Bi₂O₃-B₂O₃-BaO 玻璃的制备及其近 红外发光性能的研究^{*}

刘军芳1)2)* 苏良碧3) 徐军3)

1)(同济大学材料科学与工程学院,上海 200092)
2)(同济大学,先进土木工程材料教育部重点实验室,上海 200092)
3)(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)

(2012年6月19日收到;2012年9月13日收到修改稿)

采用高温熔融法制备了 xBi₂O₃-50B₂O₃-(50 - x)BaO 玻璃,测定了样品玻璃的近红外光区的发射谱、荧光寿命 以及 Raman 光谱.在 808 nm 波长光的激发下,50Bi₂O₃-50B₂O₃ 二元玻璃中未观察到近红外发光;随体系中 BaO 的 加入,当 x 为 40,45 以及 49 时,玻璃样品中观察到了近红外宽带发光现象;BaO 含量进一步增加,当 x = 10—30 时,近红外发光现象消失;而当玻璃中 Bi 浓度很低时,在 0.5Bi₂O₃-50B₂O₃-50BaO 及 1Bi₂O₃-50B₂O₃-50BaO 玻璃中发 现了近红外发光现象,且存在多个发光峰.对铋离子近红外发光机理进行了初步的探讨.

关键词:近红外发光,Bi离子,非桥氧 PACS: 78.55.Qr, 78.55.-m

DOI: 10.7498/aps.62.037804

1引言

随着计算机网络和通讯技术的飞速发展,超大 容量光纤通讯系统需求提上了议程,超宽带光纤 放大器的开发已成为一个研究热点.目前,为了获 得超宽带的光纤放大器,人们主要将目光放在稀土 离子激活的发光材料以及拉曼光纤放大器上,但这 些材料均存在各自的局限性[1]. 2001年,日本学者 Fujimoto 和 Nakatsuka 等^[2] 报道了 Bi 离子掺杂的 石英玻璃在 0.8 um LD 抽运作用下产生了波长范 围为 1000—1700 nm 的红外发光, 随后, 国内一些 研究小组^[3-6]开展了铋掺杂玻璃方面的研究工作, 2005 年 Dvoyrin 等^[7] 在 Bi 离子掺杂的光纤中实现 了波长为 1150—1300 nm 的激光输出. 这些研究表 明,采用掺 Bi 材料有望使用单个波长的抽运源实 现位于 1.2—1.6 µm 波段的超宽带光放大, 这无疑 将会给现有的数据传输系统带来一场新的革命.因 此,国内外掀起了Bi离子掺杂研究的热潮^[8-23],纷

纷开展了研究工作,研究 Bi 离子掺杂材料的发光 现象和发光机理,陆续发现了 Bi 离子近红外宽带 发射中存在多个发射峰^[24-29]以及部分掺 Bi 材料 中存在中红外发光现象^[29],这些新的现象将进一 步扩大掺 Bi 离子材料的应用领域.

目前已成功制备了一系列具有优异性能的 Bi 掺杂光学材料,包括玻璃以及单晶. 然而,所研究的 掺 Bi 玻璃体系存在的一个共同的问题是体系组成 复杂,为三元、四元甚至更多元体系,虽然多种组 分的加入可以改善玻璃的性能,但组分越复杂,影 响 Bi 离子红外发光的因素就越多,对其发光机理 的研究是不利的;而单晶具有生长周期长、成本高 的缺点. 此外,在以往掺 Bi 的玻璃和晶体中,作为 激活中心的 Bi 离子都是以少量掺杂的方式进入基 质中,其浓度一般不超过甚至远低于 5 mol%.

本实验中,选取组分单一的 Bi₂O₃-B₂O₃-BaO 体系玻璃作为研究对象,该玻璃体系制备工艺简单,可以克服目前玻璃体系过于复杂不利于机理研究

^{*}国家自然科学基金青年科学基金(批准号:61008045)和中央高校基本科研业务费专项资金资助的课题.

