

用于 S 波段放大器的掺铥重金属氧化物 玻璃发光性质研究*

杨钢锋[†] 张勤远 石冬梅 邓再德 姜中宏

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

(2005 年 10 月 25 日收到, 2005 年 11 月 16 日收到修改稿)

制备了不同 Tm^{3+} 离子浓度的 $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 重金属氧化物玻璃, 根据吸收光谱计算了 JO 强度参量以及 Tm^{3+} 离子在玻璃中的自发辐射概率、荧光分支比及荧光辐射寿命等光谱参数. 通过测量 1470nm 波段发射光谱, 计算表明该玻璃系统在 S 波段有较宽的荧光半高宽和较大的峰值受激发射截面, 但玻璃中荧光寿命随稀土离子浓度增加呈线性下降, 而交叉弛豫速率随浓度的平方迅速增加. 研究结果仍可表明掺铥重金属氧化物玻璃是一种理想的 S 波段宽带光纤放大器用基质材料.

关键词: 重金属氧化物玻璃, Tm^{3+} 离子, S 波段光纤放大器, 光谱性质

PACC: 7840, 2110J, 4270C

1. 引言

由于互联网传输数据和多媒体应用的快速增长, 拓宽光通信窗口变得越来越重要, 而使用掺铥光纤放大器(TDFAs)是将通信窗口向短波长延伸的重要手段之一. 但是 Tm^{3+} 离子的一些本征缺陷在一定程度上限制了它的应用, 例如, Tm^{3+} 离子的发射能级 $^3\text{H}_4$ 和次低能级 $^3\text{H}_5$ 之间的能隙较小($\sim 4300\text{cm}^{-1}$)这使得当 Tm^{3+} 掺杂在高声子能量基质中时, 多声子弛豫变成主要的弛豫过程^[1]. 正是这个原因, Tm^{3+} 离子在硅酸盐、硼酸盐以及磷酸盐等声子能量较高的玻璃系统中较难观察到发光. 因此对 S 波段放大器基质的研究主要集中在氟化物^[2]、硫化物^[3]、碲酸盐^[4,5]等声子能量较低玻璃系统中.

在最近几年中, 相继报道了一些掺 Tm^{3+} 的重金属氧化物玻璃的光谱性质^[1,6,7], 尤其是 $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 玻璃系统被认为是应用于 T DFA 的一种较好的基质材料. 铋镓酸盐玻璃有着较好的化学稳定性、热稳定性以及良好的机械加工性能, 最主要的是它的声子能量较低($\sim 550\text{cm}^{-1}$), 这可在很大程度上增强 Tm^{3+} 离子在 S 波段的发光. 为了更好的理解这种玻璃在 T DFA 中的应用, 我们系统研究了 Tm^{3+} 离子

在 $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 玻璃中的发光性能, 为掺铥重金属氧化物玻璃的进一步研究工作提供更多的科学依据和参考.

2. 实 验

实验中玻璃摩尔组成为 $(100-x)(36\text{PbO-}32\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}12\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}20\text{GeO}_2)\cdot x\text{Tm}_2\text{O}_3$, 所用原料为分析纯的 PbO , Bi_2O_3 , Ga_2O_3 , GeO_2 和纯度为 99.99% 的 Tm_2O_3 . 研究中 Tm_2O_3 的掺杂量分别为 $x = 0.05$ (BG1), $x = 0.1$ (BG2), $x = 0.3$ (BG3), $x = 0.5$ (BG4) 和 $x = 1.0$ (BG5). 按配方称取 15g 配合料放入有盖铂金坩锅中于 1050°C 的电炉中熔制 20min, 然后浇注在预热的不锈钢模具上并移入马弗炉中退火. 退火后的玻璃加工成 $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 2\text{mm}$ 、两大面抛光的样品用于光谱性质测试.

