

掺铋 BaF_2 晶体的制备及其近红外发光研究*

周 朋¹⁾²⁾ 苏良碧^{2)†} 李红军²⁾ 喻 军²⁾³⁾ 郑丽和²⁾ 杨秋红¹⁾ 徐 军²⁾

1) (上海大学材料科学与工程学院电子信息材料系, 上海 200072)

2) (中国科学院上海硅酸盐研究所透明与光功能无机材料重点实验室, 上海 201800)

3) (宁波大学信息科学与工程学院光电子功能材料研究所, 宁波 315211)

(2009 年 6 月 25 日收到; 2009 年 7 月 20 日收到修改稿)

通过温度梯度法制备了 $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{BaF}_2$ 以及 $\text{BiF}_3:\text{BaF}_2$ 晶体. 在 $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{BaF}_2$ 晶体中观察到了发光峰位于 961 nm, 半高宽 202 nm 的超宽带红外发光. 在 $\text{BiF}_3:\text{BaF}_2$ 晶体中检测到 Bi^{2+} 和 Bi^{3+} 可见区的发光, 但是没有观察到红外发光. 通过 γ 射线辐照实现了 $\text{BiF}_3:\text{BaF}_2$ 晶体的近红外发光, 发光峰位于 1135 nm, 半高宽 192 nm. 讨论了 Bi_2O_3 和 BiF_3 掺杂 BaF_2 晶体的红外发光的机理.

关键词: 近红外发光, 铋, 氟化钡晶体, γ 辐照

PACC: 7830G, 4255Q, 6180E

1. 引 言

近年来, 掺铒光纤放大器 (EDFA) 的发展^[1-6] 促进了光通信的变革和发展. 可以直接放大光信号而不用通过光 \rightarrow 电 \rightarrow 光的转换过程的铒光纤放大器, 已被广泛应用在目前的光通信系统. 但是, 高效率并且工作带宽可以涵盖所有的石英玻璃纤维的窗口如 800—900 nm, 1240—1340 nm 和 1500—1650 nm 的光放大器尚未发明出来. 因此, 扩大响应带宽和激光源的带宽, 以契合更高效、更大的容量和更快的比特率的波分复用技术 (WDM) 传输网络的需要已成为一个关键的、有吸引力的未来光通信的发展方向. 由于稀土离子的 4f 轨道中的对环境变化不敏感的 f-f 跃迁的带宽很难达到 100 nm, 稀土离子掺杂光纤放大器很难实现上述目标^[7].

2001 年, 日本学者 Fujimoto^[8,9] 首次发现了掺 Bi 离子玻璃在红外波段 1000—1500 nm 具有宽带发光 (FWHM > 200 nm) 和光放大, 引起了人们的关注, 铋掺杂玻璃与光纤的研究已成为一个新的研究热点. 但是至今关于 Bi 离子在单晶体中实现近红外发光的报道还很少. 2008 年, Okhrimchuk 等^[10] 在掺 Bi 的 RbPb_2Cl_5 晶体中发现了宽带近红外发光, 它的

发射光谱峰值波长位于 1.0—1.2 μm . 最近, 阮健等^[11] 采用 Bi 金属为原料在 BaF_2 晶体中实现了宽带近红外发光.

本文报道了分别采用 Bi_2O_3 和 BiF_3 作原料时 Bi 离子在 BaF_2 晶体中的近红外发光现象, 并探讨了近红外发光的机理.

2. 实 验

采用 Bi_2O_3 和 BaF_2 作初始原料, 在 Bi_2O_3 掺杂的 BaF_2 晶体中二者摩尔比为 3:194. 在 BiF_3 掺杂的 BaF_2 晶体中, 则采用 Bi_2O_3 , PbF_2 和 BaF_2 作初始原料, 三者摩尔比为 3:9:194. 称量好的原料均匀混合并且经低温干燥, 然后根据坩埚尺寸压制成块.

Bi_2O_3 掺杂的 BaF_2 晶体的生长: 晶体生长采用温度梯度法 (TGT)^[12]. 坩埚底部加籽晶 [111] 定向生长 BaF_2 . 将压制成块的粉体原料装入炉内, 然后抽真空至 10^{-3} Pa 时运行生长程序. 升温过程在 300 $^\circ\text{C}$ 下保温一段时间, 确保去除水分, 然后充入高纯 Ar 气, 再升温到熔化温度, 保温 2 h 后按一定程序降温生长.

