

# Yb<sup>3+</sup> 掺杂铋酸盐玻璃的发光特性

汪 韬<sup>1,2</sup>, 范慧艳<sup>1</sup>, 赵国营<sup>1</sup>, 程继萌<sup>1</sup>, 陈 伟<sup>1</sup>, 胡丽丽<sup>1</sup>, Guzik Malgorzata<sup>3</sup>, Boulon Georges<sup>4</sup>

<sup>1</sup>中国科学院上海光学精密机械研究所高功率激光单元技术研发中心, 上海 201800;

<sup>2</sup>中国科学院大学, 北京 100049;

<sup>3</sup>弗罗茨瓦夫大学化学学院, 弗罗茨瓦夫 50-383, 波兰;

<sup>4</sup>里昂大学光物质研究所, 维勒班 69622, 法国

**摘要** 研究了 Yb<sup>3+</sup> 掺杂铋酸盐玻璃的发光特性参数, 讨论了 Yb<sup>2+</sup>、Bi<sup>3+</sup> 等缺陷淬灭中心与 Yb<sup>3+</sup> 之间的能量转移。对于已优化的基质组成, 在荧光寿命没有大幅下降的前提下, 玻璃中 Yb<sup>3+</sup> 近红外波段的发射截面明显增大, 吸收截面减小, 激光增益能力和饱和抽运强度均得到提高。采用有效的除羟基工艺, 玻璃中不会产生比磷酸盐玻璃中更为严重的 Yb<sup>3+</sup> 发光淬灭效应, 但铋酸盐玻璃中还可能存在着 Yb<sup>2+</sup>、Bi<sup>3+</sup> 等价态不稳定的缺陷淬灭中心。

**关键词** 材料; Yb<sup>3+</sup> 掺杂铋酸盐玻璃; 光谱特性; 激光评估参数; 荧光俘获效应; 能量转移

**中图分类号** TN244; TQ135.3+2

**文献标识码** A

**doi:** 10.3788/CJL201744.0903001

## Luminescence Properties of Yb<sup>3+</sup>-Doped Bismuthate Glass

Wang Tao<sup>1,2</sup>, Fan Huiyan<sup>1</sup>, Zhao Guoying<sup>1</sup>, Cheng Jimeng<sup>1</sup>, Chen Wei<sup>1</sup>,  
Hu Lili<sup>1</sup>, Guzik Malgorzata<sup>3</sup>, Boulon Georges<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Research and Development Center of High Power Laser Components, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

<sup>2</sup>University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

<sup>3</sup>Faculty of Chemistry, University of Wrocław, Wrocław 50-383, Poland;

<sup>4</sup>Institute of Light Matter, University of Lyon, Villeurbanne 69622, France

**Abstract** The luminescence property parameters of the Yb<sup>3+</sup>-doped bismuthate glass are investigated, and the energy transfer from those defect quenching centers such as Yb<sup>2+</sup> and Bi<sup>3+</sup> to Yb<sup>3+</sup> is also discussed. Based on the optimized matrix composition and without the sharp decline of the fluorescence lifetime, the near-infrared emission cross-section of Yb<sup>3+</sup> in glass is obviously increased, the absorption cross-section is reduced, and the capability of laser gain and the saturation pump intensity are both enhanced. By the efficient dehydroxyl process, the luminescence quenching effect of Yb<sup>3+</sup> in the bismuthate glass may not be stronger than that in the phosphate glass. However, there exist probably some defect quenching centers such as Bi<sup>3+</sup> and Yb<sup>2+</sup> with unstable valence states in the bismuthate glass.

**Key words** materials; Yb<sup>3+</sup>-doped bismuthate glass; luminescence properties; laser evaluation parameters; radiation trapping effect; energy transfer

**OCIS codes** 160.3380; 160.2750; 300.6280; 300.1030

## 1 引 言

主族元素铋(Bi)在光学材料中的应用已经发展到非线性材料和激光材料两大领域。由于 Bi 离子具有

**收稿日期:** 2017-04-25; **收到修改稿日期:** 2017-05-18

**基金项目:** 国家自然科学基金(61475171)

**作者简介:** 汪 韬(1990—), 男, 硕士研究生, 主要从事激光玻璃材料性能方面的研究。E-mail: semarhai@qq.com

**导师简介:** 陈 伟(1968—), 男, 博士, 研究员, 主要从事激光玻璃材料光谱、缺陷、激光性质及其相互作用等方面的研究。

E-mail: weichen@siom.ac.cn(通信联系人)

较大的极化率和较小的场强,铋酸盐玻璃表现出优良的非线性光学效应,其适用于制作超快全光开关、光隔离器、光克尔快门等<sup>[1]</sup>。Bi<sup>3+</sup>具有与Pb<sup>2+</sup>相同的电子构型,故两者成键性质等基本相似<sup>[2]</sup>,铋酸盐类无铅玻璃材料可以起到降低基质材料声子能量的作用,同时又满足降铅环保的要求。另外,Bi离子很可能是首个直接出射激光的主族激活离子<sup>[3]</sup>。尽管Bi离子掺杂材料中的近红外宽带激光中心尚未最终确定,但大量研究指出,该中心与低价态Bi离子相关<sup>[4-5]</sup>。为增强发光强度,控制玻璃网络结构、将Bi离子与其他离子共掺等措施<sup>[4]</sup>被提出。选择何种离子与铋离子共掺,重要的依据在于是否具有可实用的抽运源。适合镱(Yb)离子和钕(Nd)离子的半导体激光器较为成熟,近年来关于Bi-Yb和Bi-Nd共掺条件下能量转移的研究较多<sup>[6-10]</sup>。有关Bi光纤宽带放大特性和Bi共掺光纤超宽带光源等器件方面的研究也已经展开<sup>[11-12]</sup>。

