

铝硅酸盐玻璃中基于局域过剩电荷模型的 Bi 近红外发光调控

李晓曼¹, 郭 海²

(1. 曲阜师范大学物理工程学院, 山东 曲阜 273165; 2. 浙江师范大学物理与电子信息工程学院, 浙江 金华 321004)

摘 要: 玻璃中铋离子的超宽带近红外(NIR)发光应用前景广泛, 但 Bi 近红外中心的稳定性问题限制了其实际应用。为此, 本工作以铋掺杂钇铝硅酸盐玻璃为研究对象, 对可有效调控铋近红外发光行为的局域过剩电荷模型进行了补充与拓展, 通过调控玻璃网络中引入的网络修饰体(Y^{3+})和低于四价的取代 Si^{4+} 的网络形成体(Al^{3+}), 在铋离子周围建成了局域过剩负电荷场, 从而有效调控了铋离子在钇铝硅酸盐玻璃中的近红外发光行为(包括其价态、吸收和发光强度与峰位); 同时提出了 Bi 近红外中心的分布规律: Bi^0 主要分布在 Si-O-Si/Si-O-Al 网络结构多元环中, 而 Bi^{+} 主要分布在 Si 网络框架结构的缝隙沟道内。一方面, 解决了铋铝硅酸盐玻璃, 甚至其他碱金属、碱土金属(锂/钠/钾、镁/钙/锶/钡等)铝硅酸盐玻璃中铋近红外中心的稳定性问题, 为铋激光玻璃的设计和后期光纤制备奠定了实验与理论基础; 另一方面, 也证实了局域过剩电荷模型的有效性和普适性, 为其他多价态发光离子(例如 Eu、Ce、Cu、Ag、Sn 等)的价态稳定化和网络分布可调控化提供了新思路、新方法。

关键词: 局域过剩电荷模型; 铋; 近红外; 发光; 钇铝硅酸盐玻璃

中图分类号: TQ171 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)04-0902-11

网络出版时间: 2022-03-22



Tunable Bi Near-Infrared Emission in Aluminosilicate Glass Based on Local Excess Charge Model

LI Xiaoman¹, GUO Hai²

(1. School of Physics and Physical Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, Shandong, China;

2. College of Physics and Electronic Information Engineering, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, Zhejiang, China)

Abstract: Ultra-broadband near-infrared (NIR) luminescence of bismuth ions in glass is widely used, but the stability problem of Bi NIR centers limits its practical application. Therefore, in this work, the original local excess charge model that can effectively regulate the Bi NIR luminescence behavior was expanded and supplemented in bismuth doped yttrium aluminum-silicate glass. The statistical excess charge field around Bi was built up *via* either introduction of glass modifier (Y^{3+}) or substitution of silicon by different glass former ions with a valence state lower than +4 (Al^{3+}) in yttrium aluminosilicate glass. As a result, the behavior of Bi NIR centers (*i.e.*, the valence states of Bi, the intensities and peak positions of absorption and NIR emission) was determined. Also, the distribution characteristics of Bi NIR centers were proposed. Bi^0 NIR centers are preferentially located in the multimember rings of silicon, while Bi^{+} NIR centers are situated at the interstices of silicon network. This work could solve a problem to stabilize Bi NIR centers in yttrium aluminosilicate glass, even other alkali metals and alkali metals (Li/Na/K, Mg/Ca/Sr/Ba, *etc.*) aluminosilicate glass, thus establishing the experimental and theoretical supports for the design of Bi-doped laser glasses and fabrication of fibers in future. This work also verified the effectiveness and universality of the local excess charge model, providing a strategy for stabilizing the valence state of other multivalent luminescent ions (*i.e.* Eu, Ce, Cu, Ag, Sn) and their distribution in glass network structure.

Keywords: local excess charge model; bismuth; near infrared; emission; yttrium aluminosilicate glass

收稿日期: 2021-11-29。 修订日期: 2021-12-21。

基金项目: 国家自然科学基金(51902178, 11974315); 山东省自然科学基金(ZR2019BA012); 浙江省自然科学基金(LZ20E020002)。

第一作者: 李晓曼(1990—), 女, 博士, 副教授。

通信作者: 郭 海(1980—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-11-29. Revised date: 2021-12-21.

First author: LI Xiaoman (1990—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: lxmwyk668@qfnu.edu.cn

Correspondent author: GUO Hai (1980—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: ghh@zjnu.cn

在未来的光通讯体系中, 新光谱范围激光材料的开发将是当前光纤放大器和激光得以发展的关键。铋离子因具有单一稀土离子^[1-5]无法实现的、1 000~1 600 nm 范围的超宽带近红外发光^[6-11], 而引发人们的研究热潮, 特别是铋掺杂的激光材料逐渐成为学者们的研究对象^[12-15]。值得一提的是, 铋离子能够在非晶态的玻璃相中展现出良好的超宽带近红外发光现象, 这是镍和钴离子等过渡金属离子无法比拟的, 后者只能在具有八面体和四面体的配位结构的玻璃微晶相中才有可能实现其宽带发光^[16-19], 这是铋掺杂的光纤放大器和激光器脱颖而出的关键。因为, 即便镍和钴离子等过渡金属离子掺杂的微晶玻璃制成光纤, 其强烈的散射效应, 也会造成很大的光学损耗, 这对高功率激光的输出极为不利, 因此, 铋离子掺杂的玻璃、晶体、以及光纤材料就得天独厚地赢得人们的广泛关注与研究。铋掺杂的各种玻璃体系和晶体, 例如铋掺杂硅酸盐^[14]、磷酸盐^[20-21]、硼酸盐^[13, 22]、卤素玻璃^[23-25]和锆酸盐玻璃^[26-30], 以及 $\text{SrB}_4\text{O}_7\text{:Bi}^{[31]}$ 、 $\text{CsI:Bi}^{[32]}$ 、和 $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{:Bi}^{[33]}$ 等晶体逐渐便被人们熟识。目前, 限制铋掺杂激光材料发展的一个重要因素就是铋离子价态的不稳定问题, 因为铋离子具有多种价态, 只有低价态的铋离子(例如 Bi^+ 和 Bi^0)^[34], 才具有上述所说的超宽带近红外发光行为。能够有效调控玻璃中铋离子的价态是铋玻璃或光纤设计的关键, 也是当前急需攻克的难点。当前人们对铋掺杂玻璃的研究普遍是通过调控玻璃组分、晶型、熔融温度和气氛、或者通过超快激光和高能电子束辐照来调控铋的发光波长和发光效率^[30, 35-40], 据了解, 并没有行之有效的方法能够用来稳定玻璃中的铋近红外中心^[30, 34, 41-43]。因此, 在玻璃基质中寻求一种有效调控铋离子价态的方法迫在眉睫。

为此, 本课题组曾以铋掺杂的具有良好机械和化学稳定性的镧铝硅酸盐玻璃体系^[44-45]为研究对象, 提出了一种基于玻璃网络结构调控的局域过剩电荷模型来稳定铋近红外发光中心。但该模型是否具有普适性, 尚未可知。在本工作中, 又进一步以铋掺杂的钇铝硅酸盐玻璃为研究对象, 开展了系列研究, 发现该局域过剩电荷模型同样适用。同时, 还通过 Fourier 转换红外光谱(FT-IR)、 ^{27}Al 和 ^{29}Si 核磁共振光谱(NMR)、基态吸收光谱、稳态和瞬态激发发射光谱等表征手段对铋掺杂的钇铝硅酸盐玻璃进行了系统的测试和表征, 并对该局域过剩电荷模型进行了补充与拓展。

1 实验

1.1 样品制备

玻璃样品化学摩尔配比如下: $(99.5-x-y)\text{SiO}_2-x\text{Y}_2\text{O}_3-y\text{Al}_2\text{O}_3-0.5\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x=10, 15, 20, 25, 30$; $y=15, 20, 25, 30, 35$), 样品分别, 记作 $15\text{Al-}x\text{Y}$, $20\text{Y-}y\text{Al}$, 其中 x 表示 Y_2O_3 的含量, y 为样品中 Al_2O_3 的含量。玻璃原材料为 99.99% 高纯度的 SiO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 和 Bi_2O_3 阿拉丁试剂。该钇铝硅酸盐玻璃采用传统的熔融淬冷法制备获得。用玛瑙研钵研磨好的玻璃原材料装入刚玉坩埚中, 放入 1 580 °C 的熔炉内, 在空气气氛下熔制 35 min, 然后取出倾倒在预先加热好的不锈钢板上, 然后迅速将另一块不锈钢板压到玻璃液上, 使其迅速冷却成型成玻璃, 得到玻璃样品 $15\text{Al-}x\text{Y}$ 和 $20\text{Y-}y\text{Al}$ 。随后将所有玻璃样品抛光成 1 mm 厚, 以备后续测试。