吸收光谱采用 Perkin-Elmer UV/VIS/NIR Lambda-900 型分光光度计测量, 测量范围为 $400\text{--}2200\text{nm}$; 发射光谱测试采用法国 J-Y 公司的 TRIAX320 型荧光光谱仪, 抽运源为功率可调的 800nm LD, InGaAs 探测仪接受的信号经锁相放大器放大后记录. 荧光寿命通过传递到示波器的荧光曲线的衰减测得. 所有样品测试均在室温下进行, 并且测试条件严格保

* 国家自然科学基金(批准号 50472053)和华南理工大学特种功能材料及其制备新技术教育部重点实验室研究基金资助的课题.

[†] E-mail: gfyang@scut.edu.cn

持一致.

3. 结果与讨论

3.1. 吸收光谱和 JO 计算

图 1 给出了 BG5 在室温时的吸收光谱, 由于玻璃紫外截止波长较长, 500nm 以下能级的吸收波段被基质吸收淹没, 所以在吸收光谱中只观察到从基态 3H_6 到激发态 3F_2 , 3F_3 , 3H_4 , 3H_5 和 3F_4 的吸收, 分别位于 662, 687, 793, 1211 和 1683nm. 其他样品的吸收光谱与图 1 基本相似, 只是在强度上有所差异. 图 2 给出不同 Tm^{3+} 浓度时 $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ 跃迁的积分吸收强度. 从图可见, 随着离子浓度的增加, 该波段的积分吸收强度呈线性增加. Yhoi 等^[8]认为在这种情况下说明该玻璃系统对 Tm^{3+} 离子有着良好的溶解能力. 这种线性关系还意味着在玻璃中每个 Tm^{3+} 离子处于相似的格位之中, 并且其均匀程度非常好.

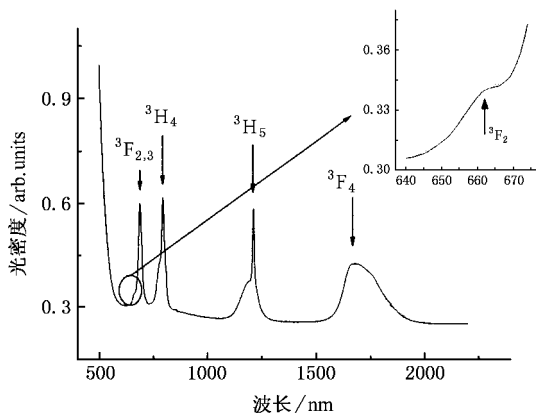


图 1 样品 BG5 在室温下的吸收光谱

根据 Judd-Ofelt 理论^[9,10] 并通过吸收光谱可计算 JO 强度参量, 图 3 给出了不同离子浓度时的 JO 强度参量. 从图可见, 除 BG1 的 Ω_4 的计算结果有所波动外, 其他样品的 JO 强度参量在不同浓度时基本没有变化, 这说明在相同基质玻璃组成的情况下, 稀土离子周围的配位场特性并无太大变化. 通过 JO 强度参量可以计算 Tm^{3+} 离子的自发辐射概率、荧光分支比以及辐射寿命等, 相关的计算结果列于表 1. 从表中可以看到对用于 S 波段放大 T DFA 来说, 存在与 Tm^{3+} 离子能级结构有关的内在不利因素: 初态 3H_4 能级的寿命要比终态 3F_4 能级的寿命短很多, 这使得 3H_4 能级和 3F_4 能级之间形成粒子数反转比

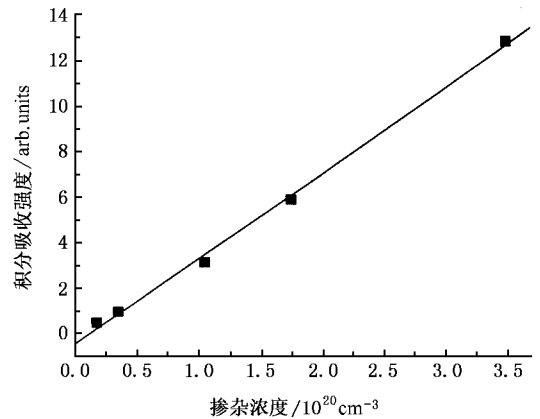


图 2 不同 Tm^{3+} 离子浓度时 $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ 跃迁的积分吸收强度

