

掺 Bi 离子锆铌酸盐红外发光玻璃的研究*

赵鹤玲¹⁾ 夏海平^{1)†} 罗彩香¹⁾ 徐军²⁾

1) (宁波大学光电子功能材料实验室, 宁波 315211)

2) (中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

(2011 年 3 月 22 日收到; 2011 年 12 月 28 日收到修改稿)

用高温熔融法制备了 Bi_2O_3 掺杂的 $(0.9-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5-0.1\text{BaO}$ (含量 x 为摩尔分数, $x = 0, 0.04, 0.07, 0.1$) 系列玻璃. 测定了玻璃样品的差热分析 (DTA) 曲线、吸收光谱、发射光谱及 X 射线光电子能谱 (XPS). 从 DTA 曲线分析得到玻璃的结晶起始温度与软化温度之差 ($T_x - T_g$) 达 200°C 以上. 吸收光谱中可观察到位于 500, 700, 808 和 1000 nm 处的吸收峰, 并随着 Nb_2O_5 含量 x 的增加吸收边带发生红移. 在波长为 808 nm 激光激发下, 观察到发光中心位于 1300 nm 处、荧光光谱半高宽约为 200 nm 的宽带发光. 荧光强度随 Bi_2O_3 掺杂量 δ 的增加先增强后减弱, 当掺杂量 δ 达到约 0.01 时, 荧光强度达到最强. 随着 Nb_2O_5 含量 x 从 0.04 增加到 0.1 时, 荧光强度逐步减弱. 样品的 XPS 峰分别位于 159.6 和 164.7 eV, 它们介于 Bi^{3+} 与 Bi^{5+} 的特征结合能之间, 因此 Bi^{3+} 与 Bi^{5+} 可能同时存在于玻璃基质中. 从 XPS 及 Bi 离子的发光特性推断, 宽带的荧光发射可能起因于 Bi^{5+} . 随着 Nb_2O_5 含量 x 的增加, 荧光强度逐步减弱. 分析认为, Nb_2O_5 取代 GeO_2 后形成了 NbGe 缺陷, 需要低价 Bi 离子进行电子补偿, 因而抑制了 Bi^{5+} 形成, 致使荧光强度减弱.

关键词: Bi 离子, 锆铌酸盐玻璃, 荧光光谱, X 射线光电子能谱

PACS: 61.43.Fs, 79.60.-i, 82.80.Pv, 42.62.-b

1 引言

Bi 离子的近红外超宽带发光是近几年研究的热点, 它的发光范围覆盖了整个低损耗通信窗口, 包括 O, E, S, C, L 各个波段通信窗口^[1]. 由于稀土离子受 f-f 电子跃迁的限制, 荧光光谱谱峰的半高宽 (FWHM) 很难超过 100 nm^[2,3], 而 Bi 离子相对稀土离子有较明显的带宽优势.

有关 Bi 掺杂特种玻璃的制备与光谱研究已经有较多报道^[4-9], 但是研制与探索新玻璃材料的工作一直是研究者感兴趣的课题. 目前对于 Bi 离子掺杂引起材料近红外超宽带起因主要归结于 Bi^{3+} 和 Bi^{5+} ^[10-14], 研究者认为近红外宽带发光是 Bi^{3+} 所致^[1,3,11], 其主要的理论依据是 Duffy 的碱性理论^[15]. 近期, Fujimoto^[16] 用扩展 X 射线吸收精细结构谱 (EXAFS)、X 射线光电子能谱 (XPS)、电子顺磁共振谱 (ESR)、核磁共振 (NMR) 等多种技术手段结合发射光谱变化对掺杂 Bi 离子的硅酸盐玻璃

进行了研究, 认为近红外波段的发光源于 Bi^{5+} 的发光. 本实验室研究人员对于 Bi 掺杂锆酸盐玻璃的超宽带效应已有一定研究^[13], 该玻璃有较好的物化性能, Nb_2O_5 是玻璃的一种形成剂, 具有很高的折射率, 其折射率 n 达 2.1^[17], 因此在该玻璃组分中加入少量的 Nb_2O_5 能有效地调节玻璃的折射率, 这为今后光纤的设计提供方便. 我们研制了 Bi 掺杂的 $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-BaO}$ 玻璃系统, 本文研究 Nb_2O_5 对该玻璃热稳定性和光谱特性的影响. 用 XPS 研究 Bi 离子可能存在的价态分布, 并探讨近红外光谱的发光起因.

