

1003-7713/2005/02-218-5

铋酸盐铒玻璃在 1.54 μm 处的荧光特性研究*

吴昌根^{a,b}, 姚连增^{b**}, 夏海平^a

(a. 宁波大学光电子功能材料研究所, 宁波 315211; b. 中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

摘要: 用高温熔融法制备了 Er^{3+} 单掺和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺铋酸盐玻璃, 测量了上述玻璃样品的吸收光谱、荧光光谱、荧光半高宽和荧光寿命. 对高浓度掺杂 Er^{3+} 时的浓度猝灭现象给出了解释. 分析了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 双掺样品中 Yb^{3+} 对 Er^{3+} 的敏化过程. 在对 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺时的研究结果发现, Er^{3+} 浓度的变化对荧光半高宽和荧光寿命有显著影响, 而 Yb^{3+} 浓度的变化则对吸收光谱和荧光光谱的强度影响显著. 实验获得了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺铋酸盐玻璃在 1.54 μm 处荧光半高宽达 76 nm, 荧光寿命为 0.55 ms.

关键词: 铋酸盐玻璃; $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺; 荧光光谱; 宽带

中图分类号: TQ171.1 + 12 文献标识码: A

Spectroscopic Properties of Erbium-doped Bismuth Based Glasses at 1.54 μm *

Wu Changgen^{a,b}, Yao Lianzeng^{b**}, Xia Haiping^a

(a. Laboratory of Photo-electronic Materials, Ningbo University, Ningbo 315211;

b. Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract The bismuth glasses with Er^{3+} and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped were fabricated by the technique of high-temperature melting. The absorption and fluorescence spectra, fluorescence lifetime and FWHM were measured. The explanation of concentration quenching in case of high level Er^{3+} -doped the bismuth glasses is given. The sensitizing of Yb^{3+} to Er^{3+} in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped bismuth glasses is discussed. The explanation of the influence on absorption and fluorescence spectra, fluorescence lifetime and FWHM in case of the change of Er^{3+} or Yb^{3+} in bismuth glasses with $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped is given. It is found that the change of Er^{3+} content has obviously influenced the fluorescence lifetime and FWHM while the change of Yb^{3+} content has remarkably influenced the absorption and fluorescence intensity. The band at around 1.54 μm in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped bismuth glass reaches 76 nm and the fluorescence lifetime is 0.55 ms.

Keywords Bismuth glass, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped, Fluorescence spectra, Broadband

1 引言

掺铒光纤放大器(EDFA)是光纤通信发展史上的重要发明之一^[1]. 这项技术不仅使限制光纤传输距离的重要因素——光传输信号能量损耗得到解

决,更重要的是它开创了 1.54 μm 波段的波分复用(WDM)从而极大地增加了光通信的容量^[2]. 但是目前使用的掺铒石英光纤放大器由于其实用的增益带宽只在 C 波段(1530 ~ 1565 nm)且其增益带宽较窄(约 35 nm),已不能满足当前密集波分复用系统

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (50128202).

** Corresponding author, Email: yaolz@ustc.edu.cn Received 24 October 2003; in final form 2 April 2004.

(DWDM)对放大器的要求^[3]. 因此,许多研究者正在寻找新的掺铒基质材料,使光纤放大器的放大性能由 C 波段(1530 ~ 1565 nm)向 L 波段(1570 ~ 1610 nm)扩展,满足当前密集波分复用系统对放大器的要求. 目前人们获得了掺铒碲酸盐玻璃在 1.54 μm 半高宽达 70 nm 的荧光,被认为是提高 DWDM 的 1.54 μm 放大波段传输容量的较为理想的基质材料^[4]. 但是,由于碲酸盐玻璃较差的热稳定性、严重的上转换以及其原料的价格昂贵限制了其在实际生产中的应用^[5]. 本工作研究了 Er^{3+} 单掺和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的以 Bi_2O_3 为主要成分的氧化物基质玻璃在 1.54 μm 处的荧光特性,获得了宽达 76 nm 的荧光半高宽. 该基质玻璃的良好物化性能表明它可能是一种比较适宜的宽带放大器的候选基质.

