

# Ce<sup>3+</sup> 对 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺 TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-ZnO 玻璃 发光性能的影响

李家成<sup>†</sup> 薛天锋 范有余 李顺光 胡和方

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(2005 年 5 月 26 日收到, 2005 年 7 月 19 日收到修改稿)

在 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺 TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-ZnO 玻璃中引入 Ce<sup>3+</sup>, 研究了 Ce<sup>3+</sup> 对 Er<sup>3+</sup> 1.5 $\mu$ m 发射性能及其上转换发光性能的影响。结果表明, 随 Ce<sup>3+</sup> 浓度的增加 Er<sup>3+</sup> 1.5 $\mu$ m 波段的荧光强度先增强后降低, 优化的 Ce<sup>3+</sup> 掺杂浓度在 2.07  $\times$  10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup> 左右; 1.5 $\mu$ m 波段的荧光寿命则随 Ce<sup>3+</sup> 浓度的增加有轻微降低, 从 3.4ms 降到 3.0ms, 但 Ce<sup>3+</sup> 浓度的增加对 1.5 $\mu$ m 波段的荧光半高宽基本无影响; Er<sup>3+</sup>/Ce<sup>3+</sup> 间的交叉弛豫 Er<sup>3+</sup>(<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>) + Ce<sup>3+</sup>(<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>)  $\rightarrow$  Er<sup>3+</sup>(<sup>4</sup>I<sub>3/2</sub>) + Ce<sup>3+</sup>(<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>) 使玻璃的上转换发光强度大大降低, 但在过高的 Ce<sup>3+</sup> 浓度下, Er<sup>3+</sup>/Ce<sup>3+</sup> 间的另一交叉弛豫 Er<sup>3+</sup>(<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>) + Ce<sup>3+</sup>(<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>)  $\rightarrow$  Er<sup>3+</sup>(<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) + Ce<sup>3+</sup>(<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>) 则使 Er<sup>3+</sup> <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级粒子数减少, 导致 1.5 $\mu$ m 波段荧光强度和荧光寿命降低。

关键词: 碲钨酸盐玻璃, 发光性能, Er<sup>3+</sup> 离子, Ce<sup>3+</sup> 离子, 交叉弛豫

PACC: 7855, 4255R, 7840, 4270C

## 1. 引 言

光通信速率和传输容量的增加, 使宽带平坦增益的光纤放大器(EDFA)成为波分复用(WDM)传输系统中一个急需的关键器件。近年来, 碲酸盐玻璃在作为宽带掺铒光纤放大器(EDFA)基质材料上引起人们广泛地关注和研究<sup>[1-4]</sup>, 并已在掺铒碲酸盐玻璃上实现 Er<sup>3+</sup> 离子 1.5 $\mu$ m 发射 76nm 的宽带平坦增益<sup>[1,2]</sup>, 但碲酸盐玻璃相对较低的声子能量(770cm<sup>-1</sup>)使 Er<sup>3+</sup> 的上转换发光严重, 同时也使 Er<sup>3+</sup> <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>  $\rightarrow$  <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 无辐射衰减速率很慢。为减弱其上转换发光, 可采用 1480nm 光抽运, 但 1480nm 光抽运不能得到较好的信噪比和充分的粒子数反转<sup>[5]</sup>, 为实现宽带、高功率和低噪声放大, 应采用 980nm 光抽运; 另外, 碲酸盐玻璃转变温度较低(T<sub>g</sub>  $\approx$  290 $^{\circ}$ C), 在高抽运强度下易产生玻璃的热破坏<sup>[6]</sup>。碲钨酸盐玻璃比碲酸盐玻璃具有更高的声子能量(930cm<sup>-1</sup>)<sup>[6]</sup>, 这使得共掺 Yb<sup>3+</sup> 采用廉价的 980nm 激光二极管(LD)抽运成为可能; 同时, 碲钨酸盐玻璃比碲酸盐玻璃具有更高的 T<sub>g</sub>, 玻璃热稳定性更好; Er<sup>3+</sup> 在碲

