text{GeO}_2-\varphi\text{WO}_3-0.5\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($\varphi = 3, 6, 9 \text{ mol}\%$, 记作 W3, W6, W9) 的玻璃. 各原料直接以其氧化物的形式引入, 浓度均为分析纯. 按上述配方正确称取总量为 30 g 的玻璃原料, 经充分混合后加入到铂金坩埚中, 然后放入到已预热至 1500°C 的硅钼棒炉中, 并在此温度下保温熔制 120 min. 最后将所得的玻璃液浇注到已预热的铁模上, 成型后, 放置于 420°C 的马沸炉中退火 4 h, 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 10 mm × 10 mm × 1 mm 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°C, 升温速率 20°C/min, 样品重量 20 mg, 所得数据的误差为 $\pm 2^\circ\text{C}$), 吸收和红外发射光谱分别用 PerkinElmer lambda950 UV/VIS 吸收光谱仪和 TRIAX 550 荧光光谱仪测定 (800 nm 激光二极管激发, 在 1200—1300 nm 附近的误差为 0.15%). 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.

3. 结果与讨论

3.1. 差热分析

为了研究 WO_3 对 $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 系统热稳定性的影响, 测试了 W 组分玻璃的差热曲线, 如图 1. 图中可以看出, 三个样品的差热曲线在 450°C 附近都有

明显的吸热变化, 这是由于玻璃的软化引起的, 由此可以得到软化温度 T_g . 在 650°C—900°C 之间的曲线有两个放热峰 (W3 样品有一个明显的放热峰), 这归因于玻璃的结晶放热, 说明了该玻璃有两个不同的结晶过程. 从放热峰中我们可以得到玻璃的结晶温度起始 T_x 和结晶温度 T_c (T_c'). 在更高的温度区域, 三条曲线都有一个明显的吸热峰, 由此可以得到不同组分玻璃的熔化温度 T_m . 各玻璃的 T_g , T_x , T_c (T_c') 和 T_m 的值见表 1. 从表 1 可以看出, 随着 WO_3 含量的增加, T_g , T_x , T_c (T_c') 温度上升, 而 T_m 温度下降. 玻璃的热稳定性通常可由 $T_x - T_g$ 的数值大小来衡量, W6 和 W9 的 $T_x - T_g$ 的数值从 219°C 增加到 238°C, 说明随着 WO_3 的加入, 玻璃的热稳定性提高.

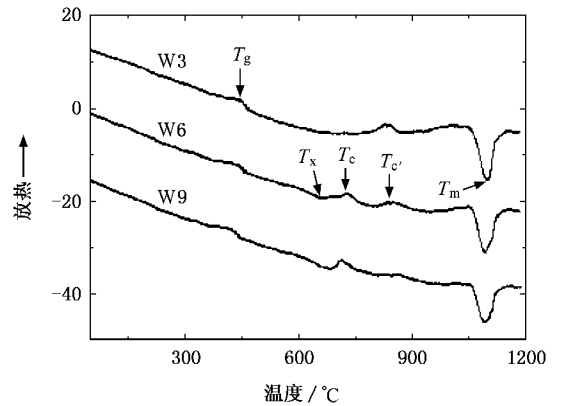


图 1 样品玻璃的 DTA 曲线 (温度范围 50°C—1200°C)

表 1 W 组分玻璃样品的软化温度 T_g , 结晶起始温度 T_x , 结晶温度 T_c (T_c') 和熔化温度 T_m 的值

玻璃组分/mol%			$T_g/^\circ\text{C}$	$T_x/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_c'/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta T = (T_x - T_g)/^\circ\text{C}$
GeO_2	WO_3	Bi_2O_3						
96.5	3	0.5	437	—	—	832	1097	—
93.5	6	0.5	442	661	729	842	1093	219
90.5	9	0.5	448	686	716	850	1088	238

3.2. 发射光谱和荧光衰减曲线

W3, W6, W9 和 Ba3, Ba6, Ba9 玻璃在 800 nm 激光二极管 (LD) 激发下的发射光谱分别如图 2(a) 和图 2(b) 所示. W 组分各玻璃在中心波长 1260 nm 附近显现出超宽带发光的效应, W3, W6, W9 的荧光半高宽 (FWHM) 分别为 250 nm, 320 nm 和 350 nm, 可见随着 WO_3 含量的增加, 使 $\text{GeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 组分玻璃

在 800 nm 激发下的荧光强度增强, 荧光半高宽加宽; Ba 组分玻璃的中心波长红移至 1290 nm, 各玻璃也呈现出超宽带发光现象, Ba3, Ba6, Ba9 的 FWHM 分别为 175 nm, 200 nm 和 210 nm. 因此, 在 $\text{GeO}_2\text{-BaO-Bi}_2\text{O}_3$ 组分玻璃中, 随着 BaO 摩尔含量的增加, 玻璃的荧光强度增强, 荧光半高宽加宽. 另外, W 组分与 Ba 组分相比具有更宽的荧光半高宽, 那是由于 W 的原子量比 Ba 重, 因而更容易产生玻璃态的非均匀

展宽效应,进而所获得的玻璃具有更宽的荧光半高宽.

