

# 977nm 抽运下掺铒碲酸盐基氧卤玻璃的光谱特性\*

刘粤惠<sup>1)†</sup> 陈东丹<sup>1)</sup> 侯志远<sup>1)</sup> 陈鹤<sup>1)</sup> 张勤远<sup>1)</sup> 邓再德<sup>1)</sup> 姜中宏<sup>1)‡</sup>

<sup>1)</sup> 华南理工大学光通信材料研究所, 广州 510640

<sup>2)</sup> 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800

(2004 年 1 月 31 日收到, 2004 年 4 月 30 日收到修改稿)

研究了掺铒  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-PbCl}_2$  碲酸盐基氧卤玻璃在 977nm 激光二极管抽运下的发光和上转换发光特性, 结果发现除红外  $1.53\mu\text{m}^4 \text{I}_{3/2} \rightarrow ^4 \text{I}_{15/2}$  发光外(荧光半高宽高达 69nm), 该玻璃还存在很强的  $^2 \text{H}_{1/2} \rightarrow ^4 \text{I}_{15/2}$  (527 nm),  $^4 \text{S}_{3/2} \rightarrow ^4 \text{I}_{15/2}$  (549nm) 和  $^4 \text{F}_{9/2} \rightarrow ^4 \text{I}_{15/2}$  (666 nm) 可见上转换发光. 应用 Judd-Ofelt 理论计算得到玻璃强度参数  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ) 分别为  $\Omega_2 = 5.87 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 2.08 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_6 = 1.16 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , 计算了铒离子跃迁振子强度、自发辐射概率、荧光分支比、荧光寿命等光谱参量. 应用 McCumber 理论计算得 1.53 $\mu\text{m}$  处的玻璃受激发射截面可达  $8.75 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ . 实验结果表明, 与硅酸盐玻璃、磷酸盐玻璃、氟化物玻璃等比较, 掺铒碲酸盐基氧卤玻璃在宽带掺铒光纤放大器和上转换激光器中有着极大的研究和应用潜力.

关键词: 掺  $\text{Er}^{3+}$ , 碲酸盐玻璃, 氧卤玻璃, Judd-Ofelt 理论, 光谱性质

PACC: 7855, 4255R, 7840

## 1. 引言

掺铒碲酸盐玻璃在 1.55 $\mu\text{m}$  光通讯窗口具有较宽的荧光半高宽(荧光半高宽大于 65nm), 较大的受激发射截面( $\sigma_e \geq 7.5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ )且玻璃物化性能稳定, 能够满足宽带光纤放大器的需求, 是目前宽带光纤放大器用最具潜力光纤玻璃材料之一和研究热点<sup>[1-5]</sup>. 碲酸盐基氧卤玻璃结合了碲酸盐玻璃和卤化物玻璃的一些优点, 具有较低的声子能量( $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ )很宽可见—红外通带、良好的玻璃化学稳定性等, 是一类很有潜力和研究意义的玻璃系统. 本文研究了掺铒  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-PbCl}_2$  碲酸盐基氧卤玻璃在 977nm 激光二极管抽运下的发光和上转换发光特性并探讨了其发光机理. 应用 Judd-Ofelt (J-O) 理论计算了强度参数  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ), 计算了铒离子跃迁振子强度、自发辐射概率、荧光分支比、荧光寿命等光谱参量. 应用 McCumber 理论计算了 1.53 $\mu\text{m}$  处的玻璃受激发射截面, 比较了  $\text{Er}^{3+}$  离子在不同基体玻璃中光谱特性. 研究表明, 掺铒碲酸盐基氧卤玻璃具有良好的光学和光谱性能, 可望在宽带掺铒光纤放大器

和上转换激光器中有着良好的研究和应用潜力.

## 2. 实 验

以  $\text{TeO}_2$  (99.99%),  $\text{PbCl}_2$  (99.8%),  $\text{ZnO}$  (99.99%) 和  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (99.99%) 为原料, 按一定摩尔配比在气氛保护下于 700—800 $^\circ\text{C}$  的电炉中熔融制备  $50\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO}\text{-}30\text{PbCl}_2\text{-}1\text{Er}_2\text{O}_3$  玻璃(TZPE). 玻璃经精密退火后, 加工成尺寸为 20 mm  $\times$  10 mm  $\times$  1.5 mm, 并抛磨以供测试用.

用 PERKIN-ELMER LAMBDA 900 UV/VIS/ NIR 分光光度仪测量吸收光谱. 采用 Jobin Yvon 公司 TRIAX 320 光谱仪测量荧光光谱和荧光寿命, 以 977nm 半导体激发器为激发源, 功率 2W, 所有测量均在室温下进行.

