

铋离子掺杂 $RO-Al_2O_3-SiO_2$ 玻璃近红外超宽带发光性质*

周大成 刘志亮 宋志国 杨正文 何禧佳 王荣飞 焦清 邱建备†

(昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650093)

(2011 年 10 月 27 日收到; 2011 年 11 月 16 日收到修改稿)

研究了碱土金属氧化物对 Bi 离子掺杂 $RO-Al_2O_3-SiO_2$ ($R = Ca, Sr, Ba$) 玻璃近红外超宽带发光性质的影响. 结果表明: 玻璃样品在不同抽运源激发下都可检测到较强的近红外超宽带发光. 在 808 nm 激光激发下, 随着碱土金属离子半径的增加, Bi 离子在 1 300 nm 附近的近红外发光强度显著增加, 荧光半高宽逐渐增加, 其荧光寿命最长可超过 600 μs ; 而在 690 nm 激光激发下, 随着碱土金属离子半径的增加, Bi 离子在 1 100 nm 附近的近红外发光呈减弱趋势, 荧光半高宽逐渐增大, 半高宽最大可超过 400 nm. 近红外发光可能源于两种不同形式铋的发光中心. 针对上述结果探讨了该玻璃体系中 Bi 离子近红外发光的机理.

关键词: 铋离子掺杂硅铝酸盐玻璃, 近红外发光, 超带宽, 碱土金属氧化物

PACS: 78.20.-e, 42.70.Ce

1 引言

随着室温下可连续工作的半导体激光器的发明, 以及掺铒光纤放大器 (erbium doped fiber amplifiers, EDFA) 的产生, 使光波分复用 (wavelength division multiplexing, WDM) 技术实用化^[1], 大大推动了信息化时代的历史进程. 但 EDFA 等稀土掺杂光纤放大器只能在有限的波段范围实现光放大^[2], 随着光通讯技术的迅猛发展, 其所能提供的增益频谱范围已经不能满足实际需要. 另一方面, 光纤制备技术的改进使光纤通讯的可用窗口覆盖了 1.2—1.7 μm 的整个近红外波段. 基于以上几点, 人们提出了使用一根光纤, 一个抽运源, 实现整个光通讯波段光放大.

2001 年, Fujimoto 等^[3]报道铋掺杂的硅酸盐玻璃在 0.8 μm 激光抽运下得到 1.3 μm 近红外宽带发光. 铋离子掺杂玻璃近红外发光具有带宽宽, 荧光寿命较长的优点, 因此, 有望应用于宽带光纤放

大器和超短脉冲激光等领域, 并受到国内外研究人员的广泛关注.

但是铋的超宽带红外发光的机理的还存在较大争议. Fujimoto 等^[4-6]将超宽带荧光归结于高价态铋离子 (Bi^{5+}) 的发光, 并把这种现象归结为 Bi^{5+} 在基态 1S_0 和激发态 $^3D_{3,2,1}$, 1D_2 之间能级跃迁所引起的发光. Qiu 等^[7-9]则认为红外发光源于低价态铋离子 (如 Bi^+) 或者 Bi 的团簇.

众多研究结果表明, 铋掺杂玻璃近红外超宽带发光性质除了受铋离子价态因素决定外, 还强烈依赖于玻璃基质环境, 同时玻璃基质对铋离子的价态也会产生影响. 从材料角度而言, 硅酸盐玻璃与其他玻璃基质相比具有良好的化学耐久性及热稳定性, 有利于光纤的拉制, 与传统的硅基光纤之间可以进行更好的熔接. 硅酸盐玻璃成玻璃范围较大, 因此可通过调节玻璃组分实现对光活性离子周围配位结构的调控. 本文通过固定玻璃基质中硅铝摩尔组分, 研究了不同波长抽运源激发下, 碱土金属离子半径变化对铋掺杂硅铝酸盐玻璃近红外发光

* 国家重点基础研究发展计划 973 项目 (批准号: 2011CB211708), 云南省自然科学基金资助项目 (批准号: 2009CC009) 和国家自然科学基金 (批准号: 51002068) 资助的课题.

† E-mail: qiu@kmust.edu.cn

性质的影响,并探讨了 Bi 离子近红外发光机理.

