

一种新型掺铒硝酸盐玻璃的光谱性质研究*

陈炳炎^{1)†} 刘粤惠^{1)‡} 陈东丹^{1)‡} 姜中宏^{1)‡B)}

¹⁾ 华南理工大学 光通信材料研究所, 广州 510640)

²⁾ 特种功能材料及其制备新技术教育部重点实验室(华南理工大学) 广州 510640)

³⁾ 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(2004 年 5 月 19 日收到 2004 年 8 月 4 日收到修改稿)

研究了一种新型掺 Er^{3+} 硝酸盐玻璃的光谱性质, 应用 Judd-Ofelt 理论计算了硝酸盐玻璃中 Er^{3+} 离子的强度参数 $\Omega_2 = 4.79 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 1.52 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 0.66 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 计算了离子的自发跃迁概率、荧光分支比; 应用 McCumber 理论计算了 Er^{3+} 的受激发射截面 ($\sigma_e = 10.40 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$), Er^{3+} 离子 ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 发射谱的荧光半高宽 (FWHM = 65.5 nm) 及各能级的荧光寿命 (${}^4\text{I}_{13/2}$ 能级为 $\tau_{\text{rad}} = 3.99 \text{ ms}$), 比较了不同基质玻璃以及不同类型硝酸盐玻璃中 Er^{3+} 离子的光谱特性, 结果表明该掺铒硝酸盐玻璃具有更好的光谱性能, 更适合于掺 Er^{3+} 光纤放大器实现宽带和高增益放大.

关键词: 硝酸盐玻璃, 光谱性质, Judd-Ofelt 理论

PACC: 7855 A255R, 7840

1. 引言

随着计算机网络及其他数据传输服务的飞速发展, 长距离光纤传输系统对通信容量和系统扩展要求日益增长, 对光纤宽带的要求越来越高. 在光通信系统中, 作为提高波分复用系统(WDM)的信道数和 $1.5 \mu\text{m}$ 处光纤网络系统传输容量的关键部件, 掺 Er^{3+} 石英光纤放大器(EDFA)已不能满足高速大容量通讯传输的发展要求^[1]. 为了获得带宽宽、增益平坦的光纤放大器, 有必要寻求新的有源光纤材料, 使光纤放大器放大性能向 L 波段(1570—1610 nm)扩展. 近年来, 研究人员把精力集中在磷酸盐玻璃^[2,3]、氟磷酸盐玻璃^[4]、氟化物玻璃^[5]、硝酸盐玻璃^[6-8]以及含铋基质玻璃^[9-11]的研究之中. 硝酸盐玻璃具有较宽的红外透过区、高的光电耦合系数、较好的抗腐蚀性能、较低的声子能量和较高的折射率而被认为是宽带放大器较为理想的基质材料^[12]. 本文研究了

一种新的掺铒硝酸盐玻璃 $70\text{TeO}_2-20\text{ZnO}-2\text{Na}_2\text{O}-8\text{K}_2\text{O}-1\text{Er}_2\text{O}_3$ 的光谱性质, 应用 Judd-Ofelt(J-O)理论对硝酸盐玻璃中的 Er^{3+} 离子的跃迁振子强度、强度参数、自发跃迁概率、荧光分支比等参数进行了计算, 并用 McCumber 理论计算了受激发射截面. 通过对 Er^{3+} 离子在不同基质玻璃以及其他类型的硝酸盐基质玻璃中的光谱性质的比较, 结果表明该掺铒硝酸盐玻璃具有更好的光学性能, 更有利于光纤放大器实现宽带和高增益放大.

2. 实 验

2.1. 样品制备

原料在真空干燥器中作去水处理. 原料总混合料质量为 20 g, 均匀混合后在 800°C 下用铂金坩埚在熔炉中熔化, 把玻璃熔体倒入不锈钢模具内制备 $20\text{mm} \times 10\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的样品, 并进行退火处理. 将退

* 广东省科技计划项目(批准号 2002B11604), 广东省自然科学基金重点项目(批准号 013013)资助的课题.