1.2 样品表征

吸收光谱利用美国 PerkinElmer 公司的 Lambda 900 UV/Vis/NIR 分光光度计测得; 静态和瞬态激发发射光谱由英国 Edinburgh FS920 光谱仪(静态激发光源是连续波长发射的 450 W 氙灯, 瞬态激发光源是 μF900 微秒灯)测得; ^{27}Al (频率 104.26 MHz, 脉冲宽度 3.0 μs , 探针长度 4 mm, 弛豫时间 1 s)和 ^{29}Si (频率 79.50 MHz, 脉冲宽度 7.8 μs , 探针长度 4 mm, 弛豫时间 5 s)核磁共振(NMR)谱利用德国 Bruker AVANCE III HD 400 核磁共振谱仪在 9.4T 磁场强度下测得的; Fourier 红外光谱(FT-IR)利用德国 Bruker VERTEX 70 分光光度计测得。以上所有测试, 均在室温条件下进行。

2 结果与讨论

通常, 在无外界强电磁场的干扰时, 物体内部正负电荷平衡, 对外呈电中性。当物体内部有局域过剩负电荷场形成时, 只能通过等量的正电荷来维持电中性, 这导致多价态的阳离子价态升高以维持物体内部的电荷平衡。在之前的工作中, 我们曾在非周期性的、无序的镧铝硅酸盐玻璃网络结构中提出了一个局域过剩负电荷模型。如图 1 所示, 玻璃网络以 SiO_4 四面体为框架结构, 各四面体之间共享 1 个氧离子, 并以桥氧键的形式相互连接。过剩的负电荷可以由 2 种方式产生或形成, 一种是由 Bi 周围的 Si-O^- 非桥氧键 NBOs 提供的, 另一种则是低价态(小于 +4 价)的网络形成体取代网络中的 SiO_4 四面体的 Si^{4+} 产生的。对于

前者, 非桥氧键, 可以通过向玻璃网络中引入网络修饰体而形成, 例如 La^{3+} 。当网络修饰体进入玻璃网络结构中时, 它们就像剪刀一样, 剪断 Si-O-Si 键, Si-O-Si 键的断裂会产生更多的 Si-O^- 非桥氧键, 从而形成过剩的负电荷场。调控网络修饰体的含量可以有效调控非桥氧键的含量以及过剩的电荷场。对于后者, 3 价的 Al^{3+} 以 Si-O-Al 键的形式连接入 Si 网络中, 取代 SiO_4 四面体结构中 4 价的 Si^{4+} , 从而形成过剩的负电荷场。类似地, 控制 Al^{3+} 的含量便可以有效调控 Si 的网络结构以及过剩的负电荷场。最终, 通过以上 2 种方式调控玻璃网络结构中的局域过剩负电荷场, 进而有效调控了 Bi 离子的近红外发光行为, 包括其价态、吸收和发光强度及峰位等。

基于此, 本工作以钇铝硅酸盐玻璃为研究对象, 首先对之前镧铝硅酸盐玻璃^[46]中的局域过剩负电荷模型进行了补充与拓展。如图 1 所示, 除了 Al^{3+} 取代 Si^{4+} 可以产生局域过剩负电荷以外, Y^{3+}

作为网络修饰体与 La^{3+} 相似, 同样对 Si-O-Si 网络结构具有解聚作用, 其含量增加, 亦可大大增大网络结构中非桥氧键的含量, 进而产生局域过剩负电荷场, 从而有效调控 Bi 的近红外发光行为; 另外, 在该局域过剩负电荷模型下, 还提出了 Bi 近红外发光中心在铝硅酸盐玻璃中的分布规律: Bi^0 主要分布在 Si-O-Si/Si-O-Al 网络结构多元环中, 而 Bi^{+} 主要分布在 Si 网络框架结构的缝隙沟道内。如图 1 所示, 当网络修饰体 Y^{3+} 增多时, Si 网络结构剧烈解聚, 部分处在 Si 网络多元环内的 Bi^0 会被分离出来, 处于网络结构缝隙中的 Bi^{+} 周围的晶体场环境变化不明显, 相应地, 前者的近红外发光行为变化也将比后者显著(包括发光峰位、荧光寿命等); 当 Al^{3+} 增多时, 部分 Al^{3+} 取代 SiO_4 四面体中的 Si^{4+} , 虽然产生了局域过剩负电荷, 但 Si 网络结构和聚合度不变, 2 种 Bi 近红外发光中心数量将减少, 发光强度减弱, 但其发光峰位以及寿命则不发生明显变化。

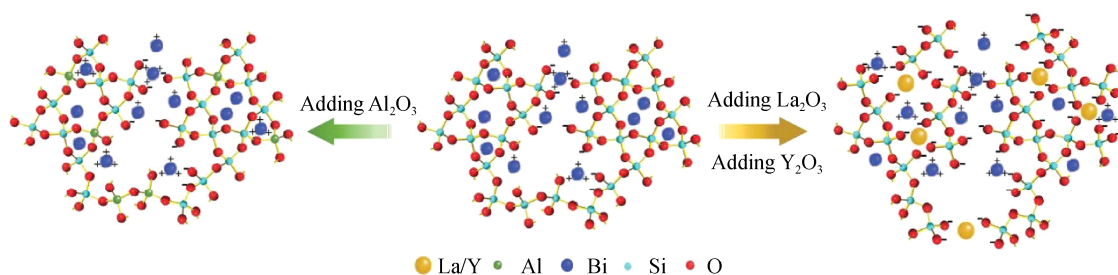


图 1 铝硅酸盐玻璃中的局域过剩负电荷模型以及 Bi 近红外中心的分布情况^[46]

Fig. 1 Schematic diagram of the distribution of Bi NIR centers in aluminosilicate glass, and local excess charge model^[46]

2.1 局域过剩负电荷产生方式一: 非桥氧键 NBOs 增多

图 2a 和图 2b 分别为 15Al-xY ($x = 10, 15, 20, 25, 30$) 玻璃样品的 ^{29}Si 和 ^{27}Al 的核磁共振谱。图 2a 中, Q_n ($n = 0, 1, 2, 3, 4$) 反应的是玻璃 Si 网络结构的聚合程度, 其中 n 值为网络中每个 SiO_4 四面体单元中桥氧键的数量^[47], n 越大网络聚合度相对越高。 15Al-10Y 玻璃样品网络结构中的 SiO_4 四面体以 Q_3 和 Q_4 为主, 当 Y_2O_3 含量增大时, Q_4 明显减少, Q_3 逐渐向 Q_2 和 Q_1 转变, 玻璃网络逐渐解聚。 Al^{3+} 作为网络中间体, 在网络结构中通常以四配位的 AlO_4 形成体、五配位的 AlO_5 中间体和六配位的 AlO_6 修饰体形式存在^[37-38, 48-49]。为维持玻璃结构的稳定性, 当玻璃的 Si 网络结构发生解聚时, 作为中间体的 Al^{3+} 往往首先会以四配位的形式连接入网络结构中, 从而弥补部分网络解聚, 但当

Si 网络解聚非常严重时, AlO_4 四面体的形成便会受阻, 导致 AlO_4 相对含量减少, 而 AlO_5 和 AlO_6 增多。如图 2b 所示, 给出了 AlO_m ($m = 4, 5, 6$) 的相对含量变化。 AlO_4 , AlO_5 和 AlO_6 共存于玻璃网络结构中, 且 AlO_4 占主导地位。对比每个样品中 AlO_m ($m = 4, 5, 6$) 的相对含量发现, 随着玻璃组份中 Y_2O_3 含量(摩尔分数)从 10% 增加到 15%, AlO_4 相对含量增加, AlO_5 和 AlO_6 则相应地减少; 当 Y_2O_3 含量继续增加时, 玻璃中 AlO_4 相对含量逐渐减小, 而 AlO_5 和 AlO_6 相对含量逐渐增大, 这主要是当玻璃网络中 Y^{3+} 较少时, 网络发生解聚, 作为中间体的 Al^{3+} 以四配位的 AlO_4 存在, 并以 Si-O-Al 键连接入网络中; 但当网络结构解聚严重时, 例如加入 Y^{3+} 含量多时, 其较强的场强对 Al^{3+} 的配位状态有一定影响, 会干扰四配位 AlO_4 的形成^[48], 此时, 修饰体 AlO_5 和 AlO_6 的相对含