无论是作为基质玻璃中的Bi离子,还是作为微量掺杂的发光Bi离子,均面临稳定性问题。在玻璃网络结构上,铋酸盐玻璃是稳定的,但其应用取决于制备工艺。另一方面,Yb离子在激光材料中存在价态改变的问题,少量三价态Yb离子在制备过程中会转变为二价态。在以上两方面的共同作用下,关于Yb<sup>3+</sup>掺杂铋酸盐玻璃的光谱特性研究较为复杂,需要优化制备工艺并进行光谱研究,才能获得较为准确的光谱参数;还需要研究Bi离子等和Yb<sup>3+</sup>间可能存在的能量转移,以探索高品质铋酸盐玻璃制备的影响因素。

## 2 实 验

氧化铋(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)质量分数达到84.75%的铋酸盐玻璃通过常规熔融退火方法制备,所用原料组成为44Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·40H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>·8Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·8SiO<sub>2</sub>(44%、40%、8%、8%分别指对应组分所占的摩尔分数),并外掺摩尔分数为0.8%的Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。为了抑制Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的挥发,混合均匀后的原料还需要在650℃左右高温下进行预烧,再于950~1350℃的硅碳棒炉中熔化20~30 min。在高温条件下,直接对铋酸盐熔体通氧气10 min以上,以尽可能降低玻璃中的羟基含量。所制备的Yb<sup>3+</sup>掺杂铋酸盐玻璃样品透明完好,内部无气泡等缺陷,满足光谱测试的要求。

采用分光光度计(LAMBDA 900UV/VIS/NIR,珀金埃尔默仪器有限公司,美国)测试铋酸盐玻璃的吸收光谱,波长精度为0.3 nm。采用时间分辨荧光光谱仪(FLSP920,爱丁堡仪器公司,英国)测定铋酸盐玻璃的发射光谱、激发光谱和荧光寿命。分别采用稳态氙灯和脉冲氙灯作为光谱和寿命检测的激发光源,激发和检测波长分辨率均设定为0.25 nm。利用近红外探测器(R5509,滨松公司,日本)进行荧光信号的检测,最大暗电流为100 nA,经过长时间液氮冷却,暗电流能够降低至40 nA及以下,对于弱信号强度的检测具有高信噪比。在测试过程中,均采用弱激发、弱信号测定光谱和寿命的强度,目的是尽可能避免Yb<sup>3+</sup>较强的荧光俘获效应对测试结果的影响。

## 3 实验结果和讨论

通过测定Yb<sup>3+</sup>掺杂铋酸盐玻璃的吸收光谱可得到吸收截面。图1所示为Yb<sup>3+</sup>掺杂铋酸盐玻璃近红外波段的吸收截面光谱,是基态<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>和激发态<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>各斯塔克分裂能级之间所有吸收跃迁的叠加。在950 nm之前的短波长区域,与铝钙镁钡氧化物玻璃和磷硅硼氧化物玻璃不同<sup>[13]</sup>,Yb<sup>3+</sup>掺杂铋酸盐玻璃的光谱没有表现出激发态<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>斯塔克分裂高能级的凸峰,而呈现出较弱的肩峰。Yb<sup>3+</sup>表现出类似于硅酸盐、铈酸盐、硼酸盐和一些磷酸盐中Yb<sup>3+</sup>的吸收特征。吸收跃迁最强峰出现在977 nm左右,峰值吸收截面约为1.52 × 10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup>,对应于Yb<sup>3+</sup>基态<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>和激发态<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>各自斯塔克分裂最低能级间的吸收跃迁,这一对能级之间的发射跃迁也发生在977 nm左右。

计算玻璃中Yb<sup>3+</sup>发射截面的方法之一为倒易法<sup>[13]</sup>,即

$$\sigma_{\text{emi}}(\lambda) = \sigma_{\text{abs}}(\lambda) \frac{Z_1}{Z_u} \exp\left(\frac{E_{Z_1} - hc\lambda^{-1}}{kT}\right), \quad (1)$$

式中 $\sigma_{\text{emi}}(\lambda)$ 和 $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$ 分别为发射截面和吸收截面; $Z_u$ 和 $Z_1$ 分别为激发态和基态各自高低能级的配分函数; $h$ 为普朗克常数; $c$ 为光速; $\lambda$ 为波长; $k$ 为玻尔兹曼常数; $T$ 为温度; $E_{Z_1}$ 为激发态和基态间纯电子跃迁的零声子线,对于Yb<sup>3+</sup>常定义为激发态和基态最低斯塔克分裂能级间的能量差。采用倒易法计算发射截面,