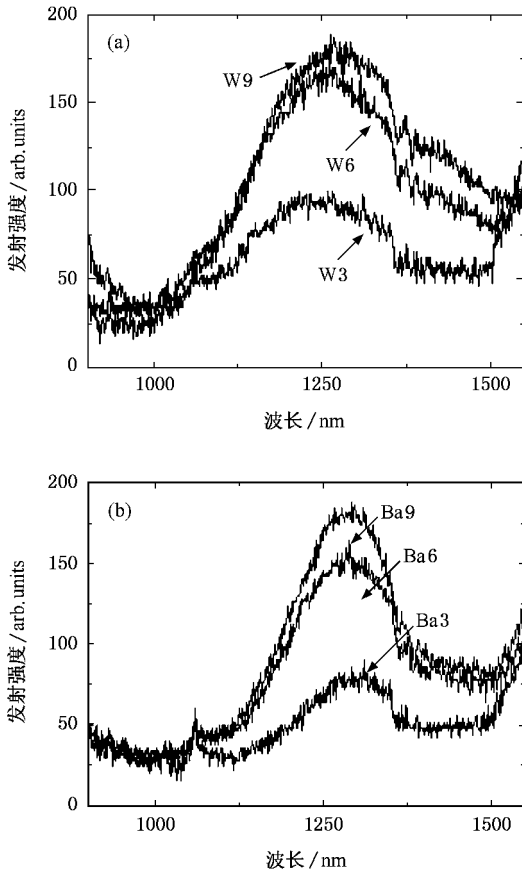


图2 (a) W3, W6, W9 玻璃的发射光谱(800 nm LD 激发)中心波长 1260 nm (b) Ba3, Ba6, Ba9 玻璃的发射光谱(800 nm LD 激发)中心波长 1290 nm

Ba9, W6 和 W9 的一阶 e 指数拟合后的荧光衰减曲线如图 3. 曲线都是在 800 nm LD 激发下, Ba9 是检测 1290 nm 处, W6 和 W9 为检测 1260 nm 得到的. 曲线的表达式分别为 $I_{\text{Ba9}} = 0.036 \exp(-t/609)$, $I_{\text{W6}} = 0.036 \exp(-t/423)$, $I_{\text{W9}} = 0.053 \exp(-t/442)$, 对应的相关系数分别为 0.9921, 0.9903 和 0.9939. 从表达式可以得到 Ba9, W6 和 W9 玻璃的荧光寿命分别为 $609 \mu\text{s}$, $442 \mu\text{s}$, $423 \mu\text{s}$. Ba3, Ba6, W3 玻璃的荧光寿命从示波器读出分别为 $549 \mu\text{s}$, $587 \mu\text{s}$ 和 $381 \mu\text{s}$. 可见随着 W 组分中 WO_3 含量的增加, 以及 Ba 组分中 BaO 含量的增加, 玻璃的荧光寿命都增加, 而且 Ba 组分比 W 组分相对应的玻璃的荧光寿命长, 那可能是由于 Ba 组分玻璃的折射率相对 W 组分小所引起的, 离子的折射率对辐射寿命也有影响, 不同基质间离子的辐射寿命随玻璃与基质折射率成反比^[19], 因此测得的 Ba 组分的荧光寿命略长.