较困难. 有文献报道在玻璃中共掺 0.2mol% 以上的 Ho^{3+} 离子时, 通过 $Tm^{3+} : ^3F_4 \rightarrow Ho^{3+} : ^5I_7$ 之间的能量转移, 可降低 $Tm^{3+} : ^3F_4$ 能级的寿命, 从而容易实现 Tm^{3+} 离子 3H_4 和 3F_4 能级之间的粒子数反转. 另外从表中还可见, 对应用于 T DFA 的 $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁的荧光分支比只有 7% 左右, 这极大限制了发光强度的提高.

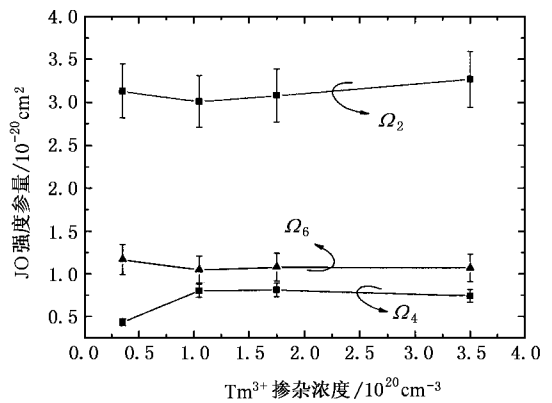


图 3 不同 Tm^{3+} 离子浓度时的 JO 强度参数

3.2. 荧光光谱和半高宽

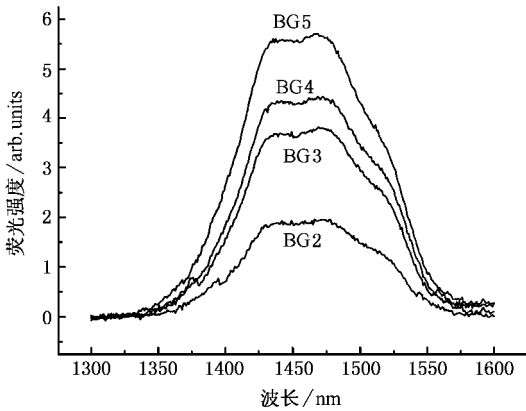
图 4 给出了不同 Tm^{3+} 离子浓度时的荧光光谱, 在 800nm LD 的抽运下可探测到 1470nm 波段的发光, 这是由于 $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ 辐射跃迁所产生的. 从图 4 可见, 随着 Tm^{3+} 离子浓度的增加, 荧光强度也相应增加, 但其谱线形状基本没有改变. 值得指出的是与 Tm^{3+} 离子在硝酸盐玻璃中观测到的发射光谱不同^[5], 在本实验中观测到荧光光谱在发射谱线顶部 (1430—1477nm 之间) 存在一段较为平坦的谱线, 这