† E-mail: cby1978@sina.com

火后的玻璃切割打磨,经抛光后制成 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 1.2\text{mm}$ 的玻璃薄片,待进行光谱测试。

2.2. 性能测试

用排水法测定玻璃密度;最小偏向法测定玻璃折射率,吸收光谱用 Lambda900 型分光光度计测定;荧光光谱用 Trimax320 型荧光光谱仪测定。

3. 结果分析

3.1 吸收光谱和 J-O 参数计算

图 1 为掺 Er^{3+} 磷酸盐玻璃中 Er^{3+} 的吸收光谱图,测量波长范围为 $350\text{--}2000\text{nm}$,此范围内共有 10 个吸收峰,分别对应于从 Er^{3+} 的基态 $^4\text{I}_{5/2}$ 到 $^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$, $^4\text{H}_{11/2}$, $^4\text{H}_{9/2}$ 和 $^4\text{G}_{11/2}$ 各能级的吸收跃迁,由图 1 可以得到 Er^{3+} 在磷酸盐玻璃中的能级图(图 2 所示)。

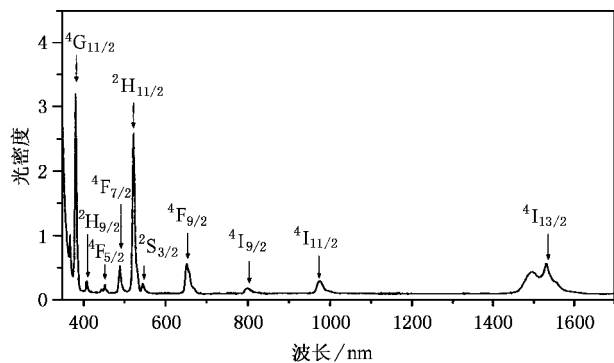


图 1 Er^{3+} 在磷酸盐玻璃中的吸收光谱

J-O 理论常用来计算稀土离子在不同基质中的光谱参数如强度参数 Ω_t ($t = 2, 4, 6$), 自发辐射概率 A 、荧光分支比 β 和辐射寿命 τ_{rad} 等^[13-20]。表 1 给出了 Er^{3+} 在磷酸盐玻璃基质中从基态到各个激发态的跃迁振子强度以及 J-O 强度参数,其中 Ω_6 与玻璃的共价性强弱有关, Ω_6 越小,玻璃的共价性越强,反之,离子性越强。表 2 列出了不同基质玻璃中 Er^{3+} 离子的强度参数,可以看出,和硅酸盐玻璃、锆酸盐、磷酸盐相比,磷酸盐玻璃的共价性弱,但比氟磷酸盐的强。

表 3 列出了本实验中 Er^{3+} 离子的自发辐射概率 A 、荧光分支比 β 和辐射寿命 τ_{rad} 的计算结果。可以看出,在磷酸盐玻璃中 Er^{3+} 在 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级上的辐射寿命接近 4ms ,与在其他基质玻璃中的相比偏低。由

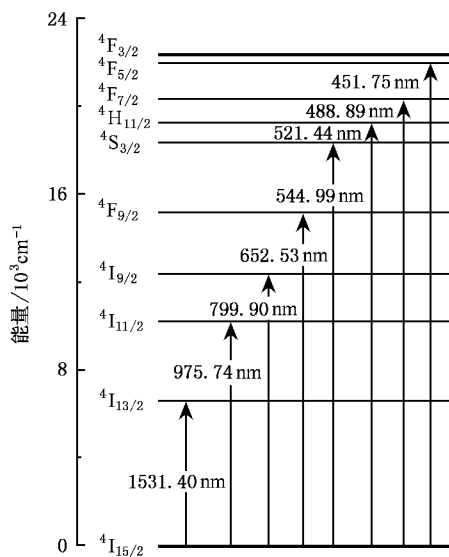


图 2 Er^{3+} 在磷酸盐玻璃中的能级

J-O 理论计算得到的离子辐射寿命随玻璃的折射率的增大而降低,因而荧光寿命也会相应降低,所以磷酸盐玻璃的高折射率是其中原因之一;另外,由于 Er^{3+} 离子 $1.55\mu\text{m}$ 发射谱与 OH^- 离子吸收峰有很大程度的重叠,实验中没进行除水处理, OH^- 离子的存在也会使荧光寿命降低。

表 1 掺 Er^{3+} 磷酸盐玻璃中测量和计算的振子强度和 J-O 强度参数

吸收跃迁	能量/ cm^{-1}	$f_{\text{exp}}/10^{-6}$	$f_{\text{cal}}/10^{-6}$
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	6530	1.255	1.321
$^4\text{I}_{11/2}$	10249	0.471	0.534
$^4\text{I}_{9/2}$	12502	0.517	0.525
$^4\text{F}_{9/2}$	15324	2.994	2.909
$^2\text{S}_{3/2}$	18348	0.570	0.457
$^2\text{H}_{11/2}$	19177	10.920	10.719
$^4\text{F}_{7/2}$	20454	2.255	2.221
$^4\text{F}_{5/2}$	22136	0.862	0.853
$^2\text{H}_{9/2}$	24553	0.748	0.727
$^4\text{G}_{11/2}$	26360	18.700	18.973

$$\Omega_2 = 4.97 \times 10^{-20} \text{ cm}^2, \Omega_4 = 1.52 \times 10^{-20} \text{ cm}^2, \Omega_6 = 0.70 \times 10^{-20} \text{ cm}^2, \Omega_{\text{ms}} = 3.1 \times 10^{-7}.$$

