

结构自还原效应对铋掺杂碱土金属硅磷铝硼玻璃超宽带近红外发光的影响*

李永进¹⁾ 宋志国^{1)2)†} 李臣¹⁾ 万荣华¹⁾ 邱建备¹⁾²⁾ 杨正文¹⁾²⁾
尹兆益¹⁾²⁾ 王雪¹⁾ 王齐¹⁾ 周大成¹⁾²⁾ 杨勇¹⁾²⁾

1) (昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650093)

2) (昆明理工大学, 教育部稀有及有色金属先进材料教育部重点实验室, 昆明 650093)

(2012 年 12 月 14 日收到; 2013 年 1 月 27 日收到修改稿)

本文报道了结构自还原对铋掺杂碱土金属硅磷铝硼玻璃超宽带近红外发光性质的影响. 以 Eu 作为对比, 在空气气氛中采用高温熔融法分别制备了 Eu_2O_3 和 Bi_2O_3 掺杂的 $35\text{SiO}_2\text{-}25\text{AlPO}_4\text{-}12.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}12.5\text{B}_2\text{O}_3\text{-}15\text{RO}$ ($R = \text{Ca, Sr, Ba}$) 玻璃. 结果证实该玻璃中可发生 $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 的高温自还原现象, 且随着碱土金属离子半径增大 Eu^{2+} 的自还原性减弱; 同样条件下 Bi 位于 1300 nm 波段的近红外发光却随之增强, 而位于 1100 nm 波段近红外发光和源于 Bi^{2+} 的红光则减弱. 根据结构自还原机理及碱土离子半径变化对玻璃近红外超宽带发光性质的影响, 讨论了 Bi 离子的近红外发光中心的归属. 上述研究表明玻璃结构自还原特性可以为 Bi 近红外发光机理研究以及高效 Bi 掺杂超宽带近红外发光玻璃的设计提供一种有效的思路和方法.

关键词: 玻璃, 铋掺杂, 近红外发光, 自还原效应

PACS: 78.20.-e, 78.55.Qr, 42.70.Ce

DOI: 10.7498/aps.62.117801

1 引言

近年来, 铋掺杂玻璃由于在超宽带光纤放大器和可调谐激光器方面的潜在应用而受到国内外研究人员的广泛关注^[1-3]. 对于传统玻璃基质, 包括硼酸盐、硅酸盐、锆酸盐、磷酸盐、硫系以及卤素玻璃在内, 铋掺杂玻璃的近红外发光性质都已进行过研究^[2-11]. 但对于铋离子的近红外超宽带发光机理仍然存在争议, 国内外将其归结为 Bi^{5+} ^[12], Bi^{+} ^[13], Bi^0 ^[14] 或 Bi 团簇^[15] 甚至负价 Bi 二聚体^[16] 等发光机理. 值得注意的是, 近年来绝大多数研究结果支持近红外发光源于低价态铋离子. 例如, 在还原气氛中可以制备得到具有近红外发光的铋掺杂玻璃和晶体; 另一方面, 根据 Duffy 光学碱度理

论^[17], 即玻璃光学碱度低有利于低价态铋离子存在, 而相应的在低光学碱度的铋掺杂玻璃中往往具有近红外发光^[18]. 对于大多数玻璃, Bi_2O_3 是实现铋掺杂的一个主要成分来源. 因此在制备具有近红外发光的 Bi 掺杂玻璃过程中, 实现初始态的 Bi^{3+} 向近红外发光中心低价态 Bi 的转变及还原控制, 将成为其获得优异近红外发光性能的一个决定性因素.