## 3. 结果和讨论

### 3.1. 吸收光谱和 J-O 理论

图 1 所示为 TZPE 样品在 400—1700 nm 紫外—

\* 广东省自然科学基金(批准号: 013013)及广东省“十五”重大科技专项项目(批准号: 2002B11604)资助的课题.

† E-mail: imyhliu@scut.edu.cn

近红外波长区域的吸收光谱,各吸收峰所对应的能级由图中标出.与  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$  磷酸盐玻璃相比<sup>[6]</sup>,TZPE 磷酸盐基氧卤玻璃紫外外吸收截止波长( $\sim 350\text{ nm}$ )稍有蓝移.

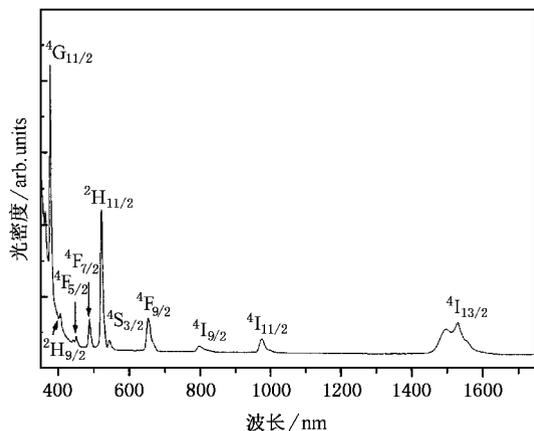


图 1 TZPE 玻璃吸收光谱

掺稀土玻璃紫外到近红外的吸收带通常由稀土离子的  $4f-4f$  跃迁引起,而  $4f-4f$  跃迁主要与诱导电偶极跃迁有关<sup>[7]</sup>.根据 J-O 理论<sup>[8,9]</sup>  $4f^N$  电子从初态  $| (S, L, J) \rangle$  到末态  $| (S', L', J') \rangle$  的光谱强度  $S_{J, J'}$  可用下式计算:

$$S_{J, J'} = \sum_{t=2, 4, 6} \Omega_t | (S, L, J) \| U^{(t)} \| (S', L', J') \rangle |^2, \quad (1)$$

式中  $\Omega_t$  为 J-O 强度参数或称谱线强度参数( $t=2, 4, 6$ ),取决于基质材料的配位情况.  $S, L, J$  和  $S', L', J'$  分别为初态和末态的自旋量子数、轨道量子数和总角动量量子数.在文献[10]中查得基态能级  $| (S, L, J) \rangle$  到各个上能级  $| (S', L', J') \rangle$  的跃迁约化矩阵元  $\| U^{(t)} \|^2$ .通过实测的吸收光谱,得到实验振子强度  $f_{\text{exp}}^{[11]}$ ,由  $f_{\text{exp}}$  计算谱线强度  $S_{J, J'}$ .根据 J-O 理论求出理论振子强度  $f_{\text{cal}}$ ,利用最小二乘法对  $f_{\text{exp}}$  和  $f_{\text{cal}}$  进行拟合,可求出强度参数  $\Omega_t$  值.

$$f_{\text{exp}} = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 \bar{\lambda} N_0} \int \alpha(\lambda) \lambda d\lambda = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 \bar{\lambda} N_0} \frac{1}{0.43l} \int D_0(\lambda) \lambda d\lambda, \quad (2)$$

式中  $m_e, e, c$  分别为电子的质量、电量、光速; $\lambda$  为谱线中心波长; $N_0$  为单位体积  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度, $l$  为样品厚度; $\alpha(\lambda)$  为吸收系数; $D_0(\lambda)$  为光密度.

$$f_{\text{cal}} = \frac{8\pi^3 m_e c}{3h\bar{\lambda}(2J+1)} \frac{1}{n} \left[ \frac{(n^2+2)^2}{9} \right] S_{J, J'}$$

$$= \frac{8\pi^3 m_e c}{3h\bar{\lambda}(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \times \sum_{t=2, 4, 6} \Omega_t | (S, L, J) \| U^{(t)} \| (S', L', J') \rangle |^2. \quad (3)$$