2 实验

实验用高温熔融法制备了 21 种 Bi_2O_3 掺杂的 $(0.9-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5-0.1\text{BaO}$ 玻璃样品. 按照 Nb_2O_5 含量 x 和 Bi_2O_3 掺杂量 δ 的不同分别用 A0—A11, B1—B9 对样品进行编号, 所用化学原

* 国家自然科学基金 (批准号: 50972061)、浙江省自然科学基金 (批准号: R4100364)、宁波市自然科学基金 (批准号: 2009A610007) 和宁波大学王宽诚幸福基金资助的课题.

† E-mail: hpzcm@nbu.edu.cn

料的纯度均为分析纯,所有样品的 Nb_2O_5 含量 x 和 Bi_2O_3 掺杂量 δ 列于表 1. 按原料的化学计量比精确称取 20 g, 使其充分混合后加入到容积为 30 ml 的刚玉坩埚中, 置于预热到约 1300°C 的硅钼棒电炉中, 并在此温度下保温熔制 1 h. 最后, 将所得到的玻璃液浇注到已预热到 350°C 的铸造模具上, 成型后放置于 450°C 的马弗炉中退火 2 h, 然后关闭电源, 自然冷却到室温. 所得玻璃样品呈现棕红色. 样品经切割加工成厚度约为 2 mm 的薄片, 细磨并抛光成厚度相同的玻璃片, 用于光谱测试.

表 1 玻璃样品的 Nb_2O_5 含量 x 和 Bi_2O_3 掺杂量 δ

样品编号	x	δ
A0	0.00	0.003
A1	0.04	0.001
A2	0.04	0.002
A3	0.04	0.003
A4	0.07	0.001
A5	0.07	0.002
A6	0.07	0.003
A7	0.10	0.001
A8	0.10	0.002
A9	0.10	0.003
A10	0.00	0.002
A11	0.00	0.000
B1	0.04	0.005
B2	0.04	0.010
B3	0.04	0.015
B4	0.07	0.005
B5	0.07	0.010
B6	0.07	0.015
B7	0.10	0.005
B8	0.10	0.010
B9	0.10	0.015

差热分析 (DTA) 曲线由 CRY-2 型的 DTA 仪测得. 吸收光谱由 Lambda 950 型紫外-可见光吸收光谱仪测得. XPS 由英国 Kratos 公司生产的 XPS 仪测得. 荧光光谱由法国 J-Y 公司生产的 Triax320 型荧光光谱仪测得. 荧光衰减曲线由 Tektronix TDS 1012 型数字储存示波器记录. 所有的光谱测定都是在室温下进行.

3 结果及讨论

3.1 DTA 分析

图 1 所示为样品 A3、样品 A6、样品 A9 及样品 A0 的 DTA 曲线, 测试温度范围为 $100\text{--}900^\circ\text{C}$. 从

图 1 中可大致估算出这些玻璃的软化温度 T_g 、结晶起始温度 T_x . 通常玻璃的热稳定性可用 T_x 与 T_g 的差值 (ΔT) 来粗略衡量. 一般而言, ΔT 越大玻璃的热稳定性越好, 玻璃越容易拉制成光纤. 从图 1 还可以看出, 样品 A3、样品 A6 和样品 A9 的 ΔT 均达 200°C 以上, 样品 A3、样品 A6 和样品 A9 与样品 A0 没有明显的差异. 这说明该铬酸盐玻璃具有良好的热稳定性, Bi_2O_3 的少量掺杂和 Nb_2O_5 的引入对玻璃的热稳定性影响不大.