对于变价离子掺杂材料, 除了传统的氧化还原方法 (如调整气氛还原性或者基质光学碱度) 以外, 高温下材料结构的自还原效应也是一种控制掺杂离子价态的有效方法. 这种非还原条件下的基质自还原现象首先是在多价态稀土离子如 Eu^{3+} , Sm^{3+} 等掺杂的多晶材料中发现, 其原理源于高温下的电荷补偿机理^[19-21]. 值得注意的是, Bi 离子在晶

* 国家重点基础研究发展计划 973 项目 (批准号: 2011CB211708)、国家自然科学基金 (批准号: 61265007) 和云南省自然科学基金资助项目 (批准号: 2012FD010) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: songzg@kmust.edu.cn

体材料中也具有这种自还原现象,例如苏锵、彭明营等在空气中制备硼酸盐晶体时观察到 $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{2+}$ 自还原现象^[22-24],徐军等在 $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 的单晶中发现了由 Bi^{3+} 向低价态转变的现象^[25,26],此外在卤化物晶体中也发现了类似的现象^[27-29].除了晶体材料以外,近年来研究发现在非晶态玻璃材料中同样可以实现低电负性三价稀土离子的自还原.例如在 Eu^{3+} 掺杂的硼磷酸盐、硼铝酸盐和铝硅硼玻璃体系中观察到了 $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 自还原现象^[19,30,31].然而对于玻璃中 Bi^{3+} 到 Bi 离子低价态自还原现象以及对其近红外发光影响的研究则鲜有报道.

需要指出的是,这种自还原现象仅出现在一些特殊结构材料中,并有一定的限制.Lian 和 Zhu 等人根据三价稀土离子在空气中自还原的机理提出了自还原条件的四条准则^[18,19,30,31].对于玻璃体系,最重要的两个条件是:1) 玻璃基质需具备由多四面体阴离子团(如 AlO_4 , BO_4 和 SiO_4)组成的稳固的三维网络结构;2) 玻璃基质阳离子与还原离子有相近的离子半径.在本文中,我们根据自还原结构原则,分别合成了 Eu_2O_3 和 Bi_2O_3 掺杂的 $35\text{SiO}_2\text{-}25\text{AlPO}_4\text{-}12.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}12.5\text{B}_2\text{O}_3\text{-}15\text{RO}$ ($R = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 玻璃,通过与 Eu 自还原性的对比,研究了该体系中玻璃结构自还原效应对 Bi 离子超宽带近红外发光的影响.

2 实验

2.1 样品制备

实验采用高温熔融法分别合成了 Eu_2O_3 和 Bi_2O_3 掺杂的 $35\text{SiO}_2\text{-}25\text{AlPO}_4\text{-}12.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}12.5\text{B}_2\text{O}_3\text{-}15\text{RO}$ ($R = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 玻璃,并分别简称为 Eu 和 Bi 掺杂 SPABR 玻璃.实验所用原料为 SiO_2 (4N, 阿拉丁), AlPO_4 (AR, 成都科龙), Al_2O_3 (4N, 惠尔光学深圳有限公司), H_3BO_3 (4N, 阿拉丁), CaCO_3 (4N, 国药试剂), SrCO_3 (4N, 阿拉丁), BaCO_3 (4N, 阿拉丁), Bi_2O_3 (4N, 阿拉丁), Eu_2O_3 (4N, 阿拉丁).将原料按化学计量比精确称量充分研磨后,装入氧化铝坩埚中在 1550°C 下熔融 60 min,然后将玻璃液迅速倾倒在预热好的不锈钢模具中冷却成型.将得到的玻璃切割成 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的样品,并进行抛光.

2.2 样品性能表征

吸收光谱采用日立公司的 U-4100 紫外-可见-红外分光光谱仪进行测试;激发光谱和发射光谱采用日立公司的 F-7000 荧光光谱仪进行样品的测试;近红外荧光光谱采用 ZOLIX SBP300 光谱仪进行测试, InGaAs 作为探测,测试激发源为 808 和 690 nm 半导体激光器.所有测试均在室温下进行.

