

磷铝酸盐玻璃中铋离子近红外发光与光学碱度反常现象

宋志国^{1,2,3}, 李 臣¹, 杨正文^{1,2,3}, 尹兆益^{1,2,3}, 周大成^{1,2,3},
尚吉花¹, 余 雪^{1,2,3}, 邱建备^{1,2,3}

(昆明理工大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 云南省材料制备与加工重点实验室; 3. 稀有及有色金属先进材料教育部重点实验室, 昆明 650093)

摘 要: 研究了铋离子掺杂磷铝酸盐玻璃近红外发光与光学碱度的反常现象. 研究发现, 通过改变碱金属离子半径调节玻璃基质光学碱度, 在 808 nm 激光激发下铋离子位于 1300 nm 波段的近红外宽带发光强度随光学碱度的增大而增强, 而在 690 nm 激光激发下得到的 1100 nm 波段近红外发光强度则随着光学碱度的增大而减弱. 该玻璃 1300 nm 波段近红外发光强度与光学碱度依存关系与以往报道结果相反, 且也与 1100 nm 波段发光特性相反. 根据上述结果可以推测玻璃中 1100 和 1300 nm 波段的近红外发光源于不同价态的铋离子, 而该玻璃体系的基质结构自还原作用是导致上述现象产生的主要原因.

关 键 词: 铋掺杂; 近红外; 超宽带; 光学碱度; 玻璃

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

Abnormal Relationship between Optical Basicity and Infrared Luminescence Properties of Bismuth-doped Aluminophosphate Glass

SONG Zhi-Guo^{1,2,3}, LI Chen¹, YANG Zheng-Wen^{1,2,3}, YIN Zhao-Yi^{1,2,3}, ZHOU Da-Cheng^{1,2,3},
SHANG Ji-Hua¹, YU Xue^{1,2,3}, QIU Jian-Bei^{1,2,3}

(1. School of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Key Lab of materials of Yunnan Province, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 3. Key Lab of Advanced Materials in Rare & Precious and Nonferrous Metals (Kunming University of Science and Technology), Ministry of Education, Kunming 650093, China)

Abstract: The effect of optical basicity on near infrared (NIR) luminescence properties of bismuth-doped aluminophosphate glasses was investigated. The results show that with increase in the radius of alkali metal ions in glass host, the intensity of NIR emission band at about 1300 nm from Bi ions increases, while the intensity of NIR emission band at 1100 nm decreases. The dependence of intensity of NIR emission band at 1300 nm on the optical basicity of glass host is found to be opposite to those in previous reports as well as to that of NIR emission band at 1100 nm. The infrared emissions peaked at 1100 and 1300 nm may originate from different valent Bi ion, and the relationship between optical basicity and infrared luminescence of bismuth-doped aluminophosphate glasses can be due to the reduction effect of glass matrix.

Key words: bismuth doped; infrared fluorescence; optical basicity; glass

收稿日期: 2011-07-12; 收到修改稿日期: 2011-09-07

基金项目: 973 计划(2011CB211700); 云南省自然科学基金(2009CC009、2008027E)

973 Program (2011CB211700); Natural Science Foundation of Yunnan Province (2009CC009, 2008027E)

作者简介: 宋志国(1977-), 男, 博士, 副教授. E-mail: songzg@kmust.edu.cn

通讯作者: 邱建备, 教授. E-mail: qiu@kmust.edu.cn

近年来, 铋掺杂玻璃在超宽带光纤放大器和可调谐激光器方面的潜在应用, 受到国内外研究人员的广泛关注^[1-3]. 传统基质的铋掺杂玻璃基本都进行过研究, 包括硼酸盐、硅酸盐、锆酸盐、磷酸盐以及硫系玻璃等^[4-12]. 与铊、钕等传统稀土离子不同, 铋离子在近红外波段具有超宽带发光, 而且在大多数玻璃基质中, 铋离子的近红外光都能覆盖 1300~1700 nm 整个光纤的损耗窗口. 因此铋掺杂玻璃有望成为新型光线放大器材料, 克服现有光纤放大器 EDFA 增益带宽窄的不足.