实验振子强度包含电偶极跃迁振子强度和磁偶极跃迁振子强度的贡献.通常,磁偶极跃迁产生的吸收带谱线强度比由电偶极跃迁产生的要小得多,所以在光谱强度  $S_{J, J'}$  计算中,磁偶极跃迁的谱线强度常常被忽略.但对于满足跃迁选择定则  $\Delta S = \Delta L = 0, \Delta J = 0, \pm 1$  的磁偶极跃迁谱线强度  $f_{\text{md}}$ ,例如  $\text{Er}^{3+}$  离子  $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{13/2}$  跃迁,则  $f_{\text{exp}}$  值包括了  $f_{\text{md}}$  值.实验振子强度和计算振子强度之间的偏差用均方根偏差  $\delta_{\text{rms}}$  表示<sup>[12]</sup>.表 1 给出了 TZPE 玻璃  $f_{\text{exp}}, f_{\text{cal}}, \Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ ) 和  $\delta_{\text{rms}}$  等参数.  $\delta_{\text{rms}} = 3.7 \times 10^{-7}$ ,表明  $f_{\text{exp}}$  和  $f_{\text{cal}}$  偏差很小,在误差范围之内.  $\Omega_2 = 5.87 \times 10^{-20} \text{ cm}^2, \Omega_4 = 2.08 \times 10^{-20} \text{ cm}^2, \Omega_6 = 1.16 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,呈现  $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$  的规律,与  $\text{Er}^{3+}$  离子在其他玻璃材料中的变化趋势相同<sup>[13]</sup>.一般认为,  $\Omega_2$  对玻璃成分和局部结构最为敏感,  $\Omega_2$  反映了材料的配位对称性及结构的有序性特征,  $\Omega_2$  越大表明材料的共价性越强,对称性越低<sup>[14]</sup>.

表 2 列出了所研究的氧卤玻璃与磷酸盐玻璃、硅酸盐玻璃、氟化物玻璃等的 J-O 强度参数.  $\text{PbCl}_2$  的加入,使得磷酸盐基氧卤玻璃的  $\Omega_2$  值大于一般的磷酸盐玻璃.由于 Pb 和 Cl 的元素电负性差值大于 Te 和 O 的元素电负性差值,由离子键百分数  $\delta$  计算公式<sup>[15]</sup>:  $\delta = 1 - \exp\left[-\frac{1}{4}(x_A - x_B)^2\right]$ ,可知 Pb-Cl 键的共价键性大于 Te-O 键的共价键性.  $\text{PbCl}_2$  的加入势必会导致材料的共价性增强,也导致其微观结构无序性增强.

由于  $\Omega_t$  只与材料有关,而不强调具体哪两个能级之间的跃迁,所以由实测吸收光谱确定的  $\Omega_t$  可以用于计算该材料的任意两个能级之间跃迁的光谱参数.由获得的  $\Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ ) 值可获得在两个多重态之间电偶极跃迁自发辐射概率  $A_{J, J'}$ ,从初态  $| (S, L, J) \rangle$  到更低能态  $| (S', L', J') \rangle$  跃迁的荧光分支比  $\beta_{J, J'}$  和辐射寿命  $\tau_{\text{rad}}$  为

$$A_{J, J'} = A_{\text{ed}} + A_{\text{md}} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h\bar{\lambda}^3(2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \times \sum_{t=2, 4, 6} \Omega_t | (S, L, J) \| U^{(t)} |$$

$$\times |(S', L') J'|^2, \quad (4)$$

$$\beta_{J, J'} = A_{J, J'} \tau = - \frac{A_{J, J'}}{\sum_{S', L', J'} A_{J, J'}}, \quad (5)$$

$$\tau_{\text{rad}} = \frac{1}{\sum_{S', L', J'} A_{J, J'}}. \quad (6)$$

(4) 式中  $A_{\text{ed}}$  和  $A_{\text{md}}$  分别为电偶极跃迁概率和磁偶极跃迁概率. 表 3 给出了 TZPE 玻璃自发辐射概率

$A_{J, J'}$  荧光分支比  $\beta_{J, J'}$  和辐射寿命  $\tau_{\text{rad}}$ . TZPE 玻璃的  ${}^4\text{I}_{13/2}$  态自发辐射概率为  $440\text{s}^{-1}$ , 远大于硅酸盐等玻璃<sup>[6]</sup> 使 TZPE 玻璃在  $1.5\mu\text{m}$  处具有较强的红外辐射. 荧光分支比  $\beta$  反映了发光的相对强弱, 由表 3 知 对应于  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  和  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  跃迁的荧光分支比分别为 67% 和 91%, 说明在适当的激发条件下, TZPE 玻璃可能产生有效的绿光和红光辐射, 且红光较强.