2 实验

2.1 样品制备

选取 $40\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}5\text{WO}_3\text{-}10\text{PbO}\text{-}45\text{B}_2\text{O}_3$ 摩尔组分为基质玻璃,对其进行 Er^{3+} 和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的外掺. B_2O_3 以 H_3BO_3 的形式引入,其它原料为相应的氧化物,所用原料均为分析纯, Er_2O_3 和 Yb_2O_3 的纯度为 99.95%. 精确称量相当于 20 g 玻璃样品的原料充分混合,加入 50 mL 的刚玉坩埚中,置于 1000 ~ 1100 $^\circ\text{C}$ 的硅碳棒电炉中熔化 60 min,然后将熔融液体倒入预热铁模,并迅速放入马弗炉中,在玻璃的转变温度附近保温 2 h,最后以 20 $^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率降温到 300 $^\circ\text{C}$ 时闭电自然冷却. 把样品制成 $20 \times 15 \times 3 \text{ mm}^3$ 大小,两大面抛光待用.

2.2 性能测试

玻璃密度用 Archimedes 法测量,用蒸馏水作为浸没介质,在精密光电天平上称量,精度为 $\pm 0.1 \text{ mg}$,测得其密度为 $6.618 \text{ g}/\text{cm}^3$. 折射率用加和法计算为 2.364. 样品的差热曲线用上海产 CRY-2 差热分析仪(DTA)测量,从中确定玻璃的转变温度为 424 $^\circ\text{C}$,析晶温度为 515 $^\circ\text{C}$. 吸收光谱在 JASCOV-570 光谱仪上测得. 荧光光谱、荧光寿命是用波长为 970 nm,输出功率为 500 mW 的 InGaAs 半导体二极管作为泵浦光源. 发光信号通过探测器、单色仪并经光电倍增管放大后,分别传到记录仪和示波器,以记录荧光光谱和测定荧光寿命. 光谱测试均在常温下进行.

3 结果与讨论

3.1 Er^{3+} 单掺和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 双掺的吸收光谱与荧光光谱

图 1 为 Er^{3+} 单掺和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 双掺铋酸盐玻璃的吸收光谱比较图,从图 1 中可以看出,在 970 nm 处 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 双掺时的吸收强度比 Er^{3+} 单掺时的吸收强度要大得多,而其它几个吸收峰的吸收强度没有变化. 在 970 nm 处的强吸收主要是 Yb^{3+} 的 ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ 的吸收. 从图 2 中可以看到,在 1.54 μm 处双掺时的荧光强度比单掺时要大得多,这是由于 Yb^{3+} 对 Er^{3+} 的敏化作用. 在 970 nm 激发下, Yb^{3+}

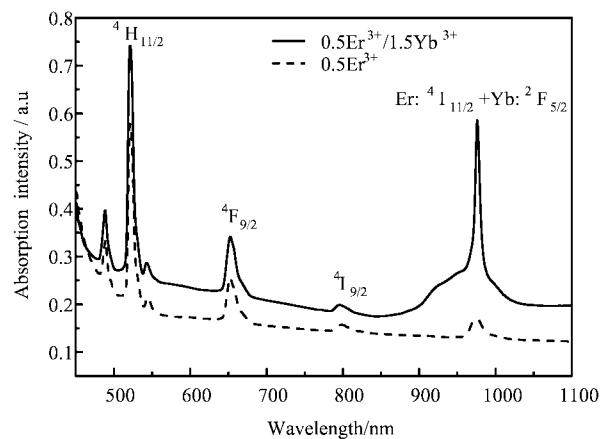


图 1 Er^{3+} 和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的铋酸盐玻璃的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of Er^{3+} and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ in bismuth glasses respectively