表 1 样品 BG5 的自发辐射概率 $A(A_{\text{rad}} + A_{\text{nr}})$ 、荧光分支比 β 和辐射寿命 τ_r

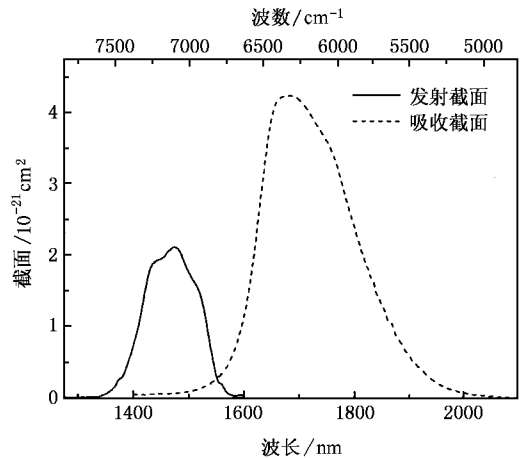
跃迁能级	波数/cm ⁻¹	$A_{\text{rad}}/\text{s}^{-1}$	$A_{\text{nr}}/\text{s}^{-1}$	$\beta/\%$	τ_r/ms
³ F ₄ → ³ H ₆	5942	566.04		100	1.77
³ H ₅ → ³ F ₄	2316	4.60		0.6	
³ H ₆	8258	564.28	173.74	99.4	1.34
³ H ₄ → ³ H ₅	4352	34.49	17.21	1.7	
³ F ₄	6669	222.19		7.1	
³ H ₆	12610	2855.34		91.2	0.32
³ F ₃ → ³ H ₄	1946	8.17		0.1	
³ H ₅	6298	754.84		13.5	
³ F ₄	8614	156.96	106.63	4.7	
³ H ₆	14556	4569.04		81.7	0.18
³ F ₂ → ³ F ₃	550	0.02	0.08	0.0	
³ H ₄	2495	35.10		0.9	
³ H ₅	6848	496.26		13.4	
³ F ₄	9164	1436.07		38.6	
³ H ₆	15106	1748.05		47.1	0.27

直接导致了本实验玻璃系统的荧光半高宽要比碲酸盐玻璃高 20% 左右. 这可能是铋镓铅玻璃的结构影响所造成的. 有研究表明^[11], 在铋镓铅玻璃系统中, Ga₂O₃ 形成 [GaO₄] 四面体起网络形成体作用, PbO 形成 PbO₃ 和 PbO₄ 并部分参与玻璃网络, 而 Bi₂O₃

为严重. 因此在这种情况下, Tm³⁺ 离子所处格位的对称性降低, 从而引起荧光谱线的不均匀展宽.

图 4 不同 Tm³⁺ 离子浓度时的荧光光谱

则形成 BiO₅ 和 [BiO₆] 多面体并起中间体作用. 但对 PbO-Ga₂O₃ 玻璃的 X 射线吸收光谱研究得到在玻璃中 Ga-O 键距稍大于典型 [GaO₄] 四面体的 Ga-O 键距, 这表明在玻璃中镓存在三配位氧. 这是因为在玻璃网络中要形成 [GaO₄] 四面体, 即使与 Ga 配位的 O 全部是桥氧, O/Ga 比值要求是 2, 在存在非桥氧的情况下需要 O 的数目还要多, 而实际 Ga₂O₃ 中 O/Ga 比值只有 1.5, 因此在玻璃中存在氧短缺, 使得部分镓由四配位转变成三配位. 当玻璃中存在 Bi₂O₃ 时, 由于形成 BiO₅ 或 [BiO₆] 多面体, 使得氧短缺变得更

图 5 ET4 样品中 ³H₄→³F₄ 的发射截面和 ³H₆→³F₄ 的吸收截面

通过荧光光谱和自发辐射概率可计算 Tm³⁺ 离子在 1470nm 波段的受激发射截面^[7], 图 5 给出了 BG4 样品中 ³H₄→³F₄ 的发射截面和 ³H₆→³F₄ 的吸收截面, 峰值吸收截面和峰值发射截面分别为 2.18×10^{-21} 和 $4.33 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, 这两个值均稍大于 Yamauchi 等^[1]报道的数值. 从图 5 中还可看出在 ³H₄→³F₄ 发射和 ³H₆→³F₄ 吸收之间存在 $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 的能隙, 因此 Tm³⁺ 离子之间的交叉弛豫必须涉及格位振动能量对能隙的补偿. 从图 5 中还可看出在发射和吸收之间仍有少量重叠, 因此也存在通过 Tm³⁺ 离子之间直接能量传递而引起的交叉弛豫, 这与在 GeGaS 系玻璃中有所差异^[3].

