

掺铋离子 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ 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⁾ 唐慧丽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)

(2011 年 8 月 2 日收到; 2011 年 11 月 8 日收到修改稿)

采用高温熔融法制备了掺 Bi 离子的 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ 玻璃, 测定了样品玻璃的近红外以及可见光区的激发、发射谱、荧光衰减曲线以及 Raman 光谱. 在 808 nm 波长光的激发下, 在掺 Bi 离子的 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ 玻璃中发现了近红外发光现象, 且存在多个发光峰, 讨论了玻璃网络结构对 Bi 离子发光的影响, 对其发光机理进行了初步的探讨.

关键词: 近红外发光, Bi 离子, 硼酸盐基团

PACS: 78.55.Qr, 78.55.-m, 78.30.-j

1 引言

80 年代末至 90 年代初研制成功的掺铒光纤放大器 (EDFA) 给人类的通信带来了一场革命, 随着计算机网络和通讯技术的发展, 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 等^[2]报道了 Bi 离子掺杂的石英玻璃在 0.8 μm LD 抽运作用下产生了波长范围为 1000—1700 nm 的红外发光, 令人更加激动的是, 2005 年俄罗斯科学家 Dianov 等^[3]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^[4-33], 纷纷开展了研究工作.

虽然已成功制备了一系列具有优异性能的 Bi 掺杂光学材料, 但对 Bi 离子红外宽带发光的机理却众说纷纭, 其红外宽带发光的原因有以下几种推断: 五价态 Bi 离子^[19-22,27]、一价态 Bi 离子^[7-18,23-26]、Bi 离子或原子团簇^[28,29]、色心^[30]. 令人遗憾的是, 直至目前为止, 都没有足够的证据证明究竟是 Bi 的何种价态引起的超宽带发光.

在本实验中, 以 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ 二元体系玻璃作为基质材料, 掺入 Bi 离子, 对其近红外发光、可见光区发光、荧光寿命以及 Raman 光谱进行了研究.

2 实验方法

高温熔融法制备了 Bi 离子掺杂的 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ 玻璃, 其中 $\text{BaO/B}_2\text{O}_3$ 比 (摩尔比) 分别为 2:1, 1:1, 1:2 和 1:4, 配制成组分为 $67\text{BaO-33B}_2\text{O}_3-1\text{Bi}_2\text{O}_3$, $50\text{BaO-50B}_2\text{O}_3-1\text{Bi}_2\text{O}_3$, $33\text{BaO-67B}_2\text{O}_3-1\text{Bi}_2\text{O}_3$, $20\text{BaO-80B}_2\text{O}_3-1\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的玻璃, 分别编号为 BaB2:1, BaB1:1, BaB1:2, BaB1:4. 采用分析纯

* 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专项资金资助的课题.

† E-mail: hjiunfang@yahoo.com.cn

的 BaCO_3 , H_3BO_3 以及 Bi_2O_3 作为原料, 精确称量后在研钵中混合均匀, 将混合料放入石英坩埚中, 在空气中于 1150°C 下熔融 1 h 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, 用于性能测试.

使用法国 J-Y 公司的 Fluorophog-3 荧光光谱仪、采用 450 W 功率的 Xe 灯以及 808 nm 的激光二极管抽运源激发, 测量可见发光和近红外发光, 荧光寿命由 Tekreoni 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

3.1 近红外发射光谱

图 1 是掺 Bi 离子 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ 玻璃在 808 nm 抽运源下的发射光谱, 从图 1 中可以看出, 不同组分的玻璃其红外发光现象有所不同. 样品玻璃 BaB2:1 中观察到了位于 1189 nm 处的近红外发光, 并在 1235 nm 处出现了肩峰; 随 BaO 含量减少, 样品玻璃 BaB1:1 中观察到了位于 1060 nm, 1190 nm, 1408 nm 以及 1578 nm 的发射峰, 与样品 BaB2:1 相同的是, 1190 nm 处的发射峰存在肩峰; 而样品 BaB1:2 中观察到了红外宽带发光, 发射峰值位于 1298 nm 处, 半高宽约为 220 nm, 其荧光衰减曲线如图 2 所示, 由 808 nm 激光二极管