钨酸盐玻璃中也具有很好的 1.5 $\mu$ m 宽带发射特性<sup>[6,7]</sup>, 因此碲钨酸盐玻璃很有希望用作宽带 EDFA 基质材料。

目前, 对掺铒碲钨酸盐玻璃的研究大多集中对其 1.5 $\mu$ m 光放大性能和组成的优化上<sup>[6-11]</sup>, 对减弱其上转换发光的研究较少。上转换发光不仅降低了抽运的量子效率, 而且严重影响到介质的增益及噪声特性, 这对于放大器而言是有害的。因此, 若将掺铒碲钨酸盐玻璃用于光纤放大器, 减弱其上转换发光是十分必要的。引入高声子能量氧化物(如 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)可以减轻 Er<sup>3+</sup> 的上转换发光<sup>[12]</sup>, 但高声子能量氧化物同时也使 Er<sup>3+</sup> 的 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>  $\rightarrow$  <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 无辐射跃迁速率增加, 降低了 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>  $\rightarrow$  <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的辐射几率, 降低 Er<sup>3+</sup> 上转换发光的另一途径则是在基质中共掺其他稀土离子(Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>)<sup>[13-17]</sup>, 但共掺 Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> 在降低 Er<sup>3+</sup> 上转换发光的同时也使 Er<sup>3+</sup> 的 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级寿命降低明显<sup>[13,15]</sup>, 影响其 1.5 $\mu$ m 光放大性能。因此, 主要的研究集中在共掺 Ce<sup>3+</sup> 上面。本工作通过在 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺 TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-ZnO(TWZ)玻璃中引入 Ce<sup>3+</sup>, 研究了 Ce<sup>3+</sup> 对 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺 TWZ 玻璃 1.5 $\mu$ m 发射性能和其上转换发光性能的影响。

<sup>†</sup> 通讯联系人, E-mail: jiachengli2001@yahoo.com.cn

## 2. 实 验

碲钨酸盐玻璃(TWZ)的摩尔组成(mol%)为  $75\text{TeO}_2\text{-}20\text{WO}_3\text{-}5\text{ZnO}$  其中  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂浓度分别在  $3.23 \times 10^{20}/\text{cm}^{-3}$  和  $6.63 \times 10^{20}/\text{cm}^{-3}$  左右.  $\text{Ce}^{3+}$  由  $\text{CeO}_2$  引入,在玻璃熔制过程中部分  $\text{Ce}^{4+}$  还原为  $\text{Ce}^{3+}$ ,由于无法确定玻璃中  $\text{Ce}^{3+}$  的具体浓度,本文所有的  $\text{Ce}^{3+}$  浓度均以玻璃组成中引入的  $\text{Ce}^{4+}$  的浓度代替.  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  质量百分含量为 99.99%,其余原料均为分析纯氧化物.将由上述原料组成的 80g 玻璃配合料充分混匀后装入黄金坩埚,放置在温度为 700—900℃ 的硅碳棒电阻炉中进行熔制,同时向玻璃液中通入干燥的氧气以减少玻璃中 OH 基含量.熔制 90min 后,在预热的铝模上浇注成型,接着在玻璃转变温度  $T_g$  附近退火 90min,随炉冷却至室温.将退火后样品研磨、抛光,加工成尺寸为 20mm × 20mm × 3mm 的样品用于吸收光谱、荧光光谱、荧光寿命等光学测试.

采用排水法测定玻璃的密度,玻璃中稀土离子浓度由测得的密度和玻璃名义组成计算得出.光谱测试在常温下进行.吸收光谱和荧光光谱分别在 JASCO V-570 UV/VIS/NIR 和双光栅 Jobin Yvon Triax 550 光谱仪上测定.荧光光谱所用抽运源为 InGaAs 激光二极管,抽运波长为 970nm.测量时激发位置离样品边缘 1mm,以尽量减少荧光自吸收的影响.测定荧光寿命时,将 970nmLD 抽运源脉冲频率调到 20Hz,示波器上显示其荧光衰减曲线,可直接读出荧光寿命.红外透过光谱在 Nicolet FTIR 光谱仪上测定,测试范围为 1 000—4 000 $\text{cm}^{-1}$ .

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 吸收光谱

图 1 给出了不同  $\text{Ce}^{3+}$  浓度的  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-ZnO}$ (TWZ)玻璃样品的吸收光谱,其中样品 1 到 5 的  $\text{CeO}_2$  掺杂量分别为 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0mol%, 相应的掺杂离子浓度分别为 0, 1.04, 2.07, 3.10, 4.15  $\times 10^{20}/\text{cm}^3$ .从吸收光谱可以看出,随着  $\text{Ce}^{3+}$  浓度的增加,样品紫外吸收边明显向长波方向移动.这是  $\text{Ce}^{3+}$  构型间跃迁( $4f^1 \rightarrow 4f^0, 5d^1$ )吸收位于可见光短波部分的结果<sup>[18,19]</sup>,随着  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂浓度

的增加,构型间跃迁对可见光短波部分吸收增强,所以样品紫外吸收边向长波方向移动.