表 1 TZPE 玻璃的 J-O 参数

吸收能级	波数/cm <sup>-1</sup>	实验振子强度/10 <sup>-6</sup>	理论振子强度/10 <sup>-6</sup>	磁偶极跃迁振子强度/10 <sup>-6</sup>
${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	6532	3.4402	2.0937	0.6496
${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	10245	1.1076	1.0291	
${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	12515	0.4661	0.7959	
${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	15313	4.1024	3.9721	
${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$	18382	0.7789	0.7557	
${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$	19157	16.3682	16.0925	
${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$	20449	3.0584	3.3590	
${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$	22123	0.6875	0.9123	
${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{9/2}$	24570	1.0225	1.1593	
${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$	26385	25.7886	27.1156	

$$\Omega_2 = 5.87 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$$

$$\Omega_4 = 2.08 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$$

$$\Omega_6 = 1.16 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$$

$$\delta_{\text{ms}} = 3.7 \times 10^{-7}$$

表 2 掺钕玻璃的 J-O 参数

玻璃	$\Omega_2/10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4/10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_6/10^{-20} \text{ cm}^2$
氟化物 <sup>[5]</sup>	2.5	1.5	1.0
硅酸盐	3.8	0.6	0.3
碲酸盐	4.0	1.2	0.8
碲酸盐基氧卤玻璃(本工作)	5.87	2.08	1.16

表 3 TZPE 玻璃的自发辐射跃迁概率, 荧光分支比及辐射寿命

初态	末态	平均能量/cm <sup>-1</sup>	自发辐射概率 $A_{J, J'} (\text{s}^{-1})$		荧光分支比 $\beta$	辐射寿命 $\tau_{\text{rad}}/\text{ms}$
			电偶极自发辐射跃迁概率 $A_{\text{ed}}/\text{s}^{-1}$	磁偶极自发辐射跃迁概率 $A_{\text{md}}/\text{s}^{-1}$		
${}^4\text{I}_{13/2}$	${}^4\text{I}_{15/2}$	6532	329.8	109.8	1	2.27
${}^4\text{I}_{11/2}$	${}^4\text{I}_{15/2}$	10245	445.7		0.871	1.96
	${}^4\text{I}_{13/2}$	3713	41.7	24.1	0.129	
${}^4\text{I}_{9/2}$	${}^4\text{I}_{15/2}$	12500	488.3		0.781	1.60
	${}^4\text{I}_{13/2}$	5968	130.7		0.209	
	${}^4\text{I}_{11/2}$	2255		6.2	0.010	
${}^4\text{F}_{9/2}$	${}^4\text{I}_{15/2}$	15331	4995.8		0.913	0.18
	${}^4\text{I}_{13/2}$	8799	267.0		0.049	
	${}^4\text{I}_{11/2}$	5086	199.3		0.036	
	${}^4\text{I}_{9/2}$	2831	10.8		0.002	
${}^4\text{S}_{3/2}$	${}^4\text{I}_{15/2}$	18305	3284.2		0.671	0.20
	${}^4\text{I}_{13/2}$	11773	1331.1		0.272	
	${}^4\text{I}_{11/2}$	8060	104.9		0.021	
	${}^4\text{I}_{9/2}$	5805	177.2		0.036	

### 3.2. 荧光光谱、荧光半高宽和荧光寿命

图 2 所示为 TZPE 玻璃在 977nm 抽运光激发下的荧光光谱. 荧光峰位在 1531nm 附近, 对应于 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁, 荧光半高宽 (FWHM) 为 69nm. 这一数值远大于目前商用的石英玻璃 (FWHM = 35nm). 稀土离子在不同基质材料中的荧光发射特性主要取决于稀土离子周围配位场的变化,  $Er^{3+}$  离子在 TZPE 玻璃中存在较宽的荧光发射谱, 说明  $Er^{3+}$  离子周围配位场的变化较大, 导致  $Er^{3+}$  离子在玻璃中呈现宽的荧光发射谱.