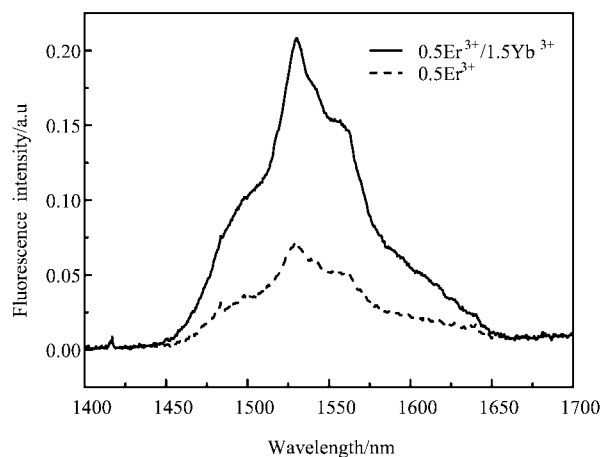
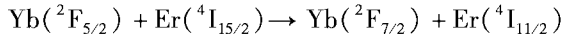


图 2 Er^{3+} 和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的铋酸盐玻璃的荧光光谱

Fig. 2 Emission spectra of Er^{3+} and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ in bismuth glasses respectively

到 Er^{3+} 的能量传递(ET)即:



这实际上起到间接抽运 Er^{3+} 到 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级的作用(如图 3 a). 能量传递的效率对 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 体系来说是非常重要的, 在 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 体系中, 由于 Yb^{3+} 的 $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ 发射与 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 吸收存在很大的光谱重叠, Yb^{3+} 简单的二能级结构, 没有上转换现象以及 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级短的寿命, 从而保证了在 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 体系中 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 有很高的正向能量传递效率. 能量传递效率 η 可表示为^[6]:

$$\eta = 1 - \tau_{\text{Yb}} / \tau_{\text{Yb}}^0 \quad (1)$$

这里, τ_{Yb} 和 τ_{Yb}^0 分别为掺有和未掺有 Er^{3+} 时所测得的 Yb^{3+} 的 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级寿命. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 双掺时通过 Yb^{3+} 与 Er^{3+} 之间的共振能量转移, 可以大大提高 970 nm 的抽运效率^[7], 这对 Er^{3+} 在 1.54 μm 处的荧光强度产生显著的影响.

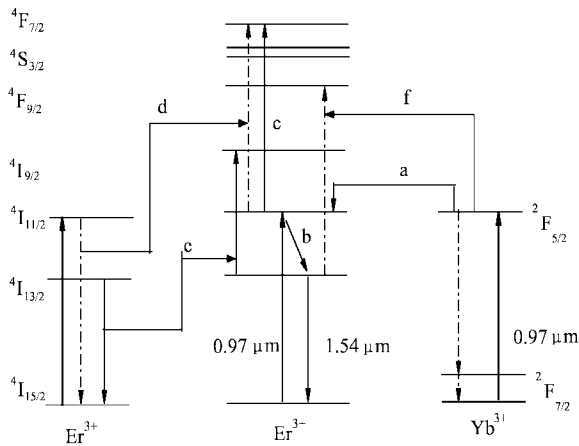


图3 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的能级示意图

Fig. 3 Energy level diagram of the erbium-ytterbium system

3.2 双掺时 Er^{3+} 浓度变化对吸收光谱、荧光光谱、荧光半高宽、荧光寿命的影响

从表 1 中可以看出, 随着 Er^{3+} 浓度的增加, 吸收强度和荧光强度都是先增强然后降低. 在本实验中, Er^{3+} 的最佳掺杂是 0.8% (摩尔分数). 此时的荧光半高宽是 76 nm, 荧光寿命是 0.55 ms. 实验中还发现, 随着 Er^{3+} 浓度的增加, 1.54 μm 处的荧光半高宽是逐渐增加, 而 $^4\text{I}_{13/2}$ 的荧光寿命是逐渐减小的. 当 Er^{3+} 浓度达到 2% 时, 1.54 μm 荧光已无法观察到.