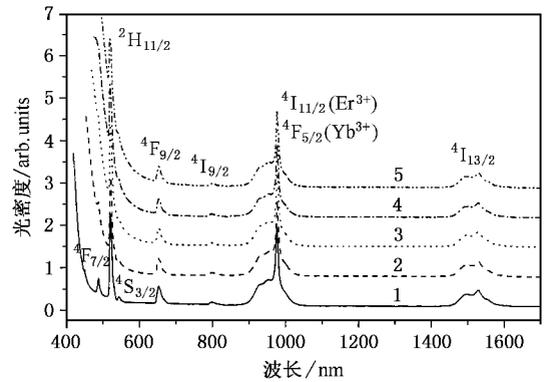


图 1 不同  $\text{Ce}^{3+}$  浓度的  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺 TWZ 玻璃样品的吸收光谱

### 3.2. 1.5 $\mu\text{m}$ 波段发射性能

图 2 为相同抽运条件下不同  $\text{Ce}^{3+}$  浓度的  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺 TWZ 玻璃样品 1—5 的 1.5 $\mu\text{m}$  波段荧光光

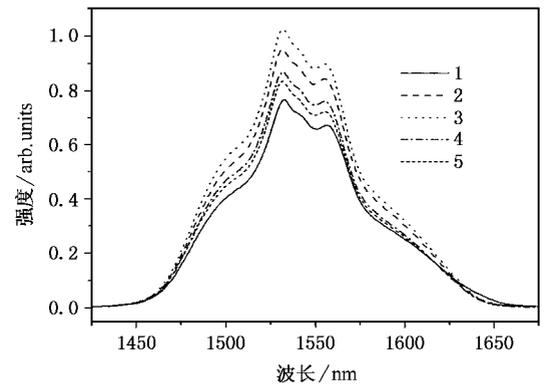


图 2 不同  $\text{Ce}^{3+}$  浓度的样品 1.5 $\mu\text{m}$  波段的荧光光谱

谱.图 3 进一步绘出了不同  $\text{Ce}^{3+}$  浓度下样品 1.5 $\mu\text{m}$  波段的峰值荧光强度,光滑的曲线通过多数数据点以强调强度的变化趋势.从图 2 和图 3 可以看出,随  $\text{Ce}^{3+}$  浓度的增加, $\text{Er}^{3+}$  1.5 $\mu\text{m}$  波段的荧光强度先增加后降低,在  $\text{Ce}^{3+}$  浓度为  $2.07 \times 10^{20}/\text{cm}^3$  的样品 3 中  $\text{Er}^{3+}$  1.5 $\mu\text{m}$  波段的荧光强度最强,此时,峰值荧光强度为不掺  $\text{Ce}^{3+}$  时的 1.34 倍.

图 4 绘出了样品 1—5 中  $\text{Er}^{3+}$  1.5 $\mu\text{m}$  波段发射的荧光半高宽和荧光寿命与  $\text{Ce}^{3+}$  浓度的关系.从图可以看出, $\text{Ce}^{3+}$  共掺对  $\text{Er}^{3+}$  1.5 $\mu\text{m}$  波段发射的荧光半高宽基本无影响,均为 79nm 或 78nm,但  $\text{Ce}^{3+}$  共掺却使  $\text{Er}^{3+}$  1.5 $\mu\text{m}$  波段发射的荧光寿命有轻微降低,

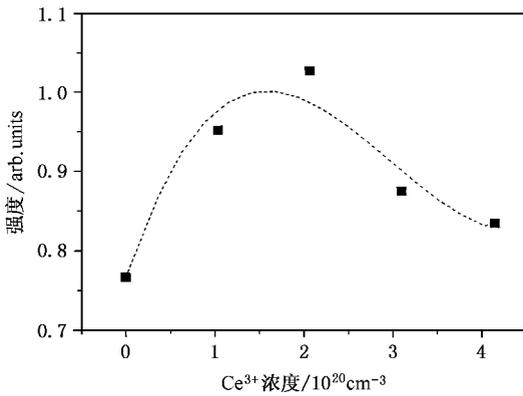


图3 不同  $\text{Ce}^{3+}$  浓度的样品  $1.5\mu\text{m}$  波段的峰值荧光强度

荧光寿命从不掺  $\text{Ce}^{3+}$  的  $3.4\text{ms}$  降低到  $\text{Ce}^{3+}$  浓度为  $4.15 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  时的  $3.0\text{ms}$ , 降低了  $0.4\text{ms}$ , 但降低还是较小的.

