

掺铒高硅氧玻璃光谱性质的研究*

达 宁¹⁾²⁾ 杨旅云¹⁾²⁾ 彭明营¹⁾²⁾ 孟宪庚¹⁾²⁾ 周秦岭¹⁾ 陈丹平^{1)†} 赤井智子³⁾ 角野广平³⁾

1) 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

2) 中国科学院研究生院, 北京 100080)

3) 日本产业技术综合研究所, 大阪 563-8577 日本)

(2005 年 7 月 8 日收到; 2005 年 11 月 17 日收到修改稿)

应用 Judd-Ofelt 理论计算了新型掺铒高硅氧玻璃中铒离子的强度参量 Ω_t ($t = 2, 4, 6$), $\Omega_2 = 8.15 \times 10^{-20}$, $\Omega_4 = 1.43 \times 10^{-20}$, $\Omega_6 = 1.22 \times 10^{-20}$, 相比于其他氧化物玻璃, 表现出较大的 $\Omega_{2,6}$ 值, 反映了铒离子周围的近邻结构不对称性和 Er-O 键的离子键成分较高. 利用 McCumber 理论计算得到了能级 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁的受激发射截面为 $\sigma_e = 0.51 \text{ pm}^2$. 这种高硅氧玻璃掺铒离子浓度尽管高于石英光纤的掺杂浓度 10 倍左右, 其荧光寿命和量子效率仍达到 6.0ms 和 66.0%, 有可能成为新的光学放大和微片激光材料.

关键词: 掺铒高硅氧玻璃, Judd-Ofelt 理论, 量子效率

PACC: 4270C, 4279, 6146

1. 引 言

掺铒石英光纤放大器(EDFA)目前已经成为光纤通信系统中必不可少的关键器件. 但是, 稀土离子掺杂的石英玻璃存在着一些不足: 一是掺杂离子浓度不高, 这是因为稀土离子在石英玻璃中容易自发形成团簇, 引起浓度淬灭^[1]. 为弥补此不足, 掺稀土离子石英玻璃只能在光纤中得到应用, 因为长距离的光纤可以弥补低浓度的低吸收问题. 但是, 低浓度会使得光纤的单位长度的增益小, 不利于器件小型化的发展. 二是铒离子在石英玻璃中发光带宽较窄, 为放大带宽的扩展带来了困难. 所以, 尽管掺稀土离子石英玻璃光纤已经在光纤通信系统中得到了应用, 但如果能够研究发现一种合适的基质材料或者是制备方法, 不仅使得石英玻璃的基本特性得到保持, 同时又有较高的离子掺杂浓度和较宽的发射带宽, 无疑可以弥补目前掺稀土离子石英玻璃的不足, 拓宽其应用范围.

为了抑制浓度淬灭, 几十年来, 国内外的科学家们已经做了大量的研究工作, 人们采用了 CVD^[1]和溶胶-凝胶^[2]等方法, 试图获得石英发光和激光玻璃, 但都没能明显地增强它们的发光强度. 具有纳米

级孔的微孔高硅氧玻璃其微孔分布均匀, 比表面活性大, 可以使稀土和过渡金属等发光离子在玻璃中得到充分分散, 再经过比玻璃熔融温度低的固相烧结就可以消除微孔而得到密实透明的高硅氧玻璃. 由于没有高温熔融过程, 稀土和过渡金属离子迁移困难, 难以形成产生团簇的自发行. 用这种方法有可能在一定程度上抑制浓度淬灭, 提高掺杂玻璃的发光强度, 并且实验测得 1530nm 处的发光带宽得到增加. 这种烧结的高硅氧玻璃中二氧化硅的含量超过 96%, 其性质接近于石英玻璃. 我们通过在纳米多孔高硅氧玻璃中掺入铕等发光活性离子, 进行还原烧结, 得到了量子效率超过了 90% 的多种发蓝光的高硅氧玻璃^[3], 掺入钕离子获得了高硅氧微片激光玻璃^[4]. 本文制备了掺铒离子的烧结高硅氧玻璃, 研究了铒离子在这种高硅氧玻璃的吸收光谱和荧光光谱. 利用 Judd-Ofelt 理论^[5,6]和 McCumber 理论分析了吸收光谱和荧光光谱性质, 并比较了掺铒高硅氧玻璃与其他基质玻璃的光谱性质.