到目前为止, 对于铋离子在玻璃中的近红外超宽带发光机制依然有所争论. 国内外将其归结为 Bi^{+} ^[8], Bi^{5+} ^[1-2,12], Bi 团簇^[13]甚至负价 Bi 二聚体^[14]等发光机理. 但越来越多的实验结果表明 Bi 的近红外发光源于低价态铋离子而并非高价态的 5 价离子; 而对于 Bi^{3+} 和 Bi^{2+} , 由于它们在晶体中的发光区别于玻璃, 也可以被排除在外. 根据 Duffy 光学碱度理论^[15], 即低的光学碱度利于低价态铋离子存在. Ren 等^[16]发现, 随着玻璃中碱土金属离子半径的增大或者碱土金属氧化物含量的增加, Bi 的近红外发光减弱; 而 Zhou 等^[17]也发现随着玻璃中碱金属氧化物含量增加也会显著降低 Bi 的近红外发光, 上述结果说明铋离子近红外发光中心浓度随玻璃光学碱度的增大而降低; 而我们在铋掺杂锆酸盐体系中也发现并证实了上述类似现象和结论^[18]. 然而, 近期在一些铋掺杂的玻璃体系中, 发现 Bi 离子 1300 nm 波段的近红外发光受玻璃基质光学碱度影响的变化趋势与之前报道的并不相符. 本工作以硅磷铝玻璃体系为研究对象, 对铋离子的近红外和可见发光性质与磷铝玻璃基质的光学碱度进行了研究.

1 实验方法

实验采用的玻璃体系组分为: $65\text{P}_2\text{O}_5\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{R}_2\text{O-}1\text{Bi}_2\text{O}_3$ (mol%, $\text{R}=\text{Li}$ 、 Na 、 K) 分别记为 PAL, PAN 和 PAK 玻璃. 玻璃原料采用高纯的 P_2O_5 、 Al_2O_3 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 和 Bi_2O_3 . 将配好的原料放在玛瑙研钵中研磨混匀, 装入氧化铝坩埚, 在 400°C 热处理 2 h 以除去水分, 然后在 1400°C 进行熔融, 熔制时加盖以减少 P_2O_5 挥发, 熔融时间为 1 h. 玻璃熔融后倒入预先加热到 300°C 的不锈钢模具中冷却成型. 制备的玻璃在马弗炉中 480°C 退火 3 h, 然后切割成 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 样品, 并进行抛光. 玻璃的吸收光谱采用 Hitachi 公司的 U-4100 紫外-可见-红外分光光谱仪进行测试; 近红外荧光光谱采用 ZOLIX SBP300 光谱仪进行测试, InGaAs 作

为探测 (800~1800 nm), 测试激发源为 808 和 690 nm 半导体激光器, 可见光谱采用 Hitachi 公司的 F-7000 荧光光谱仪, 以氙灯为激发源进行测试. 所有测试条件均为室温.

2 结果与讨论

图 1 是铋掺杂 $65\text{P}_2\text{O}_5\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{K}_2\text{O-}1\text{Bi}_2\text{O}_3$ 玻璃的吸收光谱, 从图中可以看到, 玻璃在 450 nm 和 700 nm 波段具有铋离子特征吸收, 其吸收特性与以往报道的铋掺杂玻璃包括磷酸盐玻璃相似. 通常铋掺杂玻璃的吸收由 500、700、800 以及 1000 nm 四个波段组成^[1-2], 其中 500、700 nm 波段相对显著, 而 800 nm 以及 1000 nm 波段吸收相对较弱, 在一些玻璃体系中并不明显.

一般来说, 随着玻璃基质中碱性氧化物的含量增大或者碱性增强, 基质的光学碱度增大. 根据 Duffy 光学碱度理论^[15]计算 PAR 玻璃基质的光学碱度. 可利用公式: $\Lambda = X_A/\gamma_A + X_B/\gamma_B + \dots X_n/\gamma_n$ 计算, 结果如表 1 所示.