光半高宽逐渐增加,最宽可达 207 nm.

2 样品制备与特性表征

2.1 硅酸盐玻璃的制备

熔融法制备铋离子掺杂硅铝酸盐玻璃样品,其组成为 $25R\text{O}-15\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{SiO}_2-1\text{Bi}_2\text{O}_3$ (摩尔分数,下同, $R = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 简称为 RASB. 实验所用原料为 Bi_2O_3 (99.99%), Al_2O_3 (99.99%), SiO_2 (99.99%), CaCO_3 (99.99%), SrCO_3 (99.99%), BaCO_3 (99.99%). 按样品组分称取混合料 20 g, 经过充分研磨, 放入刚玉坩埚中于 1600°C 的硅钼棒电炉中熔融 2 h, 将熔融液倒入已预热至 300°C 的不锈钢模具中, 用不锈钢板压制成型. 将热处理后的玻璃切割加工成 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$, 实施抛光处理以满足光谱测试的要求.

2.2 样品的性能及表征

用日本 Hitachi 公司的 U-4100 型分光光谱仪测试样品吸收曲线. 用日本 Hitachi 公司的 F-7000 型荧光光谱仪, 以氙灯为激发源测定样品在可见光波段的荧光光谱. 用 ZOLIX SBP300 光谱仪测试样品的近红外荧光光谱 (1000 nm 和 1800 nm), 用 808 nm 和 690 nm 半导体激光器作为激发光源. 近红外荧光寿命利用 808 nm 波长的半导体激光器作为激发光源, 信号通过 TRIAX550 光谱仪中的 InGaAs 光电探测器检测, 然后用示波器 (Tektronix TDS3052) 显示波形, 并记录下来.

3 结果与讨论

图 1 是 RASB 玻璃样品的吸收光谱. 从图 1 中可以看出, 在 470 nm 和 710 nm 附近存在较强的吸收, 而在未掺杂铋离子的玻璃中未观察到任何吸收峰, 因此 470 nm 和 710 nm 处的吸收峰可以归结为铋离子的能级跃迁, 且随着碱土金属离子半径的增加, 470 nm 和 710 nm 处吸收峰逐渐增强.

图 2 为 RASB 玻璃在 808 nm 的半导体激光激发下的近红外荧光光谱. 荧光发射峰值位于 1300 nm 附近, 发光范围覆盖了 1000—1700 nm, 从图 2 中看出, 随着碱土金属离子半径增加 Bi 离子在 1300 nm 附近的近红外发光强度显著增加, 荧

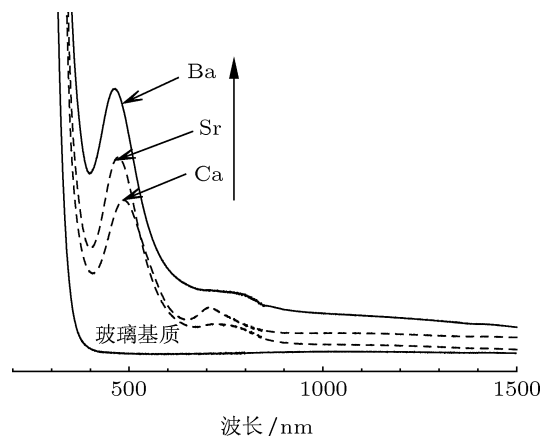


图 1 RASB ($R = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 玻璃的吸收光谱图

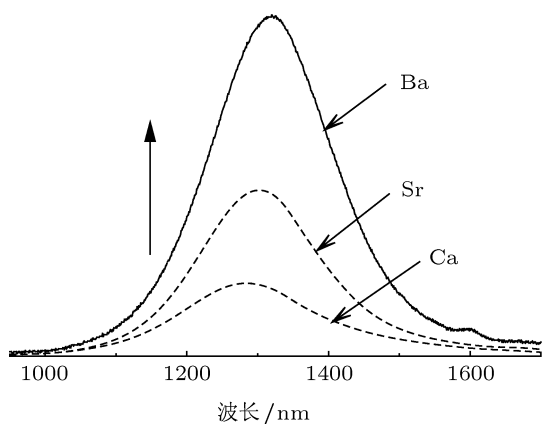


图 2 Bi 掺杂 RASB ($R = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 玻璃在 808 nm 激光激发下的红外荧光光谱

图 3 为 RASB 玻璃中 808 nm 激光激发下荧光寿命随着碱土金属离子半径变化曲线, 由图 3 可知, 随着离子半径的增加, 荧光寿命与近红外荧光强度同样呈增加趋势, 其最长可达 630 μs , 显示该材料有望作为近红外光放大增益介质.