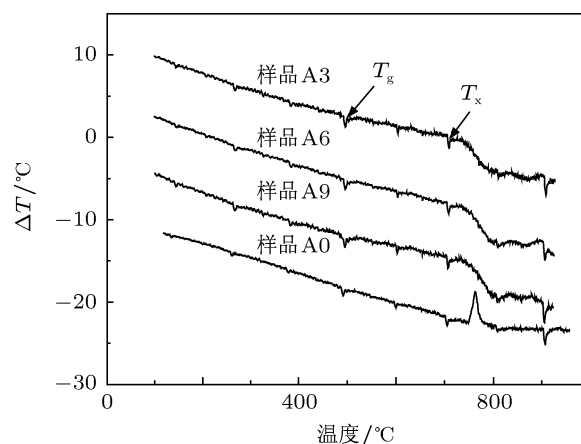


图 1 样品 A3、样品 A6、样品 A9 和样品 A0 的 DTA 曲线

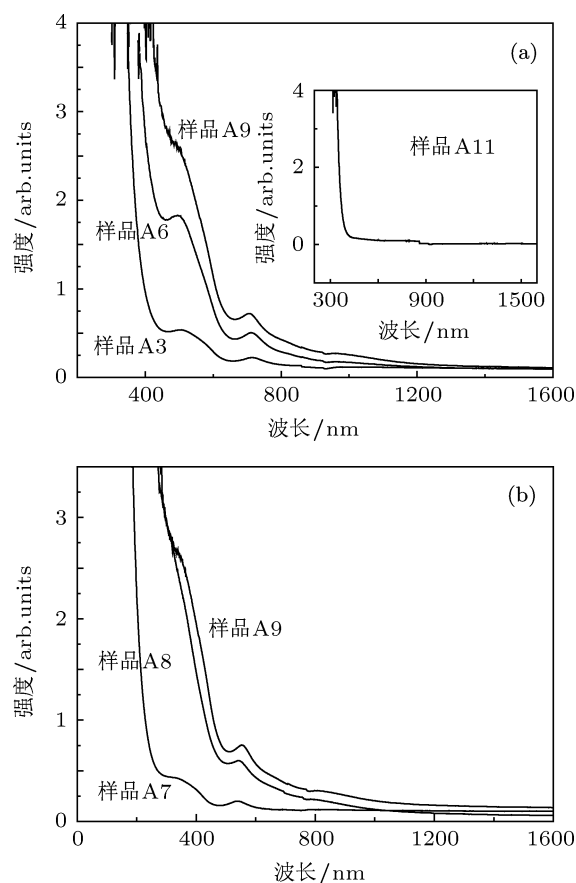


图 2 样品的吸收光谱 (a) 样品 A3、样品 A6、样品 A9 和样品 A11; (b) 样品 A7、样品 A8 和样品 A9

3.2 玻璃的吸收光谱

在相同的 Bi_2O_3 掺杂量 δ 下, 样品 A3、样品 A6、样品 A9、样品 A11 在 400—1600 nm 波段的吸收光谱如图 2(a) 所示. 从图 2(a) 可以观察到样品 A3 的吸收峰分别位于 507, 718 和 1000 nm, 样品 A6 的吸收峰分别位于 498, 712 和 1000 nm, 样品 A9 的吸收峰分别位于 495, 706, 1000 以及 808 nm. 样品 A3、样品 A6、样品 A9 与样品 A11 相比较, 可得出位于 500, 700 和 808 nm 附近的吸收峰归属于 Bi 离子^[18], 位于 1000 nm 处的吸收峰是由锆酸盐玻璃基质产生的^[19,20]. 从图 2(a) 还可以观察到随着 Nb_2O_5 的含量 x 从 0.04 增加到 0.1, 样品 A3 位于 507 和 718 nm 的吸收峰分别蓝移到 495 和 706 nm 处, 两吸收峰均蓝移约 12 nm, 且吸收边带红移约 82 nm. 图 2(b) 为 Bi_2O_3 掺杂量 δ 分别为 0.001, 0.002 和 0.003 的样品 A7、样品 A8 和样品 A9 的吸收光谱. 从图 2(b) 可见, 随着 Bi_2O_3 掺杂量 δ 从 0.001 提高到 0.003, 位于 495,

706 nm 处的 Bi 离子的特征吸收峰强度逐步增强.

3.3 荧光光谱

3.3.1 Bi_2O_3 掺杂量 δ 对荧光光谱的影响

图 3(a) 和 (b) 分别为样品 A1、样品 A2、样品 A3 和样品 B1、样品 B2、样品 B3 在波长为 808 nm 的激光激发下的发射光谱. 该组分玻璃的发光中心波长位于 1300 nm 附近, 发光波段在 1000—1600 nm, 呈现出超宽带发光效应. 从图 3(a) 可以得出, 样品 A1、样品 A2 和样品 A3 的 FWHM 分别为 208, 212 和 216 nm. 从图 3(b) 可以看出, 样品 B2 的荧光强度最强. 图 3(c) 为在 Nb_2O_5 含量 $x = 0.04, 0.07, 0.1$ 的情况下荧光峰强度随 Bi_2O_3 掺杂量 δ 的变化关系. 从图 3(c) 可以看出, 随着 Bi_2O_3 掺杂量 δ 的逐步增加, 玻璃样品的荧光峰强度先增强后减弱, 当 Bi_2O_3 掺杂量 $\delta \approx 0.01$ 时, 荧光峰强度最强. 因此, 该锆铌酸盐玻璃的 Bi_2O_3 最佳掺杂量 δ 大约为 0.01.