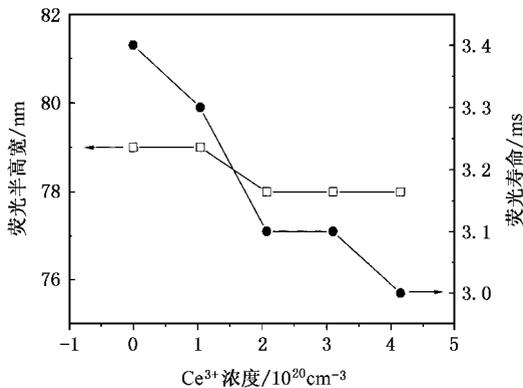


图4  $\text{Er}^{3+}$   $1.5\mu\text{m}$  波段发射的荧光半高宽和荧光寿命与  $\text{Ce}^{3+}$  浓度的关系

### 3.3. 上转换发光

我们也在相同抽运条件下测试了  $970\text{nm}$  激发下不同  $\text{Ce}^{3+}$  浓度掺杂的  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺 TWZ 玻璃样品 1—5 的上转换荧光谱. 测试结果表明, 随  $\text{Ce}^{3+}$  浓度的增加, 样品的上转换绿光强度大大减弱, 并且, 上转换发光由绿光为主变为以红光为主. 在测试过程中用肉眼也观察到了这种变化. 图 5 给出了这 5 个样品在  $500\text{nm}$  到  $700\text{nm}$  间的上转换荧光谱.

由图 5 可见, 上转换发光存在峰值位于  $532\text{nm}$  和  $546\text{nm}$  的绿光发射和峰值位于  $667\text{nm}$  的红光发射, 三个峰的 Stark 分裂均较明显, 它们分别对应  $\text{Er}^{3+}$  的  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  ( $532\text{nm}$ ),  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  ( $546\text{nm}$ ) 和  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  ( $667\text{nm}$ ) 辐射跃迁. 当  $\text{Ce}^{3+}$  浓度在  $0\text{--}2.07 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  之间时,  $\text{Ce}^{3+}$  浓度的增加对上转

换绿光强度降低作用非常明显, 而峰值位于  $667\text{nm}$  的上转换红光强度基本不变. 再增加  $\text{Ce}^{3+}$  浓度时, 上转换绿光强度和红光强度均降低, 当  $\text{Ce}^{3+}$  浓度为  $4.15 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  时, 上转换发光几乎全变成  $667\text{nm}$  附近的红光发射. 可见,  $\text{Ce}^{3+}$  的引入对降低  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺 TWZ 玻璃的上转换发光确实是很有效的.

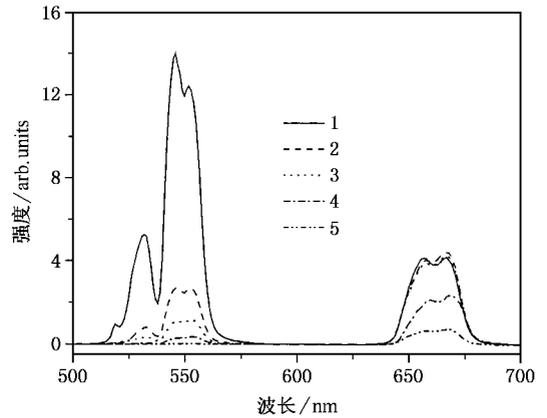


图5 不同  $\text{Ce}^{3+}$  浓度掺杂的  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺 TWZ 样品的上转换荧光谱

### 3.4. $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 间的能量传递与 $\text{Er}^{3+}$ 发光过程

为说明  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  共掺 TWZ 玻璃中  $\text{Er}^{3+}$  的发光过程, 我们绘出了  $970\text{nm}$  激发下  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  系统简化的能级图以及  $\text{Er}^{3+}$  发光过程示意图, 如图 6 所示.