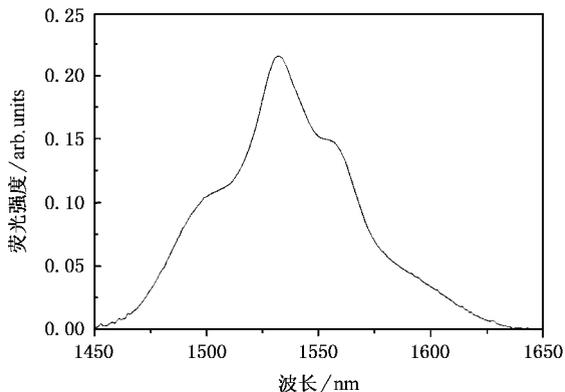


图 2 TZPE 玻璃的荧光光谱

由 McCumber 理论<sup>[17]</sup>,  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁的受激发射截面  $\sigma_e$  可由 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  的吸收截面  $\sigma_a$  求得:  $\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \exp[(\epsilon - h\nu)/kT]$ , 式中  $\epsilon$  是与温度有关的激发能量, 其物理意义是保持温度不变, 把一个  $Er^{3+}$  离子从基态 $^4I_{15/2}$  激发到能级 $^4I_{13/2}$  所需要的自由能. 应用文献 [16] 的方法进行计算, 求得峰值处的  $\epsilon = 6554\text{cm}^{-1}$ ,  $k$  为波尔兹曼常数,  $T$  是样品温度,  $\sigma_a(\lambda)$  由下式求得:  $\sigma_a(\lambda) = \frac{2.303}{Nl} D_0(\lambda)$ . 图 3 给出了计算所得的 TZPE 玻璃的受激发射截面, 其峰值

(1531nm) 发射截面为  $8.75 \times 10^{-21} \text{cm}^2$ . 受激发射截面  $\sigma_e$  是表征材料能否产生激光的一个很重要的参量,  $\sigma_e$  越大, 越容易发出激光. 由于受激发射截面  $\sigma_e$  正比于玻璃基质的折射率<sup>[18]</sup>:  $\sigma_e \propto \frac{(n^2 + 2)}{9n}$ , TZPE 玻璃可以提供较大的受激发射截面是因其具有较大的折射率值 ( $n = 2.1842$ ). 放大器增益介质的放大品质因子包括增益特性和带宽特性, 光纤放大器常用受激发射截面与荧光半高宽的乘积大小 ( $\sigma_e \times \text{FWHM}$ ) 衡量光纤放大器的增益带宽特性; 用受激发射截面和辐射寿命的乘积 ( $\sigma_e \times \tau_{\text{rad}}$ ) 衡量放大器的增益特性, 它们的乘积越大, 其放大品质越好. 表 4 给出了  $Er^{3+}$  在硅酸盐、磷酸盐、硼酸盐等玻璃中的受激发射截面、荧光半高宽和荧光寿命等参数. TZPE 玻璃具有较好宽增益带宽 ( $\sigma_e \times \text{FWHM} = 675$ ), 这对于提高光纤放大器的传输容量和信号的增益非常重要.  $Er^{3+}$  离子在 TZPE 玻璃中的荧光寿命  $\tau_{\text{rad}}$  比在其他基质玻璃中低, 主要是由于 TZPE 玻璃的较高折射率引起的. 根据 J-O 理论,  $Er^{3+}$  离子的辐射寿命随玻璃基质折射率的增加而减少, 因此荧光寿命也相应减小.

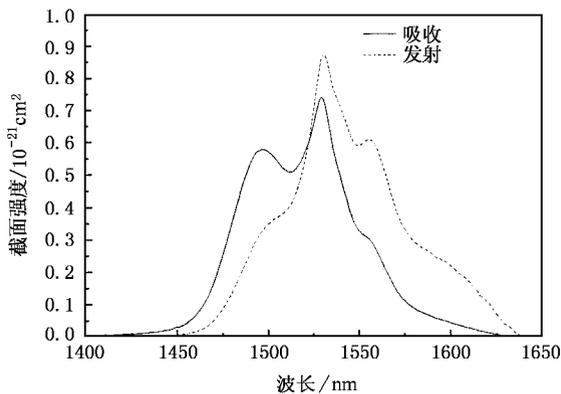


图 3 TZPE 玻璃的吸收截面和发射截面

表 4 不同玻璃中  $Er^{3+}$  离子辐射特性的比较

玻璃	折射率 $n$	受激发射截面 $\sigma_e / 10^{-21} \text{cm}^2$	荧光半高宽 FWHM/nm	$^4I_{13/2}$ 荧光寿命 $\tau_{\text{rad}}/\text{ms}$
硼酸盐 <sup>[15]</sup>	2.078	6.6	40	4
硅酸盐 <sup>[15]</sup>	1.5512	5.5	25	10
磷酸盐 <sup>[15]</sup>	1.5679	6.5	25	10
硼酸盐基氧卤玻璃(本工作)	2.1842	8.7	69	2.3

### 3.3. 红外—可见上转换发光光谱

对 TZPE 玻璃的上转换发光研究表明, TZPE 玻

璃在 977nm 激光二极管激发下存在较强的上转换发光, 如图 4 示. 在红外—可见波段内可观察到三个较强的荧光峰, 峰值波长为 527, 549 和 666 nm, 分别

对应于 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  及  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁.