3 结果与讨论

3.1 吸收光谱分析

图 1 是 Bi 和 Eu 掺杂 $35\text{SiO}_2\text{-}25\text{AlPO}_4\text{-}12.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}12.5\text{B}_2\text{O}_3\text{-}15\text{CaO}$ 玻璃的吸收光谱,从图中可以看到玻璃在 500 和 700 nm 出现了源于近红外发光 Bi 离子的特征吸收.而通常这类 Bi 掺杂玻璃的吸收由 500, 700, 800 及 1000 nm 四个波段组成,其中 500 和 700 nm 波段相对显著,而 800 及 1000 nm 波段吸收相对较弱,在一些玻璃体系中并不明显.对于 Eu 掺杂的玻璃,在 580, 530, 460 nm 附近则出现了分别对应 Eu^{3+} 离子从基态 7F_0 到 5D_0 , 5D_1 , 5D_2 跃迁的吸收峰,而该玻璃的吸收边相比于同基质的 Bi 掺杂玻璃从 350 nm 红移到 400 nm 左右,我们推测这可能是由于玻璃中出现了 Eu^{2+} 离子及其 $f \rightarrow d$ 跃迁引起的.吸收光谱表明,在该玻璃基质中具有 Bi 近红外发光中心,对于 Eu 掺杂体系一部分的 Eu^{3+} 被可能被还原为 Eu^{2+} ,并以 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 的形式共存.

3.2 Eu 掺杂 SPABR 玻璃可见光谱分析

为了进一步证实该玻璃结构的自还原性以及 Eu^{2+} 的存在,我们对玻璃中 Eu 离子的发光性质进行了研究.图 2 是 Eu 掺杂 SPABR ($R = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 玻璃在 380 nm 激发下的可见发射谱图.与吸收光谱的预计结果一致,在该玻璃中观察到了位于 390—570 nm 属于 Eu^{2+} 离子 $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 跃迁的宽带发射,以及属于 Eu^{3+} 离子 $4f$ 内跃迁尖锐的特征发射,同时也说明高温下这类玻璃基质中发生了 $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 的自还原现象.而在 Eu 掺杂的自还原体系中,通常可通过荧光光谱测量的方法来半定量地分析 Eu 离子还原效果.即通过 $(4f^65d \rightarrow 4f^7)/(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ 的相对强度比 $I_{\text{Eu}^{2+}}/I_{\text{Eu}^{3+}}$,来反映体系中 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 浓度比例变化情况.表 1 是

样品 RO 的碱土金属阳离子半径变化对 Eu 掺杂 SPABR 玻璃中 $I_{\text{Eu}^{2+}}/I_{\text{Eu}^{3+}}$ 的影响. 从表中可以看到, $I_{\text{Eu}^{2+}}/I_{\text{Eu}^{3+}}$ 的数值按 $\text{CaO} \rightarrow \text{SrO} \rightarrow \text{BaO}$ 的顺序降低. 因此, 可以认为在该玻璃体系中随着样品中碱土金属阳离子半径的增大, $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 的还原效应降低.

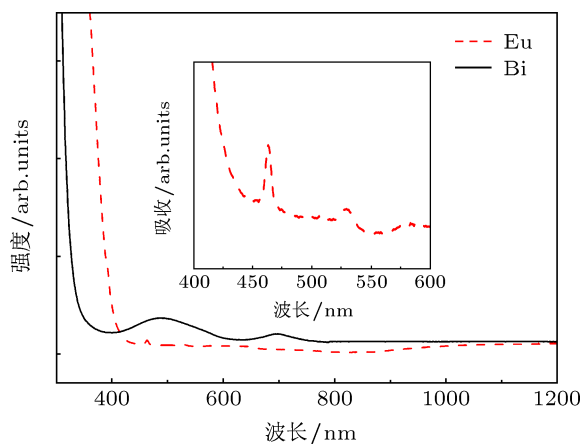


图 1 Bi 和 Eu 掺杂 $35\text{SiO}_2\text{-}25\text{AlPO}_4\text{-}12.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}12.5\text{B}_2\text{O}_3\text{-}15\text{CaO}$ 玻璃的吸收光谱