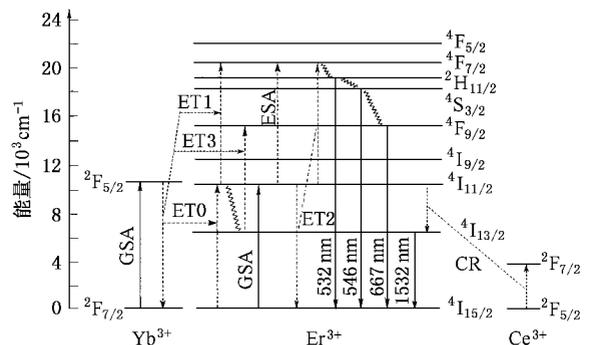


图6  $970\text{nm}$  激发下  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  系统简化的能级图与  $\text{Er}^{3+}$  发光过程

$970\text{nm}$  激发下,  $\text{Yb}^{3+}$  首先经基态吸收 (Ground State Absorption, GSA) 被激发到  ${}^2\text{F}_{5/2}$  能级, 激发态  $\text{Yb}^{3+}({}^2\text{F}_{5/2})$  与基态  $\text{Er}^{3+}({}^4\text{I}_{15/2})$  通过能量传递 ET0:  $\text{Yb}^{3+}({}^2\text{F}_{5/2}) + \text{Er}^{3+}({}^4\text{I}_{15/2}) \rightarrow \text{Yb}^{3+}({}^2\text{F}_{7/2}) + \text{Er}^{3+}({}^4\text{I}_{11/2})$  将基态  $\text{Er}^{3+}$  激发到  ${}^4\text{I}_{11/2}$  能级, 这里  $\text{Er}^{3+}$  的基态吸收

(GSA)对其 ${}^4I_{11/2}$ 布居仅起次要作用,因为在970nm处 $Yb^{3+}$ 吸收截面远大于 $Er^{3+}$ 吸收截面。 $Er^{3+}$ 的 ${}^4I_{13/2}$ 能级粒子数布居一部分来源于 ${}^4I_{11/2}$ 的 $Er^{3+}$ 无辐射衰减,另一部分则来源于 $Er^{3+}$ 与 $Ce^{3+}$ 间的交叉弛豫(Cross Relaxation, CR)作用: $Er^{3+}({}^4I_{11/2}) + Ce^{3+}({}^2F_{5/2}) \rightarrow Er^{3+}({}^4I_{13/2}) + Ce^{3+}({}^2F_{7/2})$ , ${}^4I_{13/2}$ 能级的 $Er^{3+}$ 经 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁而产生1.5 $\mu m$ 波段的红外发光。另外一部分 ${}^4I_{11/2}$ 能级的 $Er^{3+}$ 则进一步通过能量传递ET1接受来自激发态 $Yb^{3+}({}^2F_{5/2})$ 的能量或者通过激发态吸收(ESA)和 $Er^{3+}$ 离子间的能量传递(ET2)作用: $Er^{3+}({}^4I_{11/2}) + Er^{3+}({}^4I_{11/2}) \rightarrow Er^{3+}({}^2F_{7/2}) + Er^{3+}({}^4I_{15/2})$ 进一步跃迁到 ${}^4F_{7/2}$ ,由于 ${}^4F_{7/2}$ 与 ${}^2H_{11/2}$ 能级间隔很小,被激发到 ${}^4F_{7/2}$ 能级的 $Er^{3+}$ 迅速无辐射衰减到 ${}^2H_{11/2}$ 能级, ${}^2H_{11/2}$ 的 $Er^{3+}$ 一部分经 ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 辐射跃迁产生532nm的绿光发射,另外部分则迅速无辐射衰减到 ${}^4S_{3/2}$ , ${}^4S_{3/2}$ 的 $Er^{3+}$ 经 ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 辐射跃迁即产生546nm的绿光发射。 ${}^4F_{9/2}$ 激发态 $Er^{3+}$ 的布居一部分来源于 ${}^4S_{3/2}$ 的无辐射衰减,另外, $Er^{3+}({}^4I_{13/2})$ 通过能量传递ET3吸收激发态 $Yb^{3+}({}^2F_{5/2})$ 的能量也可进一步激发到 ${}^4F_{9/2}$ , ${}^4F_{9/2}$ 的 $Er^{3+}$ 经 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 辐射跃迁即产生668nm的上转换红光。