表 2 列出了不同浓度时 Tm^{3+} 离子的荧光有效线宽 $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ 、荧光半高宽 FWHM 以及峰值受激发射截面 σ_e^{peak} . 从表中可看出随 Tm^{3+} 离子浓度的增大, 线宽相应增加, 而峰值受激发射截面则减少, 但增加或减少的幅度都不是很大, 这说明 Tm^{3+} 离子的浓度对其在

玻璃中所处的配位场环境并无太大的影响. 表 2 还列出了 Tm^{3+} 离子在几种不同玻璃基质中的线宽和峰值受激发射截面, 从表中可见, 与硝酸盐玻璃和氟化物玻璃相比, 重金属氧化物玻璃在带宽方面有着较大的优势, 受激发射截面也稍高于氟化物玻璃.

表 2 Tm^{3+} 离子在不同玻璃系统中的 $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ 、FWHM 和 σ_p

基质玻璃	$\Delta\lambda_{\text{eff}}/\text{nm}$	FWHM/nm	$\sigma_e^{\text{peak}}/10^{-21}\text{cm}^2$
BG2	122	120	2.23
BG3	123	122	2.20
BG4	125	123	2.18
BG5	126	123	2.15
$\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{ZnO}^{[5]}$	98.4	98.5	3.39
ZBLAN ^[4]	-	76	1.80
$\text{PbO-PbF}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{[1]}$	-	-	1.92

3.3. 荧光寿命和无辐射概率

荧光寿命是掺稀土玻璃的一个重要性质参数, 图 6 给出了不同 Tm^{3+} 离子浓度时的荧光寿命. 从图可见, 随着离子浓度的增加, 荧光寿命呈线性下降,

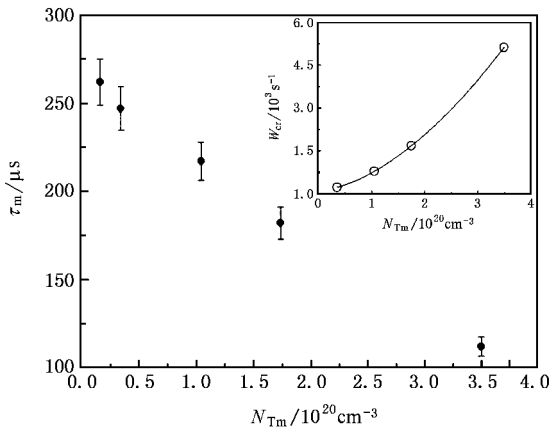


图 6 不同 Tm^{3+} 离子浓度时的荧光寿命. 内插图表示了交叉弛豫速率与 Tm^{3+} 浓度之间的关系

这是由于 Tm^{3+} 离子之间的交叉弛豫(${}^3\text{H}_4, {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4, {}^3\text{F}_4$)所引起的. 从不同离子浓度的寿命测试结果中可以估算 Tm^{3+} 离子间的交叉弛豫速率^[1]:

$$\frac{1}{\tau_m} = \frac{1}{\tau_r} + W_{\text{mpr}} + W_{\text{cr}}, \quad (1)$$

式中 τ_m 和 τ_r 分别表示测量的荧光寿命和辐射寿命, W_{mpr} 和 W_{cr} 分别表示多声子弛豫和交叉弛豫速率. 当 Tm^{3+} 离子浓度足够低时(在本实验中为 0.05mol%), 可以认为交叉弛豫速率较小并可被忽略. 在这种情况下, 上式可简化成

$$W_{\text{mpr}} = \frac{1}{\tau_m(0.05)} - \frac{1}{\tau_r}. \quad (2)$$

另一方面, Tm^{3+} 离子之间的交叉弛豫依赖于离子间距. 因此当稀土离子掺杂浓度较高时(在本实验中为 1.0mol%) 必须考虑交叉弛豫的作用. 在这种情况下, 上式变成

$$W_{\text{cr}} = \frac{1}{\tau_m(1.0)} - \frac{1}{\tau_r} - W_{\text{mpr}}. \quad (3)$$