[†]通讯作者. E-mail: hjliujunfang@yahoo.com.cn

的问题以及单晶制备成本高、周期长的问题,研究 了高 Bi 离子浓度以及低 Bi 离子浓度下玻璃的近红 外发射谱以及 Raman 光谱.

2 实验方法

采用高温熔融法制备了 xBi₂O₃-50B₂O₃-(50x)BaO 玻璃 (摩尔比), x 分别选取为 50, 49, 45, 40, 30, 20, 10, 1 和 0.5. 采用分析纯的 BaCO₃、H₃BO₃ 以及 Bi₂O₃ 作为原料,精确称量后在研体中混合均 匀,将混合料放入石英坩埚中,在空气中于 850— 1150 °C 下熔融 30 min 后,将坩埚从高温炉中取出, 浇注在预热的不锈钢板上,然后将玻璃置于退火炉 中退火,关闭电源自然冷却至室温,得到透明玻璃, 玻璃颜色随 Bi₂O₃ 含量的增加逐渐加深至黄色,用 于性能测试.

使用法国 J-Y 公司的 Fluorophog-3 荧光光谱 仪、采用 808 nm 的激光二极管抽运源激发,测量 近红外发光,荧光寿命由 Tekreonix TDS 3020 数字 存储示波器记录, Raman 测试使用 LabRam-1B 光 谱仪进行测试,所有的性质测定都是在室温下进行.

3 结果与分析

图 1 为 50Bi₂O₃-50B₂O₃ 二元玻璃 (x = 50) 在 808 nm 抽运源下的发射光谱, 从图 1 中可以看出, 该玻璃样品中未观察到明显的近红外发光.



图 1 50Bi₂O₃-50B₂O₃ 玻璃在 808 nm 抽运源下的发射光谱

随后,50Bi₂O₃-50B₂O₃ 二元玻璃中加入 BaO, BaO 含量为 1 mol%,5 mol%以及 10 mol%的玻璃样 品近红外荧光谱如图 2 所示.加入 BaO 后,玻璃样 品中观察到了近红外宽带发光,中心波长分别位于 1289,1313 以及 1312 nm,半高宽约为 300 nm. 进一步增加 BaO 含量,同时减少 Bi₂O₃ 含量, 在 *x* = 30, 20, 10 的样品中, 1312 nm 处发光峰明显 减弱,如图 3 所示.



图 2 49Bi₂O₃-50B₂O₃-1BaO, 45Bi₂O₃-50B₂O₃-5BaO 及 40Bi₂O₃-50B₂O₃-10BaO 玻璃在 808 nm 抽运源下的发射光谱



图 3 30Bi₂O₃-50B₂O₃-20BaO, 20Bi₂O₃-50B₂O₃-30BaO 及 10Bi₂O₃-50B₂O₃-40BaO 玻璃在 808 nm 抽运源下的发射光谱

而当 BaO 含量增加至 50 mol%, Bi₂O₃ 含量仅 为 1 mol%及 0.5 mol% 时, 又重新观察到了近红外 发光 (示于图 4 中), 中心峰位于 1190 nm 附近, 半 高宽较窄, 与此同时, 还分别存在位于 1248, 1265, 1315, 1382 以及 1408 nm 的发射峰.