能够避免  $\text{Yb}^{3+}$  荧光俘获效应对荧光光谱测试的影响。在比较两种  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂基质材料的光谱特性时,如果侧重于峰值处光谱参数,采用倒易法计算是完全可行的。但如(1)式所示,倒易法中的  $\exp[(E_{\text{zL}} - hc\lambda^{-1})/kT]$  指数因子(如图1中红实线所示)受零声子线位置的影响较大。虽然不同基质材料中  $\text{Yb}^{3+}$  的  $E_{\text{zL}}$  基本没有变化,但远离零声子线位置的指数因子迅速增大。约从 1000 nm 开始的长波长区域,所计算得到的发射截面受指数因子放大的影响。因此,采用倒易法计算短波长区间发射截面后,需再通过谱形延伸得到长波长区间的发射截面<sup>[13]</sup>。在通常情况下,位于短波长的  $\text{Yb}^{3+}$  高发射截面峰值区域存在强吸收,不太容易获得激光输出。在三能级系统中,容易获得激光输出的是 1000 nm 以上  $\text{Yb}^{3+}$  荧光次峰所在的长波长区间。特别是用于宽带放大的  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂光纤激光玻璃,需要对次峰波段的发射截面进行直接计算。另一方面,玻璃基质中  $\text{Yb}^{3+}$  存在斯塔克能级分裂,即使在低温条件下,吸收光谱和发射光谱均没有获得较为精确的分裂值,这一点与晶体中  $\text{Yb}^{3+}$  的情况有所不同。忽略玻璃基质所导致的  $\text{Yb}^{3+}$  不同的能级分裂情况,近似采用基态和激发态简并度(4/3)来代替  $Z_1/Z_u$ ,有可能导致所计算的整个波段发射截面均有约 1/5 及以上的不确定度。

若测得未受荧光俘获效应影响的发射光谱,可采用 F-L(Fuchtbauer-Ladenburg)公式<sup>[13-14]</sup> 计算整个发光波段的  $\text{Yb}^{3+}$  发射截面,即

$$\sigma_{\text{emi}}(\lambda) = \frac{\lambda^4 A_{\text{rad}}}{8\pi cn^2} q(\lambda), \quad (2)$$

式中  $A_{\text{rad}}$  为自发辐射几率,可根据吸收截面光谱计算得到  $A_{\text{rad}} \approx 2490 \text{ s}^{-1}$ ;  $n$  为折射率;  $q(\lambda)$  为归一化荧光线形函数,可根据测定的  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂铋酸盐玻璃发射光谱计算得到,如图2中红实线所示。铋酸盐玻璃中  $\text{Yb}^{3+}$  的发射截面光谱如图2中黑实线所示,峰值发射截面约为  $1.55 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。该值是激光玻璃优化过程中重要的特性参数,表征了总体增益能力的强弱,将直接作为玻璃设计和器件设计的依据。

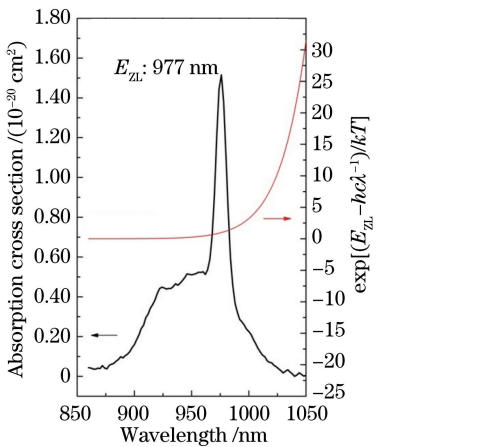


图1  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂铋酸盐玻璃近红外区的吸收截面光谱  
Fig. 1 Near-infrared absorption cross-sectional spectrum of  $\text{Yb}^{3+}$ -doped bismuthate glass

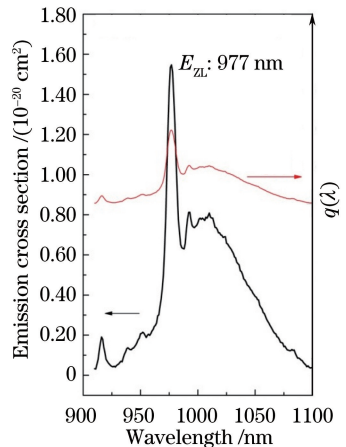


图2  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂铋酸盐玻璃近红外区的发射截面光谱  
Fig. 2 Near-infrared emission cross-sectional spectrum of  $\text{Yb}^{3+}$ -doped bismuthate glass

对  $\text{Yb}^{3+}$  发射截面进行较为准确的计算,首先需要保证发射光谱没有受到荧光俘获效应的严重影响。图2显示出的主次峰强度顺序表明带宽比例均未受到严重影响。如果存在严重的荧光俘获效应,977 nm 最强峰将在光谱中表现为次强峰并且宽化<sup>[15]</sup>。产生此现象的原因在于,  $\text{Yb}^{3+}$  吸收和发射两谱之间存在较大程度的交叠<sup>[16]</sup>,从而导致  $\text{Yb}^{3+}$  发光强度在不同波长处受到不同程度的削弱,整个光谱变形。