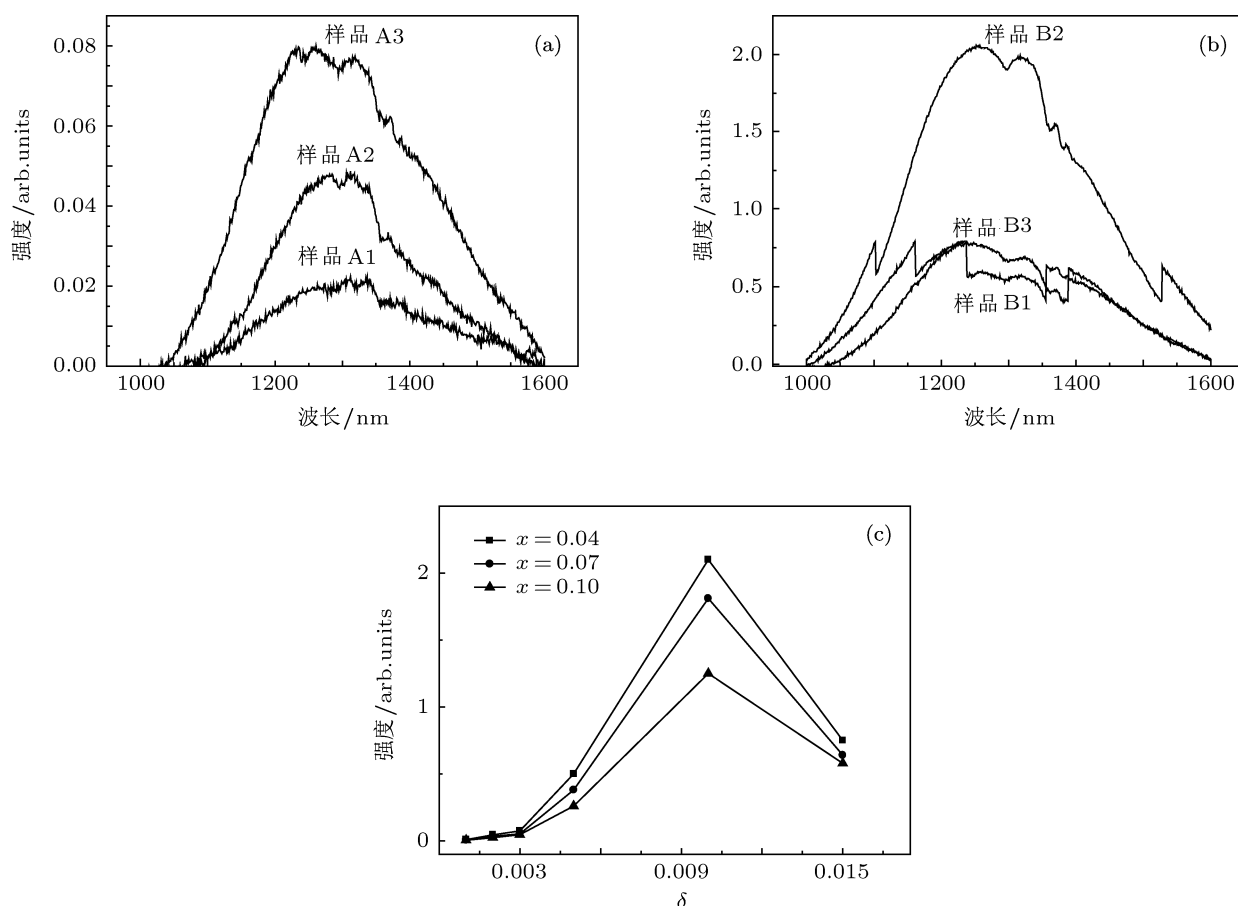


图 3 样品的荧光光谱和荧光峰强度 (a) 样品 A1、样品 A2 和样品 A3 的荧光光谱; (b) 样品 B1、样品 B2 和样品 B3 的荧光光谱; (c) 样品 A1—A9 和样品 B1—B9 的荧光峰强度