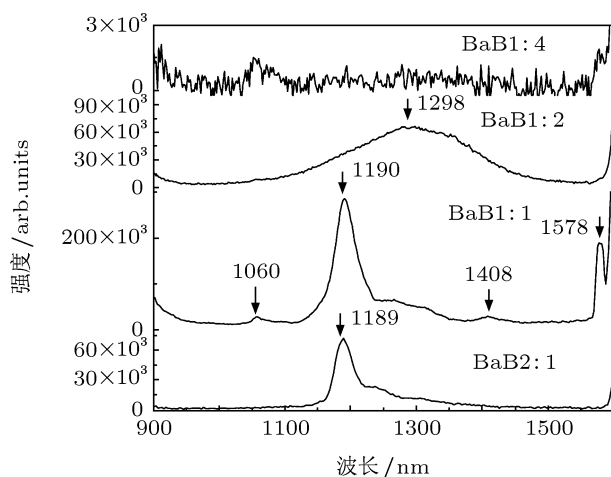


图 1 掺 Bi 离子 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ 玻璃在 808 nm 抽运源下的发射光谱

激发, 检测 1298 nm 波长, 实验所得到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

寿命为 160 μs ; 当 BaO 含量进一步减少, 样品玻璃 BaB1:4 中没有观察到任何的近红外发光现象.

结果表明, Bi 离子的近红外发光受到样品组成的影响: 随着 BaO 含量的减少, 红外发光由多个较窄的发射峰转变为宽带发光, 而当 BaO 含量进一步减少时, 发光消失.

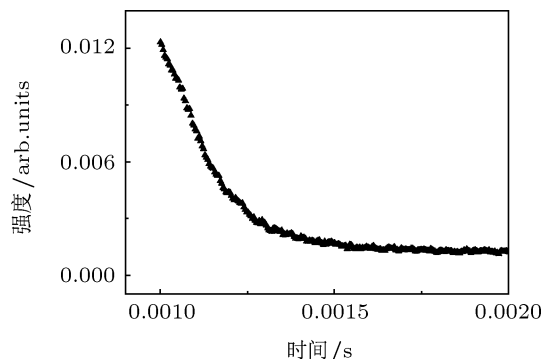


图 2 样品玻璃 BaB1:2 中 1298 nm 处的衰减曲线

3.2 可见光区激发、发射谱

为了进一步研究掺 Bi 离子的硼酸钡玻璃近红外发光机理, 观测了其在可见光区的发射光谱及其对应的激发光谱. 目前研究认为 Bi 离子可见波段的发光源于 Bi^{3+} 以及 Bi^{2+} , 对电子构型为 $6s^2$ 的 Bi^{3+} 及电子构型为 $6s^2 6p^1$ 的 Bi^{2+} 的能级结构已经达成了共识 [16,31-37], 如图 3 所示. Bi^{3+} 有两个激发峰, 第一激发峰对应于 $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ 电子跃迁, 位于 240 nm 左右, 第二激发峰对应于 $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ 的跃迁, 位于 310—390 nm 波段内, 在紫外光的激发下, 可发射出蓝光 ($^3P_1 \rightarrow ^1S_0$); Bi^{2+} 的激发峰分别对应于 $^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$ (紫外), $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2(2)}$ (蓝光) 及 $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2(1)}$ (橙光) 电子跃迁, 发射峰对应于 $^2P_{3/2(1)} \rightarrow ^2P_{1/2}$ 的电子跃迁.

结果如图 4 所示. 样品玻璃中均观察到了位于 320—340 nm 波段内的激发峰, 分析可知归属于 Bi^{3+} 的吸收 ($^1S_0 \rightarrow ^3P_1$), 在样品 BaB2:1, BaB1:2 中分别观察到了位于 488 nm, 426 nm 的激发峰, 归属于 Bi^{2+} 的吸收 ($^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2(2)}$); 对样品 BaB2:1, BaB1:1, BaB1:2 及 BaB1:4 分别采用 340 nm, 343 nm, 332 nm 以及 322 nm 波长的光激发时, 分别观察到了峰值位于 554 nm, 508 nm, 468 nm 以及 450 nm 的宽带发光, 发光范围覆盖了蓝色及橙色波段, 对其进行高斯分峰, 如样品 BaB1:1, 可见波段发光由 487 nm 及 580 nm 的发

光组成, 根据文献, 分别归结于 Bi^{3+} 的 $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ 的电子跃迁以及 Bi^{2+} 的 $^2P_{3/2(1)} \rightarrow ^2P_{1/2}$ 的电子跃迁.