进一步判断  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂铋酸盐玻璃的发射光谱没有受到荧光俘获效应影响的依据是荧光寿命的测定。图3所示为  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂铋酸盐玻璃的荧光寿命和傅里叶变换红外透过率(FTIR)光谱,其中在发射光谱检测相同配置条件下测得的荧光寿命约为 353  $\mu\text{s}$ 。根据图1吸收截面光谱得到的  $A_{\text{rad}} \approx 2490 \text{ s}^{-1}$ ,则铋酸盐玻璃中  $\text{Yb}^{3+}$  的辐射寿命约为 402  $\mu\text{s}$ 。所测得的荧光寿命小于计算得到的辐射寿命,符合固体中发光中心均会受到无辐射跃迁影响的发光动力学规律。这一方面说明了发射光谱(图2)和荧光寿命测定(图3)均未受到荧光俘获效应的影响,另一方面也反映出  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂铋酸盐玻璃测定和各光谱特性参数计算的合理性,未出现具有较大发射截面同时又具有较长辐射寿命的情况。

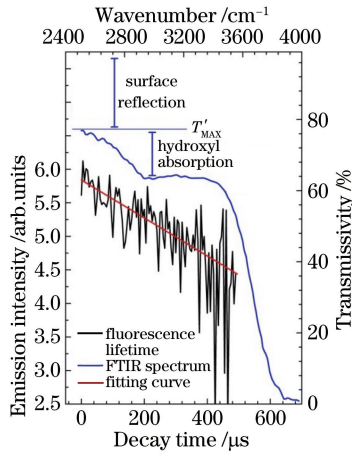


图 3 Yb<sup>3+</sup> 掺杂铋酸盐玻璃的 FTIR 光谱

Fig. 3 FTIR spectrum of Yb<sup>3+</sup>-doped bismuthate glass

还需要说明的是, Yb<sup>3+</sup> 掺杂铋酸盐玻璃还存在一种可能性, 即受严重的荧光俘获效应影响, Yb<sup>3+</sup> 荧光寿命增大, 但被羟基淬灭而又减小。虽然这一情况总体上符合发光动力学规律, 但发光强度大幅度降低而难以实现激光输出<sup>[17]</sup>。图 3 测定了 Yb<sup>3+</sup> 掺杂铋酸盐玻璃的 FTIR 光谱, 在 2500~4000 cm<sup>-1</sup> 范围内观测到了位于 3000 cm<sup>-1</sup> 附近的羟基吸收峰<sup>[18]</sup>。通常采用下式表征玻璃中羟基含量<sup>[19]</sup>, 即

$$\alpha_{OH} = \frac{1}{l} \ln(T'_{MAX}/T'), \quad (3)$$

式中  $\alpha_{OH}$  为羟基红外吸收系数,  $l$  为样品的厚度,  $T'$  为羟基透过率,  $T'_{MAX}$  为玻璃基质最大透过率。取 2990 cm<sup>-1</sup> 处代表羟基吸收, 取 2500 cm<sup>-1</sup> 处代表基质最大透过率, 则 Yb<sup>3+</sup> 掺杂铋酸盐玻璃中羟基的吸收系数约为 1.17 cm<sup>-1</sup>。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PbO 玻璃红外透过率光谱中的羟基吸收带形, 与本文所制备的铋酸盐玻璃的基本相同<sup>[20]</sup>, 仅峰值红移至 3100 cm<sup>-1</sup> 处。该成分玻璃在纯氧环境下制备, 羟基红外吸收系数仅略大于 2 cm<sup>-1</sup>。但在空气环境下制备, 羟基红外吸收系数大于 12 cm<sup>-1</sup><sup>[21]</sup>。本文所制备的铋酸盐玻璃是在高温条件下, 通过通氧除水从而达到羟基工艺效果的。文献[22]系统地研究了 Yb<sup>3+</sup> 掺杂四磷酸盐玻璃的光谱特性, 发现 Yb<sup>3+</sup> 的衰减速率  $A_m$  与  $\alpha_{OH}$  呈线性关系, 并提出了计算公式:

$$A_m = A_{rad} + W + k_{OH} N_{Yb} \alpha_{OH}, \quad (4)$$

式中  $W$  为上转换等其他因素所导致的衰减速率,  $N_{Yb}$  为 Yb<sup>3+</sup> 浓度,  $k_{OH}$  为铋酸盐玻璃中羟基与 Yb<sup>3+</sup> 相互作用的强度参数。即使将其他机制(如上转换、杂质和浓度等)的衰减速率全部计入到羟基淬灭项,  $k_{OH}$  也仅为  $10.8 \times 10^{-19}$  cm<sup>4</sup> · s<sup>-1</sup>, 与四磷酸盐玻璃<sup>[22]</sup> 的  $9.1 \times 10^{-19}$  cm<sup>4</sup> · s<sup>-1</sup> 大致相同, 说明铋酸盐中的羟基不会产生更为严重的对 Yb<sup>3+</sup> 发光的淬灭现象。按照磷酸盐玻璃中羟基含量的经验公式<sup>[23]</sup>, 1.17 cm<sup>-1</sup> 的羟基红外吸收系数对应的羟基质量分数不到  $40 \times 10^{-6}$ 。按照铷离子激光玻璃指标<sup>[24]</sup>, 羟基吸收系数小于 2 cm<sup>-1</sup> 时可以得到最佳激光性能。因此, 铋酸盐玻璃中如此低含量的羟基对 Yb<sup>3+</sup> 荧光寿命的淬灭效应可以忽略。因此, 图 2 所示的峰值发射截面计算, 包括长波长区间的发射截面计算基本上是准确的。文献[25]报道的 45Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>55B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (45%、55% 分别指对应组分所占的摩尔分数) 二元玻璃, 其峰值吸收截面和发射截面分别为  $2.57 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup> 和  $0.96 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>。在所制备的铋酸盐玻璃中, 铋成分略多, 硼成分大幅减少, 还增加了少量氧化镓和氧化硅, 使得玻璃中 Yb<sup>3+</sup> 峰值吸收截面下降为  $1.52 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>, 发射截面上升为  $1.55 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>, 两者相当, 类似于石英玻璃中的 Yb<sup>3+</sup> (吸收截面和发射截面均约为  $1.1 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>)<sup>[26]</sup>。