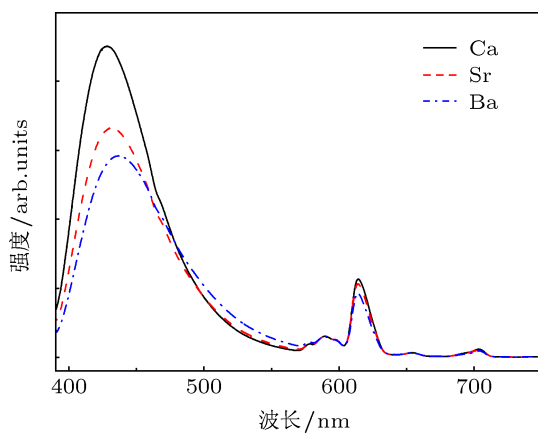


图 2 380 nm 激发下 Eu 掺杂 SPABR 玻璃的可见光谱图

表 1 Eu_2O_3 掺杂 SPABR 玻璃光谱参数的比较和碱土金属氧化物的光学碱度 (Λ)

RO	$I_{\text{Eu}^{2+}}/I_{\text{Eu}^{3+}}$	Λ
CaO	3.97	1.00
SrO	3.13	1.14
BaO	3.04	1.22

在 Eu_2O_3 掺杂自还原体系中出现的那种 $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 还原反应, 其源于在异价阳离子掺杂在刚性四面体阴离子基团包围下形成的电荷补

偿机理. 该机理已有大量的报道, 这里不再赘述. 但对自还原玻璃体系而言, $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 的还原反应还可能与玻璃基质的光学碱度有关^[17]. 硅酸盐玻璃熔体中的氧化还原平衡反应的研究表明^[18], 玻璃基质碱性的降低将导致其氧原子组态负电荷程度降低, 即导致较低的“电子施主能力”. 因此当玻璃中存在可变价阳离子时, 相对于较高价态的阳离子, 具有较低光学碱度的玻璃基质将偏向于较低价态阳离子的存在, 这是因为后者只需要较少负电荷以平衡电价. 因此, 报道也表明具有较低光学碱度的玻璃基质有利于较低价态 Eu^{2+} 离子的存在, 即可促进 Eu^{3+} 的还原^[32]. 同样这也是以往研究中低光学碱度玻璃利于 Bi 红外发光的重要原因. 表 1 中也给出了不同氧化物 RO 的光学碱度 (Λ)^[17,19]. 根据 Duffy 光学碱度理论很容易知道, SPABR 玻璃的光学碱度 (Λ) 以 $\text{CaO} \rightarrow \text{SrO} \rightarrow \text{BaO}$ 的顺序增大^[17,19]. 因此, Eu^{2+} 离子含量在 SPABR 玻璃中也以 $\text{CaO} \rightarrow \text{SrO} \rightarrow \text{BaO}$ 的顺序减少, 这与图 2 中的结果一致.

3.3 Bi 掺杂 SPABR 玻璃近红外和可见光谱分析

为了研究这种自还原特性对低价态 Bi 近红外发光中心的作用, 我们也分析了 Bi 掺杂 SPABR 玻璃的近红外发光特性. 图 3 是 Bi 掺杂 SPABR 玻璃在 808 nm 激光激发下的近红外发光谱图, 从图中可以看出, 在 808 nm 激光激发下观察到了 900—1700 nm, 发射峰位于 1300 nm 的近红外超宽带发光. 而随着基质中碱土金属离子半径的增大, Bi 的近红外发光强度增强, 中心峰发生红移. 但需要说明的是, 如前所述这类玻璃基质的光学碱度以 $\text{CaO} \rightarrow \text{SrO} \rightarrow \text{BaO}$ 的顺序而增大, 因此图 3 的结果与以往文献报道的 Bi 掺杂玻璃近红外发光结果相反: Ren 等发现随着玻璃组分中碱土金属离子半径的增大, Bi 的近红外发光强度减弱^[33]. 正如将铋近红外发光归结于低价态铋离子 (如 Bi^+), 无论从玻璃光学碱度对低价态离子还原性的影响还是从以往报道的结果来看, 普通玻璃中出现的 Bi 近红外发光随玻璃基质光学碱度增加而减弱的现象是合理的. 而在 SPABR 玻璃体系中, Bi 的近红外发光强度与光学碱度之间的关系却与先前报道的结果相反, 我们认为其原因可能是 SPABR 玻璃基质中自还原效应对低价态 Bi 近红外发光中心还原稳定的作用

程度超过了光学碱度.