对比图 2 与图 4, Bi₂O₃ 掺杂浓度不同时, 近红 外发光的中心峰位发生了偏移, 中心峰分别位于低 浓度 (*x* = 0.5, 1) 时 1190 nm 左右和高浓度 (*x* = 49, 45, 40) 时 1300 nm 左右. 目前对 Bi 离子近红外发 光的起源众说纷纭, 更多的观点支持低价态 Bi 离 子是近红外发光中心, 理由包括: 高价 Bi 离子在高 温下不易稳定存在; 光学碱度原理; 还原剂的加入 或在还原气氛下, 近红外发光增强; 等等. 在我们 前期的研究工作中, 也认为近红外发光中心是源于 低价态 Bi 离子. 而中心峰位的不同在相关文献中 被认为是源于不同的发光中心,如 Bi:BaF₂ 单晶^[24] 中存在 1070 nm 和 1500 nm 处两个发光峰,在掺 Bi 纯 SiO₂ 光纤中^[25],分别存在位于 900—1000 nm 和 1400 nm 附近两个发光峰,均被归结于不同的发光 中心; 铋离子掺杂硅铝酸盐玻璃中^[26,27]存在 1100 和 1300 nm 两个发射峰,被归结为分别源于 Bi⁺和 BiO; 掺 Bi 离子的锗硅酸盐玻璃中^[28]存在 1100 和 1260 nm 两个发射峰,分别源于 Bi⁺和 Bi⁰;在 AlCl₃/ZnCl₂/BiCl₃ 玻璃中^[29] 1100 和 1300 nm 的 两个发射峰则分别归属于 Bi⁺和 Bi⁴⁺. 但都没有给 出确切的解释.本实验中 1190 nm 及 1300 nm 左右 的发射峰究竟是 Bi⁺, Bi⁰, BiO, Bi⁴⁺₂还是其他形式 的 Bi 离子引起的近红外发光、是否源于不同的发 光中心还需更多的工作.



图 4 1Bi₂O₃-50B₂O₃-50BaO 以及 0.5Bi₂O₃-50BaO 玻 璃在 808 nm 抽运源下的发射光谱



图 5 0.5Bi₂O₃-50B₂O₃-50BaO 玻璃样品荧光衰减曲线

此外,虽然采用 808 nm 的 LD 激发在低 Bi 离 子浓度 (x = 0.5, 1) 和高 Bi 离子浓度 (x = 49, 45, 40) 的硼酸钡玻璃中均产生了近红外发光,但红外发 射峰的峰形以及半高宽值却有较大差异,高 Bi 离 子浓度玻璃中观察到的是宽带发光,半高宽值高达 300 nm 左右, 而在低 Bi 离子浓度玻璃中观察到的 近红外发射峰半高宽值较窄, 只有约几十纳米左右, 且观察到了多个近红外发射峰. 而文献报道的均为 宽带发光, 尚没有多个近红外窄带发光的报道. 实 验中观察到的窄带发光是否是有别于文献报道中 的新的发光中心?为研究这一问题, 对窄带发光和 宽带发光分别进行了荧光寿命的测试, 结果如图 5 (0.5Bi₂O₃-50B₂O₃-50BaO 玻璃荧光衰减曲线)、图6 (45Bi₂O₃-50B₂O₃-5BaO 玻璃的荧光衰减曲线), 图6 (45Bi₂O₃-50B₂O₃-5BaO 玻璃的荧光衰减曲线)所 示, 得到样品的荧光寿命分别为 274 和 285 µs, 其 荧光寿命为同一数量级, 荧光衰减曲线均与一阶指 数拟合曲线相符, 与文献报道 Bi 离子荧光寿命相 一致. 因此, 窄带发光可以排除是源于 Bi³⁺, Bi²⁺ 的 可能性, 应也是源于低价 Bi 离子, 但出现窄带发光 的原因有待进一步的研究工作.



图 6 45Bi₂O₃-50B₂O₃-5BaO 玻璃样品荧光衰减曲线

综观图 1—4,我们可以发现在 xBi₂O₃-50B₂O₃-(50-x)BaO 玻璃中,在 Bi₂O₃含量较低 (x 为 0.5, 1) 以及 Bi₂O₃含量较高 (x 为 40, 45, 49)的玻璃样品 中均观察到了 808 nm LD 激发下的近红外发光,而 在 Bi₂O₃含量居中 (x 为 10, 20, 30)的玻璃样品以 及 50Bi₂O₃-50B₂O₃二元玻璃样品中却未观察到明 显的近红外发光.根据文献报道,作为激活中心的 Bi 离子掺量较低,一般不超过甚至远低于 5 mol%, 而关于高 Bi 离子浓度掺杂近红外发光的研究目前 较少,仅在 Bi₂O₃-GeO₂二元体系玻璃、微晶玻璃、 单晶以及 Bi₂O₃-B₂O₃ 玻璃中有过报道 ^[30-32].在本 实验中,即使 Bi₂O₃ 浓度高达 40 mol%, 45 mol%以 及 49 mol%,在 808 nm 激发下仍可观察到近红外 发光.为了探讨其发光机理,对样品玻璃进行了 Raman 光谱测试,结果分别示于图 7— 图 9 中.