图 5 给出了上转换荧光强度随 977nm 激光二极管抽运功率的变化关系. 一般地, 上转换荧光强度  $I_{UC}$  与红外激光二极管抽运强度  $I_{IR}$  存在如下关系:  $I_{UC} \propto I_{IR}^n$ , 其中  $n$  值为  $I_{UC}$  和  $I_{IR}$  两者对数关系曲线的斜率, 由所获得的  $n$  值可以了解上转换发光机理. 由图 5 可见,  $I_{UC}$  和  $I_{IR}$  两者呈现很好的线性关系, 与 527, 549 和 666 nm 辐射所对应的曲线斜率分别为 1.83, 1.57 和 1.73, 表明绿光—红光上转换辐射为双光子过程. 首先,  $Er^{3+}$  离子通过基态吸收(GSA), 由基态  $^4I_{15/2}$  激发到  $^4I_{11/2}$  态, 该离子再吸收另一个光子跃至  $^4F_{7/2}$  态, 如图 6 所示, 然后无辐射弛豫到中间能级  $^2H_{11/2}$ . 最后由  $^2H_{11/2}$  能级跃至基态  $^4I_{15/2}$  而发出 527nm 绿色光. 处于  $^4F_{7/2}$  态的  $Er^{3+}$  离子, 因多声子弛豫过程(MRP)也衰减到  $^4S_{3/2}$  态, 并由  $^4S_{3/2}$  态跃至基态  $^4I_{15/2}$  而发出 549nm 绿光. 由于  $^2H_{11/2}$  和更低能级  $^4S_{3/2}$  之间的能隙很小(约为  $800cm^{-1}$ ), 所以多声子弛豫速率很大, 即  $^2H_{11/2}$  能级粒子数很快且很易转移到  $^4S_{3/2}$  能级上, 使 527nm 辐射强度下降. 另一方面,  $^4S_{3/2}$  和更低的  $^4F_{9/2}$  能级之间的能隙很大, 约为  $3200 cm^{-1}$ , 从  $^4S_{3/2}$  到  $^4F_{9/2}$  态的多声子弛豫速率很小, 因此在  $^4S_{3/2}$  能级上的粒子数较多, 产生的 549nm 绿光较强.  $^4I_{11/2}$  态的能量转换辐射(ET)和激发态吸收(ESA)也可解释为:  $Er^{3+}(^4I_{11/2}) + Er^{3+}(^4I_{15/2}) \rightarrow Er^{3+}(^4F_{7/2}) + Er^{3+}(^4I_{15/2})$ . 但是 ET 的贡献比 ESA 小得多.

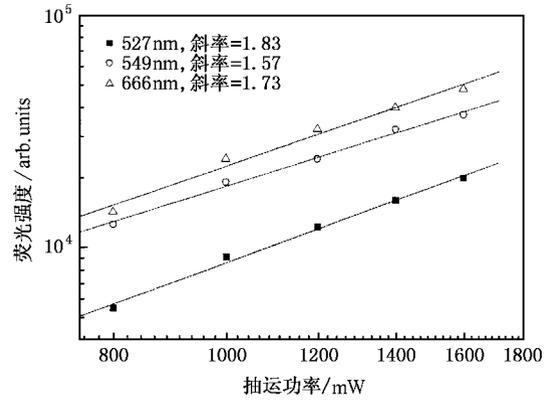


图 5 TZPE 玻璃上转换荧光强度与 977nm LD 激发功率的对数关系

红光. 在  $^4F_{9/2}$  能级上的粒子数包含来自  $^4I_{13/2}$  态的 ESA 和 ET 的结果, 也包含来自更高能级  $^4S_{3/2}$  非辐射弛豫的结果, 因为该能级上也有部分粒子无辐射跃迁到  $^4F_{9/2}$  能级,  $^4F_{9/2}$  能级上的粒子自发辐射到基态  $^4I_{14/2}$ , 而产生 666nm 附近的红光.  $^4I_{13/2}$  的 ET 可描述为  $Er^{3+}(^4I_{13/2}) + Er^{3+}(^4I_{11/2}) \rightarrow Er^{3+}(^4F_{9/2}) + Er^{3+}(^4I_{15/2})$ . 值得指出的是, 与以往的报道不同<sup>[18-20]</sup>,  $Er^{3+}$  在 TZPE 碲酸盐基氧卤玻璃中, 红光上转换 666nm 比绿光 527nm 和 549nm 更强, 表明  $^4F_{9/2}$  能态比  $^4S_{3/2}$  能态有更多的粒子数积累, 很可能由于 TZPE 玻璃中卤离子的存在, 增加了配位阴离子的种类和数量, 导致氧卤玻璃声子振动能减少, 从而减小多声子弛豫速率而引起的.