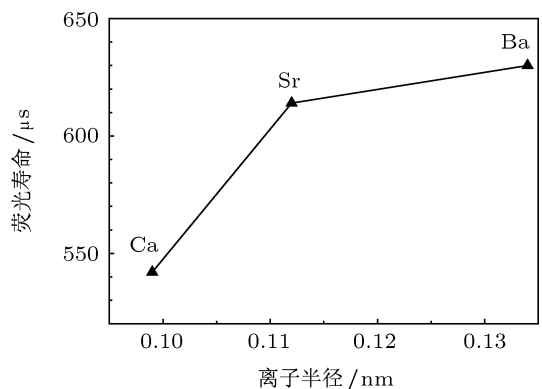


图 3 在 808 nm 激光激发下 Bi 掺杂 RASB 玻璃的荧光寿命随碱土金属离子半径的增加而变化的曲线

根据吸收光谱, 发现在 710 nm 处有明显的吸收带, 因此我们选择 690 nm 半导体激光器作为激发光源, 研究了玻璃近红外发光光谱的变化. RASB 玻璃在 690 nm 激光激发下的近红外光谱图如图 4 所示. 在 690 nm 激光激发下, 玻璃发射出的近红外光中心峰位在 1100 nm, 波长范围覆盖了 900–1700 nm, 其荧光半高宽最宽超过 400 nm. 随着离子半径的增加发光强度呈减弱趋势, 与 808 nm 激发下发光强度的变化趋势相反. 近红外发光中心峰位向长波方向移动, 这可能与 Bi 离子周围的配位环境有关.

由于玻璃结构的不同, 铋掺杂玻璃呈现出不同的发光性质, 其原因归结为可能存在着不同价态的 Bi 离子发光中心^[10]. 对于红外发光中心, 一般认为超宽带红外发光不可能源于高价 (Bi^{5+}). 因为 Bi^{5+} 常存在于强碱性物质譬如 NaBiO_3 中, 当温度升高到一定程度 (400 °C 以上) 时, NaBiO_3 会分解, Bi 就会以 Bi^{3+} 等低价态离子存在^[11,12]. Bi_2O_3 在高温下也会分解, Bi 会以 Bi^{2+} , Bi^+ 甚至 Bi 金属的形式存在^[12], 说明铋掺杂硅铝酸盐玻璃中的红外发光源于低价的 Bi 离子. 在我们前期研究工作中发现在铋掺杂的锗酸盐玻璃体系中, 随着光学碱度的降低更有利于低价态形式的 Bi 存在^[13]. 基于上述理由, 我们认为 Bi 掺杂玻璃红外发光源于 Bi^+ 以及 $\text{BiO}^{[14,15]}$.

从图 4 中可以看出: 在 690 nm 激发下发光光谱并不呈现正态分布, 经过高斯拟合分峰后发现除了 1100 nm 的发射峰外, 在 1300 nm 处还存在着一个与 808 nm 激发下相对应的发光峰. 说明超宽带近红外发光可能源于两种不同的发光中心, 而 690 nm 激光可以同时激发这两种发光中心. 在已报道的铋掺杂 RbPb_2Cl_5 晶体中存在 1080 nm 附近的近红外发光, 并将其推测为 Bi^+ 的发光^[16,17], 由此我们推测 1100 nm 近红外发光源于 Bi^+ , 而 1300 nm 的近红外发光源于 Bi^{2+} . 根据光学碱度理论, 随着碱土金属离子半径增大, 玻璃基质的光学碱度随之增加, Bi 离子的价态分布发生变化, 低价态 Bi^+ 逐渐转化为高价态的 BiO 甚至 Bi^{3+} , 从而导致 1100 nm 发光减弱, 1300 nm 发光增强.