正如前言所述, 基质阳离子半径与掺杂离子的半径差也是决定结构自还原作用的一个重要因素. 对 Eu 掺杂体系而言, 碱土金属离子中 Ca^{2+} 与 Eu^{2+} 的离子半径最为接近的, 因此无论从自还原还是光学碱度角度, 都与图 2 的结果一致. 但对 Bi 掺杂玻璃体系却有所不同, Bi^{2+} 以及 Bi^{3+} 不作为近红外发光中心已经被证实^[34], 因此近红外发光只可能源于 Bi^+ 或者 Bi^0 甚至 Bi 团簇这类更低价态的铋离子. 根据文献可知^[30], Bi^{3+} 和 Bi^0 的离子半径分别为 1.03 和 1.60 Å, 而 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} 的离子半径分别为 1.00, 1.17, 1.39 Å. 虽然目前还没有准确的 Bi^+ 离子半径的数据报道, 但不难推断应当介于 Bi^{3+} 和 Bi^0 两者之间, 而且应当更为接近 Ba^{2+} 离子的半径. 因此从半径差比 $D_{(\text{R}^{2+}-\text{Bi}^+)} = 100 \times (r_{\text{M}^{2+}} - r_{\text{Bi}^+}) / r_{\text{M}^{2+}}$ 来判断掺杂离子与被替换基质离子半径匹配度, 可以判断 Bi^+ 与 Ba^{2+} 离子半径最为接近, $D_{(\text{R}^{2+}-\text{Bi}^+)}$ 值最小. 因此在 SPABR 玻璃体系中, 与 Eu^{2+} 的还原不同, 虽然近红外发光的低价态铋离子如 Bi^+ , 与基质碱土金属阳离子的电价并不匹配, 但结构自还原效应对 Bi^+ 的作用却随着碱土金属离子半径的增大而显著增强, 因此出现了图 3 中所示的反常现象.

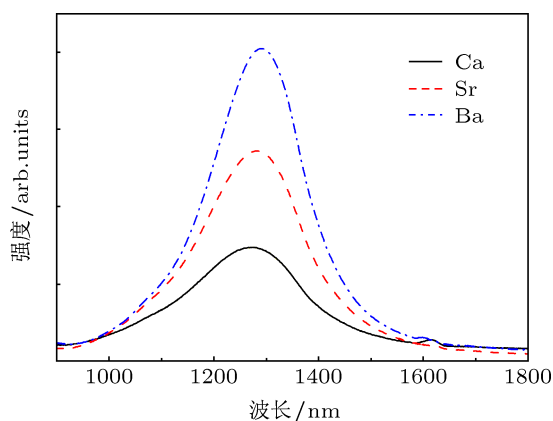


图 3 808 nm 激发下 Bi 掺杂 SPABR 玻璃的近红外发光光谱图

为了进一步说明 SPABR 玻璃中 Bi 离子的自还原反应对发光中心的影响, 我们研究了 700 nm 波段激发下的红外发光性质和 500 nm 波段激发下的可见发光性质. 图 4 是 SPABR 玻璃在 690 nm 激光激发下的近红外光谱图, 玻璃激发下可以得到从 800—1500 nm 中心峰位于 1100 nm 左右的近红外宽带发光, 且发光强度随着碱土金属离子半径的增

大而降低. 其结果与图 3 的刚好相反, 说明两者可能源于不同的 Bi 近红外发光中心, 而由于两者离子半径的不同, 玻璃基质的自还原性使两者发光呈相反的变化趋势.