在 970 nm 激光二极管激发下, Er^{3+} 首先被激发至 $^4\text{I}_{11/2}$, 由于 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级寿命较短, 很快就弛豫至

表 1 Er^{3+} 浓度变化(X)对吸收光谱(A_{abs})、荧光光谱(A_{fluor})、荧光寿命(τ_f)和荧光半高宽的影响

Table 1 The influence of the absorption (A_{abs}) and fluorescence spectra (A_{fluor}), fluorescence lifetime (τ_f) and FWHM upon the content of Er^{3+} (X)

$X/\text{mol}\%$	$A_{\text{abs}}/\text{a. u}$	$A_{\text{fluor}}/\text{a. u}$	FWHM/nm	τ_f/ms
0.1	0.25	0.23	65	0.78
0.4	0.38	0.29	69	0.59
0.8	0.51	0.32	76	0.55
1.2	0.47	0.19	78	0.53
1.6	0.36	0.11	81	0.49

$^4\text{I}_{13/2}$ 能级, $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁就产生 1.54 μm 荧光(如图 3b). 根据 McCumber 理论^[8], 跃迁 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 的发射截面可由跃迁 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 的吸收截面得到:

$$\sigma_e = \sigma_a(\lambda) \exp\left(\frac{\varepsilon - h\nu}{kT}\right) \quad (2)$$

式中, ε 为在温度不变时把一个 Er^{3+} 从基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 激发到能级 $^4\text{I}_{13/2}$ 所需要的自由能; h 为普朗克常数; ν 为光子频率; k 为玻尔兹曼常数; T 为样品的温度. $\sigma_a(\lambda)$ 为跃迁 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 的吸收截面; $\sigma_e(\lambda)$ 由下式求得

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{2.303}{NL} \times OD(\lambda) \quad (3)$$

式中, N 为 Er^{3+} 浓度; L 为透光方向的玻璃厚度; $OD(\lambda)$ 为光密度.

从一个能级向另一个能级跃迁的量子效率在很大程度上受到基质声子能量的影响. 一般来说, 声子能量越大, 多声子无辐射弛豫也就越强, 因而量子效率也就越低, 相应的荧光强度也就越弱^[9]. 但是铋酸盐玻璃的基质声子能量较低(约 500 cm^{-1}), 可其荧光强度却很弱, 其原因是因为荧光强度的强弱还与 Er^{3+} 的协作上转换过程有关(如图 3c). 在 0.97 μm 光激发下, 尽管亚稳态 $^4\text{I}_{13/2}$ 的 Er^{3+} 不能吸收 0.97 μm 的光子, 但其上一能级 $^4\text{I}_{11/2}$ 能够通过 $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ 过程吸收一个 0.97 μm 的光子, 此协作上转换过程在很大程度上猝灭了 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 的荧光发射. Er^{3+} 的协作上转换还可由 $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 的能量传递或单个 Er^{3+} 的双光子吸收引起(如图 3d). Suga 认为^[10], 在高浓度掺杂时此协作上转换主要由能量传递过程控制. 能量传递速率 $P \propto R^{-6}$, 这里 R 是相邻 Er^{3+} 之间的距离, 因此, 随 Er^{3+} 浓度增加, 能

量传递将由于 Er³⁺ 之间距离减小而明显增强,这就使得玻璃中更多 Er³⁺ 通过协作上转换过程激发至更高的能级. 另外在高浓度 Er³⁺ 掺杂玻璃中,存在有严重的“团簇”现象^[11],以及激发态 Er³⁺ 离子间大的协作上转换(如图 3e),这将减少反转的粒子数(即高的阈值)及发射量子效率. Er³⁺ 浓度越高,“团簇”效应及协作上转换的作用也就越大,荧光猝灭效应就越明显. 所以会出现 Er³⁺ 浓度增加而其荧光强度降低的现象. 随着 Er³⁺ 浓度的增加在 1.54 μm 处的带宽增加,这是由于稀土离子在玻璃基质中的紧邻化学环境的不均匀性引起的,掺杂浓度越高,不均匀性越明显,带宽越宽. 随着 Er³⁺ 浓度的增加⁴I_{13/2} 的荧光寿命逐渐减小可以从速率方程中得到^[12].