图 7 为 50Bi₂O₃-50B₂O₃ 玻璃的 Raman 图谱, 可观察到位于 157 cm⁻¹ 处的峰和 279 cm⁻¹ 处的 峰,其中157 cm⁻¹处的峰为与重金属有关的振动峰 (如 Bi—O),279 cm⁻¹处的峰归属于铋氧多面体中 Bi—O—Bi 键的振动模^[33].研究表明,Bi₂O₃ 能进 入玻璃的结构网络之中,由于 Bi³⁺的极化率较大, Bi—O 趋向共价键,Bi₂O₃ 本身虽不能成玻,但在玻 璃中 Bi₂O₃ 的加入量可以很大,可以认为含 Bi₂O₃ 高的组分中,Bi₂O₃ 应起玻璃生成体的作用.因此, 在 50Bi₂O₃-50B₂O₃ 玻璃中,Bi 离子形成的不对称 铋氧多面体完全有可能组成空间的结构网络.



图 7 50Bi₂O₃-50B₂O₃ 玻璃的 Raman 图谱

在 50Bi₂O₃-50B₂O₃ 玻璃中, 加入 BaO 来替代 部分 Bi₂O₃, BaO 为网络外体, 如图 8 所示, 随着 BaO 含量的增加, 200—400 cm⁻¹ 特征振动峰宽化, 表明铋氧多面体变形程度的增加, 在部分样品中观 察到了 620 cm⁻¹ 左右的肩峰, 归属于 Bi—O⁻ 非桥 氧振动, 900—1500 cm⁻¹ 左右散射峰归属于 B—O⁻ 非桥氧的振动.

当加入 BaO 含量较高,而 Bi₂O₃ 含量较低时, 认为 Bi₂O₃ 对网络结构的影响较小,玻璃中网络形 成体为 B₂O₃,根据 Raman 光谱分析 (见图 9),B₂O₃ 以硼氧结构基团存在,500—900 cm⁻¹ 间的振动峰 为不同的硼氧结构基团形成的,分别归属于 BO₄ 四 面体,B₃O₆³⁻,二硼酸盐基团的振动,BaO 为网络外 体,起断裂结构网络作用,导致部分桥氧转变为非 桥氧,1442 cm⁻¹ 处的峰为非桥氧振动峰,表明玻璃 结构中存在非桥氧.

以上分析表明,在 xBi₂O₃-50B₂O₃-(50-x)BaO 玻璃中,随 Bi₂O₃ 含量的逐渐减少,玻璃由铋氧多 面体、硼氧多面体共同组成的结构网络转变为硼 氧多面体组成的结构网络,随 BaO 的加入,结构网 络发生断裂,非桥氧开始存在,可以从 Raman 光谱 中 620 cm⁻¹ 左右的肩峰的出现、900—1500 cm⁻¹

左右散射峰的增强得到验证. 在我们前期 Bi 掺杂 硼酸钡玻璃近红外发光的研究工作中,结合 Raman 光谱及可见波段激发发射谱分析认为近红外发光 与非桥氧结构有关^[34],在文献中也有相关报道^[35]. 本实验中,随 BaO 的加入,先是出现近红外宽带发 光,随后红外发光消失,继而又观察到了近红外窄 带发光,原因何在?分析认为可能与低价态 Bi 离子 浓度有关. 在 50Bi2O3-50B2O3 玻璃中, Bi 离子形成 了铋氧多面体,三维网络结构使 Bi³⁺ 稳定存在,此 时,观察不到明显的近红外发光;随 BaO 含量增加, 非桥氧增加,非桥氧的形成使铋离子可以以低价 态形式稳定存在于含有非桥氧的玻璃间隙中,形成 了近红外发光中心,因此观察到了近红外发光;而 BaO 含量进一步增加,低价态 Bi 离子浓度的增加 导致近红外发光消失;但 BaO 含量增加到 50 mol%, 样品中 Bi₂O₃ 含量很低时, 低价态 Bi 离子又形成 了近红外发光中心.