3.3.2 Nb_2O_5 含量 x 对荧光光谱的影响

图 4 为 Nb_2O_5 含量 x 对玻璃样品的荧光峰强度的影响. 从图 4 可以观察到, 在 Bi_2O_3 掺杂量 δ 相同的情况下, 当 Nb_2O_5 含量 x 从 0.04 增加到 0.1 时, 样品的荧光峰强度逐渐减弱. 研究表明, Nb 在氧化物中通常形成四面体 $[\text{NbO}_4]$ 和八面体 $[\text{NbO}_6]$ 两种配位结构^[18], 玻璃基质 GeO_2 通常形成四面体 $[\text{GeO}_4]$ 和八面体 $[\text{GeO}_6]$ 两种配位结构^[21]. 由于它们具有相同的结构, 当 Nb_2O_5 含量 x 增加时,

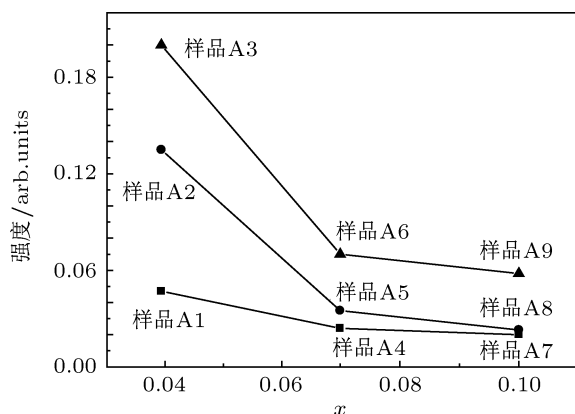


图 4 样品 A1—A9 的荧光峰强度

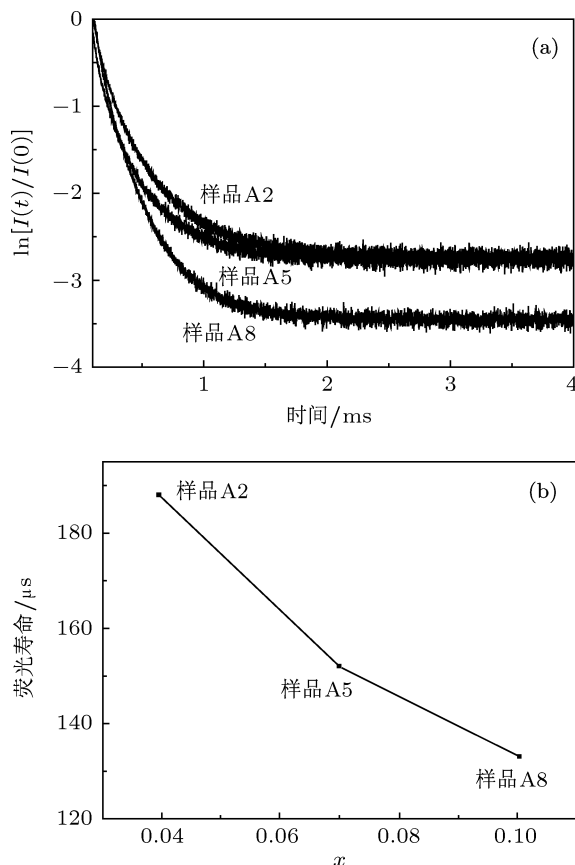


图 5 样品 A2、样品 A5 和样品 A8 的荧光衰减曲线和荧光寿命 (a) 荧光衰减曲线; (b) 荧光寿命

Nb_2O_5 形成的四面体和八面体结构将代替 GeO_2 形成的结构, Nb 离子取代了部分 Ge 离子. 由于 Nb 是 +5 价, 而 Ge 为 +4 价, 因此可能形成 NbGe 电荷缺陷, 需要低价的 Bi 离子来进行电子补偿, 从而抑制了 Bi^{5+} 的形成, 致使近红外荧光强度减弱. 这与在硅铝系统玻璃中由 Al^{3+} 取代 Si^{4+} 所形成的负缺陷 (AlSi) 而需要 Bi^{5+} 进行电子补偿特性相类似^[16].