根据速率方程,受激发之后⁴I_{13/2} 激发态能级的粒子数 N 随时间的变化为:

$$\frac{dN}{dt} = -\omega N - aN^2 \quad (4)$$

其中, ω 为上能级弛豫速率,包括辐射跃迁、多声子弛豫; a 为协作上转换速率. 求解速率方程得到:

$$\frac{N(t)}{\omega + aN(t)} = \frac{N_0 \exp(-\omega t)}{\omega + aN_0} \quad (5)$$

其中, N_0 为⁴I_{13/2} 的初始粒子数. 当取 $N(t)$ 衰减到 e^{-1} 的时间作为寿命,得到:

$$t = -\ln\left[\frac{(\omega + aN_0)\exp(-1)}{\omega + aN_0\exp(-1)}\right] \frac{1}{\omega} \quad (6)$$

当掺杂浓度较低时,可以认为离子之间无相互作用,取 $a=0$,可得寿命 $t=1/\omega$,此时寿命与浓度无关. 当浓度高到一定程度时,由于离子之间的相互作用,存在着协作上转换,使得 a 不为 0,此时测量寿命与浓度有关,浓度越高寿命越低. 此外,铋酸盐玻璃中含有较高的 OH⁻,基对⁴I_{13/2} 的荧光寿命也有显著的影响^[13].

3.3 双掺时 Yb³⁺ 浓度变化时吸收光谱、荧光光谱、荧光半高宽、荧光寿命的比较

从图 4 和图 5 可以看到随着 Yb³⁺ 的浓度的增加其吸收光谱的强度和荧光光谱的强度都明显增强,说明 Yb³⁺ 对 Er³⁺ 有很强的敏化作用.

随着 Yb³⁺ 浓度的增加, Yb³⁺ 和 Er³⁺ 间距离减小,它们之间的相互作用也就增强. 由于 Yb³⁺ 的两能级结构使得 Yb³⁺ 一般不易产生浓度猝灭,所以在玻璃中作为敏化剂 Yb³⁺ 的浓度往往比 Er³⁺ 浓度要高,能量传递 $\text{Yb}(^2\text{F}_{5/2}) + \text{Er}(^4\text{I}_{15/2}) \rightarrow \text{Yb}(^2\text{F}_{7/2}) +$

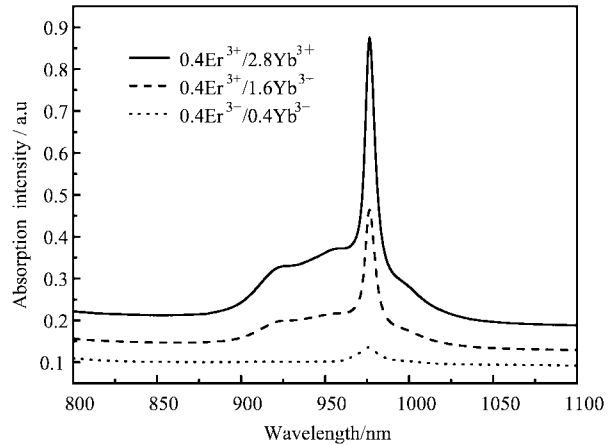


图4 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺的铋酸盐玻璃的吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectra of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped in bismuth glasses

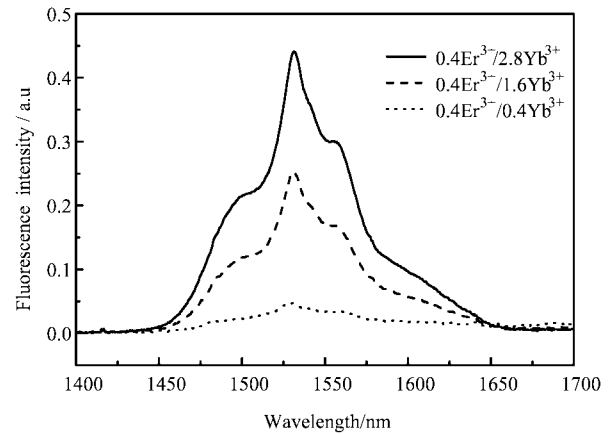


图5 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺的铋酸盐玻璃的荧光光谱

Fig. 5 Emission spectra of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped in bismuth glasses