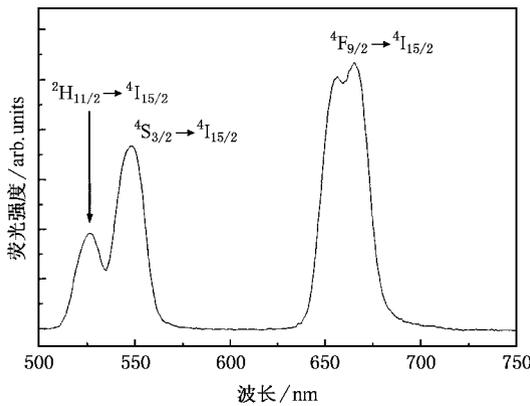


图 4 TZPE 玻璃在 977nm LD 激发下的上转换荧光光谱

对于红光上转换辐射,  $Er^{3+}$  首先在 977nm 抽运下, 通过 GSA 由基态  $^4I_{15/2}$  激发到  $^4I_{11/2}$  态, 然后由于 MRP 而衰减到  $^4I_{13/2}$  态, 该离子由另一受激离子通过 ESA 而上升到  $^4F_{9/2}$  态, 最后从  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  发出 666nm

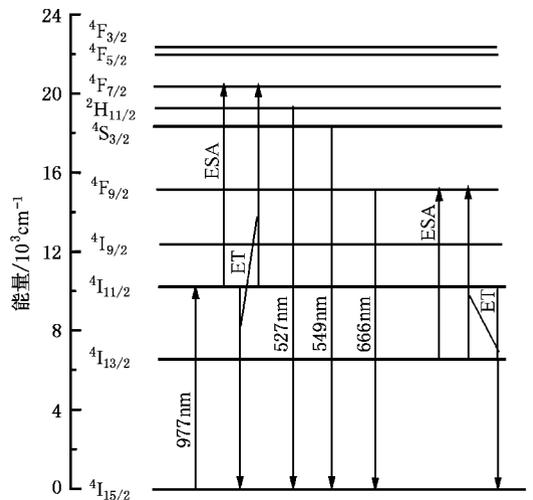


图 6  $Er^{3+}$  离子在 TZPE 玻璃中的能级和在 977nm 光源激发下可能的上转换机理

## 4. 结 论

本文报导掺  $\text{Er}^{3+}$  碲酸盐基氧卤  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-PbCl}_2$  (TZPE) 玻璃的吸收光谱、荧光光谱和 977nm 激光二极管抽运下的上转换荧光光谱. 由 Judd-Ofelt 理论, 计算得到玻璃强度参数分别为  $\Omega_2 = 5.87 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 2.08 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_6 = 1.16 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ . 较大的  $\Omega_2$  值归因于玻璃中  $\text{PbCl}_2$  的存在, 增加了玻璃

材料的共价键成分和玻璃的无序度. 在 977nm 二极管激光器抽运下, 观察到了 1531nm 附近较强和较宽的红外荧光, 发射截面为  $8.75 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ , 荧光半高宽约为 69nm, 荧光寿命为 2.3ms. 同时, 在 977nm 抽运下, TZPE 玻璃存在较强的 527, 549 和 666 nm 可见上转换发光, 分别源于  $\text{Er}^{3+}$  离子的  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  和  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  跃迁, 上转换机理主要为双光子吸收过程.