量增大, 这一点也可从玻璃样品的 FT-IR 光谱(图 3)中 Si-O-Al 弯曲振动峰位向高波数方向移动得到印证。

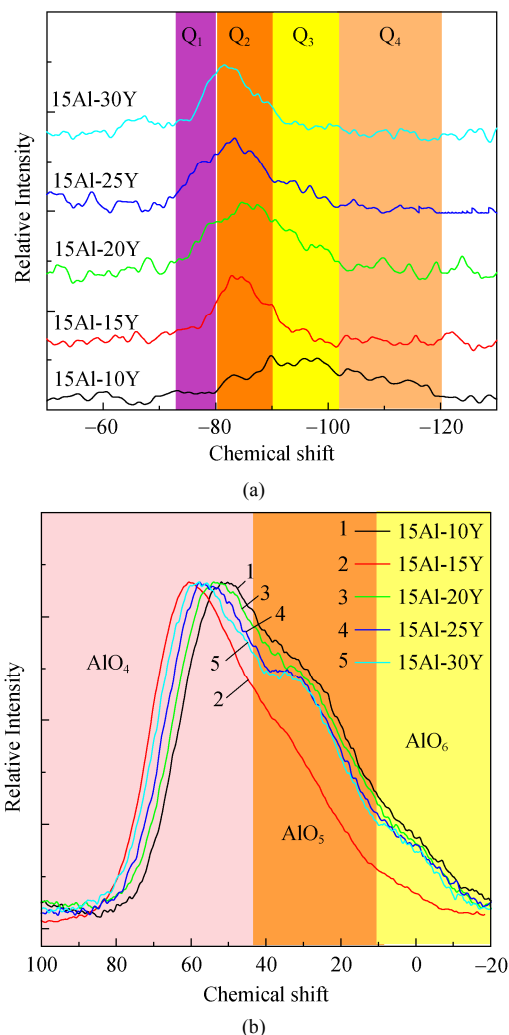


图 2 15Al-xY ($x=10, 15, 20, 25, 30$)样品归一化后的(a) ^{29}Si 和(b) ^{27}Al 的核磁共振谱
Fig. 2 Normalized (a) ^{29}Si and (b) ^{27}Al NMR spectra of 15Al-xY glass samples ($x=10, 15, 20, 25$ and 30)

图 3 为 15Al-xY ($x=10, 15, 20, 25$)玻璃样品的 FT-IR 光谱。图 3 中有 6 个明显的共振吸收峰, 分别位于 1200, 1100, 933, 790, 706, 484 cm^{-1} 。其中, 前 3 个吸收峰是 Q_4 、 Q_3 、 Q_2 SiO_4 四面体的 Si-O-Si 键非对称伸缩振动吸收峰^[50], 当 Y_2O_3 含量增加时, 位于 1200 cm^{-1} 附近的 Q_4 SiO_4 四面体的 Si-O-Si 键非对称伸缩振动吸收减弱, 并逐渐向 Q_3 、 Q_2 转变, 同时 Q_3 向 Q_2 、 Q_1 , 甚至 Q_0 转化, 这就导致位于 940~740 cm^{-1} 范围的 Si-O 非桥氧键(NBOs)吸收峰有明显增强, 说明产生了大量的 NBOs, 局域过剩负电荷场形成, 这与 ^{29}Si NMR 结果一致。玻璃组分 $(99.5-x)\text{SiO}_2-x\text{Y}_2\text{O}_3-15\text{Al}_2\text{O}_3-$

$0.5\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x=10, 15, 20, 25, 30$)中, 随着 Y^{3+} 含量增多, Al/Si 相对含量比值逐渐增大, 所以位于 706 cm^{-1} 附近的 Al-O 伸缩振动相对增强, 而 484 cm^{-1} 附近的 Si-O-Si/Si-O-Al 弯曲振动减弱。此外, 玻璃网络中的 Si-O-Al 键的键长大于 Si-O-Si 键键长, 因此, 在网络结构解聚时键能较小的 Si-O-Al 键优先断裂, 这就导致 Si-O-Si/Si-O-Al 键的弯曲振动吸收峰逐渐向高波数方向移动(见图 3 中 484 cm^{-1} 吸收峰)。该结果与图 2 中网络结构的解聚和 Al 配位的变化结果一致。

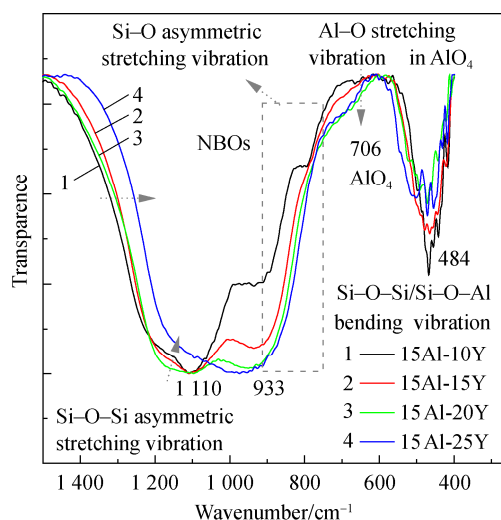


图 3 15Al-xY ($x=10, 15, 20, 25$)样品归一化后的 FT-IR 光谱, 归一化峰位为 1110 cm^{-1}

Fig. 3 Normalized FT-IR spectra 15Al-xY glass samples ($x=10, 15, 20$ and 25)

当玻璃样品中的局域过剩负电荷较少时, 例如在 15Al-10Y 样品中。如图 4 所示, 样品在 490 nm

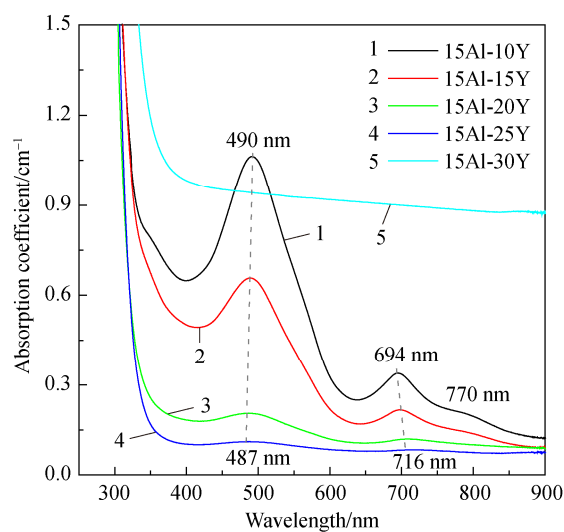


图 4 15Al-xY ($x=10, 15, 20, 25, 30$)样品的吸收光谱
Fig. 4 Absorption spectra of 15Al-xY ($x=10, 15, 20, 25, 30$) glass samples

和 700 nm 处有 Bi 近红外发光中心的较强吸收峰^[30, 34, 37], 分别来自 Bi^0 的 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ 跃迁和 Bi^+ 的 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{P}_2$ 跃迁^[37, 51–53]。随着 Y_2O_3 含量的增大到 25%, Bi 近红外发光中心在这 2 个峰位的吸收明显减弱。也就是说, Y^{3+} 增多时, Bi 近红外中心明显减少。依据局域过剩负电荷模型可知, 这主要是由于 Y^{3+} 增多, 造成玻璃网络中非桥氧含量增多, 即低价态 Bi 近红外发光中心附近的过剩负电荷增多, 为维持电中性, 部分低价 Bi 近红外发光中心被氧化, 并向高价态的 Bi 离子转变, 而高价的 Bi 离子并非近红外发光中心, 因此, 可以看到 Bi 近红外中心吸收峰减弱。 Y_2O_3 含量的增大到 30% 时, 样品失透, 光散射严重, 造成吸收光谱曲线背景异常

升高(如图 4 所示)。另外, 随着 Y_2O_3 含量增多, 处于 490 nm 附近的 Bi^0 的吸收峰发生蓝移(从 490 nm 移至 487 nm), 处于 700 nm 附近的 Bi^+ 的吸收峰发生红移(从 694 nm 移至 716 nm)。