2. 实 验

实验所采用的高硅氧玻璃是通过碱硼硅酸盐玻璃分相方法来制备的^[7]. 先制备重量百分比为

* 国家自然科学基金(批准号 50125258 和 60377040)和上海市科委纳米专项(批准号 0352nm042)资助的课题.

† 通信联系人. E-mail: ndanju@mail.siom.ac.cn

61.5% SiO₂-27.0% B₂O₃-3.0% Al₂O₃-8.5% Na₂O 的碱硼硅酸盐玻璃.将分析纯的 SiO₂, H₃BO₃, Al(OH)₃ 和 Na₂CO₃ 的试剂,根据组成要求按比例称取混合料 50g,混合均匀,放入铂金坩埚,在 1400℃ 温度下熔融 3—4h 后,将玻璃熔液浇注在室温的石墨板上,然后将浇注出的碱硼硅酸盐玻璃置于马弗炉中在 570℃ 下热处理 40h,使玻璃产生分相.接着将分相后的碱硼硅酸盐玻璃放入浓度为 3mol/L 的硝酸溶液中,在 90℃ 的温度下进行 24h 的酸处理,以溶去分相玻璃中的富硼相,之后,将剩余的部分用去离子水多次清洗,就可以得到具有连通结构的多孔高硅氧玻璃.经化学分析得到该高硅氧玻璃的组成为: 97.0% SiO₂-2.1% B₂O₃-0.9% Al₂O₃-0.04% Na₂O. 微孔占玻璃的体积约为 25%,孔径分布在 1.0—5.0nm. 随后这种经过干燥后的多孔玻璃浸入硝酸铈浓度为 0.015—0.15mol/L 的硝酸溶液中 0.5h,然后在室温下进行干燥,最后在 1100℃ 下对掺入铈离子的多孔玻璃烧结 2h,以消除微孔和微孔中的大部分羟基,形成密实透明的高硅氧玻璃.所得样品的离子摩尔浓度百分比为 0.34% (6.67 × 10¹⁹ 离子/cm³). 烧结后的玻璃被加工成 10.0mm × 10.0mm × 1.2mm 大小的样品用于光谱测试.掺铈高硅氧玻璃的折射率 n_d 测试在 V 棱镜折射仪上进行,用氢灯 (486.1nm) 钠灯 (589.3nm) 氦氖灯 (632.8nm) 作为标准光源,分别测定玻璃样品的 N_e 、 N_d 和 N_f 三线的折射率.然后利用 Cauchy 色散公式来估算其他波长的折射率.采用排水失重法测得玻璃的密度为 1.98g/cm³,采用 PERKIN-ELMER LAMBDA 900UV/VIS/NIR 型分光光谱仪测量样品的吸收光谱,光谱仪测量范围为 190—1700nm. 荧光光谱采用近红外波段 ZOLIX SBP300 型荧光光谱仪测试,用 808nm 半导体激光器

作为抽运源. Er³⁺ 的 ⁴I_{3/2} 能级的荧光寿命用 808nm 激光二极管作为抽运源,寿命大小由示波器 (Tektronix TDS3052) 直接读出.所有测试均在室温下进行.

3. 结果与讨论

3.1. 吸收光谱

图 1 为多孔高硅氧玻璃中 Er³⁺ 的吸收光谱,在 300—700nm 可见光区域可观察到 7 个吸收峰,它们分别对应从 Er³⁺ 基态到 ⁴F_{9/2}, ⁴S_{3/2}, ⁴H_{11/2}, ⁴F_{7/2}, ⁴F_{5/2}, ⁴H_{9/2}, ⁴G_{11/2} 的吸收跃迁,吸收中心波长分别为 654, 545, 522, 488, 449, 407, 379nm.

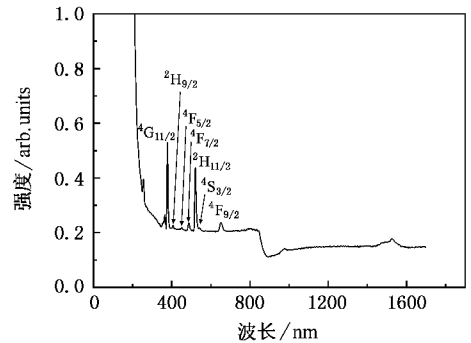


图 1 掺铈高硅氧玻璃的吸收光谱

根据吸收光谱计算了 Er³⁺ 各个峰值的吸收截面 Σ_{abs} , 如表 1 所示. 其中 f_{abs} 是电偶极跃迁振子强度理论值; f_{md} 是磁偶极跃迁振子强度理论值; f_{ed} 是电偶极跃迁振子强度与磁偶极跃迁振子强度之和; Refractive index 是计算值.