表 2 不同基质玻璃中 Er^{3+} 离子强度参数比较

玻璃	Ω_2	Ω_4	Ω_6
锆酸盐玻璃 ^[21]	5.81	0.85	0.28
磷酸盐玻璃 ^[21]	4.70	1.00	0.55
硅酸盐 ^[21]	4.23	1.04	0.61
磷酸盐(本文)	4.79	1.52	0.66
氟磷酸盐 ^[21]	2.91	1.63	1.26

表 3 掺 Er^{3+} 硝酸盐玻璃中自发辐射跃迁
概率, 荧光分支比及辐射寿命

初态	终态	平均能量/ cm^{-1}	$A_{\text{ed}}/\text{s}^{-1}$	$A_{\text{nd}}/\text{s}^{-1}$	β	$\tau_{\text{rad}}/\text{ms}$
$^4\text{I}_{13/2}$	$^4\text{I}_{15/2}$	6530	157	93.38	1	3.99
$^4\text{I}_{11/2}$	$^4\text{I}_{15/2}$	10249	240	-	0.81	3.38
	$^4\text{I}_{13/2}$	3713	28	26.45	0.19	
$^4\text{I}_{9/2}$	$^4\text{I}_{15/2}$	12502	367	-	0.85	2.30
	$^4\text{I}_{13/2}$	5968	61	-	0.14	
	$^4\text{I}_{11/2}$	2255	-	5.34	0.01	
$^4\text{F}_{9/2}$	$^4\text{I}_{15/2}$	15324	3331	-	0.92	0.28
	$^4\text{I}_{13/2}$	8799	186	-	0.05	
	$^4\text{I}_{11/2}$	5086	105	-	0.03	
	$^4\text{I}_{9/2}$	2831	8	-	0	
$^4\text{S}_{3/2}$	$^4\text{I}_{15/2}$	18348	1522	-	0.66	0.44
	$^4\text{I}_{13/2}$	11773	617	-	0.27	
	$^4\text{I}_{11/2}$	8060	51	-	0.02	
	$^4\text{I}_{9/2}$	5805	99	-	0.04	
$^2\text{H}_{11/2}$	$^4\text{I}_{15/2}$	19177	18488	-	-	0.05
$^4\text{F}_{7/2}$	$^4\text{I}_{15/2}$	20254	4921	-	-	0.20
$^4\text{F}_{5/2}$	$^4\text{I}_{15/2}$	22136	1756	-	-	0.56
$^2\text{H}_{9/2}$	$^4\text{I}_{15/2}$	24553	2566	-	0.34	0.13
	$^4\text{I}_{13/2}$	18013	3497	-	0.46	
	$^4\text{I}_{11/2}$	14300	1356	-	0.18	
	$^4\text{I}_{9/2}$	12045	61	-	0.01	
$^4\text{F}_{9/2}$	$^4\text{I}_{15/2}$	9214	70	-	0.02	

3.2. 荧光光谱

图 3 为 Er^{3+} 在硝酸盐玻璃中的荧光发射光谱图, 由图可以看出 Er^{3+} 在硝酸盐玻璃中具有较宽的荧光半高宽 (FWHM = 65.5 nm). 根据 McCumber 理论^[22], 由能级 $^4\text{I}_{13/2}$ 到能级 $^4\text{I}_{15/2}$ 的跃迁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

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \exp[(\epsilon - h\nu)/kT], \quad (1)$$

式中 k 是玻尔兹曼常数, T 是样品温度, ϵ 是与温度有关的激发能量, 它的物理意义是在保持温度不变的情况下, 把一个 Er^{3+} 从基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 激发到 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级所需要的自由能^[22]. $\sigma_a(\lambda)$ 由下式确定:

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{2.303}{Nl} OD(\lambda). \quad (2)$$

由 (1) 式计算得到的受激发射截面谱图 (如图 4 所示) 其峰值发射截面为 $\sigma_e = 10.40 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$. 受激发射截面随基质折射率的增大而增大^[22], 该硝酸盐