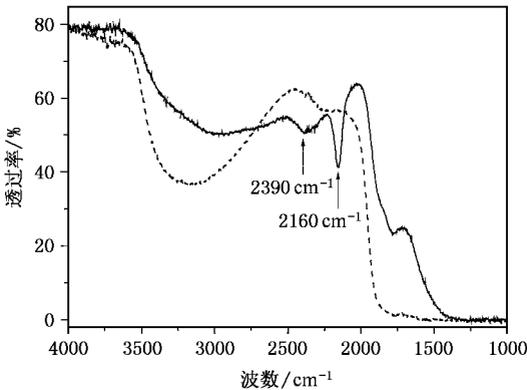


图7 掺 $Ce^{3+}$ 和不掺 $Ce^{3+}$ 样品的红外透过光谱 其中实线为掺 $Ce^{3+}$ 样品,掺杂浓度为 $4.15 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ,厚度为1mm,虚线为不掺 $Ce^{3+}$ 样品,厚度为3mm

图7给出了不掺 $Ce^{3+}$ 和 $Ce^{3+}$ 浓度为 $4.15 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 的样品的红外透过光谱。从图可以看出,掺 $Ce^{3+}$ 后样品在2490—2050 $\text{cm}^{-1}$ 区间出现明显的宽带吸收,它对应于 $Ce^{3+}({}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2})$ 跃迁吸收,由于能级分裂,吸收带很宽并在红外透过光谱中呈现两个吸收峰,分别位于2390 $\text{cm}^{-1}$ 和2160 $\text{cm}^{-1}$ 。另外从 $Er^{3+}$ 的吸收光谱,我们可以得出 $Er^{3+}$ 的 ${}^4I_{11/2}$ (980nm)

与 ${}^4I_{13/2}$ (1530nm)能级间隔约为3670 $\text{cm}^{-1}$ 。交叉弛豫: $Er^{3+}({}^4I_{11/2}) + Ce^{3+}({}^2F_{5/2}) \rightarrow Er^{3+}({}^4I_{13/2}) + Ce^{3+}({}^2F_{7/2})$ 的能级失配度约为1280—1510 $\text{cm}^{-1}$ ,TWZ玻璃最大声子能量在930 $\text{cm}^{-1}$ 左右,只需1—2个声子就可使该交叉弛豫发生。所以,通过基质声子辅助的能量传递形式, $Er^{3+}$ 与 $Ce^{3+}$ 间的交叉弛豫: $Er^{3+}({}^4I_{11/2}) + Ce^{3+}({}^2F_{5/2}) \rightarrow Er^{3+}({}^4I_{13/2}) + Ce^{3+}({}^2F_{7/2})$ 极易发生,而且效率很高。随着 $Ce^{3+}$ 浓度的增加, $Er^{3+}/Ce^{3+}$ 间交叉弛豫作用增强,将有更多的 $Er^{3+}({}^4I_{11/2})$ 无辐射衰减到 ${}^4I_{13/2}$ 能级,这就使经能量传递ET2和ESA过程激发到 ${}^4F_{7/2}$ 能级的 $Er^{3+}$ 粒子数大为减少,随后无辐射衰减到 ${}^2H_{11/2}$ 和 ${}^4S_{3/2}$ 的 $Er^{3+}$ 也随之大为减少,因而532nm和546nm上转换绿光强度大大降低。交叉弛豫作用使 $Er^{3+}({}^4I_{13/2})$ 能级粒子数增加,因而在开始阶段 $Er^{3+}$ 1.5 $\mu m$ 波段的荧光增强。 $Er^{3+}({}^4I_{13/2})$ 能级粒子数的增加也使经能量传递ET3过程激发到 ${}^4F_{9/2}$ 的 $Er^{3+}$ 粒子数增加,但同时交叉弛豫也使从 ${}^4S_{3/2}$ 无辐射衰减到 ${}^4F_{9/2}$ 的 $Er^{3+}$ 粒子数减少,二者的综合作用可以使 $Er^{3+}$ 离子 ${}^4F_{9/2}$ 能级粒子数基本不变,所以在上转换荧光光谱(图5)中可以观察到:当 $Ce^{3+}$ 浓度在零到 $2.07 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 之间时, $Ce^{3+}$ 浓度的增加对上转换绿光强度降低作用非常明显,而峰值位于667nm的上转换红光强度基本不变。这一结果也证明了上述 ${}^4F_{9/2}$ 能级粒子数布居来源于 ${}^4S_{3/2}$ 无辐射衰减和ET3两种过程的合理性。