同时, 15Al- $x\text{Y}$ ($x=10, 15, 20, 25, 30$) 样品的 NIR 发射光谱也呈现出类似吸收光谱中的强度减弱现象。处于 1 240 nm 长波长附近的发光主要来自 Bi^0 的 $^2\text{D}_{3/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$ 跃迁, 处于 1 180 nm 短波长附近的发光主要来自 Bi^+ 的 $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{P}_0$ 跃迁^[30, 34, 37–38]。如图 5 所示, 无论激发波长是 500 nm 还是 700 nm, 15Al- $x\text{Y}$ 玻璃样品中 Bi^0 和 Bi^+ 的近红外发射强度均随含量的增加呈单调递减。与此类似, 样品的荧光寿命也呈单调递减趋势。

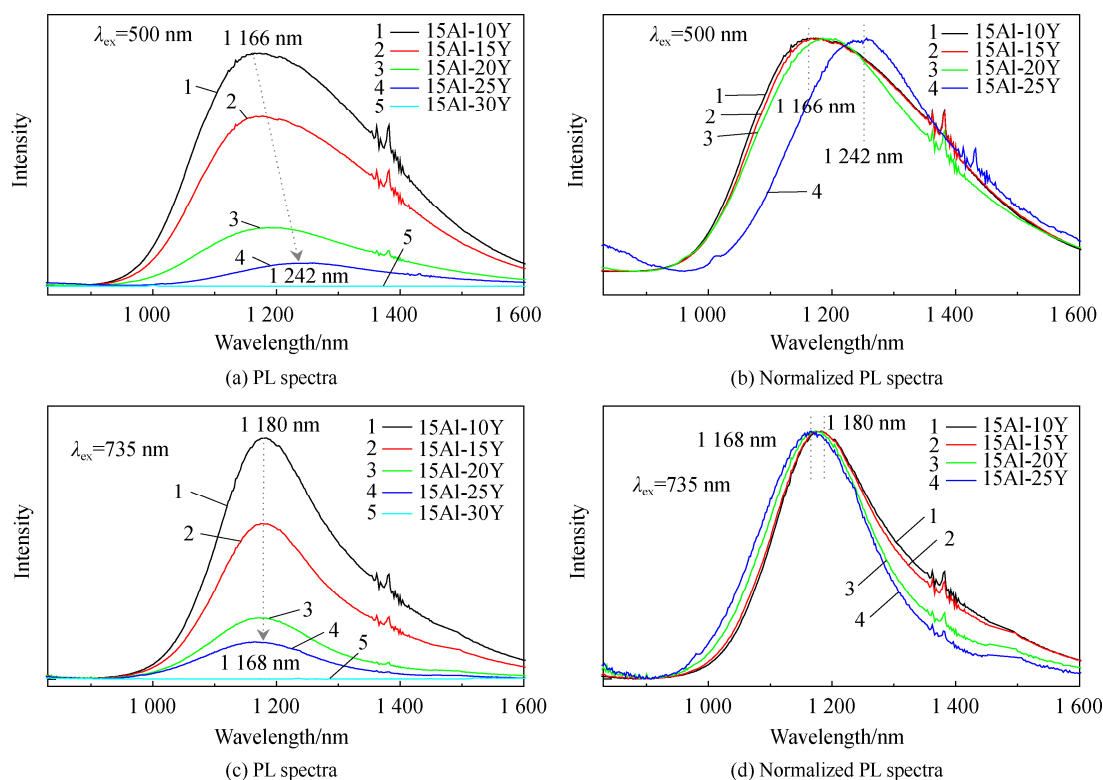


图 5 不同激发条件下, 15Al- $x\text{Y}$ ($x=10, 15, 20, 25, 30$) 样品中 Bi 的 NIR 发射光谱
Fig. 5 NIR spectra of 15Al- $x\text{Y}$ glass samples ($x=10, 15, 20, 25$ and 30) under different excitations condetions

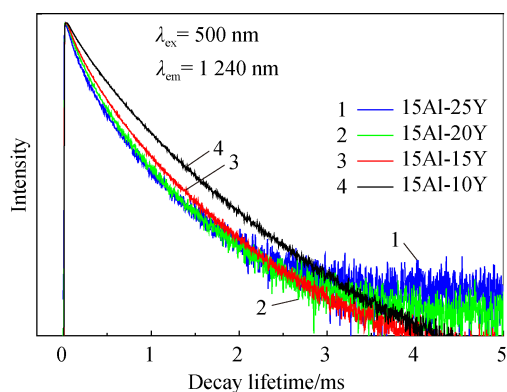
图 6 为 15Al- $x\text{Y}$ ($x=10, 15, 20, 25$) 样品中 Bi^0 和 Bi^+ 的荧光衰减曲线。由曲线可知, 二者寿命均非单指数衰减方式, 这是由于二者在玻璃网络中存在不同分布格位造成的(Bi^0 主要分布在 Si 网络多元环内, 断网后即分布在环附近; Bi^+ 主要分布在 Si 网络结构的缝隙沟道内)。鉴于此, 对其荧光衰减曲线进行了多指数拟合, 发现当用双指数拟合时, 其拟合度便高达 99.9% 以上, 因此, 无论是图 6a 中 Bi^0 的寿命, 还是图 6b 中 Bi^+ 的寿命, 都满足双指数函

数衰减方式, 并均满足式(1)^[54]:

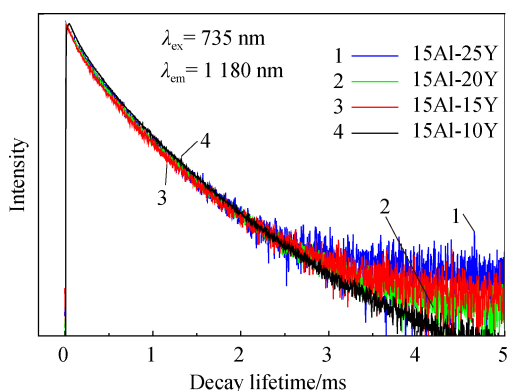
$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (1)$$

其中: $I(t)$ 为 t 时刻样品的荧光强度; τ_1 和 τ_2 分别是样品荧光的长寿命和短寿命; A_1 和 A_2 为常数。对图 6 衰减曲线按(1)式进行拟合, 可得到 τ_1 和 τ_2 , 且拟合相关系数均在 99.94% 以上。这说明, 玻璃网络中至少存在 2 种 Bi 近红外发光中心。依据公式(2)^[55] 对其平均寿命进行计算, 得到表 1。

$$\bar{\tau} = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2) \quad (2)$$



(a)



(b)

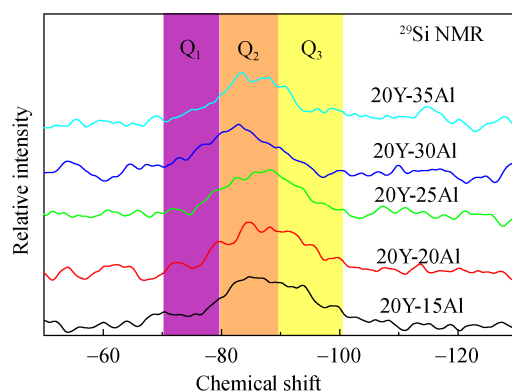
图 6 15Al-xY ($x = 10, 15, 20, 25$) 样品中 Bi 的 NIR 发光衰减曲线Fig. 6 Bi NIR luminescent decay curves of 15Al-xY glass samples ($x = 10, 15, 20$ and 25)表 1 不同激发下, 15Al-xY ($x = 10, 15, 20, 25$) 样品中 Bi 的 NIR 发光寿命Table 1 Calculated lifetimes of 15Al-xY glass samples ($x=10, 15, 20$ and 25) under different excitations

15Al-xY	$\bar{\tau}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 500 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 1240 \text{ nm}$)/ μs	$\bar{\tau}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 735 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 1180 \text{ nm}$)/ μs
$x = 10$	517	579
$x = 15$	422	551
$x = 20$	377	536
$x = 25$	364	520