为了评估各波段的激光能力<sup>[27]</sup>, 通常采用下式计算 Yb<sup>3+</sup> 净增益系数  $G(\lambda)$ , 即

$$G(\lambda) = N_{Yb} [P\sigma_{emi}(\lambda) - (1 - P)\sigma_{abs}(\lambda)], \quad (5)$$

式中  $P$  为上能态粒子数与总粒子数之比。计算结果如图 4 所示。与其他材料中 Yb<sup>3+</sup> 的增益发展趋势基本一致: 即使粒子数反转 ( $P=0.5$ ), 具有峰值发射截面的主峰也不一定具有净增益; 相对于主峰, 由于次峰的长波长波段的基态吸收变弱, 因此容易输出激光 ( $P=0.1$  时即开始具有净增益)。但 Yb<sup>3+</sup> 这一特性在激光应用中是否可行, 取决于长波长区间相对较弱的发射截面是否正确。这一点对于光纤放大应用更为重要, 涉

及到可工作波段的极限。图 4 是根据可靠的图 1 和图 2 的吸收截面和发射截面得到的,显示出 Yb<sup>3+</sup> 掺杂铋酸盐玻璃在长波长区间的宽带放大可以达到 1000 nm。需要指出的是,Yb<sup>3+</sup> 掺杂铋酸盐玻璃成分的优化目标是在保持荧光寿命  $\tau$  基本不减小的前提下,增大发射截面,提高激光增益能力。但另一方面却减小了吸收截面,提高了饱和和抽运强度  $I_{\text{sat}}$ ,其计算公式<sup>[13,25]</sup>为

$$I_{\text{sat}} = hc / [\lambda \sigma_{\text{abs}}(\lambda) \tau] \quad (6)$$

计算得饱和抽运强度高达 30 kW·cm<sup>-2</sup>。即使在次峰处,维持最小净增益所需的最小抽运强度也要求达到 5 kW·cm<sup>-2</sup>。而 45Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>55B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二元玻璃<sup>[25]</sup>的抽运强度相对较小,饱和抽运强度和次峰最小抽运强度分别要求为 20.34 kW·cm<sup>-2</sup>和 3.86 kW·cm<sup>-2</sup>。Yb<sup>3+</sup> 在石英玻璃中所要求的抽运强度则更小<sup>[13]</sup>,分别为 15.41 kW·cm<sup>-2</sup>和 1.28 kW·cm<sup>-2</sup>。

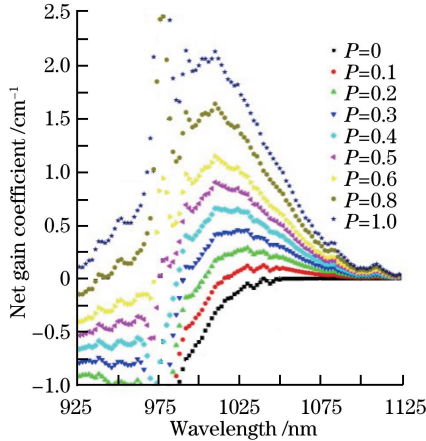


图 4 铋酸盐玻璃中 Yb<sup>3+</sup> 净增益系数与波长的关系

Fig. 4 Net gain coefficient of Yb<sup>3+</sup> in bismuthate glass versus wavelength

图 5 所示为 Yb<sup>3+</sup> 掺杂铋酸盐玻璃在紫外-可见光(UV-VIS)区的激发光谱,可以看出,345 nm 弱肩峰和 405 nm 强峰构成了叠加激发带。带中各激发波段均可激发出铋酸盐玻璃中 Yb<sup>3+</sup> 的近红外发射光谱,所表现出来的光谱特性与 Yb<sup>3+</sup> 本身近红外激发光谱完全相同,说明构成激发带中的各中心均与 Yb<sup>3+</sup> 之间存在有效的能量转移。图 6 所示为 Yb<sup>3+</sup> 掺杂铋酸盐玻璃在 UV-VIS 区的吸收光谱,可以看出,340~360 nm 强峰和 385 nm 弱肩峰构成了叠加吸收带。在 300 nm 以下短波长区还存在更强的吸收结构,说明 340~360 nm 和 385 nm 吸收均为非吸收边。图 5 所示的激发位置发生于长波段,图 6 所示的吸收位置发生于短波段,但 400~600 nm 波段(图 6 中 2×放大图)没有观测到任何吸收结构。说明图 5 所示激发带和图 6 所示吸收带是对应的,发生峰值偏移常见于大斯托克斯位移中心,不同于稀土离子的吸收和激发。