BiF_3 掺杂的 BaF_2 晶体的生长过程如下: 升温过程在 300 $^\circ\text{C}$ 和 800 $^\circ\text{C}$ 下分别保温一段时间, 前者确

* 国家自然科学基金 (批准号: 60778036) 和上海市科技委员会自然科学基金 (批准号: 08ZR1421700) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: su_lb@163.com

保去除水分,后者充分发挥 PbF_2 的氟化作用;氟化完全后充入高纯 Ar 气,再升温到熔化温度,保温 2 h 后按一定程序降温生长. 其他程序与生长 $Bi_2O_3:BaF_2$ 相同.

辐照实验采用辐照源为 ^{60}Co 的 γ 射线对晶体进行辐照. 辐照剂量为 10 kGy, 剂量率为 100 Gy/h.

通过 Jasco V-570 UV/VIS/NIR 型分光光度计测量吸收光谱. 使用 Fluorolog-3 (Jobin Yvon, France) 型荧光光度计,采用 450 W 功率的 Xe 灯以及 808 nm 和 980 nm 的 LD 抽运源激发,测量可见发光和红外发光. 采用 Tektronix TDS3052 数字示波器记录荧光强度随时间的衰减曲线. 所有的测量都是在室温下进行.

3. 结果与讨论

图 1 是室温下测得的空白 BaF_2 晶体, $Bi_2O_3:BaF_2$ 晶体, $BiF_3:BaF_2$ 晶体和经 γ 射线辐照的 $BiF_3:BaF_2$ 晶体的吸收光谱. 在 $Bi_2O_3:BaF_2$ 晶体中观察到峰位在 241, 429, 523, 647 和 875 nm 处的吸收峰. 在 $BiF_3:BaF_2$ 晶体中观测到峰值在 370 和 617 nm 处的吸收峰. 以上吸收峰的位置与文献 [13] 中报道的 500, 700, 800 nm 和 1000 nm 附近有出入,可能与玻璃和晶体的结构不同有关. 经 γ 射线辐照的 $BiF_3:BaF_2$ 晶体的吸收峰出现在 394, 429, 478, 614, 700, 800 nm 处.

图 2 是掺 Bi_2O_3 的 BaF_2 晶体在 808 nm 抽运源下的发射光谱. 在 850—1250 nm 出现一个半高宽超过 200 nm 的荧光带. 在纯 BaF_2 以及 $BiF_3:BaF_2$ 晶体中没有观察到红外发光现象.

为了进一步研究掺 Bi 的 BaF_2 晶体近红外发光机理,观测了 $BiF_3:BaF_2$ 晶体在可见光区的发射及其对应的激发光谱. 图 3 是 $BiF_3:BaF_2$ 晶体在可见光区的发射及其对应的激发光谱. 当采用 369 nm 以及 446 nm 波长的光激发时,分别观察到峰值位于 416 和 508 nm 的可见波段发光. 416 nm 附近波段的发光根据 Blasse 和 Brill^[14] 的结论,归属于 Bi^{3+} 的发光,508 nm 附近波段的发光与 Bi^{2+} 有关^[15]. 但是在 $BiF_3:BaF_2$ 晶体中没有观察到近红外发光,因此,排除了 Bi^{3+} , Bi^{2+} 作为红外发光中心的可能.

图 4 是 γ 射线辐照的 $BiF_3:BaF_2$ 晶体分别在 808 和 980 nm 抽运源下的发射光谱. 在 850—1500 nm 出现一个半高宽为 192 nm 的荧光带,980 nm 抽

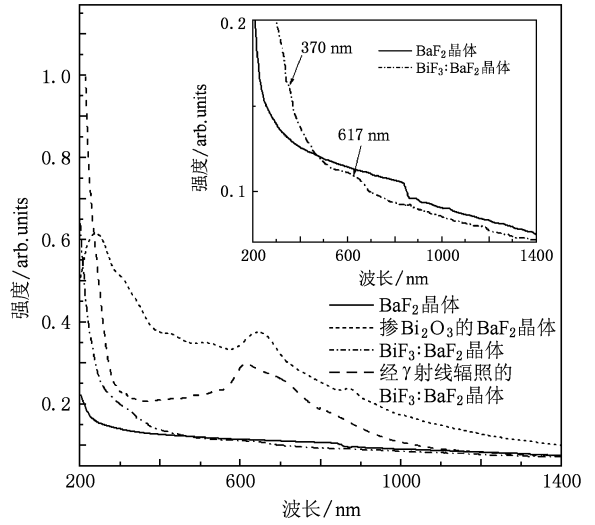


图 1 BaF_2 晶体,掺 Bi_2O_3 的 BaF_2 晶体, $BiF_3:BaF_2$ 晶体和经 γ 射线辐照的 $BiF_3:BaF_2$ 晶体在 200—1400 nm 波长范围内的吸收光谱