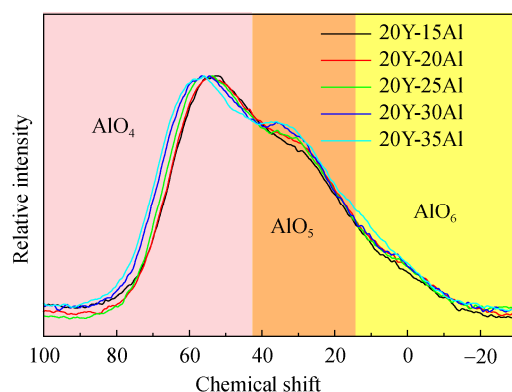
由表 1 可见, 15Al-xY ($x = 10, 15, 20, 25$) 样品中 Bi^0 和 Bi^+ 的平均寿命均随 Y_2O_3 含量的增大逐渐减小。500 nm 激发下, Bi^0 寿命由 517 减小到 364 μs , 735 nm 激发下, Bi^+ 寿命由 579 减小到 520 μs 。

2.2 局域过剩负电荷形成方式二: Al^{3+} 取代 SiO_4 四面体中的 Si^{4+}

当 3 价 Al^{3+} 取代玻璃网络中 SiO_4 四面体单元的 4 价 Si^{4+} 时, Bi 周围也会产生局域过剩负电荷。为了证明 Al^{3+} 逐渐取代 Si^{4+} 的效果, 将 Y^{3+} 浓度控制在 20% 不变, 逐渐将 Al^{3+} 浓度从 15% 以 5% 的浓度梯度逐渐增大到 35%。由图 7 可知, 样品 20Y-15Al 中



(a)



(b)

图 7 20Y-yAl ($y = 15, 20, 25, 30, 35$) 样品归一化后的(a) ^{29}Si 和(b) ^{27}Al 的核磁共振谱Fig. 7 Normalized (a) ^{29}Si and (b) ^{27}Al NMR spectra of group D: 20Y-yAl glass samples ($y = 15, 20, 25, 30$ and 35)

SO_4 四面体主要以 Q_3 , Q_2 , Q_1 的形式存在, Al^{3+} 主要以 AlO_4 的形式存在。图 7a ^{29}Si NMR 谱显示, 当 Al^{3+} 含量增大时, Si 的配位环境基本保持不变, 只有样品 20Y-30Al 表现出轻微的变化, 玻璃网络结构和聚合度均未发生明显变化。图 7b ^{27}Al NMR 谱显示, 随着 Al^{3+} 含量增大, NMR 谱展宽, 共振峰位轻微地向高化学位移方向移动, 玻璃网络中 AlO_4 、 AlO_5 含量相对增多, 这与图 8 FT-IR 谱中 Al-O 键伸缩振动增强和 Si-O-Si/Si-O-Al 弯曲振动峰向低波数方向移动一致。图 8 中向低波数方向移动的 Si-O-Si 非对称伸缩振动峰(位于 1100 nm 附近)和 Si-O-Si/Si-O-Al 弯曲振动峰(位于 480 nm 附近), 以及减弱的 Si-O-Si/Si-O-Al 弯曲振动峰, 均说明 Al^{3+} 已经成功取代了 Si^{4+} , 并通过 Si-O-Al 键与最近邻的 SiO_4 四面体相连接, 形成了新的网络框架结构。该 Si-O-Al 键形成过程中, 并未改变玻璃网络的整体聚合度, 所以图 8 所示的 800~970 cm^{-1} 范围内的 Si-O 非桥氧键 NBOs 相对含量并未增多。但是, 当 3 价的 Al^{3+} 取代 4 价的 Si^{4+} 时, 会在 Bi 周

围产生过剩负电荷, 为维持电荷平衡, 位于取代位置附近的 Bi 近红外发光中心便向高价态的非近红外发光中心转变, 例如 Bi^{3+} 。Bi 近红外发光中心的减少, 必定导致其吸收峰强度和近红外发射强度减弱(如图 9 和图 10 所示)。因此, 我们可以通过控制 Al^{3+} 含量而调控局域过剩负电荷场, 进而调控 Bi 近红外发光效率。

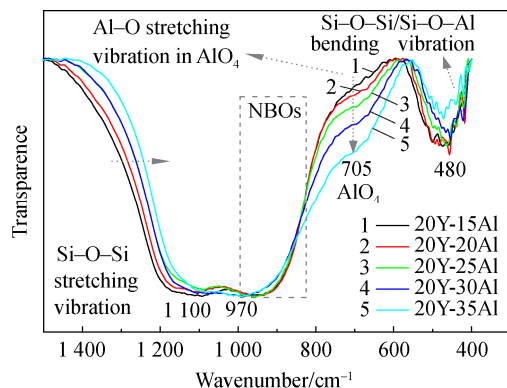


图 8 20YAl-yAl ($y = 15, 20, 25, 30, 35$)样品归一化后的 FT-IR 光谱, 归一化峰位为 1100 cm^{-1}

Fig. 8 Normalized FT-IR spectra of 20Y-yAl glass samples ($y=15, 20, 25, 30$ and 35)

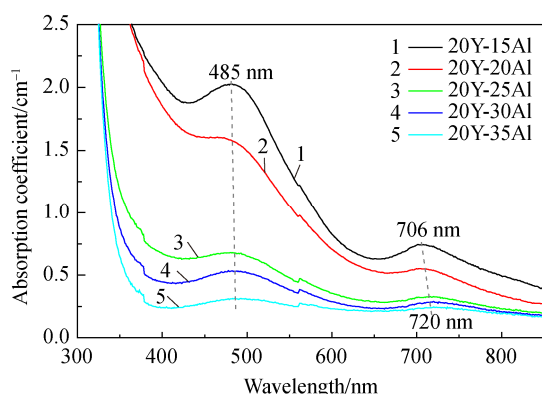
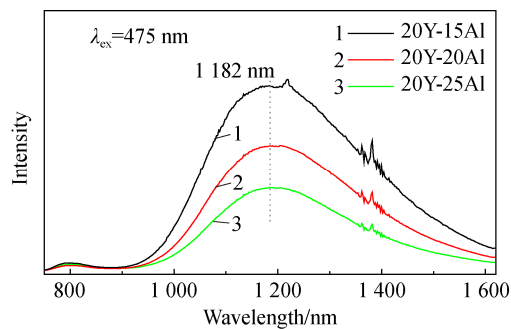


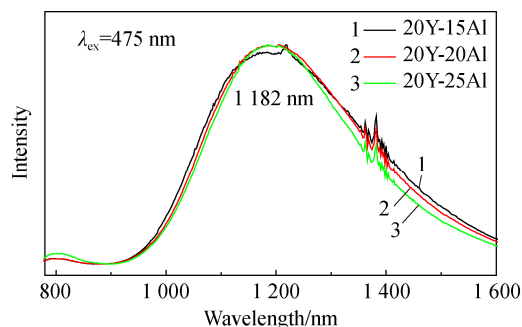
图 9 20YAl-yAl ($y = 15, 20, 25, 30, 35$)样品的吸收光谱

Fig. 9 Absorption spectra of 20Y-yAl glass samples ($y=15, 20, 25, 30$ and 35)

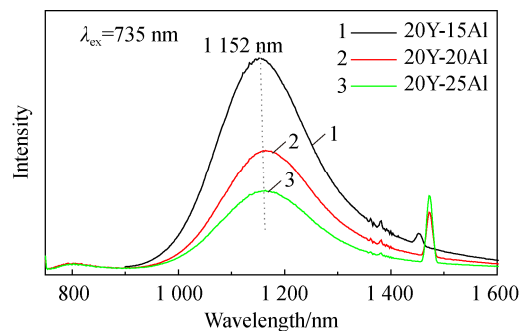
由图 9 可见, 当玻璃网络结构中过剩负电荷较少时, 如 20Y-15Al 玻璃样品, 样品呈现出 Bi^0 和 Bi^+ 较强的吸收峰, 分别位于 485 和 710 nm 附近。当 Al^{3+} 含量增多时, 两吸收峰均明显减弱(如图 9 所示), 这恰恰证明了 Bi 近红外发光中心的减少, 与提出的局域过剩负电荷模型描述相一致。与吸收光谱类似, 20Y-yAl ($y=15, 20, 25, 30, 35$)样品在 475 nm 和 735 nm 激发下, 其近红外发光强度也随 Al^{3+} 含量增大而单调递减(图 10)。图 11 所示的 20Y-yAl ($y=15, 20, 25, 30, 35$)玻璃样品在不同激发和监测条