图 2 是 PAR 玻璃在 808 nm 激光激发下的近红外发光光谱图, 从图中可以看到, PAR 玻璃在激光泵浦下发射出中心峰位于 1260 nm 左右的近红外超宽带发光. 随着组分中碱金属离子半径的增大, 近红外发光强度显著增强, 中心峰红移. 从表 1 中可以看到随着玻璃中碱金属离子半径的增大, PAR 玻璃基质的光学碱度增大. 而在以往报道中, 均出现玻

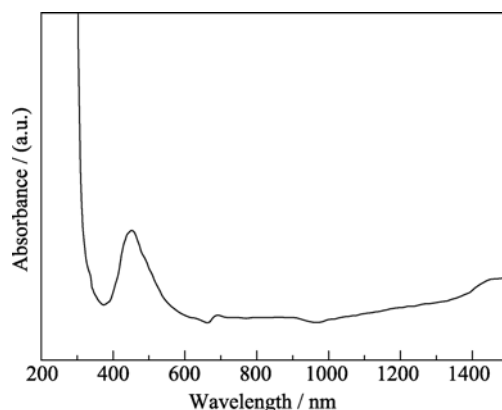


图 1 $65\text{P}_2\text{O}_5\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{K}_2\text{O-}1\text{Bi}_2\text{O}_3$ 玻璃的吸收光谱图
Fig. 1 Absorption spectrum of $65\text{P}_2\text{O}_5\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{K}_2\text{O-}1\text{Bi}_2\text{O}_3$ glass

表 1 铋掺杂碱金属铝磷酸盐玻璃光学碱度值
Table 1 Optical basicity values of bismuth-doped aluminophosphate glasses

Glass	PAL	PAN	PAK
Λ_{Duffy}	0.396	0.403	0.411

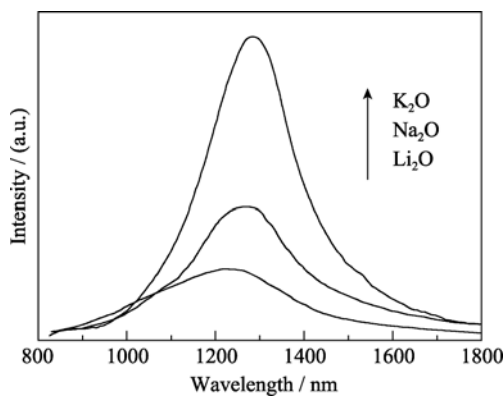


图2 808 nm 激发下 PAR 玻璃的近红外发光谱图

Fig. 2 Infrared luminescence spectra of PAR glasses excited at 808 nm

璃基质光学碱度增大(碱性氧化物含量增大或者碱性增强),铋离子掺杂玻璃近红外发光减弱,发光峰红移的现象^[16-18]。可见图2中PAR玻璃在808 nm激发下的近红外发光强度随光学碱度变化与文献报道的结果相反。

在玻璃熔体的氧化还原平衡研究中,一般来说玻璃光学碱度的增大会导致组分中的氧原子负电性增强,氧原子作为给体提供电子的能力降低。因此相对于强氧化基质环境,玻璃基质的低光学碱度更有利于低电负性阳离子的存在,因为它们需要更少的负电荷来平衡它们的电负性^[15]。对于多价态离子而言,通常随着玻璃基质光学碱度增大,更有利于高价态离子的存在,低价态离子会向高价态离子转化。但很多研究结果以及还原气氛对铋离子近红外发光的影响都充分表明,近红外发光应当源于低价态铋离子而并非高价态离子。因此由图2可以推测,铋离子在玻璃中可能存在多种低价态近红外发光中心,而发射1300 nm波段近红外光的只是其中的一种。为了证实多价态铋离子的存在,进一步研究了PAR玻璃可见发光和其他波段激光激发下的近红外发光性质。