目前有关 Bi 掺杂材料的发光机理研究较多的是 Bi^{3+} 掺杂的晶体或玻璃. 所以一般可见荧光归结为 Bi^{3+} 的发光. 对应 $^3P_{0,1} \rightarrow ^1S_0$ 能级跃迁. 图 5 为 Bi 掺杂 RASB 玻璃的激发光谱图以及在 300 nm

紫外光激发下, 不同碱土金属的 RASB 玻璃的可见荧光发射光谱图. 从图 5 中可见, 410 nm 是典型的 Bi^{3+} 发光^[18–21], 且发光强度随着碱土金属离子半径的增加而增强, 从而进一步印证了上述推论.

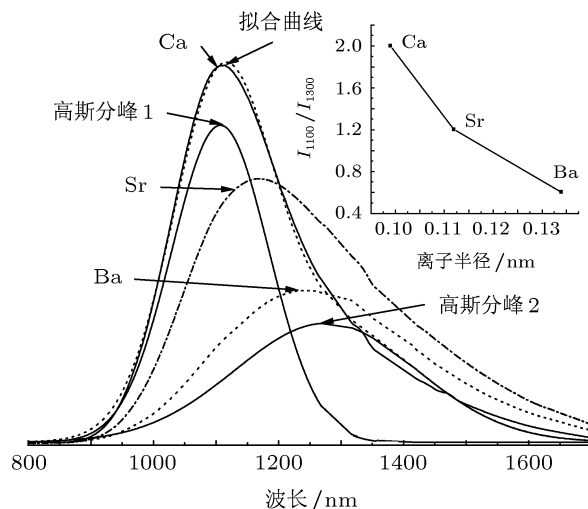


图 4 Bi 掺杂 RASB 玻璃在 690 nm 激光激发下的红外荧光光谱及高斯分峰结果

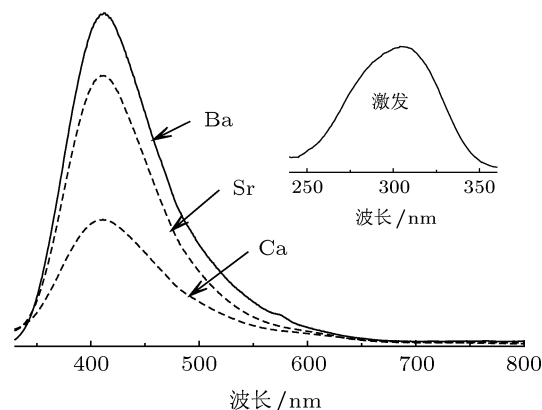


图 5 Bi 掺杂 RASB 玻璃的激发光谱图以及 300 nm 激发下可见发光光谱图

4 结论

研究了不同抽运源下碱土金属氧化物对 Bi 离子掺杂 $\text{RO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ($R = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 玻璃近红外超宽带发光性质的影响.

1. 在 808 nm 激光激发下, 随着碱土金属离子半径增加 Bi 离子在 1300 nm 附近的近红外发光强度显著增强, 荧光半高宽逐渐增加, 其荧光寿命最长可超过 600 μs .

2. 在 690 nm 激光激发下, 可以得到覆盖 800 nm 至 1700 nm 的近红外发光, 且随着碱

土金属离子半径的增加, 发光中心红移, 荧光半高宽逐渐增大, 半高宽最大可超过 400 nm; 近红外发光通过高斯分峰对应得到 1100 nm 和 1300 nm 的两个发射峰, 说明铋的超宽带近红外发光可能源于两种不同的发光中心, 而且两者可被 690 nm 激光同时激发.

3. 根据光学碱度理论及实验结果, 我们推测 1100 nm 近红外发光源于 Bi^{3+} , 而 1300 nm 的近红外发光源于 BiO , 碱土金属离子半径增大导致玻璃基质的光学碱度增加, 有利于高价态的铋离子 (BiO) 存在.