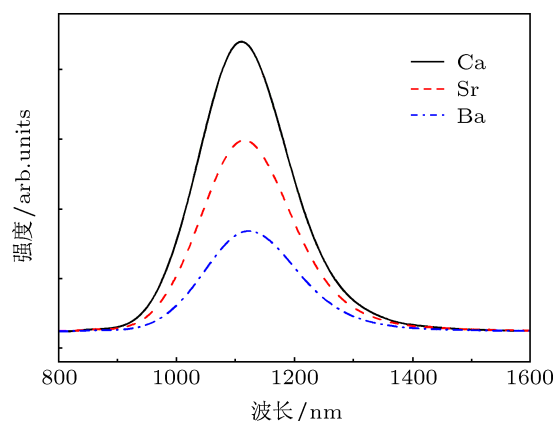


图 4 690 nm 激发下 Bi 掺杂 SPABR 玻璃的近红外发光光谱图

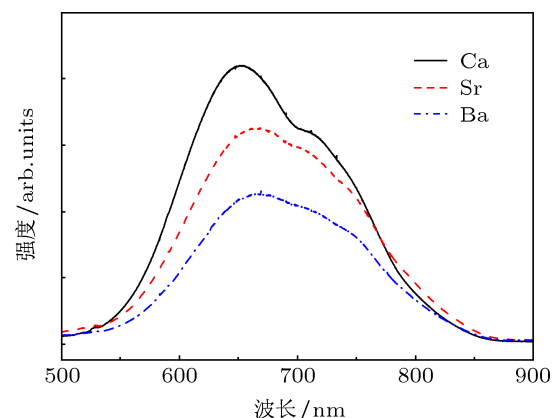


图 5 473 nm 激发下 Bi 掺杂 SPABR 玻璃的可见光谱图

图 5 中则是在 473 nm 激发下 Bi 掺杂 SPABR 的可见发射谱图, 图中可以看到 SPABR 玻璃发射出 500—850 nm 的宽带可见荧光, 而该宽带发光可以直观归结为由中心峰位于 660 和 730 nm 两个发射峰组成. 虽然 730 nm 的发射峰归属没有明确报道, 但 660 nm 红光是典型的 Bi^{2+} 离子特征发光, 对应于 Bi^{2+} 的 $^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$ 跃迁^[30]. 图中可以看到随着碱土金属离子半径的增大 Bi^{2+} 发光强度逐渐减弱, 间接地说明 Bi^{2+} 的含量也随之减少, 这与 1100 nm 波段近红外发光的变化趋势一致. 以往研究表明, Bi 位于 1100 nm 的近红外发光很可能源于更低价态的 Bi^0 ^[35,36]. 因此, 我们可以认为在 Bi 掺杂 SPABR 玻璃中, 基质氧化物的变化对近红外光和可见光发射结果可以归结为自还原效应对近红外发光中心 Bi^+ 诱导还原及稳定化. 即随着基质碱

土金属阳离子半径与 Bi^+ 的接近, 会促进 Bi^0 以及 Bi^{2+} 向 1300 nm 波段近红外发光中心 Bi^+ 的转化.

虽然没有进行荧光寿命的分析, 但荧光光谱也是分析 Bi 离子红外发光机理的一种有效手段. 本研究表明, 在 Bi 掺杂的自还原结构玻璃中基质阳离子半径匹配对于 Bi^+ 近红外发光中心的还原稳定化作用可能更为关键, 而电荷匹配原则的作用却并不显著. 这一点与原有三价稀土离子体系自还原机理有所不同, 其原因可能源于不同价态 Bi 离子自身的稳定性的差异, 也可能源于玻璃自还原结构的特性, 其原因还有待与进一步研究. 另外一方面, 研究结果同时表明这种结构自还原机理可以实现与玻璃光学碱度完全不同的影响规律, 通过玻璃基质结构实现对 1300 nm 波段近红外发光中心离子 (如 Bi^+) 的还原及稳定性, 从而获得近红外发光调控及增强. 因此这种玻璃结构的自还原特性可以为高效铋掺杂近红外玻璃的结构组分设计提供一种有效的方法和思路, 同时这类 Bi 掺杂玻璃也有望在可调谐激光器和宽带光纤放大器上得到应用.

4 结 论

1. 通过与 Eu 的比对, 证实了碱土硅磷铝硼玻璃具有结构自还原性, 其对 Eu^{3+} 的还原性随基质碱土金属离子半径增大而降低.

2. 在碱土硅磷铝硼玻璃中铋离子位于 1300 nm 波段的近红外发光随基质碱土金属离子半径增大而增强, 而位于 1100 nm 波段近红外发光和源于 Bi^{2+} 的红光则减弱; 根据结构自还原机理以及碱土金属离子半径的影, 我们推测 1300 nm 波段的近红外发光源于 Bi^+ 离子.