联立(2)式和(3)式可消去 W_{mpr} , 这时可得到交叉弛豫的计算公式

$$W_{\text{cr}} = \frac{1}{\tau_m(1.0)} - \frac{1}{\tau_m(0.05)}. \quad (4)$$

对不同浓度样品的计算结果表明, 交叉弛豫速率与 Tm^{3+} 浓度的平方成正比, 随着掺杂浓度的增加, W_{cr} 增加很快, 如图 6 内插图所示. 从图 6 内插图的拟合结果中可算出当 Tm^{3+} 掺杂量为 1.0wt% 时, 交叉弛豫速率为 2946.5s^{-1} , 此值与 Yamauchi 等^[1]报道的数值非常接近. 因此如何优化基质玻璃组成和稀土离子掺杂浓度、在保证获得良好光谱性能的同时尽量降低交叉弛豫速率是一个值得关注的问题.

4. 结 论

我们报道了掺 Tm^{3+} 离子的 $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 玻璃的光谱性质. 通过吸收光谱计算了不同掺杂浓度时 JO 强度参量以及自发辐射概率、荧光分支比和辐射寿命等. JO 强度参量计算结果表明不同浓度的 Tm^{3+} 离子在同一基质玻璃中其周围的配位场特性并无太大改变. 对荧光光谱的分析和计算表明, 在该玻璃系统中有着较硝酸盐玻璃和氟化物玻璃大

的荧光 linewidth (~ 123nm), 并且峰值吸收截面也稍大于氟化物玻璃 (~ $2.2 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$). 随 Tm^{3+} 离子掺杂浓度增加, 荧光寿命呈线性下降, 而交叉弛豫速率随

浓度的平方而迅速增加. 上述研究结果表明, $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 玻璃是一种理想的 S 波段宽带光纤放大器基质材料.

- [1] Yamauchi H , Murugan G S , Ohishi Y 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 7212
 [2] Jerez V A , Araujo C B , Messaddeq Y 2003 *SPIE* **4829** 85
 [3] Han Y S , Heo J , Shin Y B 2003 *J. Non-Cryst. Solids* **316** 302
 [4] Shen S , Naftaly M , Jha A *et al* 2001 *OFC* (Optical Society of American , Anaheim , 2001) , P. TuQ6
 [5] Che H , Liu Y H , Yao X X *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4427 (in Chinese) [陈 鹤、刘粤惠、姚小旭等 2005 物理学报 **54** 4427]
 [6] Han Y S , Song Y H , Heo J 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 2817
 [7] Song J H , Heo J , Park S H 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 9441
 [8] Choi Y G , Kim K H , Heo J 1999 *J. Am. Ceram. Soc.* **82** 2762
 [9] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
 [10] Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511
 [11] Choi Y G , Kim K H , Chernov V A *et al* 1999 *SPIE* **3849** 169

Spectroscopic properties of Tm^{3+} ions in heavy metal oxide glasses for S-band optical amplifications^{*}

Yang Gang-Feng[†] Zhang Qin-Yuan Shi Dong-Mei Deng Zai-De Jiang Zhong-Hong

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

(Received 25 October 2005 ; revised manuscript received 16 November 2005)

Abstract

The spectroscopic properties of Tm^{3+} ions in $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ glasses were investigated through the absorption , emission , and lifetime measurements . The JO intensity parameters , the spontaneous emission probability , the fluorescence branching ratio , and the radiative lifetime were calculated using the Judd-Ofelt theory . From the measured 1470nm band emission spectra , we found the FWHM was ~ 122nm and the peak stimulated emission cross-section was ~ $2.2 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, but the measured lifetimes decreased with the Tm^{3+} ion concentration increasing and the increase of cross relaxation rates was a function of the square of the Tm^{3+} ion concentration . As a result , $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ glasses were still thought to be a promising host material for potential S-band optical fiber amplifiers .

Keywords : heavy metal oxide glass , Tm^{3+} ion , S-band fiber amplifier , spectroscopic property

PACC : 7840 , 2110J , 4270C

^{*} Project supported by National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50472053) and the Key Laboratory of Specially Functional Materials and Advanced Manufacturing Technology , SCUT , Ministry of Education , China .

[†] E-mail : gfyang@scut.edu.cn