图 8 $xBi_2O_3-50B_2O_3-(50-x)BaO$ (x = 30, 45) 玻璃的 Raman 图谱



图 9 1Bi2O3-50B2O3-50BaO 玻璃的 Raman 图谱

4 结 论

采用高温熔融法制备了 xBi₂O₃-50B₂O₃-(50-x)BaO 玻璃,对其近红外发光性能进行了研 究,其红外发光峰位及半高宽值受玻璃组分的影响, 得出如下结论.

1)低 Bi 离子浓度(为 0.5 mol%, 1 mol%)和高 Bi 离子浓度(为 49 mol%, 45 mol%, 40 mol%)的硼 酸钡玻璃中均产生了近红外发光,但红外发射峰的 峰形以及半高宽值却有较大差异,高 Bi 离子浓度 玻璃中观察到的是中心峰位在1300 nm 左右的宽 带发光,半高宽值高达 300 nm;而在低 Bi 离子浓度 玻璃中观察到的近红外发射峰位于1190 nm 左右, 半高宽值较窄,且观察到了多个近红外发射峰.

2) 近红外发光与结构网络中非桥氧有关:在 50Bi₂O₃-50B₂O₃ 玻璃中, Bi₂O₃ 和 B₂O₃ 均为网络 形成体, 三维网络结构使 Bi³⁺ 稳定存在, 没有观察 到近红外发光;随着 BaO 的加入(x 为 49, 45, 40),结 构中非桥氧含量的增加,部分铋离子以低价态的形 式稳定存在于玻璃间隙中,形成了发光中心,从而 获得高 Bi₂O₃ 浓度下近红外发光;当 BaO 含量进一 步增加(x 为 10, 20, 30),低价态 Bi 离子浓度的增加 导致近红外发光消失;而 BaO 含量增加到50 mol%, 样品中 Bi₂O₃ 含量很低时(仅为 0.5 mol%, 1 mol%), 低价态 Bi 离子的存在又重新形成了近红外发光.

- [1] Yamada M, Ono H, Ohishi Y 1998 Electron. Lett 34 1490
- [2] Fujimoto Y, Nakatsuka M 2001 Jpn. J. Appl. Phys 40 L279
- [3] Peng M Y, Qiu J R, Cheng D P 2004 Opt. Lett. 29 1998
- [4] Peng M Y, Qiu J R, Cheng D P 2005 Opt. Lett 30 2433
- [5] Meng X G, Qiu J R, Peng M Y 2005 Opt. Express 13 1628
- [6] Meng X G, Qiu J R, Peng M Y 2005 Opt. Express 13 1635
- [7] Dvoyrin V V, Mashinsky V M Bulatov L I 2006 Opt. Lett. 31 2966
- [8] Arai Y, Suzuki T, Ohishi Y 2007 Appl. Phys. Lett. 90 261110
- [9] Sun H T, Miwa Y, Shimaoka F 2009 Opt. Lett. 34 1219
- [10] Sokolov V O, Plotnichenko V G, Dianov E M 2008 Opt. Lett 33 1488
- [11] Ren J, Wu B, Jiang X 2007 Appl. Phys. B 88 363
- [12] Ren J, Qiu J R, Cheng D P 2008 J. Alloys and Compounds 463 L5
- [13] Zhou S F, Dong H F, Zeng H P 2007 Appl. Phys. Lett. 91 061919
- [14] S F, Jiang N, Zhu B 2008 Advanced Functional Materials 18 1407
- [15] Peng M Y, Zhao Q Z, Qiu J R 2009 J. Am. Ceram. Soc. 92 542
- [16] Zhou S F, Jiang N, Zhu B 2009 Advanced Functional Materials 19 2081
- [17] Xia H P, Wang X J 2006 Appl. Phys. Lett. 89 051917
- [18] Xia H P, Wang X J 2008 Spectrochimica Acta A 70 122
- [19] Xia H P, Wang X J 2006 Optics Communications 268 75
- [20] 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