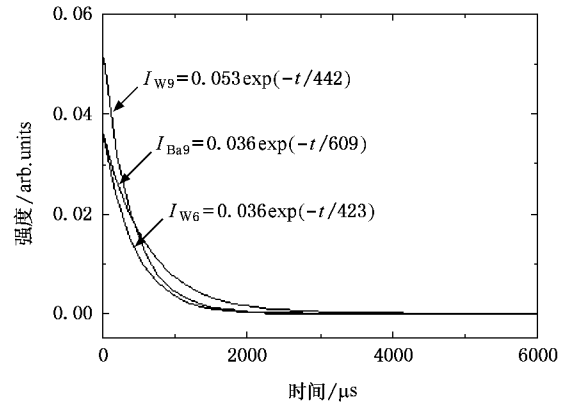


图3 一阶 e 指数拟合后 Ba9, W6 和 W9 的荧光衰减曲线(800 nm LD 激发, Ba9 检测 1290 nm 处, W6 和 W9 检测 1260 nm)

3.3. 吸收光谱以及 Bi 离子的价态

Bi 是超导物体的最主要基本组成之一, 各国学者对 Bi 离子的价态及其对材料超导性能的影响有较全面与完整的研究及定论. 其中 Mizoguchi^[20] 的研究结果为判断 Bi 离子价态的可靠与成熟的依据. 在 Bi 掺杂的多晶薄膜中, Bi 的离子价态由 Bi^{3+} 向 Bi^{5+} 变化, 对应的薄膜的吸收边带由 3.0 eV (414 nm) 到 2.1 eV (592 nm) 发生红移. 而低于 3.0 eV (大于 414 nm) 的吸收边带是由 Bi^{3+} 的 $6s^2$ 电子到 Bi^{5+} $6s^0$ 空轨道的电荷跃迁所引起的. 因此, 在此研究的玻璃样品中 Bi^{5+} 的浓度随组分的变化情况可从其吸收边带得到直接说明.

图 4 (a) 和 (b) 分别为 W 组分和 Ba 组分的吸收光谱, 从图 4 (a) 得到 W3, W6, W9 的吸收边带分别为 447 nm , 520 nm , 584 nm , 吸收边带的红移说明随着 WO_3 含量的增加, 玻璃中 Bi^{5+} 离子的含量随之增加. 从图 4 (b) 得到的 Ba3, Ba6, Ba9 的吸收边带分别为 560 nm , 582 nm , 591 nm , 吸收边带同样发生红移, 说明了在 Ba 组分玻璃中 Bi^{5+} 离子随着 BaO 含量的增加而增加.

结合发射光谱和荧光寿命的分析得到, 两个组分的玻璃中, 都是具有更高 Bi^{5+} 含量的玻璃, 其发射光谱的强度更强, FWHM 更宽, 荧光寿命更长. 因此我们认为铋掺杂玻璃超宽带发光的效应可能是由 Bi^{5+} 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^[12]：

$$\sigma_p = \frac{\lambda_c^4}{4\pi n^2 \tau c \Delta\lambda} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

式中 λ_c , c , $\Delta\lambda$, n , τ 分别表示发射中心波长, 光速, 荧光半高宽, 材料折射率和荧光寿命. 各样品的 n ,

λ_c , $\Delta\lambda$, τ , σ_p 值列于表 2. 样品玻璃的 σ_p 值与 85P₂O₅-17Al₂O₃-1Bi₂O₃ (PAB)^[12] 和 96GeO₂-3Al₂O₃-1NaBiO₃(A1)^[21] 的 σ_p 值相近似, 而且两组玻璃中的 σ_p 值都是随着 WO₃(或者 BaO)含量的增加而减小.