图3是PAR玻璃在380 nm紫外光激发下的可见发光谱图,从图中可以看到,在紫外光激发下,PAR玻璃发射出400~600 nm波段、中心峰位于410和430 nm的可见发光。上述发光是典型的 Bi^{3+} 离子特征发光,对应于 Bi^{3+} 的 $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ 跃迁^[19]。从图3可以清楚看到,随着玻璃光学碱度的增大,玻璃中 Bi^{3+} 离子发光显著增强,说明玻璃中高价态的 Bi^{3+} 离子含量随着光学碱度增大而增多。这也进一步说明PAR玻璃中铋离子的价态变化趋势符合Duffy光学碱度理论。

而对于Bi的近红外发光,通常认为Bi掺杂玻璃在700 nm与800 nm特征吸收是源于同一发光中心。

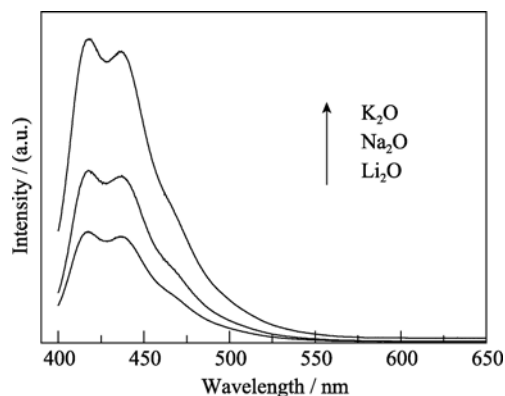


图3 380 nm 紫外光激发下 PAR 玻璃的可见发光谱图

Fig. 3 Luminescence spectra in visible region of PAR glasses excited at 380 nm

但文献[19-20]研究表明,上述两个特征吸收峰可能对应于不同的铋离子发光中心^[19-20]。为了说明图2中近红外发光随光学碱度变化的原因,进一步分析了PAR玻璃在700 nm附近波段激发下的近红外发光性质。图4是PAR玻璃在690 nm激光激发下的近红外发光谱图,玻璃在该波段激发下可以得到从800~1700 nm、中心峰位于1100 nm左右的宽带近红外发光,随着碱金属离子半径的增大,发光强度降低,发光中心峰显著红移(从1100 nm红移到1200 nm左右),同时荧光半高宽增大。铋离子近红外发光中心峰与荧光半高宽的变化通常可以归结为碱金属离子对玻璃配位场的影响。而文献大多认为铋离子掺杂玻璃位于1100与1300 nm处的近红外发光中心源于占据不同玻璃位格的同一价态铋离子^[10-11]。但图2与图4(a)的结果表明,当碱金属离子半径发生变化时,两者发光强度的变化趋势相反,说明两者可能源于不同价态的铋离子。

另外还可以看到图4(a)中铋离子位于1100 nm波段的近红外发光并不符合高斯对称性分布,说明690 nm波段有可能同时激发多种近红外发光中心。为了证实上述设想,对上述近红外发光光谱进行高斯分峰处理(如图4(b)所示),可以看到,光谱经过高斯分峰拟合可得到中心峰位于1100和1300 nm左右的2个宽带发光,后者显然对应于808 nm激发下的近红外发光。分峰结果同时还表明,随着PAR玻璃光学碱度增大,1100 nm波段近红外发光逐渐减弱,而1300 nm波段发光逐步增强,即两者峰强度比 $I_{1300\text{nm}}/I_{1100\text{nm}}$ 随碱金属离子半径增大而增大,表明两者所对应的发光中心数量随之发生转移变化,前者增多而后者减少,其变化趋势与图2的实验现象相符。1100和1300 nm波段的近红外发光变化趋势完全相反,可能源于不同价态的铋离子;而根据Duffy光学碱度理论,发射1100 nm波段近红外光