由图 5 可知,激发光谱拟合得到 363,414,465 nm 三峰。由图 6 可知,吸收光谱拟合得到 350,385,

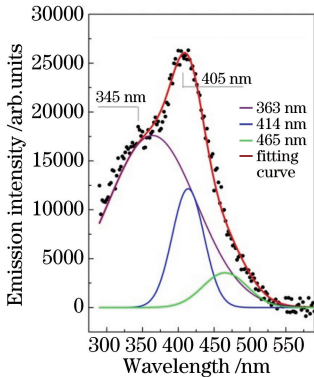


图 5 Yb<sup>3+</sup> 掺杂铋酸盐玻璃的 UV-VIS 激发光谱  
Fig. 5 UV-VIS excitation spectra of Yb<sup>3+</sup>-doped bismuthate glass

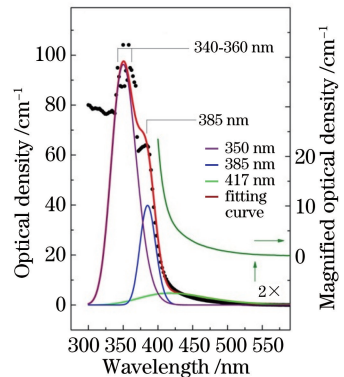


图 6 Yb<sup>3+</sup> 掺杂铋酸盐玻璃的 UV-VIS 吸收光谱  
Fig. 6 UV-VIS absorption spectra of Yb<sup>3+</sup>-doped bismuthate glass

417 nm三峰。其中 465 nm 激发峰和 417 nm 吸收峰起源于铋金属纳米颗粒的表面等离子体共振<sup>[28]</sup>,此二峰强度均非常弱,说明铋酸盐制备工艺是成功的。尽管图 5 和图 6 显示的各自短波段和长波段上的强弱对比是相反的,但拟合得到的 363 nm 和 414 nm 两激发峰间的强度比,与拟合得到的 350 nm 和 385 nm 两吸收峰间的强度比是一致的,这表明短波段的 363 nm 激发峰和 350 nm 吸收峰较强且有较宽的带形,而长波段的 414 nm 激发峰和 385 nm 吸收峰较弱且有较窄的带形。

较弱且窄的一对 414 nm 激发峰和 385 nm 吸收峰,可能对应于铋酸盐玻璃中  $\text{Bi}^{3+}$ <sup>[29-30]</sup>。在  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  摩尔分数为 20%~60%的铋硼玻璃中<sup>[29]</sup>,当  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  摩尔分数小于 33%时,没有观测到可见光区存在吸收峰,但当  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  摩尔分数大于 33%时,观测到了位于 360~400 nm 的吸收带,符合图 6 拟合得到的 385 nm 吸收峰位。与文献[30]的  $60\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 40\text{B}_2\text{O}_3$  (60%、40%分别指对应组分所占的摩尔分数)玻璃相同,该吸收带的激发也没有观测到发生于可见光区属于  $\text{Bi}^{3+}$  的荧光。 $\text{Bi}^{3+}$  荧光浓度淬灭效应非常严重,在  $\text{Bi}^{3+}$  掺杂硅酸盐玻璃中,浓度淬灭机制中起主导作用的是电偶极-偶极相互作用<sup>[31]</sup>。

较强且宽的一对 363 nm 激发峰和 350 nm 吸收峰,可能对应于铋酸盐玻璃中  $\text{Yb}^{2+}$ <sup>[32-33]</sup>。在  $\text{Yb}^{2+}$  掺杂石英玻璃<sup>[32]</sup>和碱土金属氧化物<sup>[33]</sup>中,  $\text{Yb}^{2+}$  的  $4f^{14}$  与  $4f^{13}5d$  组态间的吸收跃迁常表现为很强的双峰结构。如图 6 所示,在  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂铋酸盐玻璃中,在 340~360 nm 这一强吸收带的顶部,没有表现出确定的峰顶结构,由于低透过率已接近光密度测试极限,无法确认其为双峰结构。关于石英玻璃中的  $\text{Yb}^{2+}$  激发光谱<sup>[32]</sup>在 250~450 nm 区间,与图 5 激发光谱中拟合得到的 363 nm 激发带类似,铋酸盐中  $\text{Yb}^{2+}$  的激发带延伸到 500 nm 以上。比较在氮和氧中制备的镱离子掺杂石英玻璃<sup>[34]</sup>,发现  $\text{Yb}^{2+}$  的吸收带也很宽,为 300~425 nm,与图 6 吸收光谱中拟合得到的 350 nm 吸收带类似,铋酸盐中  $\text{Yb}^{2+}$  的激发带在 300~400 nm 区间。 $\text{Yb}^{3+}$  一旦吸收电子成为  $\text{Yb}^{2+}$ ,很可能与周围的  $\text{Yb}^{3+}$  形成离子对<sup>[35]</sup>,具有较大能量转移几率,能够激发出  $\text{Yb}^{3+}$  近红外发光。由图 6 可知, $\text{Yb}^{3+}$  掺杂铋酸盐玻璃中  $\text{Yb}^{2+}$  的摩尔分数不到 1%,不会对图 1 所示吸收截面形成  $10^{-2}$  的误差。