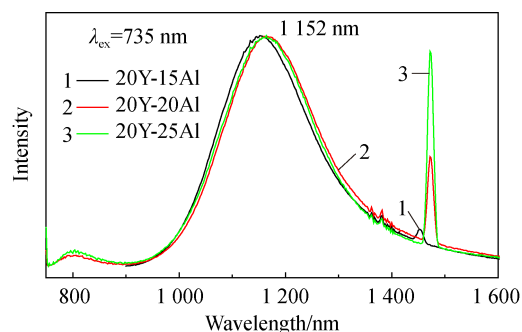
(a) PL spectra



(b) Normalized PL spectra



(c) PL spectra



(d) Normalized PL spectra

图 10 不同激发条件下, 20Y-yAl ($y=15, 20, 25$)样品中 Bi 的 NIR 发射光谱

Fig. 10 NIR emission spectra of 20Y-yAl ($y=15, 20$ and 25) glass samples

件下的荧光衰减曲线表明虽然 Bi^0 和 Bi^+ 近红外中心寿命不同, 但二者均呈双指数函数衰减模式, 且二者在各玻璃样品中的荧光寿命并没有随 Al^{3+} 含量的

增加而产生明显变化, 这更进一步证明铋近红外中心周围的晶体场环境基本没有发生变化, 换言之, 铋近红外中心被稳定在了铋铝硅酸盐玻璃网络结构中。该方法可以用来在稳定铋近红外中的同时, 提高其发光效率。

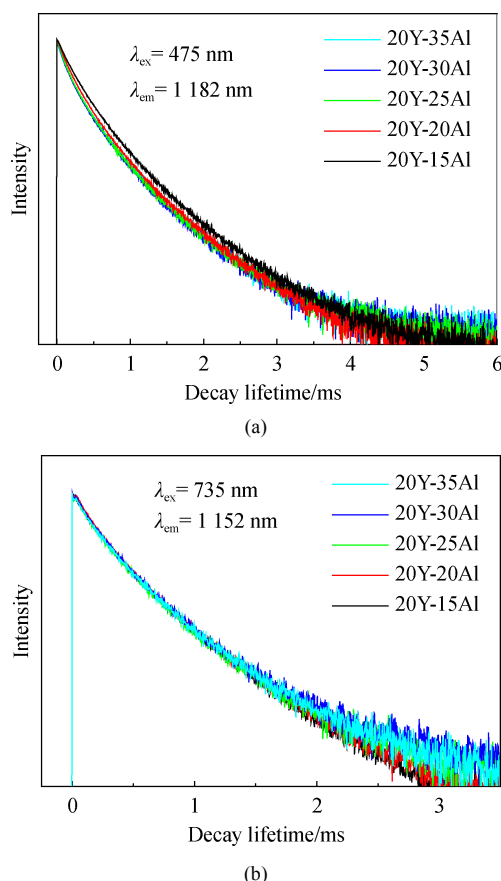


图 11 20Y-yAl ($y=15, 20, 25, 30, 35$) 样品中 Bi 的 NIR 发光衰减曲线

Fig. 11 Bi NIR luminescent decay curves of 20Y-yAl glass samples ($y=15, 20, 25, 30$ and 35)

2.3 铝硅酸盐玻璃中 Bi 近红外发光中心分布规律及两种调控方法的不同

以上 2 种方法均可以产生局域过剩负电荷, 并调控 Bi 近红外发光中心的浓度, 但二者又有所不同。在第 1 种调控方法中, Bi 近红外中心的吸收和发光光谱除了强度减弱外, 其峰位也发生了变化。当 Y^{3+} 含量增大时, Bi^0 吸收峰峰位由 490 nm 移动到 487 nm, Bi^+ 吸收峰峰位由 694 nm 移动到 716 nm (如图 4)。相应地, 图 5 中近红外发光光谱显示, 在 500 nm 激发下, 玻璃样品的近红外发射随着玻璃组分中 Y_2O_3 含量的增加发射显著的红移现象, 其发射峰从 15Al-10Y 中的 1166 nm 逐渐红移至 15Al-25Y 玻璃样品中的 1242 nm (如图 5a 和图 5b 所示)。当

用 735 nm 的光激发样品时, 玻璃样品的近红外发射出现了轻微的偏移现象, 从 15Al-10Y 中的 1180 nm 逐渐移至 15Al-25Y 玻璃样品中的 1168 nm (如图 5c 和图 5d 所示)。同时, 随着 Y_2O_3 含量的增加, $\lambda_{ex}=500$ nm 激发下, $\lambda_{em}=1240$ nm 处 Bi^0 的发光寿命是明显地变短; 而 $\lambda_{ex}=735$ nm 激发下, $\lambda_{em}=1180$ nm 处 Bi^+ 的发光寿命变化不明显, 只是稍有变短。 Y_2O_3 含量增多, Bi^0 的近红外发光行为变化明显大于 Bi^+ , 综合 NMR、FT-IR 光谱结果分析, 这两种 Bi 近红外发光中心的发光行为的不同是由于其在玻璃网络中不同的位置分布造成的, 并由此对局域过剩负电荷模型进行了拓展, 提出了 Bi 近红外中心的分布规律: Bi^0 分布在硅网络结构的多元环内, 而 Bi^+ 分布在硅网络结构的缝隙中。基于此, 便可合理地解释上述玻璃样品的近红外发光特点和玻璃结构特点。当玻璃组分中 Y_2O_3 含量增加时, 玻璃中硅的多元环状结构会被破坏, 硅网络结构解聚, 处于硅网络环状结构中的部分 Bi^0 近红外中心被分离出来, 部分被原位氧化, 非桥氧 Si-O⁻ 键的非对称伸缩振动增强, 使其周围的晶体场显著增强, 导致 Bi^0 近红外发光减弱和红移, 寿命变短; 而 Bi^+ 近红外中心处于硅网络结构的缝隙中, 其环境或格位基本不变, 所以近红外发射峰位没有移动, 寿命变化不明显, 但发射强度因 Bi^+ 被氧化成高价态的铋而减弱。

与第 1 种方法不同, 第 2 种方法是用 Al^{3+} 取代 Si 网络结构中的 Si^{4+} , 整个过程中玻璃网络结构和聚合度并没有发生显著改变, Bi^0 和 Bi^+ 周围的晶体场环境变化不大, 所以, 尽管其吸收和近红外发光强度都减弱, 但其吸收和发射峰位(图 9 和图 10)以及荧光寿命(图 11 和表 2)均基本保持不变。如图 9 所示, Bi^0 在 485 nm 附近的强吸收峰并未随 Al^{3+} 含量的增加而发生图 4 中的蓝移现象, 且 700 nm 附近 Bi^+ 的吸收在 Al^{3+} 含量低时, 峰位不随 Al^{3+} 含量变化而移动, 仅在高 Al^{3+} 含量的玻璃中有轻微的红移现象。考虑到, Al^{3+} 含量高时, 玻璃样品中 Bi 近红外中心少, 其发光强度弱, 所以对样品 NIR 光谱表征时便以低 Al^{3+} 含量的玻璃样品为例进行描述和分析, 图 10 中 Al_2O_3 掺杂含量分别为 15%, 20% 和 25%。与预想的一样, 不同激发条件下, 玻璃样品的近红外发光强度均随着 Al^{3+} 含量增大而逐渐减弱, 但其发射峰位不变, 分别位于 1182 和 1152 nm, 这主要是因为, Al^{3+} 的加入并没有改变玻璃网络的整体结构和聚合度, 无论是处于 Si 网络多元环内的 Bi^0 , 还是处于 Si 网络缝隙中的 Bi^+ ,

其周围晶体场环境均未发生显著变化。不仅如此,其荧光寿命曲线(图 11)也显示,不同激发条件下,玻璃样品的寿命也基本不随 Al^{3+} 含量变化而发生变化,如表 2 所示。这一系列结果均与基于局域过剩电荷模型提出的 Bi 近红外中心分布特点预想结果一致。

表 2 不同激发下 20Y-yAl (y=15, 20, 25, 30, 35)样品中 Bi 的 NIR 发光寿命

Table 2 Calculated lifetimes of 20Y-yAl glass samples (y=15, 20, 25, 30 and 35) under different excitations.

