

γ 射线辐照诱导 Bi: α -BaB₂O₄ 单晶近红外 宽带发光的研究*

喻 军^{1) 2)} 周 朋²⁾ 赵衡煜²⁾ 吴 锋³⁾ 夏海平¹⁾ 苏良碧²⁾ 徐 军^{2)†}

1)(宁波大学光电子功能材料重点实验室, 宁波 315211)

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

3)(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(2009 年 6 月 29 日收到; 2009 年 9 月 16 日收到修改稿)

用提拉法技术生长出了掺 Bi 的 α -BaB₂O₄ 单晶并经过 γ 射线辐照. 测定了样品在室温下的吸收光谱、发射光谱及荧光衰减曲线. 在 808 nm 波长光的激发下, 经 γ 射线辐照后的 α -BaB₂O₄ 单晶中发现了中心波长为 1139 nm、半高宽为 113 nm 的近红外宽带发光现象. 讨论了辐照条件和退火处理对 Bi 离子发光的影响. 对于其发光机理进行了初步的探讨.

关键词: 近红外宽带发光, α -BaB₂O₄ 单晶, 辐照, 退火处理

PACC: 7845, 6180E, 8170G, 7830G

1. 引 言

随着因特网、宽带综合业务数值网以及多媒体通信的飞速发展, 人们对提高光通讯密集波分复用系统 (DWDM) 传输容量和带宽的需求日益增加^[1-4]. 就在光纤通讯中起重要作用的光纤放大器而言, 现有的掺 Er、掺 Pr、掺 Tm 光纤放大器由于利用了稀土离子内壳跃迁的本质所决定, 它们只能实现 1.25—1.60 μm 整个光通讯波段的某个有限波段的光放大, 即使将所有的不同抽运光源和不同稀土掺杂离子光纤组成的光纤放大器通过并联或串联方式组合起来, 也不能实现光通讯波段的光放大和可调谐激光输出.

Fujimoto 等人^[5,6]首先发现, 铋掺杂的石英玻璃 (BIQG), 在 800 nm 激光二极管的激发下, 在 1.3 μm 附近具有超宽带发光现象. 由于近红外超宽带材料在可调谐激光器与宽带光纤放大器中的重大应用价值, 立刻引起了学术界的广泛关注. 随后, 世界各国学者^[7,8]制备了大量的 Bi 掺杂玻璃体系, 并发现

了相类似的超宽带发光现象, 其 FWHM 达 300 nm 以上, 荧光寿命也高达 600 μs . 对这些超宽带的机理有不同的解释, 如可能是单独的 Bi 离子 (Bi^{5+} 或 Bi^{3+})、Bi 相关的缺陷、或 Bi 的簇. 尽管对 Bi 掺杂玻璃的宽带发光机理还未明确, 但是探索 Bi 掺杂新型固体材料的工作始终没有间断.

γ 射线是一种不带电的高能光子, 具有波长短, 能量大, 穿透能力强等性质, 在通过晶体时, 由于与晶体中离子的电子、原子核相互作用发生光子吸收、弹性散射或非弹性散射, 并将能量传递给电子系统, 在相互作用的过程中, 容易使高价态的电子发生电离变成低价态, 因此具有很强的还原性能, 通常被作为一种辅助测试手段^[9,10].

本文报道的是在经 γ 射线辐照后掺 Bi 的 α -BaB₂O₄ 单晶中发现了近红外宽带发光现象, 并初步讨论了发光机理. 目前已有的掺 Bi 离子红外发光材料的研究大部分集中在非晶态的玻璃或光纤中, 而单晶体的结构特征有可能为激活离子提供更高效率的发光环境, 更有利于实现高效率的激光输出, 对于阐明超宽带发光机理具有一定的作用.