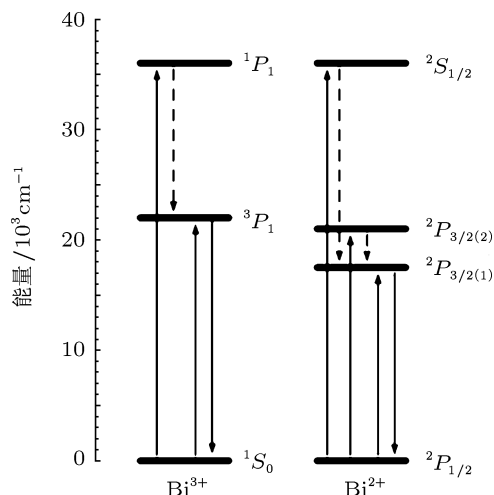


图3 Bi^{3+} 、 Bi^{2+} 能级图

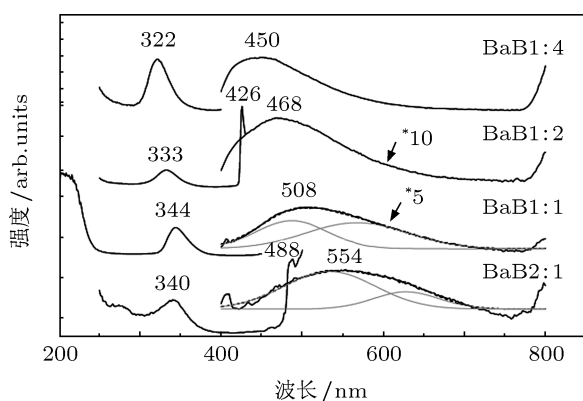


图4 掺 Bi 离子 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ 玻璃在可见光区的发射及其对应激发谱

以上实验结果表明, 在同一样品中, Bi 离子可以以 Bi^{3+} 、 Bi^{2+} 等不同价态的混合形式存在, 当采用 Bi^{3+} 激发峰对样品进行激发时, 可以观察到 Bi^{2+} 的发光, 表明 Bi^{3+} 与 Bi^{2+} 之间可能存在能量传输.

3.3 Raman 光谱

以上结果表明, Bi 的近红外发光以及可见光区的发光均受到玻璃组分的影响, 即受 BaO 或 B_2O_3 含量多少的影响. 实验中所采用的玻璃组分为简单

的硼酸盐玻璃体系, 其中, 硼酸盐基团具有多种结构: 平面 BO_3 三角形和 BO_4 四面体基本结构单元, 以及由平面 BO_3 三角形和 BO_4 四面体等基本结构单元组成的更大的结构单元, 如四硼酸盐基团、二硼酸盐基团、偏硼酸盐基团等, 为了从结构角度分析 Bi 的近红外发光, 对玻璃样品进行了 Raman 光谱测试, 结果如图 5 所示.

就所研究的组成范围内的玻璃而言, 它们的 Raman 谱由位于 $490\text{--}523\text{ cm}^{-1}$, $630\text{--}656\text{ cm}^{-1}$, $749\text{--}774\text{ cm}^{-1}$, 803 cm^{-1} , $925\text{--}927\text{ cm}^{-1}$, 1163 cm^{-1} , $1363\text{--}1445\text{ cm}^{-1}$ 等区域的峰构成, 表 1 综合了文献对有关硼酸盐基团的特征 Raman 谱的指定, 参考上述的谱线指定, 对图 5 的结果做如下的分析和讨论:

$749\text{--}774\text{ cm}^{-1}$ 区域: 文献中将此区域的峰分别归于四硼酸盐基团、二硼酸盐基团以及偏硼酸盐基团的振动. 从图 5 中可以看出, 该区域的大分子基团是玻璃中主要的结构基团, 其峰位和强度随组分不同而改变.