- [21] Su L B, Xu J, Zhou P 2009 Opt. Lett. 34 2504
- [22] Xu J, Zhao H Y, Su L B 2010 Opt. Express 18 3385
- [23] Fujimoto Y, Nakatsuka M 2003 Appl. Phys. Lett. 82 3325
- [24] Ruan J, Su L B, Qiu J R 2009 Opt. Express 17 5136
- [25] Dvoyrin V V, Mashinsky V M, Dianov A A 2005 31st European Conference on Optics Communication Glasgow, Scotland 4 949
- [26] Yang Z W, Liu Z L, Song Z G 2011 Materials Research Innovations 15 264
- [27] Zhou D C, Liu Z L. Song Z G 2012 Acta Phys. Sin. **61** 127802 (in Chinese) [周大成, 刘志亮, 宋志国 2012 物理学报 **61** 127802]
- [28] Zhang N, Qiu J R, Dong G P 2012 Journal of Materials Chemistry 22 3153
- [29] Alexey N R, Zukhra T F, Alexander A V 2012 Opt. Expres 20 7212
- [30] Alexey N R, Zukhra T F, Denis M Z 2011 Optical Materials 33 631
- [31] Guo X, Li H J, Su LB 2012 Optical Materials 34 675
- [32] Yu P S, Su LB, Zhao H Y 2011 Optical Materials 33 831
- [33] Baia L, Stefan Rn, Kiefer W 2002 Journal of Non-Crystalline Solids 303 379
- [34] Liu J F, Su LB Xu J 2012 Acta Phys. Sin. 61 127806 (in Chinese) [刘 军芳, 苏良碧, 徐军 2012 物理学报 61 127806]
- [35] Su L B, Zhou P, Xu J 2009 Opt. Express 17 13554

Preparation and near-infrared luminescence properties of Bi₂O₃-B₂O₃-BaO glasses*

Liu Jun-Fang^{1)2)†} Su Liang-Bi³⁾ Xu Jun³⁾

1) (College of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

2) (Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials (Tongji University), Ministry of Education, Shanghai 200092, China)

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

China)

(Received 19 June 2012; revised manuscript received 13 September 2012)

Abstract

 $xBi_2O_3-50B_2O_3-(50 - x)BaO$ glasses are prepared by melting method. Their infrared luminescence spectra, fluorescence decay curves and Raman scattering spectra are measured. No obvious near-infrared (NIR) luminescence is observed in $50Bi_2O_3-50B_2O_3$ glass under 808 nm laser diode (LD) pumping. Adding BaO, broadband NIR luminescences are observed in $40Bi_2O_3-50B_2O_3-10BaO$ glass, $45Bi_2O_3-50B_2O_3-50B_2O_3-50B_2O_3-50B_2O_3-50B_2O_3-1BaO$ glass. With the increase of BaO concentration, no obvious NIR luminescences are observed in $30Bi_2O_3-50B_2O_3-20BaO$ glass, $20Bi_2O_3-50B_2O_3-30BaO$ glass and $10Bi_2O_3-50B_2O_3-40BaO$ glass. The NIR emissions with several emission peaks appear in $0.5Bi_2O_3-50B_2O_3-50BaO$ glass and $1Bi_2O_3-50B_2O_3-50BaO$ glass. The mechanism for the emission is investigated preliminarily.

Keywords: near infrared emission, Bi ions, non-bridging oxygen

PACS: 78.55.Qr, 78.55.-m

DOI: 10.7498/aps.62.037804

^{*} Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61008045) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China.

[†] Corresponding author. E-mail: hjliujunfang@yahoo.com.cn