3.3.3 Nb_2O_5 含量 x 对荧光寿命的影响

在波长为 808 nm 的激光激发下, 样品 A2、样品 A5 和样品 A8 在检测波长 1296 nm 处经过一阶 e 指数拟合后荧光衰减曲线如图 5(a) 所示. 从图 5(a) 中可以得出, 样品 A2、样品 A5 和样品 A8 的荧光寿命分别为 188, 152 和 133 μs . 图 5(b) 为荧光寿命随 Nb_2O_5 含量 x 的变化关系. 从图 5(b) 可见, 随着 Nb_2O_5 含量 x 的增加, 玻璃的荧光寿命缩短. 这可能是由于 Nb_2O_5 的高折射率引起的, 因为离子的辐射寿命与玻璃基质的折射率成反比^[21].

3.4 XPS 及发光的讨论

图 6 为样品 A2、样品 A8、样品 A10 以及 $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{Bi}^{3+})$ 和 $\text{NaBiO}_3(\text{Bi}^{5+})$ 的 XPS, 其中 $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{Bi}^{3+})$ 与 $\text{NaBiO}_3(\text{Bi}^{5+})$ 的 XPS 采用文献^[16]中的数据. 在 NaBiO_3 的 XPS 中, 其 $\text{Bi}(4f_{5/2}, 4f_{7/2})$ 出现了两个强峰和两个弱峰, 两个强峰分别位于 163.8 和 158.5 eV, 归结于 Bi^{3+} 所引起, 两个弱峰分别位于 165.9 和 160.6 eV, 归结于 Bi^{5+} 所引起. 而在 Bi_2O_3 的 XPS 中, 其 $\text{Bi}(4f_{5/2}, 4f_{7/2})$ 只出现了两个强峰, 分别位于 163.8 和 158.5 eV, 与 NaBiO_3 中的 Bi^{3+} 的强峰位置一致. 从图 6 中可以观察到样品 A10、样品 A2、样品 A8 的 XPS, 样品 A10 的谱峰位于 159.6 和 164.8 eV, 样品 A2 和样品 A8 的谱峰分别位于 159.6 和 164.7 eV. 总体上看, 本文所制备的铋钨酸盐玻璃样品的 XPS 峰位介于 Bi_2O_3 和 NaBiO_3 中 Bi^{3+} 结合能与 Bi^{5+} 结合能之间. 一般而言, Bi 离子的结合能会随 Bi 离子价态的升高而升高^[22]. 因此, 作者推断该铋钨酸盐玻璃样品中可能同时存在 Bi^{3+} 与 Bi^{5+} .

对近几年发现的 Bi 离子近红外宽带发光的起因存在着不同的解释. 近期 Fujimoto^[16] 用 EXAFS, XPS, ESR, NMR 等多种技术手段结合荧光光谱对 Bi 离子掺杂的硅酸盐玻璃进行了研究, 认为 Bi 离子近红外波段发光源于 Bi^{5+} 的发光. 我们认为在本文的玻璃样品中, 近红外发光可能起因于 Bi^{5+} 的发光, 可见光部分的发光可能存

在 Bi^{3+} 发光. 由于 Nb_2O_5 的掺入形成八面体结构 $[\text{NbO}_6]$ 和四面体 $[\text{NbO}_4]$, 将可能替代 GeO_2 形成的八面体结构 $[\text{GeO}_6]$ 和四面体 $[\text{GeO}_4]$, 而 Nb^{5+} 与 Ge^{4+} 所带的电荷量不同形成了 NbGe 电荷缺陷, 因此需要低价的 Bi 离子来进行电子补偿. 当 Nb_2O_5 含量 x 进一步增加时, 需要有更多的低价态 Bi 离子进行电荷补偿, 因此导致高价 Bi^{5+}

的数量减少, 近红外发光强度减弱. 这一推测与本文中得到的近红外荧光光谱 (图 3(a)) 相符合. 从 XPS 的分析可以得到 Bi^{3+} 与 Bi^{5+} 同时存在于玻璃中, 而 Bi^{3+} 的发光波段处于可见光部分 [23], 由 XPS (图 6) 结合红外荧光光谱 (图 3(a)) 的实验结果, 作者推测近红外的宽带发光可能源于高价态的 Bi^{5+} .