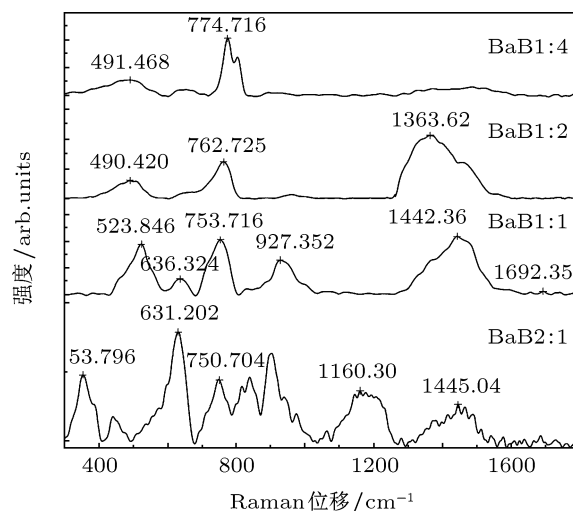


图5 掺 Bi 离子 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ 玻璃的 Raman 图谱

$925\text{--}927\text{ cm}^{-1}$ 区域, 1163 cm^{-1} , $1361\text{--}1445\text{ cm}^{-1}$ 区域: 归结为玻璃中形成的非桥氧 (non-bridging oxygen, NBO) 振动. 可以看出, 在样品玻璃 BaB2:1, BaB1:1, BaB1:2 中, 分别存在位于以上几个区域的非桥氧振动峰, 且峰值较高, 反映了 NBO 含量的增加.

由 Raman 图谱可知, 所研究的组成范围内的 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ 玻璃结构基团较为复杂, 即存在四硼酸盐基团也存在二硼酸盐基团、偏硼酸盐等基

团, 且不是以单一的某种基团存在, 而是几种基团同时存在.

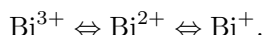
表 1 硼酸盐基团的 Raman 峰的指定

频率/cm ⁻¹	指定
490—523	[BO ₄] 四面体的反对称变形振动 [38]
630—656	硼氧基团 [B ₃ O ₆] ³⁻ 的振动 [39]
749—774	四硼酸盐基团、二硼酸盐基团、 偏硼酸盐基团的振动 [38—41]
803	硼氧基团 [B ₃ O ₆] ³⁻ 的振动 [38—41]
925—927	[BO ₃] 三角体的 B-O ⁻ 键的振动 [42]
1163	二硼酸盐基团中的 B-O ⁻ 键的振动 [42]
1363—1445	偏硼酸盐基团中的 B-O ⁻ 键的振动 [43]

3.4 发光机理的探讨

众所周知, Bi 离子红外宽带发光中心的起源争论不休, 在本实验中, 对 BaO-B₂O₃:Bi 玻璃体系进行了相关的实验, 作出如下分析:

首先, 已有研究表明, 高温下 Bi₂O₃ 容易发生分解反应, Bi³⁺ 分解为低价态 Bi 离子, 在熔体中存在如下动态平衡:



根据近红外及可见光区光谱结果, 随着 BaO 含量的降低, 可见光区发射谱中心峰位向短波长方向移动, 表明 Bi²⁺ 含量逐渐降低, 与此同时, Bi 的近红外发光随 BaO 含量降低到一定程度时, 发光峰消失. 根据动态平衡, Bi²⁺ 会向更低价态转变, 如 Bi⁺ 甚至是金属 Bi. 随 BaO 含量增加, Bi²⁺ 含量增加, 更低价态 Bi 离子含量增加的可能性加大, 样品中观察到了近红外发光, 由此推断, Bi 的近红外发光中心与低价态的 Bi 离子相关, 如 Bi⁺, Bi 原子团簇或 Bi 离子团簇.

其次, 相关实验结果表明玻璃的近红外发光以及可见光区发光均受玻璃组分的影响, 而玻璃组分的变化引起结构基团的变化. Raman 结果表明在 BaO-B₂O₃ 玻璃中硼酸盐基团较为复杂, 但可以发现这样一个趋势: Bi 离子的近红外发光与玻璃结构中非桥氧的含量密切相关, 当 BaO 含量较低时, 在样品 BaB1:4 中, NBO 含量很少, 该样品中无近红外发光. 这与文献 [25] 中的报道一致, 文中, 在掺 Bi

离子的 SrB₄O₇ 玻璃、多晶中存在较强的非桥氧振动峰, 观察到了近红外宽带发光, 而在同组分的单晶中不存在非桥氧振动峰, 没有发现近红外发光.

本实验 BaO-B₂O₃ 玻璃中, B₂O₃ 为网络形成体, BaO 为网络外体, 起断裂结构网络的作用. 当 BaO 含量较少时, 如图 5 中样品玻璃 BaB1:4, 主要的结构基团为四硼酸盐基团, 这种三维网络结构使 Bi³⁺ 稳定存在; 随 BaO 含量的增加, 硼酸盐结构基团解聚, 桥氧断裂, NBO 含量增加, 利于低价态 Bi 离子的存在 [25]. 这与上述熔体中存在的动态平衡分析结果是一致的, 即 Bi 的近红外发光与低价态 Bi 离子有关.