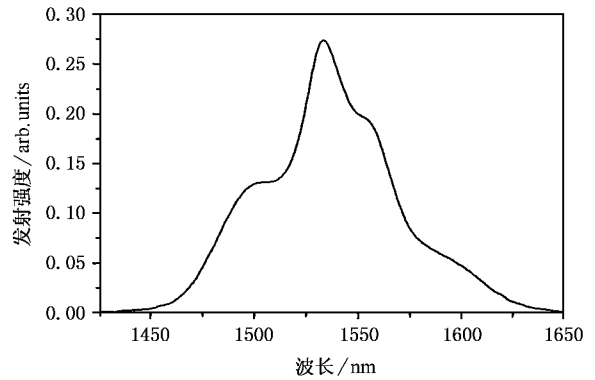


图 3 掺 Er^{3+} 硝酸盐玻璃的发射光谱

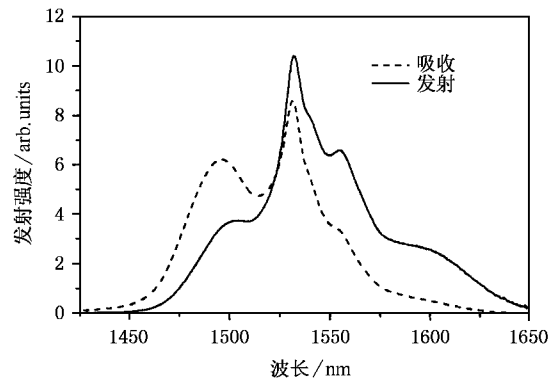


图 4 掺 Er^{3+} 硝酸盐玻璃的吸收和发射截面

玻璃的折射率 $n = 2.102$, 属高折射率玻璃, 高折射率能够增强稀土离子格点处的局域晶场, 从而导致较大的辐射跃迁, 因此 Er^{3+} 在硝酸盐玻璃中具有相对较大的受激发射截面. 对于光纤放大器实现宽带和高增益放大来说, 荧光发射半高宽 (FWHM) 和受激发射截面 (σ_e) 是两个非常重要的参数, 放大器的增益带宽主要由荧光发射光谱的宽度和受激发射截面的大小决定, 通常以 $\text{FWHM} \times \sigma_e$ 乘积的大小来衡量光纤放大器增益介质的放大品性, 两者的乘积越大, 其放大品性越好. 表 4 列出 Er^{3+} 在不同基质玻璃中的受激发射截面和荧光半高宽, 表 5 列出 Er^{3+} 在不同类型的硝酸盐玻璃中的受激发射截面和荧光半高宽, 可以看出, 无论是和其他类型的掺钕硝酸盐玻璃还是和掺 Er^{3+} 钨酸盐玻璃、磷酸盐玻璃、硅酸盐玻璃相比, 本文所研究的硝酸盐玻璃均有较宽的荧光半高宽和更大的受激发射截面, 表明该硝酸盐玻璃具有更好的光谱性能, 更有利于光纤放大器实现宽带和高增益放大.

表 4 Er^{3+} 在不同基质玻璃的受激发射截面和荧光半高宽

玻璃	折射率	σ_e / 10^{-21} cm^2	FWHM /nm	$\sigma_e \times$ FWHM
硝酸盐(本文)	2.102	10.40	65.5	681.20
锆酸盐 ^[23]	1.625	5.68	53.0	301.00
磷酸盐 ^[2]	1.569	6.40	37.0	236.80
硅酸盐 ^[21]	1.585	5.50	40.0	220.00

表 5 Er^{3+} 在不同类型硝酸盐玻璃中的受激发射截面和荧光半高宽

玻璃	折射率	σ_e / 10^{-21} cm^2	FWHM /nm	$\sigma_e \times$ FWHM
硝酸盐(本文)	2.102	10.40	65.5	681.20
硝酸盐 ^[24]	2.000	7.95	65.0	516.75
硝酸盐 ^[25]	2.011	7.50	66.0	495.00

4. 结 论

研究了一种新型的掺 Er^{3+} 硝酸盐玻璃的吸收和荧光光谱性质;应用 Judd-Ofelt 理论计算了该硝酸盐玻璃中 Er^{3+} 离子的强度参数 $\Omega_2 = 4.79 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 1.52 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 0.66 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 以及自发跃迁概率, 荧光分支比;应用 McCumber 理论计算了受激发射截面. 结果表明, 无论是和其他类型的掺铒硝酸盐玻璃还是和掺 Er^{3+} 锆酸盐玻璃、磷酸盐玻璃、硅酸盐玻璃相比, 该系统的硝酸盐玻璃均具有更大 $\text{FWHM} \times \sigma_e$ 乘积值. 说明了组成为 $70\text{TeO}_2 - 20\text{ZnO} - 2\text{Na}_2\text{O} - 8\text{K}_2\text{O} - 1\text{Er}_2\text{O}_3$ 的掺铒硝酸盐玻璃具有更为理想的光谱性质, 更有利于光纤放大器实现宽带和高增益放大, 是一种较为理想的宽带放大器用特种光纤基质玻璃.