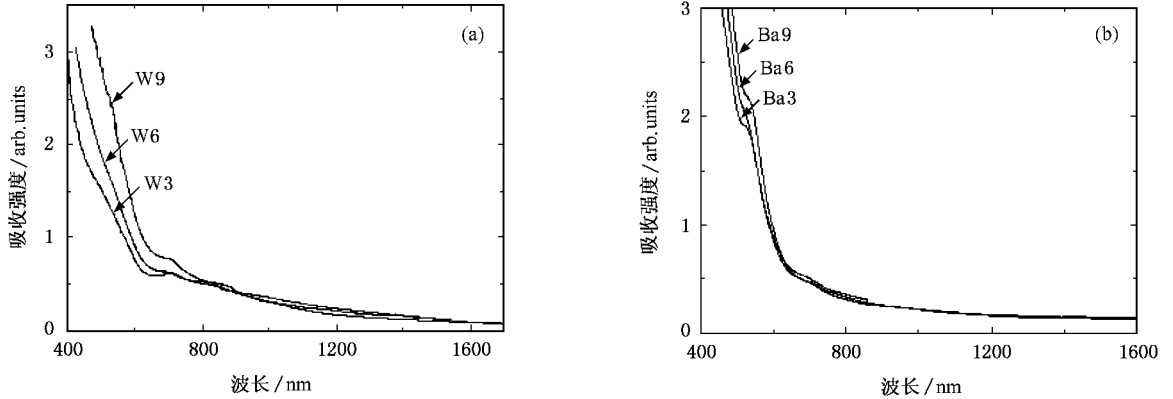


图 4 (a) W3, W6, W9 玻璃的吸收光谱 (b) Ba3, Ba6, Ba9 玻璃的吸收光谱

表 2 各样品的 n , λ_c , $\Delta\lambda$, τ , σ_p 值

样品	n	λ_c/nm	$\Delta\lambda/\text{nm}$	$\tau/\mu\text{s}$	$\sigma_p/10^{-20} \text{cm}^2$
96.5 GeO ₂ -3WO ₃ -0.5Bi ₂ O ₃ (W3)	1.638	1260	250	381	1.23
93.5 GeO ₂ -6 WO ₃ -0.5Bi ₂ O ₃ (W6)	1.655	1260	320	423	0.85
90.5 GeO ₂ -9 WO ₃ -0.5Bi ₂ O ₃ (W9)	1.672	1260	350	442	0.73
96.5 GeO ₂ -3BaO-0.5Bi ₂ O ₃ (Ba3)	1.64	1290	175	549	1.34
93.5 GeO ₂ -6BaO-0.5Bi ₂ O ₃ (Ba6)	1.66	1290	200	587	1.19
90.5 GeO ₂ -9BaO-0.5Bi ₂ O ₃ (Ba9)	1.68	1290	210	609	0.96
96 GeO ₂ -3Al ₂ O ₃ -1NaBiO ₃ (A1) ^[21]	1.62	1220	275	434	0.88
85P ₂ O ₅ -17Al ₂ O ₃ -1Bi ₂ O ₃ (PAB) ^[12]	1.53	1300	300	500	1.0

$\sigma_p \times \tau$ 与 $\sigma_p \times \Delta\lambda$ 的值是光纤放大器的两个重要参数. $\sigma_p \times \tau$ 与激光阈值成反比^[22]; $\sigma_p \times \Delta\lambda$ 的值与光纤放大器的增益带宽成正比^[23]. W 和 Ba 组分样品玻璃的 $\sigma_p \times \tau$ 和 $\sigma_p \times \Delta\lambda$ 值列于表 3. 从表 3 可以看出, 与 Er³⁺:TeO₂^[16] 和 Er³⁺:GPN^[17] 中对应的值

相比, 两组样品玻璃 $\sigma_p \times \tau$ 的值都比较小, 而 $\sigma_p \times \Delta\lambda$ 的值比较大. 因此, GeO₂-WO₃-Bi₂O₃ 组分玻璃是研制成覆盖 O (1260—1360 nm), E (1360—1460 nm) 和 S (1460—1530 nm) 波段超宽带光纤放大器的良好材料.

表 3 各样品 $\sigma_p \times \tau$ 和 $\sigma_p \times \Delta\lambda$ 的值

样品	W3	W6	W9	Er ³⁺ :TeO ₂ ^[16]	Er ³⁺ :GPN ^[17]
$\sigma_p \times \tau/10^{-24} \text{cm}^2 \text{s}$	4.69	3.60	3.23	—	20.7
$\sigma_p \times \Delta\lambda/10^{-20} \text{cm}^2 \text{nm}$	308	272	256	70	51

4. 结 论

GeO₂-WO₃-Bi₂O₃ 和 GeO₂-BaO-Bi₂O₃ 两组玻璃中发现了在 800 nm LD 激发下的近红外超宽带发光现

象. 由它们的吸收边带的红移, 结合发射光谱、荧光衰减曲线得到引起 Bi 掺杂玻璃近红外超宽带发光的很可能是 Bi⁵⁺ 离子. 在 GeO₂-WO₃-Bi₂O₃ 中, 随着 WO₃ 含量的增加, 玻璃的发光强度增强, FWHM 增宽, 荧光寿命增长, 热稳定性增强. 在 GeO₂-BaO-

Bi_2O_3 中,随着 BaO 的增加,玻璃的发光强度增强,FWHM 增宽,荧光寿命增长.另外,鉴于较小的 $\sigma_p \times$

τ 值和较大的 $\sigma_p \times \Delta\lambda$ 值,两个组分的玻璃都是研制成覆盖 O 到 S 波段超宽带光纤放大器的良好材料.