* 国家自然科学基金 (批准号: 60778036, 60938001 和 50972061), 中国科学院百人计划, 上海市科学技术委员会 (批准号: 08ZR1421700 和 08520704400), 宁波市科技局项目 (批准号: 2009A610007) 和宁波大学王宽诚幸福基金资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xujun@mail.shcnc.ac.cn

2. 实 验

晶体生长采用传统的提拉法. 采用纯度为 99.99% 的 BaCO₃, 99.9% 的 H₃BO₃ 和 99.999% 的 Bi₂O₃ 作为初始原料, Bi/Ba 的比例为 3% 和 5%, BaCO₃ 和 H₃BO₃ 化学剂量比 1:2:1 进行配料. 在 N₂ 的氛围下进行生长, 生长的过程及参数按照文献 [11] 方法进行. 将生长好的晶体进行切割、抛光处理成 10 mm × 10 mm × 3 mm 的样品.

在室温下采用 ⁶⁰Co 作为辐照源, 总剂量为 10 kGy, 剂量率为 100 Gy/h. 对样品进行加工和抛光后进行光谱测试. 辐照前样品均透明无色, 辐照后样品的颜色变为绿色, 退火后又成无色状. 对经 γ 射线辐照后的晶体做了退火处理, 在氮气的气氛下, 让晶体在 500°C 的温度下保持 3 h 冷却到室温. 吸收光谱由 V-570 UV/VIS/NIR 吸收光谱仪测得; 荧光光谱由法国 J-Y 公司的 Fluorophog-3 荧光光谱仪测得 808 nm 激光二极管激发, 荧光寿命 Tektronix TDS 3020 数字存储示波器记录. 所有的性质测定都是在室温下进行.

3. 结果与分析

3.1. 吸收光谱分析

我们首先把加工的样品做了吸收光谱测试. 图 1 所示为 Bi 离子掺杂 α -BaB₂O₄ 晶体的吸收光谱. 为了便于对比, 我们引进了未掺杂的 α -BaB₂O₄ 的吸收光谱, 通过比较我们发现, 掺 Bi 的 α -BaB₂O₄ 晶

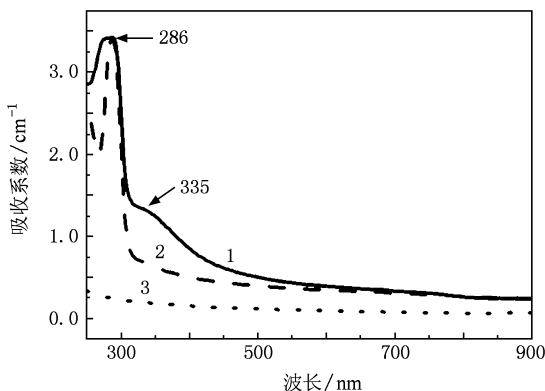


图 1 辐照前后 Bi 离子掺杂 α -BaB₂O₄ 单晶的吸收光谱 (曲线 1 为辐照后的 3at% Bi: α -BaB₂O₄ 晶体, 2 为辐照前的 3at% Bi: α -BaB₂O₄ 晶体, 3 为未经辐照的 α -BaB₂O₄ 晶体)

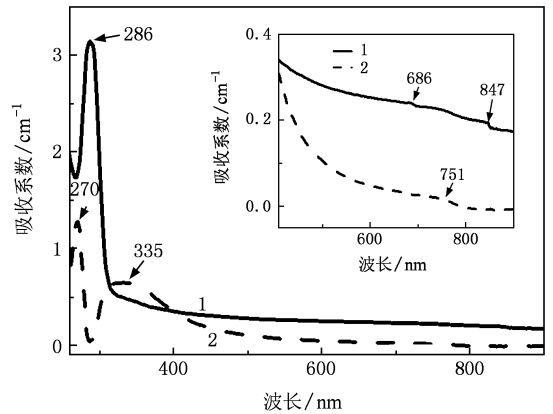


图 2 未掺与掺 Bi 的 α -BaB₂O₄ 的吸收光谱的比较 (曲线 1 为辐照前 3% Bi: α -BaB₂O₄ 减去未掺 Bi 的 α -BaB₂O₄ 的吸收光谱图, 曲线 2 为辐照后的吸收光谱减去辐照前的吸收光谱图, 插图为 400—900 nm 放大的部分)