## 4 结 论

在避免荧光俘获效应的基础上,计算了  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂铋酸盐玻璃的光谱和激光评估参数。计算值与测定值之间,如吸收截面和发射截面、荧光寿命和辐射寿命、发射截面与荧光寿命,均符合光谱规律。在优化后的铋酸盐玻璃成分中,  $\text{Yb}^{3+}$  的发光能力增强,峰值发射截面约为  $1.55 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,与其吸收截面  $1.52 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  相当。提高发射截面的同时,保持了约为 353  $\mu\text{s}$  的荧光寿命,仅略小于约为 402  $\mu\text{s}$  的辐射寿命。铋酸盐玻璃中羟基与  $\text{Yb}^{3+}$  相互作用的强度参数最大仅约为  $10.8 \times 10^{-19} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}^{-1}$ ,不会产生比磷酸盐玻璃中更为严重的淬灭作用,且残余羟基红外吸收系数仅约为  $1.17 \text{ cm}^{-1}$ 。 $\text{Yb}^{3+}$  掺杂铋酸盐玻璃的激光放大能力可到 1100 nm,但饱和抽运强度高达  $30 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,维持次峰净增益所需的最小抽运强度也高达  $5 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。UV-VIS 区的激发和吸收等特性研究结果表明,铋酸盐玻璃中可能存在  $\text{Yb}^{2+}$  和  $\text{Bi}^{3+}$ ,且均可能与  $\text{Yb}^{3+}$  发生能量转移。尽管铋酸盐制备工艺已消除铋金属纳米颗粒等缺陷,但在玻璃和光纤制备中仍需关注  $\text{Yb}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$  等缺陷淬灭中心。

## 参 考 文 献

- [1] Bale S, Rahman S. Glass structure and transport properties of  $\text{Li}_2\text{O}$  containing zinc bismuthate glasses[J]. *Optical Materials*, 2008, 31(2): 333-337.
- [2] Dyamant I, Itzhak D, Hormadaly J. Thermal properties and glass formation in the  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  quaternary system[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, 351(43/44/45): 3503-3507.
- [3] Dianov E M, Dvoyrin V V, Mashinsky V M, *et al.* CW bismuth fibre laser[J]. *Quantum Electronics*, 2005, 35(12): 1083-1084.
- [4] Qiu J R. Bi-doped glass for photonic devices[J]. *International Journal of Applied Glass Science*, 2015, 6(3): 275-286.
- [5] Yu P S, Su L B, Cheng J H, *et al.* Broadband infrared luminescence in Yb-doped  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  glasses[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2016, 74: 53-56.
- [6] Lakshminarayana G, Ruan J, Qiu J R. NIR luminescence from Er-Yb, Bi-Yb and Bi-Nd codoped germanate glasses for