3. 玻璃结构自还原性对低价 Bi^+ 的还原稳定作用强于光学碱度的影响, 其更依赖于离子半径匹配而不是电价匹配, 这种效应可以增强铋掺杂 1300 nm 波段近红外光并有助于铋掺杂近红外发光玻璃组分的设计.

对昆明理工大学分析测试中心和云南省新材料制备与加工重点实验室给予测试方面的帮助表示感谢.

- [1] Dong G P, Xiao X D, Ren J J, Ruan J, Liu X F, Qiu J R, Lin C G, Tao H Z, Zhao X J 2008 *Chinese Physics Letters* **25** 1891
- [2] Peng M, Chen D, Qiu J, Jiang X, Zhu C 2007 *Opt. Mater.* **29** 556
- [3] Arai Y, Suzuki T, Ohishi Y, Morimoto S, Khonthon S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 261110
- [4] Zhou S, Feng G, Bao J, Yang H, Qiu J 2007 *J. Mater. Res.* **22** 1435
- [5] Hughes M, Suzuki T, Ohishi Y 2008 *JOSA B* **25** 1380
- [6] Hughes M A, Suzuki T, Ohishi Y 2010 *Opt. Mater.* **32** 1028
- [7] Hughes M A, Akada T, Suzuki T, Ohishi Y, Hewak D W 2009 *Opt. Express* **17** 19345
- [8] Peng M, Dong G, Wondraczek L, Zhang L, Zhang N, Qiu J 2011 *J. Non-Cryst. Solids* **357** 2241
- [9] Zhou S, Jiang N, Zhu B, Yang H, Ye S, Lakshminarayana G, Hao J, Qiu J 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 1407
- [10] Liu J F, Su L B, Tang H L, Xu J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 127806 (in Chinese) [刘军芳, 苏良碧, 唐慧丽, 徐军 2012 物理学报 **61** 127806]
- [11] Zhou D C, Liu Z L, Song Z G, Yang Z W, He X J, Wang R F, Jiao Q, Qiu J B 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 127802 (in Chinese) [周大成, 刘志亮, 宋志国, 杨正文, 何禧佳, 王荣飞, 焦清, 邱建备 2012 物理学报 **61** 127802]
- [12] Fujimoto Y 2009 *J. Am. Ceram. Soc.* **93** 581
- [13] Peng M, Zollfrank C, Wondraczek L 2009 *Journal of Physics: Condensed Matter* **21** 285106
- [14] Peng M, Sprenger B, Schmidt M A, Schwefel H L, Wondraczek L 2010 *Opt. Express* **18** 12852
- [15] Khonthon S, Morimoto S, Arai Y, Ohishi Y 2007 *Journal of the Ceramic Society of Japan* **115** 259
- [16] Sharonov M Y, Bykov A B, Petricevic V, Alfano R R 2008 *Opt. Lett.* **33** 2131
- [17] Duffy J A 1996 *J. Non-Cryst. Solids* **196** 45
- [18] Peng M, Wu B, Da N, Wang C, Chen D, Zhu C, Qiu J 2008 *J. Non-Cryst. Solids* **354** 1221
- [19] Liu S, Zhao G, Ruan W, Yao Z, Xie T, Jin J, Ying H, Wang J, Han G 2008 *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 2740
- [20] Zhang C, Yang J, Lin C, Li C, Lin J 2009 *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **182** 1673
- [21] Su Q, Zeng Q H, Pei Z W 2000 *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* **16** 293 (in Chinese) [苏锵, 曾庆华, 裴治武 2000 无机化学学报 **16** 293]
- [22] Wang C, Peng M, Jiang N, Jiang X, Zhao C, Qiu J 2007 *J. Mater. Sci. Lett.* **61** 3608
- [23] Peng M, Hong G 2007 *J. Lumin.* **127** 735
- [24] Peng M, Pei Z, Hong G, Su Q 2003 *J. Mater. Chem.* **13** 1202
- [25] Xu J, Zhao H, Su L, Yu J, Zhou P, Tang H, Zheng L, Li H 2010 *Opt. Express* **18** 3385
- [26] Su L, Yu J, Zhou P, Li H, Zheng L, Yang Y, Wu F, Xia H, Xu J 2009 *Opt. Lett.* **34** 2504
- [27] Okhrimchuk A G, Butvina L N, Dianov E M, Lichkova N V, Zagorodnev V N, Boldyrev K N 2008 *Opt. Lett.* **33** 2182
- [28] Su L, Zhao H, Li H, Zheng L, Ren G, Xu J, Ryba-Romanowski W, Lisiecki R, Solarz P 2011 *Opt. Lett.* **36** 4551
- [29] Zhou P, Su L B, 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]
- [30] Lian Z, Wang J, Lv Y, Wang S, Su Q 2007 *J. Alloys Compd.* **430** 257
- [31] Zhang Q, Liu X, Qiao Y, Qian B, Dong G, Ruan J, Zhou Q, Qiu J, Chen D 2010 *Opt. Mater.* **32** 427
- [32] Yang Z W, Liu Z L, Song Z W, Zhou D C, Yin Z Y, Zhu K, Qiu J B