- [ 1 ] Wang J S , Vogel E M and Snitzer E 1994 *Opt . Mater .* **3** 187
- [ 2 ] Mori A , Ohishi Y and Sudo S 1997 *Electron . Lett .* **33** 863
- [ 3 ] Neindre L L *et al* 1999 *J. Non-Cryst . Solids* **255** 97
- [ 4 ] Brecher C , Riseberg L A and Weber M J 1978 *Phys . Rev . B* **18** 5799
- [ 5 ] Webber M J 1990 *J. Non-Cryst . Solids* **123** 208
- [ 6 ] Dai S X *et al* 2003 *Acta Phys . Sin .* **52** 729 ( in Chinese ) [ 戴世勋等 2003 物理学报 **52** 729 ]
- [ 7 ] Michel J F 1993 *Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers* ( New York :Marcel Dekker )p28
- [ 8 ] Judd B R 1962 *Phys . Rev .* **127** 750
- [ 9 ] Ofelt G S 1962 *J. Chem . Phys .* **37** 511
- [ 10 ] Weber M J 1967 *Phys . Rev .* **157** 262
- [ 11 ] Yao L Z *et al* 1994 *Chin . J. Lasers A* **21** 513 ( in Chinese ) [ 姚连增等 1994 中国激光 **A 21** 513 ]
- [ 12 ] Tanimura K , Shinn M D and Sibley W A 1984 *Phys . Rev B* **30** 2429
- [ 13 ] Neindre L L *et al* 1999 *J. Non-Crystalline Solids* . **255** 97
- [ 14 ] Tanabe S , Ohyagi T , Soga N and Hanada T 1992 *Phys . Rev . B* **46** 3305
- [ 15 ] Pauling L 1960 *The Nature of The Chemical Bond* . ( Ithaca , N Y Cornell University Press )p. 88
- [ 16 ] Zou X and Izumitani T 1993 *J. Non-Crystalline Solids* . **162** 68
- [ 17 ] McCumber D E 1964 *J. Phys . Rev .* , **134** A 299
- [ 18 ] Yang J H , Dai S X , Wen L , Liu Z P , Hu L L and Jiang Z H 2003 *Acta Phys . Sin .* **52** 508 ( in Chinese ) [ 杨建虎、戴世勋、温磊、柳祝平、胡丽丽、姜中宏 2003 物理学报 **52** 508 ]
- [ 19 ] Zhang L Y , Yang J H , Hu L L and Jiang Z H 2003 *Chin . Phys . Lett .* **20** 1344
- [ 20 ] Wang Y H and Ohwaki J C 1993 *J. Appl . Phys .* **74** 1272

# Optical properties of $\text{Er}^{3+}$ in $\text{TeO}_2$ -based oxyhalide glasses pumped by 977nm<sup>\*</sup>

Lui Yue-Hui<sup>1)†</sup> Chen Dong-Dan<sup>1)</sup> Hou Zhi-Yuan<sup>1)</sup> Chen He<sup>1)</sup> Zhang Qin-Yuan<sup>1)</sup> Deng Zai-De<sup>1)</sup> Jiang Zhong-Hong<sup>1)2)</sup>

<sup>1)</sup>*Institute of Optical Communication Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*

<sup>2)</sup>*Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*

(Received 31 January 2004; revised manuscript received 30 April 2004)

## Abstract

We report on fluorescence and upconversion emissions of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{TeO}_2$ -ZnO-PbCl<sub>2</sub> tellurite-based oxyhalide glasses under 977nm laser diode excitation. A strong 1.53 $\mu\text{m}$  emission from  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  transition with a full width at half maximum of  $\sim 69$  nm, and three intense infrared – to – visible upconversion emissions at 524, 546 and 668 nm, corresponding to  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  and  $^4\text{F}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  transitions of  $\text{Er}^{3+}$  ions, respectively, have been observed under 977 nm excitation and the mechanisms involved have been explained. The intensity parameters  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ) of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{TeO}_2$ -ZnO-PbCl<sub>2</sub> oxyhalide glasses have been calculated according to the Judd-Ofelt theory, and the results are  $\Omega_2 = 5.9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 2.1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  and  $\Omega_6 = 1.2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , respectively. The emission cross-section has also been calculated from the absorption cross-section and the emission spectrum by using the McCumber theory. The maximum emission cross-section is  $8.75 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  at 1.53 $\mu\text{m}$ . Our results indicate that  $\text{TeO}_2$ -ZnO-PbCl<sub>2</sub> oxyhalide glasses are promising candidates for optical amplifiers and upconversion lasers in comparison with the glasses such as silicate, phosphate, and fluoride glasses.

**Keywords:**  $\text{Er}^{3+}$ -doped, tellurite glasses, oxyhalide glasses, Judd-Ofelt theory, optical properties

**PACC:** 7855, 4255R, 7840

<sup>\*</sup> Project supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No 013013), and the Key Science Foundation of Guangdong

<sup>†</sup> Tenth 5-year plan (Grant No : 2002B11604).

<sup>†</sup>E-mail : imyhliu@scut.edu.cn (Y. H. Liu)