体辐照前后均存在位于 286 nm 的吸收峰. 此吸收峰应该归结于色心的吸收. 在图 2 中, 我们比较辐照前 3% Bi: α -BaB₂O₄ 与未掺 Bi 的 α -BaB₂O₄ 的吸收光谱, 并对其做了减法处理得知, 掺 Bi 的晶体样品在 335 nm 处也有明显的吸收峰, 686 nm 和 847 nm 处存在较弱的吸收峰. 由于 Bi³⁺ 进入 Ba²⁺ 的格位, 由于两个 Bi³⁺ 离子取代三个 Ba²⁺ 离子的格位, 所以造成了 Ba²⁺ 离子的空位, 位于 335 nm 处的吸收峰应该归结于辐照产生色心缺陷所致.

我们把 3% Bi: α -BaB₂O₄ 晶体辐照前后的吸收光谱也做了减法处理, 发现在 751 nm 处有微弱的吸收峰, 681 nm 和 751 nm 处的吸收峰应该归结于 Bi³⁺ 离子的吸收^[12,13], 从图 2 中还可以看出, 在 800—1000 nm 处有较弱的吸收, 可能是辐照后晶体基质材料的缺陷吸收所致.

3.2. 发射光谱和荧光衰减曲线

在室温下采用 ⁶⁰Co 作为辐照源对样品进行辐照处理后, 在未掺 Bi 的 α -BaB₂O₄ 晶体以及辐照前掺 Bi 的 α -BaB₂O₄ 晶体中均未发现近红外宽带发光现象, 而在辐照后掺 Bi 的 α -BaB₂O₄ 晶体中发现了发光中心为 1139 nm 的近红外发光现象. 从图 3 荧光光谱中可知, 辐照后 5at% Bi: α -BaB₂O₄ 和 3at% Bi: α -BaB₂O₄ 样品的荧光半高宽 (FWHM) 分别为 113 nm 和 108 nm, 同时样品 5at% Bi: α -BaB₂O₄ 的荧光强度是样品 3at% Bi: α -BaB₂O₄ 的 1.5 倍.

两种样品的荧光衰减曲线如图 4 所示. 样品的衰减曲线均是由 808 nm 激光二极管激发, 检测

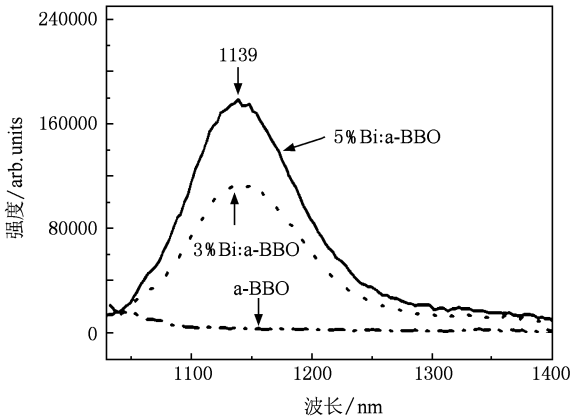


图3 辐照后 Bi 离子掺杂和未掺杂的 α -BaB₂O₄ 单晶的近红外的荧光光谱(808 nm LD 激发)

1139 nm 波长得到的. 实验所得的荧光衰减曲线与一阶指数拟合曲线相符, 得到样品的荧光寿命分别为 562 μ s 和 526 μ s. 通过比较我们发现, 掺杂浓度越大, 经过辐照后荧光寿命稍微减小, 这可能由于浓度增大产生能量交叉弛豫效应影响了荧光寿命.