当 $Ce^{3+}$ 浓度超过一定值时,由于 $Er^{3+}$ 跃迁 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 与 $Ce^{3+}$ 激发 ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ 能级失配度在3380 $\text{cm}^{-1}$ 左右,而TWZ玻璃基质最大声子能量在930 $\text{cm}^{-1}$ 左右,所以只需经3—4个声子辅助就可使 $Er^{3+}({}^4I_{13/2})$ 与 $Ce^{3+}({}^2F_{5/2})$ 发生交叉弛豫: $Er^{3+}({}^4I_{13/2}) + Ce^{3+}({}^2F_{5/2}) \rightarrow Er^{3+}({}^4I_{15/2}) + Ce^{3+}({}^2F_{7/2})$ ,使 $Er^{3+}$ 从 ${}^4I_{13/2}$ 能级无辐射衰减到 ${}^4I_{15/2}$ 能级,这降低了 $Er^{3+}({}^4I_{13/2})$ 能级粒子数,从而使 $Er^{3+}$ 1.5 $\mu m$ 波段荧光强度降低(如图2和图3所示),荧光寿命也会降低(如图4所示)。 ${}^4I_{13/2}$ 能级粒子数的减少,也使经能量传递ET3过程激发到 ${}^4F_{9/2}$ 的 $Er^{3+}$ 粒子数减少,所以上转换红光强度也降低。因此,在上转换荧光光谱(图5)中,我们观察到当 $Ce^{3+}$ 浓度超过 $2.07 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 时,上转换红光强度也降低。

## 4. 结 论

(1)  $Er^{3+}/Yb^{3+}$ 共掺TWZ玻璃中 $Er^{3+}$ 1.5 $\mu m$ 波

段的荧光强度随  $\text{Ce}^{3+}$  浓度的增加先增强后降低,合适的  $\text{Ce}^{3+}$  浓度在  $2.07 \times 10^{20}/\text{cm}^3$  左右,此时  $\text{Er}^{3+}$   $1.5\mu\text{m}$  波段的峰值荧光强度为不掺  $\text{Ce}^{3+}$  时的 1.34 倍.随着  $\text{Ce}^{3+}$  浓度的增加, $\text{Er}^{3+}$   $1.5\mu\text{m}$  波段的荧光寿命也有轻微降低,但  $\text{Ce}^{3+}$  浓度的增加对  $1.5\mu\text{m}$  波段的荧光半高宽基本无影响.

(2)  $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  间的交叉弛豫  $\text{Er}^{3+}(^4\text{I}_{11/2}) + \text{Ce}^{3+}(^2\text{F}_{5/2}) \rightarrow \text{Er}^{3+}(^4\text{I}_{13/2}) + \text{Ce}^{3+}(^2\text{F}_{7/2})$  对降低  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  共掺 TWZ 玻璃的上转换发光非常有效.随  $\text{Ce}^{3+}$  浓度的增加,样品的上转换绿光强度大大减弱,且上

转换发光由绿光为主变为以红光为主.

(3) 适量的  $\text{Ce}^{3+}$  浓度下, $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  间的交叉弛豫  $\text{Er}^{3+}(^4\text{I}_{11/2}) + \text{Ce}^{3+}(^2\text{F}_{5/2}) \rightarrow \text{Er}^{3+}(^4\text{I}_{13/2}) + \text{Ce}^{3+}(^2\text{F}_{7/2})$  使  $\text{Er}^{3+}$  的  $^4\text{I}_{11/2}$  能级粒子数减少, $^4\text{I}_{13/2}$  能级粒子数增加,因而上转换发光减弱, $1.5\mu\text{m}$  波段荧光增强,但过高的  $\text{Ce}^{3+}$  浓度下, $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  间另一交叉弛豫  $\text{Er}^{3+}(^4\text{I}_{13/2}) + \text{Ce}^{3+}(^2\text{F}_{5/2}) \rightarrow \text{Er}^{3+}(^4\text{I}_{15/2}) + \text{Ce}^{3+}(^2\text{F}_{7/2})$  会使  $\text{Er}^{3+}$   $^4\text{I}_{13/2}$  能级粒子数减少,造成  $1.5\mu\text{m}$  波段荧光强度和荧光寿命降低.