-
- [1] Deng D 2003 *Principle of optical Fiber Communication* (Beijing: Posts & Telecom Press) p117
 - [2] Zhou S, Feng G, Bao J, Yang H, Qiu, J 2006 *J. Mater. Res.* **22** 1435
 - [3] Fujimoto Y, Nakatsuka M 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**(3B) L279
 - [4] Fujimoto Y, Nakatsuka M 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 293
 - [5] 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]
 - [6] Wang X J, Xia H P 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2725 (in Chinese) [王雪俊, 夏海平 2007 物理学报 **56** 2725]
 - [7] Meng X, Qiu J, Peng M, Chen D, Zhao Q, Jiang X, Zhu C 2005 *Opt. Express* **13** 1635
 - [8] Peng M, Qiu J, Chen D, Meng X, Zhu C 2005 *Opt. Lett.* **30** 2433
 - [9] Zhou P, Su L P, Li H J, Yu J, Zheng L H, Yang Q H, Xu J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2827 (in Chinese) [周朋, 苏良碧, 李红军, 喻军, 郑丽和, 杨秋红, 徐军 2010 物理学报 **59** 2827]
 - [10] Bamford C R 1977 *Colour Generation and Control in Glass* (New York: Elsevier Sci Publ Comp) p244
 - [11] Reroux R, Studer F, Michel C, Raveau B 1990 *Phys. Rev. B* **41** 193
 - [12] Salem-Suqui S, Alp E E, Mini S M, Ramanathan M, Campuzano J C, Jennings G, Faiz M, Pei S, Dabrowski B, Zheng Y, Richards D R, Hinks D G 1991 *Phys. Rev. B* **43** 5511
 - [13] Chi G W, Zhou D C, Song Z G, Qiu J B 2009 *Opt. Mater.* **31** 945
 - [14] Shestakov O, Breidohr R, Demes H, Setzer K D, Fink E H 1998 *J. Mol. Spectrosc.* **190** 28
 - [15] Ren J J, Yang L Y, Qiu J R, Chen D P, Jiang X W, Zhu C S 2006 *Solid State Commun.* **140** 38
 - [16] Okhrimchuk A G, Butvina L N, Dianov E M, Lichkova N V, Zagorodnev V N, Boldyrev K N 2008 *Opt. Lett.* **33** 2182
 - [17] Zhao H Y, Yu P S, Guo X, Su L B, Li X N, Fang X M, Yang Q H, Xu J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 097802 (in Chinese) [赵衡煜, 俞平胜, 郭鑫, 苏良碧, 李欣年, 方晓明, 杨秋红, 徐军 2011 物理学报 **60** 097802]
 - [18] Blasse G, Bril A 1968 *J. Chem. Phys.* **48** 217
 - [19] Shin S H, Jeon D Y 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 5986
 - [20] Strivastava A M, Beers W W 1999 *J. Lumin.* **81** 293
 - [21] Strivastava A M 1999 *Mater. Res. Bull.* **34** 1391

Super broadband near infrared luminescence properties in Bi-doped aluminosilicate glasses*

Zhou Da-Cheng Liu Zhi-Liang Song Zhi-Guo Yang Zheng-Wen He Xi-Jia
Wang Rong-Fei Jiao Qing Qiu Jian-Bei[†]

(School of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(Received 27 October 2011; revised manuscript received 16 November 2011)

Abstract

Influences of alkaline earth oxides on super broadband near infrared luminescence properties from Bi-doped $RO-Al_2O_3-SiO_2$ ($R = Ca, Sr, Ba$) aluminosilicate glasses are investigated. The results show that under different pumping sources, the near infrared (NIR) luminescence shows different behaviors. Under 808 nm excitation, the infrared emission located at 1300 nm with lifetime more than 600 μs is observed, whose intensity increases with the increase of ionic radius. However, under 690 nm excitation, the luminescence at 1100 nm with a full width at half maximum of 400 nm decreases with the increase of ionic radius. According to the above results, it is suggested that infrared emissions may originate from Bi^{+} and BiO .

Keywords: Bi-doped aluminosilicate glass, infrared luminescence, super broad band, alkaline earth

PACS: 78.20.-e, 42.70.Ce

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB211708), the Natural Science Foundation of Yunnan Province (Grant No. 2009CC009), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51002068).

[†] E-mail: qiu@kmust.edu.cn