比较上述样品的发光强度、荧光半高宽和荧光寿命, 可以看出, 掺杂浓度越高发光强度越强, 荧光寿命变小. 同时还发现, 辐照前没有发光现象, 辐照后出现了近红外发光的现象. 因此, 我们可以得出, 辐照手段的引入能够改变 Bi 离子掺杂 α -BaB₂O₄ 晶体的环境和微结构, 从而产生有利于近红外超宽带荧光的发射, 而这些发光中心与 Bi 有密切的联系. 这些后续的辐照处理过程为探索与研制新型的激光材料具有极其重要的作用.

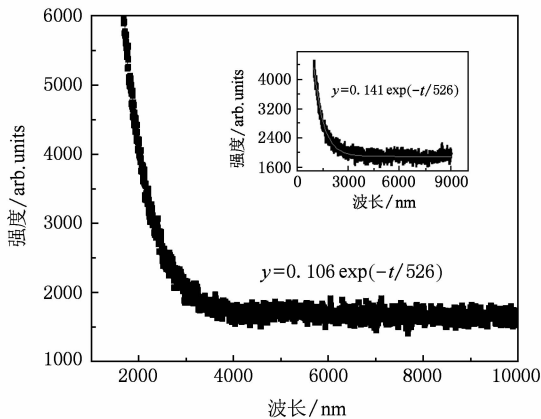


图4 在 1139 nm 处的荧光衰减曲线(插图为 3at% α -BaB₂O₄ 晶体衰减曲线, 大图为 5at% α -BaB₂O₄ 晶体的衰减曲线)

3.3. 发光机理的探讨

到目前为止报道的价态有 Bi⁺, Bi²⁺, Bi³⁺ 和高价态 Bi⁵⁺ 等存在形式, Bi 离子的稳定价态为 Bi³⁺. 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.

我们首先对 Bi 离子掺杂 α -BaB₂O₄ 晶体进行荧光光谱测试, 结果表明在近红外没有发光现象, 然后在室温下采用 ⁶⁰Co 作为辐照源对样品进行辐照处理后发现在 1139 nm 处有近红外发光现象, 然后在氮气的气氛下经过退火处理, 近红外发光现象消失, 这些现象可能与 Bi 离子的环境有关.

由于 γ 射线的高能量以及 γ 射线对 Bi 离子和基质晶体等的电离作用, 对 Bi 离子的环境、缺陷甚至价态产生明显的影响, 导致本来没有宽带效应的晶体产生如图 3 中的宽带发光.

我们对经 γ 射线辐照后的晶体做了在氮气气氛下的退火处理, 在 808 nm 激光二极管激发下, 结果发现在近红外区域没有发光现象, 样品的颜色由绿色变成了无色. 同时也发现没有近红外发光现象. 这可能是热处理过程中产生了基质环境的变化.

在晶体中, Bi³⁺ 的发光位于中心为 430 nm 左右的荧光带^[14,15], Bi²⁺ 的发光中心位于 600 nm 左右^[16]. 从图 3 可以看出, 我们可以排除 Bi³⁺ 与 Bi²⁺ 引起超宽带发光. 对这些超宽带的机理有不同的解释, 如可能是单独的 Bi 离子 (Bi⁵⁺ 或 Bi⁺)、Bi 相关的缺陷、或 Bi 的簇. 弄清楚宽带发光机理还需要更多的实验工作, 在接下来的工作中我们将致力于这方面的研究.

4. 结 论

在 808 nm 激光二极管激发下, 经过以 ⁶⁰Co 为辐照源的 γ 射线辐照后, 在 3 at% 和 5 at% 的 Bi 离子掺杂 α -BaB₂O₄ 中, 观察到近红外发光现象, 发光中心的波长位于 1139 nm 附近, 荧光半高宽 (FWHM) 分别为 113 nm, 108 nm, 荧光寿命分别为 562 μ s, 526 μ s. Bi 离子掺杂浓度越大, 荧光强度越强. 在氮气气氛下退火处理后, 经 γ 射线辐照后的晶体超宽带效应消失.