- [ 1 ] Ohishi Y , Mori A , Yamada M *et al* 1998 *Opt. Lett.* **23** 274
- [ 2 ] Yamada M , Mori A , Onon H *et al* 1998 *Electron. Lett.* **34** 370
- [ 3 ] Neindre L L , Jiang S , HWANG B-C , *et al* 1999 *J Non-cryst Solids* **255** 97
- [ 4 ] Dai S X , Yang J H , Liu Z P *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 740 ( in Chinese ) [ 戴世勋、杨建虎、柳祝平等 2003 物理学报 **52** 740 ]
- [ 5 ] Miniscalco W J 1991 *J. Lightwave Technol.* **9** 234
- [ 6 ] Shen S , Naftaly M , Jha A 2002 *Opt. Commun.* **205** 101
- [ 7 ] Li J C , Li S G , Hu H F *et al* 2004 *J. Mater. Sci. Technol.* **20** 139
- [ 8 ] Ding Y , Jiang S , Luo T *et al* 2001 *Proc. SPIE* **4282** 23
- [ 9 ] Li J C , Li S G , Hu H F *et al* 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 176
- [ 10 ] Li J C , Li S G , Hu H F *et al* 2004 *Acta Optica Sinica* **24** 673 ( in Chinese ) [ 李家成、李顺光、胡和方等 2004 光学学报 **24** 673 ]
- [ 11 ] Shen X , Nie Q H , Xue T F *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2379 ( in Chinese ) [ 沈 祥、聂秋华、徐铁峰等 2005 物理学报 **54** 2379 ]
- [ 12 ] Petit L , Cardinal T , Videau J J *et al* 2002 *J. Non-cryst. Solids* **298** 76
- [ 13 ] Simondi-Teisseire B , Viana B , Vivien D 1996 *Opt. Mater.* **6** 267
- [ 14 ] Choi Y G , Lim D S , Kim K H *et al* 1999 *Electron. Lett.* **35** 1765
- [ 15 ] Strohofer C , Kik P G , Polman A 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 4486
- [ 16 ] Choi Y G , Kim K H , Park S H *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 3832
- [ 17 ] Strohofer C , Polman A 2001 *Opt. Mater.* **17** 445
- [ 18 ] Slack G A , Dole S L , Tsoukala B *et al* 1994 *J. Opt. Soc. Am. B* **11** 961
- [ 19 ] Qiu J , Shimizugawa Y , Iwabuchi Y *et al* 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 43

# Effect of introducing $Ce^{3+}$ on the emission properties of $Er^{3+}/Yb^{3+}$ -doped $TeO_2$ - $WO_3$ -ZnO glasses

Li Jia-Cheng<sup>†</sup> Xue Tian-Feng Fan You-Yu Li Shun-Guang Hu He-Fang  
 (Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)  
 (Received 26 May 2005; revised manuscript received 19 July 2005)

## Abstract

$Ce^{3+}$  ions were introduced into the  $Er^{3+}/Yb^{3+}$ -codoped  $TeO_2$ - $WO_3$ -ZnO glasses, and the effect of  $Ce^{3+}$  on the emission properties at  $1.5\mu m$  band and the upconversion luminescence of  $Er^{3+}$  in the glasses was investigated. With the increasing of  $Ce^{3+}$  concentration, the emission intensity of  $Er^{3+}$  at  $1.5\mu m$  band increases firstly, and then decreases. The optimal doping concentration of  $Ce^{3+}$  is about  $2.07 \times 10^{20}/cm^3$ . As for the  $Er^{3+}$  emission at  $1.5\mu m$  band, the fluorescence lifetime decreases a little from 3.4ms to 3.0ms, while the full width at half maximum (FWHM) hardly changes with the increase of  $Ce^{3+}$  concentration. Due to the effective cross relaxation between  $Ce^{3+}$  and  $Er^{3+}$ :  $Er^{3+}(^4I_{11/2}) + Ce^{3+}(^2F_{5/2}) \rightarrow Er^{3+}(^4I_{13/2}) + Ce^{3+}(^2F_{7/2})$ , the upconversion emission intensity of  $Er^{3+}$  is reduced greatly. But when  $Ce^{3+}$ -doping concentration is too high, the other cross relaxation between  $Ce^{3+}$  and  $Er^{3+}$ :  $Er^{3+}(^4I_{13/2}) + Ce^{3+}(^2F_{5/2}) \rightarrow Er^{3+}(^4I_{5/2}) + Ce^{3+}(^2F_{7/2})$  happens, which depopulates the  $^4I_{13/2}$  level of  $Er^{3+}$  and results in the decrease of the emission intensity and fluorescence lifetime of  $Er^{3+}$  at  $1.5\mu m$  band.

**Keywords**: tungsten-tellurite glasses, emission properties,  $Er^{3+}$  ion,  $Ce^{3+}$  ion, cross relaxation

**PACC**: 7855, 4255R, 7840, 4270C

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: jiachengli2001@yahoo.com.cn