20Y-yAl	$\bar{\tau}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 475 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 1182 \text{ nm}$)/ μs	$\bar{\tau}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 735 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 1152 \text{ nm}$)/ μs
y = 15	405	541
y = 20	408	545
y = 25	401	542
y = 30	400	544
y = 35	406	540

由于产生局域过剩负电荷的方式不同以及近红外中心 Bi^0 和 Bi^+ 在玻璃网络中的分布格位不同,当向铋铝硅酸盐玻璃中引入更多的 Y^{3+} 和 Al^{3+} 时,便会对 Bi 近红外发光中心产生不同的作用或影响。可利用第一种方法来调控 Bi 近红外中心的发射峰位,以期获得所需波长的发射;可依据第 2 种方法,将 Bi 近红外中心稳定在玻璃网络中相应的格位上,实现铋近红外中心的稳定分布,以期获得铋的高效近红外发光。

值得一提的是,在铋铝硅酸盐玻璃中, Bi 近红外中心也呈现同样的分布规律。同时,在回看之前开展的 Bi 掺杂的其他碱金属/碱土金属铝硅酸盐玻璃体系(例如,锂、钠、钾、镁、钙、锶、钡铝硅酸盐玻璃中)^[37–38]时,发现该局域过剩负电荷模型以及 Bi 近红外中心的分布规律同样适用。因此,实际上,本工作中所补充与拓展后的局域过剩负电荷模型以及 Bi 近红外中心的分布特点,在铝硅酸盐玻璃中是具有一定的普适性的。基于该局域过剩负电荷模型和 Bi 近红外发光中心分布特点,调控 Bi 近红外发光行为,对今后设计具有理想特殊波长发光的 Bi 激光玻璃具有空前的指导意义。此外,该模型的提出对玻璃中其他多价态发光中心(例如 Eu、Ce、Cu、Ag、Sn 等离子)的稳定化以及发光行为调控开辟了新思路。

3 结论

1) 对前期工作中铋铝硅酸盐玻璃中提出的局

域过剩负电荷模型进行了补充与拓展并指出,产生局域过剩负电荷具有 2 种方法,一种是引入低于 4 价的网络形成体 Al^{3+} ,在不改变玻璃网络结构和聚合度的同时取代 SiO_4 四面体结构单元中的 Si^{4+} (形成 Si–O–Al 键),产生过剩负电荷;另一种是引入网络修饰体,除了 La^{3+} 以外,还可引入 Y^{3+} ,甚至其他碱金属或碱土金属离子(例如 Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} 等),使 Si 网络结构解聚,产生大量 Si–O[−] 非桥氧键 NBOs,进而产生过剩负电荷。基于该局域过剩负电荷模型,通过控制玻璃组份中的 Al^{3+} 和 Y^{3+} 含量,有效调控了 Bi 近红外发光中心的发光行为。

2) 基于局域过剩负电荷模型,提出了 Bi 近红外发光中心的分布特点: Bi^0 分布在硅网络结构的多元环内,而 Bi^+ 分布在硅网络结构的缝隙沟道中。基于局域过剩负电荷模型以及 Bi 近红外发光中心的分布特点,可以有效调控 Bi 的近红外发光行为,包括吸收和发光峰位、强度,甚至控制 Bi 的价态稳定。

3) 一方面提出了可以稳定 Bi 近红外中心的方法,为今后发光中心的稳定化调控以及发光效率的提高奠定了基础;另一方面,证实了局域过剩负电荷模型的普适性,对其他多价态发光离子的价态和分布调控具有指导意义。

参考文献:

- [1] QIU J B, KAWAMOTO Y, ZHANG J J. Highly efficient green up-conversion luminescence of Nd^{3+} - Yb^{3+} - Ho^{3+} codoped fluorite-type nanocrystals in transparent glass ceramics[J]. J Appl Phys, 2002, 92(9): 5163–5168.
- [2] YAN D, ZHU J L, WU H J, et al. Energy transfer and photoluminescence modification in Yb-Er-Tm triply doped $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ upconversion inverse opal[J]. J Mater Chem, 2012, 22(35): 18558–18563.
- [3] OHMAE N, KUSE N, FERMANN M E, et al. All-polarization-maintaining, single-port Er: Fiber comb for high-stability comparison of optical lattice clocks[J]. Appl Phys Express, 2017, 10(6): 062503.
- [4] TANABE S. Rare-earth-doped glasses for fiber amplifiers in broadband telecommunication[J]. CR Chim, 2002, 5(12): 815–824.
- [5] 黄立辉, 赵士龙, 徐时清. Eu^{3+} 掺杂含 CaF_2 纳米晶锆酸盐微晶玻璃的制备及其发光性质[J]. 发光学报, 2020, 41(10): 1234–1240. HUANG L H, ZHAO J T, ZHAO S L, et al. Chin J Lumin(in Chinese) 2020, 41(10): 1234–1240.
- [6] MILLER S E. Photons in fibers for telecommunication[J]. Science, 1977, 195(4283): 1211–1216.
- [7] JAUREGUI C, LIMPET J, TUNNERMANN A. High-power fibre lasers[J]. Nat Photon, 2013, 7(11): 861–867.
- [8] SONG J H, KIM J, JANG H, et al. Fast and bright spontaneous emission of Er^{3+} ions in metallic nanocavity[J]. Nat Commun, 2015, 6: 7080.
- [9] DVOYRIN V V, MASHINSKY V M, DIANOV E M, et al. Absorption,