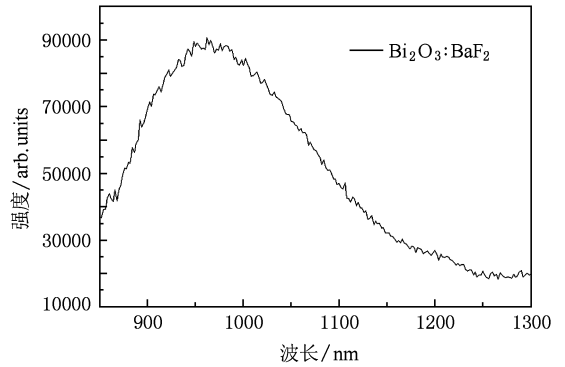


图 2 掺 Bi_2O_3 的 BaF_2 晶体在 808 nm 抽运源下的发射光谱

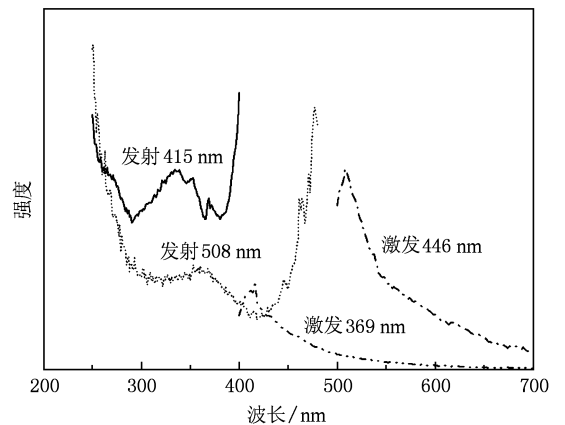


图 3 $BiF_3:BaF_2$ 晶体在可见光区的发射及其对应的激发光谱

源下的荧光寿命为 6.6 μs.

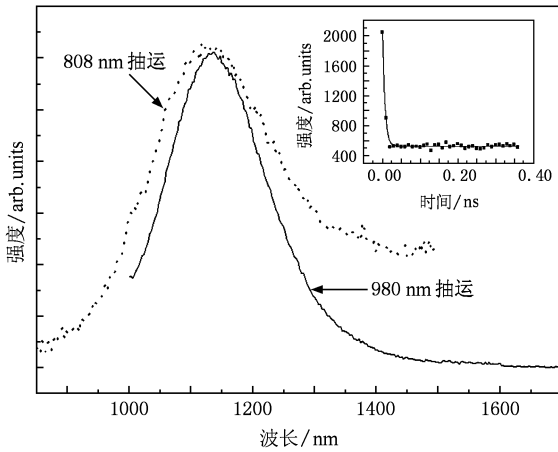
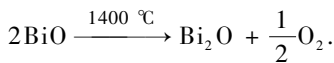
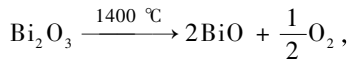


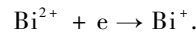
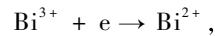
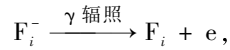
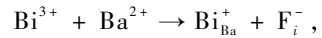
图4 γ 射线辐照的 BiF₃:BaF₂ 晶体分别在 808 nm 和 980 nm 抽运源下的发射光谱,内插图是 980 nm 抽运源下的荧光寿命谱线

我们认为前文所述的两种 Bi 掺杂 BaF₂ 晶体中的红外发光均来源于 Bi⁺. 众所周知,在 1400 °C 左右高温下,作为铋原料的 Bi₂O₃ 容易分解,熔体中存在着 Bi³⁺ 与低价 Bi²⁺, Bi⁺ 之间的动态平衡,从而在 Bi₂O₃:BaF₂ 晶体中生成 Bi⁺[16].



而在 BiF₃:BaF₂ 晶体生长过程中,作为原料的 Bi₂O₃

和 PbF₂ 在 800 °C 时发生反应,生成了 BiF₃,而 BiF₃ 不分解,因此也就没有以 Bi⁺ 为发光中心的红外发光现象.但是在 Bi³⁺ 取代 BaF₂ 晶格中的 Ba²⁺ 的过程中,由于电荷平衡的原因,同时产生了 F_i⁻ (i=1, 2, 3) 间隙.在 γ 射线辐照的影响下, F_i⁻ 间隙所带的一个电子从 F_i⁻ 间隙中游离出来成为自由电子.晶格中的高价态 Bi 离子俘获了这些自由电子,从而实现价态的降低,产生 Bi⁺ 和 Bi²⁺:



4. 结 论

在 Bi₂O₃:BaF₂ 晶体和经辐照处理的 BiF₃:BaF₂ 晶体中,分别在 850—1250 nm 和 850—1500 nm 的范围内观察到了超宽带红外发光,发光峰分别位于 961 和 1135 nm.而在未经辐照的 BiF₃:BaF₂ 晶体中虽然观察到可见区对应于 Bi³⁺ 和 Bi²⁺ 的发光,但是没有观察到红外发光现象.采用 γ 射线辐照可以实现 BiF₃:BaF₂ 晶体的近红外宽带发光.认为两种不同 Bi:BaF₂ 晶体中的红外发光均来源于低价态离子 Bi⁺,排除了来自 Bi³⁺ 和 Bi²⁺ 的可能性.

[1] Flood F A 2000 *Proceedings of Optical Fiber Communications Conference* Baltimore, 5—10 March 2000, WG1-2
 [2] Federighi M, Pasquale F D 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, Wen L, Hu L L, Jiang Z H 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 977
 [5] 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]
 [6] Chen B Y, Lin Y H, Chen D D, Jiang Z H 2004 *Acta Phys. Sin.* **54** 2374 (in Chinese) [陈炳炎、刘惠粤、陈东丹、姜中宏 2004 物理学报 **54** 2374]
 [7] Yamada M, Ono H, Ohishi Y 1998 *Electron. Lett.* **34** 1490
 [8] Fujimoto Y, Nakatsuka M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **40** L279
 [9] Fujimoto Y, Nakatsuka M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3325

[10] Okhrimchuk A G, Butvina L N, Dianov E M, Lichkova N V, Zagorodnev V N, Boldvrev K N 2008 *Opt. Lett.* **33** 2182
 [11] Ruan J, Su L B, Qiu J R, Chen D P, Xu J 2009 *Opt. Exp.* **17** 5163
 [12] Su L B, Dong Y J, Yang W Q, Zhou G Q, Zhou S M, Zhao G J, Xu J 2004 *J. Synth. Cryst.* **33** 88 (in Chinese) [苏良碧、董永军、杨卫桥、周国清、周圣明、赵广军、徐军 2004 人工晶体学报 **33** 88]
 [13] Peng M Y, Qiu J R, Chen D P, Meng X G, Yang I Y, Jiang X W, Zhu C S 2008 *Opt. Lett.* **29** 1998
 [14] Blasse G, Bril A 1968 *J. Chem. Phys.* **48** 217
 [15] Srivastava A 1998 *J. Lumin.* **78** 239
 [16] Bao J X, Zhou S F, Feng G F, Wang X, Lin G, Qiu J R 2007 *J. Lumin.* **5** 699 (in Chinese) [鲍家兴、周时凤、冯高峰、王玺、林耿、邱建荣 2007 发光学报 **5** 699]

Preparation and near-infrared luminescence properties of Bi-doped BaF₂ crystal^{*}

Zhou Peng¹⁾²⁾ Su Liang-Bi^{2)†} Li Hong-Jun²⁾ Yu Jun²⁾³⁾ Zheng Li-He²⁾ Yang Qiu-Hong¹⁾ Xu Jun²⁾

1) (Department of Electronic Information Materials, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

2) (Key Laboratory of Transparent and Opto-Functional Inorganic Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

3) (School of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

(Received 25 June 2009; revised manuscript received 20 July 2009)

Abstract

Bi₂O₃:BaF₂ and BiF₃:BaF₂ crystals were prepared by TGT (temperature gradient method). Near-infrared broadband luminescence was observed in as-grown Bi₂O₃:BaF₂ crystal. The emission band peaks at 961 nm in the range of 850—1250 nm, with FWHM about 202 nm. The luminescence of Bi²⁺ and Bi³⁺ ions in the visible region was observed in BiF₃:BaF₂ crystal, but there was no near-infrared emission. Then the BiF₃:BaF₂ crystal was exposed to γ -rays in order to reduce valence states of Bi ions. Near-infrared broadband luminescence was observed in γ -irradiated BiF₃:BaF₂ crystal. The emission band peaks at 1135 nm in the range of 850—1500 nm, with FWHM about 192 nm. The mechanisms of near-infrared luminescence in Bi₂O₃:BaF₂ crystals and γ -irradiated BiF₃:BaF₂ crystals were discussed.

Keywords: near-infrared luminescence, bismuth, BaF₂ crystal, γ -irradiation

PACC: 7830G, 4255Q, 6180E

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60778036) and the Natural Science Foundation of Shanghai Committee of Science and Technology, China (Grant No. 08ZR1421700).

[†] Corresponding author. E-mail: su_lb@163.com