Er(⁴I_{11/2}) 的作用将远强于 Er³⁺ 的基态吸收⁴I_{15/2} →⁴I_{11/2} 的作用. 相比于 Er³⁺ 单掺体系, Er³⁺/Yb³⁺ 体系有着高得多的抽运吸收效率. 所以 Er³⁺/Yb³⁺ 双掺样品⁴I_{13/2} →⁴I_{15/2} 跃迁荧光强度比 Er³⁺ 单掺样品要强得多.

我们在实验中发现,在铋酸盐玻璃中 Er³⁺ 浓度不变时, Yb³⁺ 浓度过高也会出现荧光强度降低现象,这是由于 Yb³⁺ 浓度过高时会使 Er³⁺ 的⁴I_{13/2} 上的粒子通过协作上转换向⁴F_{9/2} 能级跃迁(如图 3f)以及高的 Yb³⁺ 浓度掺杂时, Yb³⁺ 的“离子对”及“簇”都可能出现^[14]. 所以掺杂过高反而会降低能量传递效率. 从实验中我们还发现, Yb³⁺ 浓度的变化对 1.54 μm 处的带宽和荧光寿命的影响较小. 这说明 Er³⁺ 浓度的变化对 1.54 μm 处的带宽和荧光寿命的影响起主导作用.

4 结 论

在对稀土掺杂的铋酸盐玻璃的研究发现:铋酸盐玻璃基质有很好的热稳定性,其 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 双掺样品的吸收强度和荧光强度比 Er^{3+} 单掺时要强得多. 在 $1.54 \mu\text{m}$ 处的荧光半高宽随 Er^{3+} 浓度的变化其带宽逐渐增加而其荧光寿命是逐渐减小的. 本实验获得 Er^{3+} 的最佳掺杂浓度是 0.8% , 此时的荧光半高宽为 76 nm , 荧光寿命是 0.55 ms .

参 考 文 献

- [1] Mear s R J, Reekie, Jauncey I M, *et al. Electron. Lett.*, 1987, **23**: 1026
- [2] Tachibana M, Laming R I, Morkel P R, *et al. IEEE Photon. Tech. Lett.*, 1991, **3**: 118
- [3] Yamada M, Ono H, Ohishi Y. *Electronic letters*, 1998, **34**: 1490
- [4] Wang J S, Vogel E M, Snitzer E. *Optical Materials*, 1994, **3**: 187
- [5] Shaoxiong Shen, Mira Naftaly, Animesh Jha. *Optics Communications*, 2002, **205**: 101
- [6] Hwang B C, Jiang S, Luo T, *et al. Proc. SPIE*, 1999, **3622**: 10
- [7] Zhang L (张龙), Lin F Y (林凤英), Qi Ch H (祁长宏), Hu H F (胡何芳). *Acta Optica Sinicag* (光学学报), 2001, **21**: 755
- [8] McCumber D E. *Phys. Rev.*, 1964, **134**: A299
- [9] Zou Xuelu, Izumitani T. *J. Non-Cryst. Solids*, 1993, **162**: 58
- [10] Soga K, Tsuda M, Sakuragi S. *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, **222**: 272
- [11] Arai K, Namikawa H, Kumata K, *et al. J. Appl. Phys.*, 1986, **59**: 3430
- [12] Lei N (雷宁), Jiang Z H (姜中宏). *Chinese Journal of Lasers* (中国激光), 1995, **A22**: 857
- [13] Wageber J L, Wysocki P F, Dignonner M J F, *et al. Opt. Lett.*, 1993, **18**: 2014