- optical amplification[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 476(1/2): 878-883.
- [7] Sheng Q C, Wang X L, Chen D P. Enhanced broadband near-infrared luminescence and its origin in Yb/Bi co-doped borophosphate glasses and fibers[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2014, 141: 9-13.
- [8] Li C, Qiu J B, Song Z G, *et al.* Effects of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the NIR emission performance of Bi-Yb codoped aluminophosphosilicate glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2014, 383(1): 169-172.
- [9] Wang R F, Liu J, Zhang Z. Luminescence and energy transfer progress in Bi-Yb co-doped germanate glass[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 688: 332-336.
- [10] Sathi Z M, Zhang J Z, Luo Y H, *et al.* Improving broadband emission within Bi/Er doped silicate fibres with Yb co-doping[J]. *Optical Materials Express*, 2015, 5(10): 2096-2105.
- [11] Chen Mingsheng, Yan Binbin, Sang Xinzhu, *et al.* Broadband optical amplification properties of bismuth-doped optical fiber[J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(4): 0405004.  
程明胜, 颜玢玢, 桑新柱, 等. 掺铋光纤的宽带光放大特性研究[J]. *中国激光*, 2015, 42(4): 0405004.
- [12] Li Chunsheng, Yan Binbin, Wang Dapeng, *et al.* Fiber Bragg grating sensing by ultra-broadband light source based on bismuth-erbium co-doped fiber[J]. *Chinese J Lasers*, 2017, 44(1): 0110003.  
李春生, 颜玢玢, 王大朋, 等. 基于超宽带铋饵共掺光纤光源的光纤光栅传感[J]. *中国激光*, 2017, 44(1): 0110003.
- [13] Zou X L, Toratani H. Evaluation of spectroscopic properties of Yb<sup>3+</sup>-doped glasses[J]. *Physical Review B*, 1995, 52(22): 15889-15897.
- [14] Payne S A, Chase L L, Smith L K, *et al.* Infrared cross-section measurements for crystals doped with Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, and Ho<sup>3+</sup> [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1992, 28(11): 2619-2630.
- [15] Balaji S, Biswas K, Sontakke A D, *et al.* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> influence on structural, elastic, thermal properties of Yb<sup>3+</sup> doped Ba-La-tellurite glass: evidence of reduction in self-radiation trapping at 1 μm emission[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 133: 318-325.
- [16] Dai Shixun, Yang Jianhu, Dai Nengli, *et al.* Effect of radiation trapping on spectroscopic properties of Yb<sup>3+</sup>-doped phosphate glasses[J]. *Acta Physica Sinica*, 2003, 52(6): 1533-1539.  
戴世勋, 杨建虎, 戴能利, 等. 荧光捕获效应对 Yb<sup>3+</sup> 磷酸盐玻璃光谱性质的影响[J]. *物理学报*, 2003, 52(6): 1533-1539.
- [17] Jacinto C, Oliveira S L, Nunes L A O, *et al.* Thermal lens study of the OH<sup>-</sup> influence on the fluorescence efficiency of Yb<sup>3+</sup>-doped phosphate glasses[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(7): 071911.
- [18] Zhuo Dunshui, Xu Wenjuan, Jiang Yasi. Water in phosphate laser glasses and its removal[J]. *Chinese J Lasers*, 1985, 12(3): 173-176.  
卓敦水, 许文娟, 蒋亚丝. 磷酸盐激光玻璃中的水及消除[J]. *中国激光*, 1985, 12(3): 173-176.
- [19] Wang P F, Li W N, Peng B, *et al.* Effect of dehydration techniques on the fluorescence spectral features and OH absorption of heavy metals containing fluoride tellurite glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, 358(4): 788-793.
- [20] Santos I M G, Moreira R C M, de Souza A G, *et al.* Ceramic crucibles: a new alternative for melting of PbO-BiO<sub>1.5</sub>-GaO<sub>1.5</sub> glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 319(3): 304-310.
- [21] Lezal D, Pedlikova J, Kostka P, *et al.* Heavy metal oxide glasses: preparation and physical properties[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 284(1/2/3): 288-295.
- [22] Zhang Long, Lin Fengying, Hu Hefang. Spectroscopic properties of Yb<sup>3+</sup>-doped tetraphosphate glass[J]. *Acta Physica Sinica*, 2001, 50(7): 1378-1384.  
张 龙, 林凤英, 胡和方. Yb<sup>3+</sup> 掺杂四磷酸盐玻璃光谱研究[J]. *物理学报*, 2001, 50(7): 1378-1384.
- [23] Fang Y Z, Hu L L, Liao M S, *et al.* Effect of bismuth oxide introduction on spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped aluminophosphate glasses[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 457(1/2): 19-23.
- [24] Kumar G A, Martinez A, De La Rosa E. Stimulated emission and radiative properties of Nd<sup>3+</sup> ions in barium fluorophosphate glass containing sulphate[J]. *Journal of Luminescence*, 2002, 99(2): 141-148.
- [25] Chen Y J, Huang Y D, Luo Z D. Spectroscopic properties of Yb<sup>3+</sup> in bismuth borate glasses[J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 382(3/4): 481-488.
- [26] Allain J Y, Monerie M, Poignant H. Ytterbium-doped fluoride fibre laser operating at 1.02 μm [J]. *Electronics Letters*, 1992, 28(11): 988-989.
- [27] Zou X L, Toratani H. Spectroscopic properties and energy transfers in Tm<sup>3+</sup> singly- and Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> doubly-doped glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, 195(1/2): 113-124.

- [28] Li W W, Cheng J M, Zhao G Y, *et al.* Violet-green excitation for NIR luminescence of  $\text{Yb}^{3+}$  ions in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  glasses[J]. *Optics Express*, 2014, 22(8): 8831-8842.
- [29] Bajaj A, Khanna A, Chen B H, *et al.* Structural investigation of bismuth borate glasses and crystalline phases[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009, 355(1): 45-53.
- [30] Marzouk M A. Optical characterization of some rare earth ions doped bismuth borate glasses and effect of gamma irradiation[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2012, 1019(28): 80-90.
- [31] Liu X Y, Guo H, Liu Y, *et al.* Thermal quenching and energy transfer in novel  $\text{Bi}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  co-doped white-emitting borosilicate glasses for UV LEDs[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(13): 2506-2512.
- [32] Shen Y L, Sheng Q C, Liu S, *et al.* Effect of aluminum co-doping on the formation of  $\text{Yb}^{2+}$  in ytterbium-doped high silica glass[J]. *Chinese Optics Letters*, 2013, 11(5): 051601.
- [33] Verma R K, Rai A, Kumar K, *et al.* Up and down conversion fluorescence studies on combustion synthesized  $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}:\text{MO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (M=Ca, Sr and Ba) phosphors[J]. *Journal of Luminescence*, 2010, 130(7): 1248-1253.
- [34] Xia C M, Zhou G Y, Zhang W, *et al.* Influence of  $\text{Yb}^{2+}$  ions on the optical properties of  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  co-doped silica glass synthesized by non-chemical vapor deposition method[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015, 421: 20-23.
- [35] Kaczmarek S M, Leniec G, Boulon G. EPR results and Raman spectroscopy as a complementary characterization of isolated Yb ions and Yb pairs in  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  single crystals[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 451(1/2): 116-121.