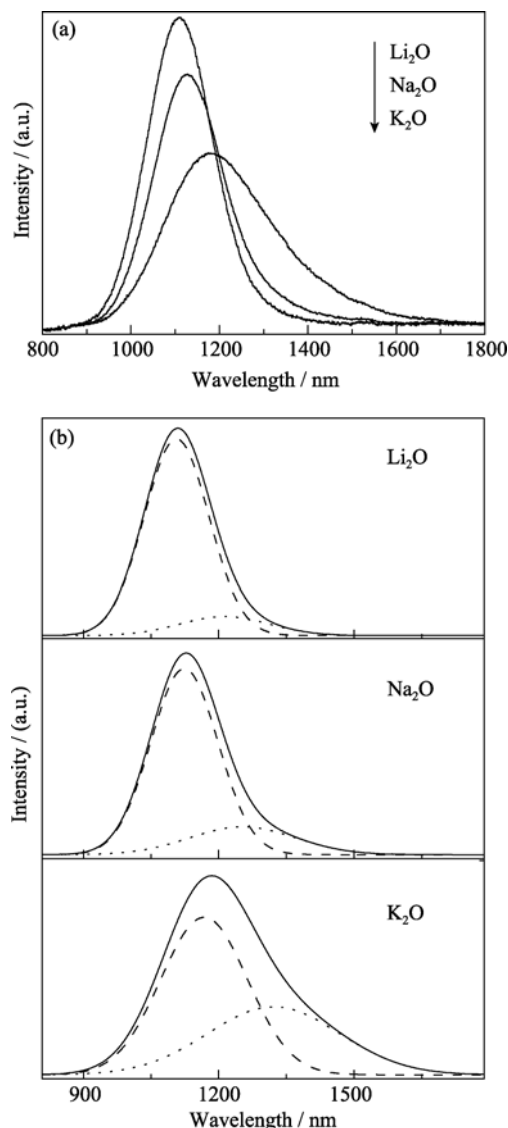


图 4 PAR 玻璃在 690 nm 激光激发下的(a)近红外发光谱图和(b)高斯分峰图

Fig. 4 Infrared luminescence spectra (a) and Gaussian peak separation of infrared luminescence (b) of PAR glasses excited at 690 nm

铋离子的价态应当低于后者. 如果将 Bi 在 1300 nm 波段的近红外发光归结为 Bi^{3+} , 则 1100 nm 波段的发光则只能归结为 Bi 原子或者其团簇, 甚至更低价态的负离子二聚体 Bi^{2-} .

对于铋离子近红外发光强度随光学碱度变化趋势与之前报道结果相反的现象, 可以认为源于玻璃基质结构的非正常还原作用. 这种基质结构还原作用现象及机理, 最初是由苏锵等^[21]在 Eu、Sm 和 Yb 等稀土离子掺杂的晶体材料中发现并提出的. 近年来玻璃结构对稀土离子的非正常还原现象也逐渐被发现和报道^[22-23]. 苏锵等^[21-23]将基质结构非正常还原作用源于电荷补充机理, 并将其主要定则和依据归结为四条; 而对非晶态玻璃而言最重要一条就是

基质结构中含有例如 AlO_4 、 PO_4 、 BO_4 和 SiO_4 等四面体结构的阴离子基团; 基质中的这种刚性四面体结构可以保护低价态离子远离氧等电子受体的吸引, 而使掺杂离子能够在非还原条件下以低价态形式稳定存在.