- 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 6816
 [33] Ren J, Qiu J, Wu B, Chen D 2007 *Journal of materials research* **22** 1574
 [34] Song Z G, Li C, Li Y J, Yang Z W, Zhou D C, Yin Z Y, Wang Q, Yang Y, Zhao Z Y, Yu X 2012 *Mater. Res. Bull.* **48** 260
 [35] Kustov E F, Bulatov L, Dvoyrin V V, Mashinsky V M 2009 *Opt. Lett.* **34** 1549
 [36] Zheng J, Peng M, Kang F, Cao R, Ma Z, Dong G, Qiu J, Xu S 2012 *Opt. Express* **20** 22569

Effects of self-reduction of glass matrix on the broadband near infrared emissions from Bi-doped alkali earth aluminoborosilicate glasses*

Li Yong-Jin¹⁾ Song Zhi-Guo^{1)2)†} Li Chen¹⁾ Wan Rong-Hua¹⁾ Qiu Jian-Bei¹⁾²⁾
 Yang Zheng-Wen¹⁾²⁾ Yin Zhao-Yi¹⁾²⁾ Wang Xue¹⁾ Wang Qi¹⁾
 Zhou Da-Cheng¹⁾²⁾ Yang Yong¹⁾²⁾

¹⁾ (School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

²⁾ (Key Lab of Advanced Materials in Rare & Precious and nonferrous Metals, Ministry of Education, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(Received 14 December 2012; revised manuscript received 27 January 2013)

Abstract

We report the effects of self-reduction of glass matrix on the broadband near infrared (NIR) emissions from Bi-doped alkali earth aluminoborosilicate glasses. Bi₂O₃ -doped as well as Eu₂O₃ -doped as a comparison, 35SiO₂-25AlPO₄-12.5Al₂O₃-12.5B₂O₃-15RO (R = Ca, Sr, Ba) glasses were prepared in air. Results show that the self-reduction process of Eu³⁺ → Eu²⁺ occurs in this glass matrix. Meanwhile the intensity of NIR emission peaked at about 1300 nm increases with the increase in the radius of alkali earth ions, while the intensity of both NIR emission peaked at about 1100 nm and the red emission from Bi²⁺ decreases. Then the origins of infrared-emitting bismuth centers were discussed according to the correlation of the conversion of Bi ions with the size of alkali earth ions. The results of this work is helpful for understanding the nature of Bi-NIR-emission and may be a guide for the selection of composition of high performance Bi-doped glass.

Keywords: glasses, Bi-doped, infrared luminescence, self-reduction

PACS: 78.20.-e, 78.55.Qr, 42.70.Ce

DOI: 10.7498/aps.62.117801

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB211708), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61265007), and the Natural Science Foundation of Yunnan Province, China (Grant No. 2012FD010).

† Corresponding author. E-mail: songzg@kmust.edu.cn