综合以上分析, 掺 Bi 离子的 BaO-B₂O₃ 玻璃中近红外发光中心与非桥氧结构相关, 并与低价态 Bi 离子有关, 但究竟是 Bi⁺ 还是 Bi 原子团簇或离子团簇引起的近红外发光还需更多的实验工作.

此外, 虽然采用 808 nm 的 LD 激发在掺 Bi 的 BaO-B₂O₃ 玻璃样品中产生了近红外发光, 但红外发射峰的峰形以及半高宽值与以往文献报道有所不同, 文献报道的均是一个较宽的近红外发射峰, 半高宽值可高达 300 nm, 在本实验中, 仅在样品 BaB1:2 中观察到了近红外的宽带发光, 与报道一致, 而在样品 BaB2:1 中, 1189 nm 处发射峰半高宽值较窄, 伴随一肩峰, 样品 BaB1:1 中观察到了多个近红外发射峰.

结合 Raman 图谱, 可以发现, 相比而言, 观察到宽带发光的 BaB1:2 样品玻璃的振动峰较为单一, 而 BaB2:1, BaB1:1 样品玻璃的振动峰较为复杂, 硼酸盐基团以多种结构基团形式存在. 借鉴文献 [29] 中的结构图, Bi 离子占据硼酸盐基团的间隙位置, 推断 BaB1:2 样品中硼酸盐基团较为简单, 提供的微环境结构较为单一, 从而形成了宽带发光, 而样品 BaB2:1, BaB1:1 中, 具有复杂的硼酸盐结构基团, 不同结构基团中非桥氧使发光中心有多个不同的微环境结构, 观察到了肩峰或多个发光峰, 而对于样品 BaB1:4, 虽然其硼酸盐基团也较为单一, 但如上所述, 其 NBO 含量较低, 不利于低价态 Bi 离子存在, 因此未观察到近红外发光. 肩峰的存在以及多个发光峰存在的原因还有待于进一步的研究工作.

4 结论

在掺 Bi 的 BaO-B₂O₃ 玻璃中观察到了近红外发光, 其红外发光峰位、强度以及半高宽值受玻璃

组分的影响. 近红外发射光谱结果表明, 随玻璃体系中 BaO 含量的减少, 红外发光由多个较窄的发射峰转变为宽带发光, 当 BaO 含量减少到一定程度时, 近红外发光消失; 而与此同时, 可见光区激发、发射谱分析表明, 在同一样品中, Bi 离子可以以 Bi^{3+} , Bi^{2+} 等不同价态的混合形式存在, 随 BaO

含量增加, Bi^{2+} 含量增加, 更低价态 Bi 离子含量增加的可能性加大; Raman 光谱分析表明, 随 BaO 含量的减少, NBO 含量减少. 推断近红外发光中心与玻璃中的非桥氧相关且与低价态 Bi 离子相关, 如 Bi^+ , Bi 原子团簇或 Bi 离子团簇.