- [1] Masuda H, Kawai S and Aida K 1998 *Electronic Letters* **34** 1342
 [2] Jiang S *et al* 2000 *Non-Cryst. Solids* **263** 364
 [3] Hwang B C, *et al* 2001 *Photo. Tech. Lett.* **13** 197
 [4] Tanabe S *et al* 1992 *Phys. Rev B.* **45** 4620
 [5] Feng Y *et al* 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 2454 (in Chinese) [冯 衍 等 1997 物理学报 **46** 2454]
 [6] Wang J S, Vogel E M and Snitzer E. 1994 *Optical Materials.* **3** 187
 [7] Feng X and Tanada T 2001 *Am. Ceram. Soc.* **84** 165
 [8] Mori A Kobayashi K Yamada M 1998 *Electron Lett.* **34** 887
 [9] Tanabe S *et al* 2000 *Non-Cryst. Solids* **87** 670
 [10] Kuroiwa Y *et al* 2001 *OFC*, Tu15-1
 [11] Choi Y G, Kim K H and Heo J 1999 *Am. Ceram. Soc.* **82** 2762
 [12] Wang J S, Vogel E M and Snitzer E 1994 *Optical Materials* **(3)** 187
 [13] Sanz J, Cases R and Alcalá R 1987 *Non-Cryst. Solids* **93** 377
 [14] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** (3) 750

- [15] Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** (3) 511
 [16] Weber M J 1967 *Phys. Rev.* **156** (2) 231
 [17] Krupke W F 1966 *Phys. Rev.* **145** 325
 [18] Wybourne B G 1965 *Spectroscopic Properties of rare earths* (New York :Wiley) Chapter 3
 [19] Camall W T *et al* 1965 *J. Chem. Phys.* **42** 3797
 [20] Animura K T, Shinn M D, Sibley W A 1984 *Phys. Rev B.* **30** (5) 2429
 [21] Zou X, Izumitani T 1993 *Non-Cryst. Solids* **162** 68
 [22] McCumber D E 1964 *Phys. Rev.* **134** (2A) A299
 [23] Lin H *et al* 2001 *Opt. Soc. Am. B* **18** 602
 [24] Doo H C, Yong G C and Kgong H K 2001 *ETRI Journal* **23** (4) 51
 [25] Yang J H *et al* 2002 *Chinese Journal of Luminescence* **23** 485 (in Chinese) [杨建虎等 2002 发光学报 **23** 485]

Spectroscopic properties of new erbium-doped tellurite glass^{*}

Chen Bing-Yan¹⁾²⁾ Liu Yue-Hui¹⁾²⁾ Chen Dong-Dan¹⁾²⁾ Jiang Zhong-Hong¹⁾²⁾³⁾

¹⁾*Institute of Optical Communication Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*

²⁾*Key Laboratory of Specially Functional Materials and Advanced Manufacturing Technology (South China University of Technology), Ministry of Education, Guangzhou 510640, China*

³⁾*Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*

(Received 19 May 2004; revised manuscript received 4 August 2004)

Abstract

A new Er^{3+} -doped tellurite glass has been studied. According to the absorption spectrum, Judd-Ofelt intensity parameters were determined and used to calculate the radiation rates, fluorescent branch ratio and radiative lifetimes of Er^{3+} in Er^{3+} -doped tellurite glasses. The J-O parameters were obtained as follows, $\Omega_2 = 4.79 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 1.52 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 0.70 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. The stimulated emission cross-sections ($\sigma_e = 10.40 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$), of the Er^{3+} ion ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ transition was calculated using the McCumber theory. The FWHM (FWHM = 65.5 nm) of the ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ emission and lifetimes of every level of Er^{3+} ion were measured and the lifetime of ${}^4\text{I}_{13/2}$ level obtained is 3.99 ms. The spectroscopic properties of Er^{3+} ion were compared with those in different glasses. These studies indicate that tellurite glass is much more beneficial for optical fiber amplification to realize broadband and high gain amplification.

Keywords: tellurite glass, spectroscopic properties, Judd-Ofelt theory

PACC: 7855, 4255R, 7840

^{*} Project supported by the Science and Technology Program of Guangdong Province, China (Grant No. 2002B11604) and the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. 013013).