- [1] Ogoshi H, Ichino S, Kurotori K 2000 *J. Furukawa. Rev.* **20** 17
- [2] Xu T F, Zhang X D, Nie Q H 2006 *J. Chin. Rare Earth. Soc.* **24** 544 (in Chinese) [徐铁峰、张旭东、聂秋华 2006 中国稀土学报 **24** 544]
- [3] Yang J H, Dai S X, Wen L, Liu Z P, Hu L L, Jiang Z H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 514 (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** 514]
- [4] Chen B Y, Lin Y H, Chen D D, Jiang Z H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2374 (in Chinese) [陈炳炎、刘粤惠、陈东丹、姜中宏 2005 物理学报 **54** 2374]
- [5] Fujimoto Y, Nakatsuka M 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** L279
- [6] Fujimoto Y, Nakatsuka M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3325
- [7] Peng M Y, Qiu J R, Chen D P 2004 *Opt. Lett.* **29** 1998
- [8] Wang X J, Xia H P 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5263 (in Chinese) [王雪俊、夏海平 2006 物理学报 **55** 5263]
- [9] Yang B X, Hou B H, Liang Y Z, Shi C S 1996 *Journal of China University of Science And Technology* **26** 498 (in Chinese) [杨炳忻、侯碧辉、梁任又、施朝淑 1996 中国科技大学学报 **26** 498]
- [10] Li M H, Sun S W, Teng Y J, Xu Y H 1997 *Piezoelectrics & Acoustooptics* **19** 201 (in Chinese) [李铭华、孙尚文、滕玉洁、徐玉恒 1997 压电与声电 **19** 201]
- [11] Zhou G Q, Xu J, Chen X D 1998 *J. Crystal Growth.* **191** 517
- [12] Srivastava A M 1998 *J. Lumin.* **78** 239
- [13] Blasse G, Meijerink A, Nomes M, Zuidema J 1994 *J. Phys. Chem. Solids* **55** 171
- [14] Novoselov A, Yoshikawa A, Nikl M, Pejchal J, Fukuda T 2006 *J. Cryst. Growth* **292** 236
- [15] Blasse G, Bril A 1968 *J. Chem. Phys.* **48** 217
- [16] Srivastava A M 1998 *J. Lumin.* **78** 239

Study on near-infrared broadband emission spectroscopic properties of Bi-doped α -BaB₂O₄ single crystal induced by γ -irradiation*

Yu Jun¹⁾²⁾ Zhou Peng²⁾ Zhao Heng-Yu²⁾ Wu Feng³⁾ Xia Hai-Ping¹⁾ Su Liang-Bi²⁾ Xu Jun^{2)†}

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

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

3) (Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

(Received 29 June 2009; revised manuscript received 16 September 2009)

Abstract

The bismuth-doped α -BBO single crystals were prepared by traditional Czochralski method in ambient atmosphere, and the obtained samples were irradiated by γ -ray. The absorption, emission and fluorescence decay curves were measured at room temperature. Near-infrared super-broadband emission (FWHM \sim 113 nm) of Bi: α -BBO single crystal subjected to γ -irradiation was observed to be center-peaked at \sim 1139 nm upon 808 nm excitation. The effect of irradiation and annealing treatment on the emission was discussed, and the mechanism for the wide emission band was investigated preliminarily.

Keywords: near infrared super-broadband emission, α -BaB₂O₄ single crystal, irradiation, annealing treatment

PACC: 7845, 6180E, 8170G, 7830G

* Project support by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60778036, 60938001 and 50972061), the Hundred Talents Project of the Chinese Academy of Sciences, the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (Grant Nos. 08ZR1421700 and 08520704400) and Ningbo Technology Bureau Project (Grant No. 2009A610007), Ningbo University Wang Kuancheng Happiness Foundation.

† Corresponding author. E-mail: xujun@mail.shnc.ac.cn