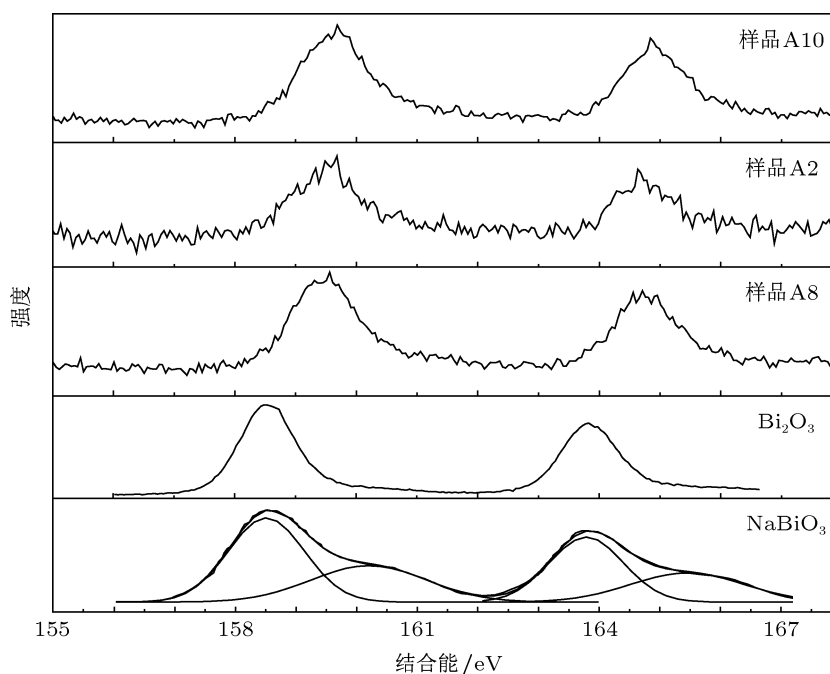


图 6 样品 A2、样品 A8、样品 A10 及 NaBiO_3 和 Bi_2O_3 的 XPS

4 结论

在波长为 808 nm 激光的激发下, Bi 离子掺杂的 $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-BaO}$ 系统玻璃具有荧光光谱带宽约为 200 nm, 发光中心波长位于 1300 nm 附近的近红外超宽带发光特性. 随着 Bi_2O_3 掺杂量 δ 的逐步增加, 玻璃样品荧光强度先增强后减弱, 当 Bi_2O_3

掺杂量 $\delta \approx 0.01$ 时, 荧光强度最强. 随着 Nb_2O_5 含量 x 从 0.04 增加到 0.1, 其荧光强度逐步减弱, 这可能是由于 Nb_2O_5 取代 GeO_2 后形成 NbGe 缺陷, 抑制了 Bi^{5+} 的形成, 使荧光强度逐渐减弱. Nb_2O_5 的掺入使得荧光寿命略微减短, 但 Nb_2O_5 的适量加入可大幅度提高玻璃折射率, 这为今后光纤的设计提供了方便.

- [1] Zhou S F 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 061919
- [2] Qiu J R, Peng M Y, Ren J J, Meng X G, Jiang X W, Zhu C S 2008 *J. Non-Cryst. Solids* **354** 1235
- [3] Chi G W, Zhou D C, Song Z G, Qiu J B 2009 *Opt. Mater.* **31** 945
- [4] Peng M Y, Wu B T, Da N, Wang C, Chen D P, Qiu J R 2008 *J. Non-Cryst. Solids* **354** 122
- [5] Blasse G, Brill A 1997 *J. Chem. Phys.* **47** 1920
- [6] Srivastava M A 1998 *J. Lumin.* **78** 239
- [7] Blasse G, Brill A 1968 *J. Chem. Phys.* **48** 217
- [8] Dong W, Zhu C 2003 *J. Phys. Chem. Solids* **64** 265
- [9] Murata T, Mour T 2007 *J. Non-Cryst. Solids* **353** 2403
- [10] Fujimoto Y, Nakatsuka M 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** L279
- [11] Yu C, Xia H P, Luo C X, Hu Y, Chen H B, Xu J 2010 *Chin. J. Lasers* **37** 2610 (in Chinese) [虞灿, 夏海平, 罗彩香, 胡元, 陈红兵, 徐军 2010 中国激光 **37** 2610]
- [12] Fujimoto Y, Nakatsuka M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3325
- [13] 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]
- [14] Xu J, Ma X S, Gu J, Sheng Y F, Zhang X M 1990 *J. Synth. Cryst.* **19** 283 (in Chinese) [徐军, 马笑山, 顾及, 沈雅芳, 张新民 1990