- Fluorescence and Optical Amplification in MCVD Bismuth-Doped Silica Glass Optical Fibre[C]. 31st European Conference on Optical Communication (Glasgow, Scotland, 2005), 2005, 4: 949–950
- [10] CHU Y S, REN J, ZHANG J Z, et al. $\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ triply doped bismuth borosilicate glass: a potential fiber material for broadband near-infrared fiber amplifiers[J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 33865.
- [11] MEARS R J, REEKIE L, JAUNCEY I M, et al. Low-noise erbium-doped fibre amplifier operating at 1.54 μm [J]. *Electron Lett*, 1987, 23(19): 1026–1028.
- [12] FUJIMOTO Y, NAKATSUKA M. Infrared luminescence from bismuth-doped silica glass[J]. *Jpn J Appl Phys, Part 2*, 2001, 40(3B): L279–L281.
- [13] MENG X G, QIU J R, PENG M Y, et al. Infrared broadband emission of bismuth-doped barium-aluminum-borate glasses[J]. *Opt Express*, 2005, 13(5): 1635–1642.
- [14] PENG M Y, QIU J R, CHEN D P, et al. Broadband infrared luminescence from $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ glasses doped with Bi_2O_3 [J]. *Opt Express*, 2005, 13(18): 6892–6898.
- [15] DIANOV E M, DVOYRIN V V, MASHINSKY V M, et al. CW bismuth fibre laser[J]. *Quantum Electron*, 2005, 35(12): 1083–1084.
- [16] CAO J K, GUO H, HU F F, et al. Instant precipitation of $\text{KMgF}_3:\text{Ni}^{2+}$ nanocrystals with broad emission (1.3–2.2 μm) for potential combustion gas sensors[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(9): 3890–3899.
- [17] GAO G J, PENG M Y, WONDRAKZEK L. Temperature dependence and quantum efficiency of ultrabroad NIR photoluminescence from Ni^{2+} centers in nanocrystalline Ba-Al titanate glass ceramics[J]. *Opt Lett*, 2012, 37(7): 1166–1168.
- [18] DUAN X L, YUAN D R, CHENG X F, et al. Preparation and optical properties of Co^{2+} -doped $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2008, 453(1): 379–381.
- [19] ZOU R, HUANG J J, SHI J P, et al. Silica shell-assisted synthetic route for mono-disperse persistent nanophosphors with enhanced *in vivo* recharged near-infrared persistent luminescence[J]. *Nano Res*, 2017, 10(6): 2070–2082.
- [20] DENKER B, GALAGAN B, OSIKO V, et al. Luminescent properties of Bi-doped boro-alumino-phosphate glasses[J]. *Appl Phys B*, 2007, 87(1): 135–137.
- [21] RUAN J, WU E, ZENG H P, et al. Enhanced broadband near-infrared luminescence and optical amplification in Yb-Bi codoped phosphate glasses[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92(10): 101121.
- [22] QIU Y Q, KANG J, LI C X, et al. Broadband near-infrared luminescence in bismuth borate glasses[J]. *Laser Phys*, 2010, 20(2): 487–492.
- [23] YANG G, CHEN D P, WANG W, et al. Effects of thermal treatment on broadband near-infrared emission from Bi-doped chalcogen halide glasses[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2008, 28(16): 3189–3191.
- [24] XU Y S, QI J N, LIN C G, et al. Nanocrystal-enhanced near-IR emission in the bismuth-doped chalcogenide glasses[J]. *Chin Opt Lett*, 2013, 11(4): 041601.
- [25] HUGHES M A, SUZUKI T, OHISHI Y. Optical components and materials viii[M]. Bellingham; Spie-Int Soc Optical Engineering. 2011: 7934.
- [26] ZHANG N, SHARAFUDEEN K N, DONG G P, et al. Mixed network effect of broadband near-infrared emission in Bi-doped $\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2012, 95(12): 3842–3846.
- [27] ZHAO Y Q, WONDRAKZEK L, MERMET A, et al. Homogeneity of bismuth-distribution in bismuth-doped alkali germanate laser glasses towards superbroad fiber amplifiers[J]. *Opt Express*, 2015, 23(9): 12423–12433.
- [28] XU Z S, XU C, GUO Q B, et al. Effect of TeO_2 on near-infrared emission from bismuth centers in borogermanate glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99(3): 760–764.
- [29] ZHAO Y Q, PENG M Y, MERMET A, et al. Precise frequency shift of NIR luminescence from bismuth-doped $\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{GeO}_2$ glass via composition modulation[J]. *J Mater Chem C*, 2014, 2(37): 7830–7835.
- [30] WANG L P, TAN L L, YUE Y Z, et al. Efficient enhancement of bismuth NIR luminescence by aluminum and its mechanism in bismuth-doped germanate laser glass[J]. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99(6): 2071–2076.
- [31] SU L B, ZHOU P, YU J, et al. Spectroscopic properties and near-infrared broadband luminescence of Bi-doped SrB_4O_7 glasses and crystalline materials[J]. *Opt Express*, 2009, 17(16): 13554–13560.
- [32] SU L B, ZHAO H Y, LI H J, et al. Near-infrared ultrabroadband luminescence spectra properties of subvalent bismuth in CsI halide crystals[J]. *Opt Lett*, 2011, 36(23): 4551–4553.
- [33] PENG M Y, LEI J C, LI L Y, et al. Site-specific reduction of Bi^{3+} to Bi^{2+} in bismuth-doped over-stoichiometric barium phosphates[J]. *J Mater Chem C*, 2013, 1(34): 5303–5308.
- [34] PENG M Y, DONG G P, WONDRAKZEK L, et al. Discussion on the origin of NIR emission from Bi-doped materials[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2011, 357(11–13): 2241–2245.
- [35] ABD El-Moneim A, YOUSSEF I M, ABD El-Latif L. Structural role of RO and Al_2O_3 in borate glasses using an ultrasonic technique[J]. *Acta Mater*, 2006, 54(14): 3811–3819.
- [36] DUFFY J A. Redox equilibria in glass[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1996, 196: 45–50.
- [37] LI X M, CAO J K, WANG L P, et al. Predictable tendency of Bi NIR emission in Bi-doped magnesium aluminosilicate laser glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 101(3): 1159–1168.
- [38] LI X M, CAO J K, PENG M Y. The origin of the heterogeneous distribution of bismuth in aluminosilicate laser glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(7): 2921–2929.
- [39] LI Y J, SONG Z G, LI C, et al. Effects of alkaline earth ions on the broadband near infrared emissions of Bi doped aluminophosphosilicate glasses[J]. *Mater Chem Phys*, 2013, 139(2/3): 851–855.
- [40] JIANG Z W, DAI N L, YANG L Y, et al. Effects of Al_2O_3 composition on the near-infrared emission in Bi-doped and Yb-Bi-codoped silicate glasses for broadband optical amplification[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2014, 383: 196–199.
- [41] ZHENG J Y, TAN L L, WANG L P, et al. Superbroad visible to NIR photoluminescence from Bi^{+} evidenced in $\text{Ba}_2\text{B}_5\text{O}_{13}:\text{Bi}$ crystal[J]. *Opt Express*, 2016, 24(3): 2830–2835.
- [42] LI X M, HU F F, PENG M Y, et al. Crystallization kinetics and enhanced Bi NIR luminescence of transparent silicate glass-ceramics containing Sr_2YbF_7 nanocrystals[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(2): 574–582.
- [43] PENG M Y, SPRENGER B, SCHMIDT M A, et al. Broadband NIR photoluminescence from Bi-doped $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ crystals: Insights into the nature of NIR-emitting bismuth centers[J]. *Opt Express*, 2010, 18(12): 12852–12863.
- [44] IFTEKHAR S, GRINS J, EDEN M. Composition-property relationships of the $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass system[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2010, 356(20): 1043–1048.
- [45] ARONNE A, ESPOSITO S, PERNICE P. Ftir and dta study of lanthanum aluminosilicate glasses[J]. *Mater Chem Phys*, 1997, 51(2): 12423–12433.

- 163–168.
- [46] LI X M, PENG M Y, CAO J K, et al. Distribution and stabilization of bismuth NIR centers in Bi-doped aluminosilicate laser glasses by managing glass network structure[J]. *J Mater Chem C*, 2018, 6(29): 7814–7821.
- [47] MACKENZIE K J D, SMITH M E. Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials[J]. *Pergamon Materials Series*, 2002, 6: 201–268.
- [48] 田英良 孙. 新编玻璃工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2020.
- [49] 张勤远 姜. 玻璃结构的相图模型[M]. 北京: 科学出版社, 2020.
- [50] CLAYDEN N J, ESPOSITO S, ARONNE A, et al. Solid state ^{27}Al NMR and FTIR study of lanthanum aluminosilicate glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1999, 258(1): 11–19.
- [51] BJERRUM N, SMITH G. Lower oxidation states of bismuth. Bi^+ and Bi_5^{3+} in molten salt solutions[J]. *Inorg Chem*, 1967, 6(6): 1162–1172.
- [52] RADHAKRISHNA S, SETTY R. Bismuth centers in alkali halides[J]. *Phys Rev B*, 1976, 14(3): 969–976.
- [53] ZHENG J Y, PENG M Y, CAO R P, et al. Broadband NIR luminescence from a new bismuth doped $\text{Ba}_2\text{B}_5\text{O}_{10}\text{Cl}$ crystal: Evidence for the Bi^0 model[J]. *Opt Express*, 2012, 20(20): 22569–22578.
- [54] KANG F W, PENG M Y, LEI D Y, et al. Recoverable and unrecoverable Bi^{3+} -related photoemissions induced by thermal expansion and contraction in $\text{LuVO}_4:\text{Bi}^{3+}$ and $\text{ScVO}_4:\text{Bi}^{3+}$ compounds[J]. *Chem Mater*, 2016, 28(21): 7807–7815.
- [55] WANG W C, YUAN J, CHEN D D, et al. Enhanced broadband 1.8 μm M emission in Bi/Tm^{3+} co-doped fluorogermanate glasses[J]. *Opt Mater Express*, 2015, 5(6): 1250–1258.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



李晓曼, 工作于曲阜师范大学物理工程学院, 副教授。本科毕业于烟台大学光电学院应用物理学专业, 硕士研究生毕业于浙江师范大学凝聚态物理学专业, 博士研究生毕业于华南理工大学材料学专业。从事稀土/过渡金属离子掺杂新型光功能玻璃材料的荧光特性研究, 在该领域权威学术期刊发表学术论文 28 篇, 并被 SCI 收录。主持国家自然科学基金青年基金 1 项, 山东省自然科学基金博士基金 1 项, 国家重点实验室开放课题 1 项。



郭海, 浙江师范大学教授, 博士研究生导师。2005 年博士毕业于中国科学技术大学。研究领域一直为新型稀土光学功能材料, 在白光 LED 光转换材料, 稀土掺杂的氟化物微晶玻璃, 玻璃中 Ag 成分的发光及其与稀土离子、过渡族金属离子的能量传递, 上转换发光材料与发光机理等方面研究比较深入。主持省部级以上项目 6 项, 发表论文 110 余篇, 被引用 4600 余次, 获浙江省自然科学奖三等奖(排名第 1) 1 项, 获重庆市自然科学奖三等奖(排名第 2) 1 项。担任陶瓷类国际著名期刊 *J. Am. Ceram. Soc.* 副编辑(Associate Editor), 《中国稀土学报》、《发光学报》青年编辑。