对于 PAR 玻璃, 由于 Al_2O_3 含量较高, 在玻璃结构中很容易与 P_2O_5 形成类似于硅氧四面体的 $[\text{AlO}_4][\text{PO}_4]$ 对角四面体结构, 因此可以推断 PAR 玻璃具有一定的结构还原作用. 另外在基质结构的还原作用定则中, 掺杂离子与替换离子的半径匹配度也对还原作用程度具有重要影响. 而在 Eu^{3+} 的结构还原作用研究中, Pires 等^[24]提出了一个重要的概念——相对离子半径差, 即 Eu^{2+} 与所替代阳离子的半径差绝对值与阳离子半径的百分比值. 他们的研究表明, 相对离子半径差越小, 基质结构对 Eu^{3+} 离子的还原能力相对也就越强. 对铋来说, Bi 原子和 Bi^{3+} 的半径分别为 0.167 和 0.117 nm, 而 Bi^{2+} 和 Bi^{+} 的离子半径目前还缺乏准确的文献报道, 但可以推断应在二者之间. Li^{+} 、 Na^{+} 和 K^{+} 的离子半径分别为 0.078、0.111 和 0.139 nm. 因此不难发现 K^{+} 与 Bi^{+} 之间的相对离子半径差与 Li^{+} 和 Na^{+} 相比最小. 如果将 1300 nm 波段近红外发光归结为 Bi^{+} , 1100 nm 波段发光归结为 Bi 原子, 则通过基质结构以及相对离子半径差对低价态离子稳定还原作用的影响, 可以对图 2 和图 4 的结果进行解释: 在 PAR 玻璃中, 随着碱土金属离子半径的增大, 玻璃基质光学碱度增大, 高价态 Bi^{3+} 以及 Bi^{+} 含量相对于 Bi 原子增多; 但同时基质中碱金属离子与 Bi^{+} 离子半径逐渐接近, 基质对其还原稳定能力增强, 因而发射 1300 nm 近红外光的铋离子数量随之增大, 发光增强, 并出现图 2 中相对反常实验现象. 然而到目前为止, 还没有直接的证据证明玻璃基质中 Bi^{+} 、Bi 原子以及铋团簇的存在以及他们与近红外发光的归属关系, 还需要更多的实验和研究来明确其近红外发光机理. 但这种玻璃基质还原作用引起的铋离子近红外发光与光学碱度关系的反常现象可以为分析研究 Bi 离子近红外发光机理以及设计铋掺杂玻璃组分结构提供有效的方法和依据.

3 结论

实验成功制备了铋离子掺杂的磷铝酸盐玻璃, 并通过玻璃组分中碱金属离子半径的变化, 研究了光学碱度对铋离子掺杂磷铝酸盐玻璃近红外发光的影响. 主要结论如下:

1) 在铋掺杂磷铝酸盐玻璃中, 随着碱金属离

子半径增大, 玻璃基质光学碱度增大, 铋离子位于 1300 nm 波段近红外发光和 400 nm 波段可见发光增强, 而位于 1100 nm 波段近红外发光减弱。

2) 磷铝酸盐玻璃中 1100 和 1300 nm 波段的近红外发光可能源于不同价态的铋离子, 而发射 1100 nm 波段近红外光的铋离子价态应当低于后者。

3) 铋掺杂磷铝酸盐玻璃出现 1300 nm 波段近红外发光与光学碱度之间的反常现象可能是源于玻璃基质的自还原作用, 这种基质的自还原作用有助于铋掺杂玻璃组分结构的设计。

参考文献:

- [1] Fujimoto Y, Nakatsuka M. Optical amplification in bismuth-doped silica glass. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(19): 3325–3326.
- [2] Fujimoto Y, Nakatsuka M. Infrared luminescence from bismuth-doped silica glass. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, **40**: 279–281.
- [3] XU Jun, SU Liang-Bi. Main-group metal ions doped materials—a new developing direction of laser materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(4): 347–353.
- [4] Peng M Y, Chen D P, Qiu J, *et al.* Bismuth-doped zinc aluminosilicate glasses and glass-ceramics with ultra-broadband infrared luminescence. *Opt. Mater.*, 2007, **29**(5): 556–561.
- [5] Arai Y, Suzuki T, Ohishi Y, *et al.* Ultrabroadband near-infrared emission from a colorless bismuth-doped glass. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(26): 261110–1–3.
- [6] Peng M Y, Wu B T, Da N, *et al.* Bismuth-activated luminescent materials for broadband optical amplifier in WDM system. *J. Non-Cryst. Solids*, 2008, **354**(12/13): 1221–1225.
- [7] Peng M Y, Qiu J R, Chen D P, *et al.* Bismuth- and aluminum-codoped germanium oxide glasses for super-broadband optical amplification. *Opt. Lett.*, 2004, **29**(17): 1998–2000.
- [8] Peng M Y, Qiu J R, Chen D P, *et al.* Superbroadband 1310 nm emission from bismuth and tantalum codoped germanium oxide glasses. *Opt. Lett.*, 2005, **30**(18): 2433–2435.
- [9] Meng X G, Qiu J R, Peng M Y, *et al.* Near infrared broadband emission of bismuth-doped aluminophosphate glass. *Opt. Express*, 2005, **13**(5): 1628–1634.
- [10] Meng X G, Qiu J R, Peng M Y, *et al.* Infrared broadband emission of bismuth-doped barium-aluminum-borate glasses. *Opt. Express*, 2005, **13**(5): 1635–1642.
- [11] Hughes M A, Akada T, Suzuki T. Ultrabroad emission from a bismuth doped chalcogenide glass. *Opt. Express*, 2009, **17**(22): 19345–19355.
- [12] 王雪俊, 夏海平 (WANG Xue-Jun, *et al.*). Bi 离子掺杂 $\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}$ ($\text{M} = \text{Na}_2\text{O}, \text{BaO}, \text{Y}_2\text{O}_3$) 玻璃的光学性质. *物理学报* (*Acta Phys. Sinica*), 2006, **55**(10): 5623–5626.
- [13] Khonthon S, Morimoto S, Arai Y, *et al.* Luminescence characteristics of Te- and Bi-doped glasses and glass-ceramics. *J. Ceram. Society Jpn.*, 2007, **115**(4): 259–263.
- [14] Sokolov V O, Plotnichenko V G, Dianov E M. Origin of broadband near-infrared luminescence in bismuth-doped glasses. *Opt. Lett.*, 2008, **33**(13): 1488–1490.
- [15] Duffy J A. Redox equilibria in glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 1996, **196**: 45–50.
- [16] Ren J J, Qiu J R, Wu B T, *et al.* Ultrabroad infrared luminescence from Bi-doped alkaline earth metal germanate glasses. *J. Mater. Res.*, 2007, **22**(6): 1574–1578.
- [17] Zhou S F, Feng G F, Bao J X, *et al.* Broadband near-infrared emission from Bi-doped aluminosilicate glasses. *J. Mater. Res.*, 2007, **22**(6): 1435–1438.
- [18] Chi G W, Zhou D C, Song Z G, *et al.* Effect of optical basicity on broadband infrared fluorescence in bismuth-doped. *Opt. Mater.*, 2009, **31**(6): 945–948.
- [19] Hughes M, Suzuki T, Ohishi Y. Advanced bismuth-doped lead-germanate glass for broadband optical gain devices. *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.*, 2008, **25**(8): 1380–1386.
- [20] Song Z G, Yang Z W, Zhou D C, *et al.* The effect of P_2O_5 on the ultra broadband near-infrared luminescence from bismuth-doped $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ glass. *J. Lumin.*, 2011, **131**(12): 2593–2596.
- [21] 苏 锵, 曾庆华, 裴治武 (SU Qiang, *et al.*). 在空气下制备掺二价稀土的硼酸盐及二价稀土离子 ($\text{RE}^{2+} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Yb}$) 的光谱特征. *无机化学学报* (*Chinese J. Inorg. Chem.*), 2000, **16**(2): 294–298.
- [22] Lian Z H, Wang J, Lv Y H, *et al.* The reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in air and luminescence properties of Eu^{2+} activated $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses. *J. Alloys Compd.*, 2007, **430**(1/2): 257–261.
- [23] Liu S M, Zhao G L, Ruan W L, *et al.* Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in aluminoborosilicate glasses prepared in air. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **9**(8): 2740–2742.
- [24] Pires A M, Davolos M R. Luminescence of europium(III) and manganese(II) in barium and zinc orthosilicate. *Chem. Mater.*, 2001, **13**(1): 21–27.