- [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] Dvoyrin V V, Mashinsky V M, Bulatov L I 2006 *Opt. Lett.* **31** 2966
- [4] Arai Y, Suzuki T, Ohishi Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 261110
- [5] Sun H T, Miwa Y, Shimaoka F 2009 *Opt. Lett.* **34** 1219
- [6] Sokolov V O, Plotnichenko V G, Dianov E M 2008 *Opt. Lett.* **33** 1488
- [7] Peng M Y, Qiu J R, Cheng D P 2004 *Opt. Lett.* **29** 1998
- [8] Peng M Y, Qiu J R, Cheng D P 2005 *Opt. Lett.* **30** 2433
- [9] Meng X G, Qiu J R, Peng M Y 2005 *Opt. Express* **13** 1628
- [10] Meng X G, Qiu J R, Peng M Y 2005 *Opt. Express* **13** 1635
- [11] Ren J, Wu B, Jiang X 2007 *Appl. Phys. B* **88** 363
- [12] Ren J, Qiu J R, Cheng D P 2008 *J. of Alloys and Compounds* **463** L5
- [13] Zhou S F, Dong H F, Zeng H P 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 061919
- [14] Peng M Y, Wu B T, Da N 2008 *Journal of Non-Crystalline Solids* **354** 1221
- [15] Qiu J R, Peng M Y, Ren J J 2008 *Journal of Non-Crystalline Solids* **354** 1235
- [16] Zhou S F, Jiang N, Zhu B 2008 *Advanced Functional Materials* **18** 1407
- [17] Peng M Y, Zhao Q Z, Qiu J R 2009 *J. Am. Ceram. Soc.* **92** 542
- [18] Zhou S F, Jiang N, Zhu B 2009 *Advanced Functional Materials* 192081
- [19] Xia H P, Wang X J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 051917
- [20] Xia H P, Wang X J 2008 *Spectrochimica Acta A* **70** 122
- [21] Xia H P, Wang X J 2006 *Optics Communications* **268** 75
- [22] 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]
- [23] Su L B, Xu J, Zhou P 2009 *Opt. Lett.* **34** 2504
- [24] Ruan J, Su L B, Qiu J R 2009 *Optical Express* **17** 5163
- [25] Su L B, Zhou P, Xu J 2009 *Optical Express* **17** 13554
- [26] Xu J, Zhao H Y, Su L B 2010 *Optical Express* **18** 3385
- [27] Fujimoto Y, Nakatsuka M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3325
- [28] Khonthon S, Morimoto S, Arai Y 2007 *J. Ceramic Society Jap.* **115** 259
- [29] Sokolov V O, Plotnichenko V G, Dianov E M 2008 *Opt. Lett.* **33** 1488
- [30] Sharonov M Y, Bykov A B, Petricevic V 2008 *Opt. Lett.* **33** 2131
- [31] Blasse G, Bril A 1968 *J. Chem. Phys.* **48** 217
- [32] Srivastava A 1998 *J. Lumin.* **78** 239
- [33] Andrey N, Akira Y, Martin M 2006 *J. Cryst. Growth.* **92** 236
- [34] Zhang H J, Su Q 1998 *Chinese J. Lumin.* **9** 231 (in Chinese) [张洪杰, 苏锵 1998 发光学报 **9** 231]
- [35] Blasse G, Meijerink A, Nomes M, Zuidema J 1994 *J. Phys. Chem. Solids.* **55** 171
- [36] Mariska A. Hamastra, Hilda F. Folkerts, Geroge Blasse 1994 *J. Mater. Chem.* **4** 1349
- [37] Chi G W, Zhou D C, Song Z G 2009 *Optical Materials* **31** 945
- [38] Guo F Q 1997 *Materials Science Engineering* **15** 39 (in Chinese) [郭凤岐 1997 材料科学与工程 **15** 39]
- [39] Guo F Q, Le X J, Cui W Q 1987 *J. Wuhan University of Technology* **1** 61 (in Chinese) [郭凤岐, 乐雄军, 崔万秋 1987 武汉工业大学学报 **1** 61]
- [40] Huang P N, Jin Y F, Huang X H 1984 *Acta Phys. Sin.* **33** 523 (in Chinese) [黄彭年, 金宜芬, 黄熙怀 1984 物理学报 **33** 523]
- [41] Jin Y F, Ji Y S, Chen X S, Huo G Q, Huang X H 1985 *Acta Phys. Sin.* **34** 1174 (in Chinese) [金宜芬, 季允送, 陈祥生, 霍根泉, 黄熙怀 1985 物理学报 **34** 1174]
- [42] Santos C N, Menses D D S, Echegut P, Neuville D R, Hernandez A C, Ibanez A 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 151901
- [43] Zhou L F, Lin H X, Chen W Luo L 2008 *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **69** 2499

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

Liu Jun-Fang^{1)2)†} Su Liang-Bi³⁾ Tang Hui-Li³⁾ 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 2 August 2011; revised manuscript received 8 November 2011)

Abstract

Bi-doped BaO-B₂O₃ glasses are prepared by the melting method. Visible and infrared luminescence spectra, fluorescence decay curve and Raman scattering spectra are measured. NIR emissions, not only one broadband emission peak but also several emission peaks, appear in Bi-doped BaO-B₂O₃ glass under 808 nm LD pumping. The effect of the network structure of BaO-B₂O₃ glass on the NIR emission is discussed, and the mechanism for the emission is investigated preliminarily.

Keywords: near infrared emission, Bi ions, borate group

PACS: 78.55.Qr, 78.55-m, 78.30.-j

* 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.

† E-mail: hjliujunfang@yahoo.com.cn