- [1] Yang J , Dai S , Zhou Y , Wen L , Hu L , Jiang Z 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 977
- [2] Mori A , Ohishi Y , Sudo S 1997 *Electron. Lett.* **33** 863
- [3] Némec P , Frumar M 2002 *J. Non-Cryst. Solids* **299-302** 1018
- [4] Shen X , Nie Q H , Xu T F , Gao Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2379 (in Chinese) [沈 祥、聂秋华、徐铁峰、高 媛 2005 物理学报 **54** 2379]
- [5] Hommerich U , Eilers H , Yen W M , Hayden J S , Aston M K 1994 *J. Lumin.* **60** 119
- [6] Hommerich U , Eilers H , Jacobsen S M , Jia W 1993 *J. Lumin.* **55** 293
- [7] Choi Y G , Kim K H , Han Y S , Heo J 2000 *Chem. Phys. Lett.* **329** 370
- [8] Samson B N , Pinckney L R , Wang J , Beall H , Borrelli N F 2002 *Opt. Lett.* **27** 1309
- [9] Suzuki T , Ohishi Y 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 3804
- [10] Fujimoto Y , Nakatsuka M 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** L279
- [11] Fujimoto Y , Nakatsuka M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3325
- [12] Meng X G , Qiu J R , Peng M Y , Chen D P , Zhao Q Z , Jiang X W , Zhu C S 2005 *Opt. Express* **13** 1628
- [13] Meng X G , Qiu J R , Peng M Y , Chen D P , Zhao Q Z , Jiang X W , Zhu C S 2005 *Opt. Express* **13** 1635
- [14] Peng M Y , Qiu J R , Chen D P , Meng X G , Zhu C S 2005 *Opt. Lett.* **30** 2433
- [15] Xia H P , Wang X J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 051917
- [16] Feng X , Qi C H , Lin F Y , Hu H F *et al* 1999 *J. Non-cryst. Solids* **256** 372
- [17] Subbalakshmi P , Veeraiiah N 2002 *J. Non-cryst. Solids* **298** 89
- [18] Cao G X , Lin F Y , Hu H F , Gan F X 2003 *J. Non-cryst. Solids* **326** 170
- [19] Yang J H , Dai S X , Wen L , Liu Z P , Hu L L , Jiang Z H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 508 (in Chinese) [杨建虎、戴世勋、温 磊、柳祝平、胡丽丽、姜中宏 2003 物理学报 **52** 508]
- [20] Mizoguchi H , Kawazoe H , Hosono H , Fujitsu S 1997 *Solid State Communications* **104** 705
- [21] Xia H P , Wang X J 2006 *Optics Communications* **268** 75
- [22] Suzuki T , Ohishi Y 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 3840
- [23] Zou X , Izumitani T 1993 *J. Non-Cryst. Solids* **162** 68

Study of near infrared emission property of $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}_x$ ($\text{MO}_x = \text{WO}_3, \text{BaO}$) glasses^{*}

Wang Xue-Jun Xia Hai-Ping[†]

(*Laboratory of Photo-electronic Materials, Ningbo University, Ningbo 315211, China*)

(Received 14 September 2006; revised manuscript received 9 October 2006)

Abstract

Glasses with compositions $(99.5-\chi)\text{GeO}_2-\chi\text{BaO}-0.5\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($\chi = 3, 6, 9 \text{ mol\%}$) and $(99.5-\varphi)\text{GeO}_2-\varphi\text{WO}_3-0.5\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($\varphi = 3, 6, 9 \text{ mol\%}$) were prepared by conventional melting method. Their emission spectra (using 800 nm LD excitation), fluorescence decay curves, absorption spectra and DTA curves were measured. Concomitant with the increase of WO_3 concentration in the glasses system $\text{GeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$, were the enhancement of glass thermal stability and emission intensity (centered at 1260 nm) as well as the increase of FWHM and lifetime, and along with the increase of BaO concentration in the glass system $\text{GeO}_2\text{-BaO-Bi}_2\text{O}_3$, were the enhancement of emission intensity (centered at 1290 nm), the increase of FWHM and the prolongation of lifetime. In addition, in both groups, the absorption edges showed a red-shift with the increasing amount of WO_3 or BaO, indicating that the Bi^{5+} ions may be responsible for the super broadband emission. In particular, the values of $\sigma_p \times \tau$ and $\sigma_p \times \Delta\lambda$ parameters deduced from the emission properties suggested that the prepared glasses are a kind of promising material for optical amplifier covering the O to S communication bands.

Keywords: Bi ions, glass, super broadband emission, absorption edge

PACC: 4270C, 7845, 8170G, 9160K

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (Grant No. Y406220) and the Doctoral Science Foundation of Ningbo City (Grant No. 2005A610010).

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