- 人工晶体学报 **19** 283]
- [15] Duffy J A 1996 *J. Non-Cryst. Solids* **196** 45
- [16] Fujimoto Y 2010 *J. Am. Ceram. Soc.* **93** 581
- [17] Wang Y L, Dai S X, Xu T F, Nie Q H, Sheng X, Wang X S 2008 *Acta Photon. Sin.* **37** 89 (in Chinese) [王艳玲, 戴世勋, 徐铁峰, 聂秋华, 沈祥, 王训四 2008 光子学报 **37** 89]
- [18] Peng M Y, Qiu J R, Chen D, Meng X G, Yang I, Jiang X W, Zhu C 2004 *Opt. Lett.* **29** 1998
- [19] Xu T F, Zhang X D, Nie Q H, Dai S X, Seng X, Liang X W, Zhang X H 2006 *J. Rare Metals* **30** 6 (in Chinese) [徐铁峰, 张旭东, 聂秋华, 戴世勋, 沈祥, 梁晓炜, 章向华 2006 稀有金属 **30** 6]
- [20] Jiang X, Animesh J 2010 *Opt. Mater.* **33** 14
- [21] 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]
- [22] Wagner C D 1990 *Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (2nd ed) (New York: John Wiley) Vol 1
- [23] Blasse G, Meijerink A, Nomes M, Zuidema J 1994 *J. Phys. Chem. Solids* **55** 171

Bi-doped germanium niobate glasses with near-infrared broad-band emission*

Zhao He-Ling¹⁾ Xia Hai-Ping^{1)†} Luo Cai-Xiang¹⁾ Xu Jun²⁾

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

2) (Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(Received 22 March 2011; revised manuscript received 28 December 2011)

Abstract

The Bi₂O₃ doped glasses with concentrations δ of (0.9 - x) GeO₂- x Nb₂O₅-0.1BaO ($x = 0.04, 0.07, 0.1$) glasses are prepared by the conventional melting method. The differential thermal analysis (DTA) curves, the absorption spectra, the fluorescence decay curve and the X-ray photoelectron spectra are measured. The difference between glass crystallization onset temperature and transition temperature ($T_x - T_g$) of the glasses is up to 200 °C from the DTA curve. Absorption peaks at 500, 700, and 1000 nm are observed. The absorption edges show a red-shift with the increase of Nb₂O₅ content x . The emission band at 1300 nm with the full width at half maximum near 200 nm is observed under the excitation of 808 nm laser. The fluorescence intensity increases with the increase of the concentration δ of Bi₂O₃. The fluorescence intensity reaches a maximal value when the concentration δ of Bi₂O₃ is about 0.01. The peaks of binding energy in XPS are located at 159.6 and 164.7 eV respectively. The binding energy peaks are located between those of Bi³⁺ and Bi⁵⁺ by comparing with those of Bi₂O₃(Bi³⁺) and NaBiO₃ (Bi⁵⁺). According to the XPS results, one may conclude that Bi³⁺ and Bi⁵⁺ ions co-exist in the glass. The near infrared broadband emission may be assigned to Bi⁵⁺ ion based on the results of emission spectra and X-ray photoelectron spectra. The broadband intensity is gradually weakened as the Nb₂O₅ content x increases from 0.04 to 0.1. As GeO₂ is substituted by Nb₂O₅, complex NbGe defects are formed and the lower valence state of Bi ions will be inevitably formed to compensate the extra electric charge from Nb⁵⁺, thus resulting in the inhibition of Bi⁵⁺ and weakening the fluorescence aforementioned.

Keywords: Bi ions, germanium niobate glasses, fluorescence spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy

PACS: 61.43.Fs, 79.60.-i, 82.80.Pv, 42.62.-b

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50972061), the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. R4100364), the Natural Science Foundation of Ningbo, China (Grant No. 2009A610007), and the K. C. Wong Magna Foundation of Ningbo University, China.

† E-mail: hpxcm@nbu.edu.cn