表 1 Er³⁺ 的电偶极跃迁振子强度, 吸收截面

跃迁态	f_{abs}	f_{md}	f_{ed}	λ /nm	Refractive index	$\Sigma_{abs}/10^{-20}$ cm ²
⁴ I _{3/2}	1.70 × 10 ⁻⁶	4.67 × 10 ⁻⁷	1.23 × 10 ⁻⁶	1509.7	1.4538	0.7087
⁴ I _{11/2}	6.30 × 10 ⁻⁷		6.30 × 10 ⁻⁷	973.4	1.4560	
⁴ I _{9/2}	2.40 × 10 ⁻⁷		2.40 × 10 ⁻⁷	797.1	1.4580	1.2886
⁴ F _{9/2}	1.86 × 10 ⁻⁶		1.86 × 10 ⁻⁶	653.9	1.4611	1.5562
⁴ S _{3/2}	4.50 × 10 ⁻⁷		4.5 × 10 ⁻⁷	542.9	1.4658	1.3270
² H _{11/2}	1.09 × 10 ⁻⁵		1.09 × 10 ⁻⁵	522.2	1.4671	4.0517
⁴ F _{7/2}	1.77 × 10 ⁻⁶		1.77 × 10 ⁻⁶	488.1	1.4697	1.5375
⁴ F _{3/2, 5/2}	8.30 × 10 ⁻⁷		8.30 × 10 ⁻⁷	449.5	1.4737	1.3357
² H _{9/2}	6.9 × 10 ⁻⁷		6.9 × 10 ⁻⁷	407.6	1.4798	1.4252
⁴ G _{11/2}	1.95 × 10 ⁻⁵		1.95 × 10 ⁻⁵	379.0	1.4855	5.1878
² G _{7/2} , ² K _{15/2} , ² G _{9/2}	1.26 × 10 ⁻⁷		1.26 × 10 ⁻⁷	363.7	1.4894	1.9038

3.2. 光谱参量计算

利用 Judd-Ofelt 理论计算钇离子在高硅氧玻璃中的强度参量,如强度参量 Ω_t ($t = 2, 4, 6$)、自发辐射跃迁概率、辐射寿命、量子效率等.利用强度参量 Ω_t 进一步计算得到了电偶极谱线强度 S_{ed} ,自发辐射概率 A_{ed} ,辐射寿命 τ 等.按照 Judd-Ofelt 理论,稀土离子 $4f^N$ 电子组态的 SLJ 能级跃迁到 $S'L'J'$ 能级的谱线强度 S 为

$$S_{ed}(J - J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |aJ \parallel U_{(t)} \parallel bJ'|^2, \quad (1)$$

式中 Ω_t 为谱线强度参量,取决于基质材料的配位特性; J, J' 分别为初态和末态总角动量量子数; $|aJ \parallel U_{(t)} \parallel bJ'|$ 为约化矩阵元,不随玻璃基质变化^[8].根据测得的吸收光谱,利用最小二乘法拟合曲线,计算得到了钇离子谱线强度参量 Ω_t ($t = 2, 4, 6$).经计算, Er^{3+} 在高硅氧玻璃中的强度参量分别为: $\Omega_2 = 8.15 \times 10^{-20}$, $\Omega_4 = 1.43 \times 10^{-20}$, $\Omega_6 = 1.22 \times 10^{-20}$.表 2 列出了各种具有代表性的其他掺钇离子玻璃基质的强度参量 Ω_t .

表 2 钇离子在各种玻璃基质的强度参量 Ω_t (10^{-20} cm^2)

玻璃	Ω_2	Ω_4	Ω_6
Aluminate ^[9]	5.60	1.60	0.61
Phosphate ^[9]	6.65	1.52	1.11
Germanate ^[9]	5.81	0.85	0.28
Fluorophosphates ^[9]	2.91	1.63	1.26
Silicate ^[9]	4.23	1.04	0.61
Tellurite ^[10]	4.74	1.62	0.64
Aluminosilicate ^[11]	8.20	1.56	1.25
Porous silica (this work)	8.15	1.43	1.22

钇离子在高硅氧玻璃中的强度参量值与在铝硅酸盐玻璃(61.9SiO₂-20.6Al₂O₃-17.2Na₂O-0.34Er₂O₃)中的强度参数值比较接近^[11],这也许反映了在这种高硅氧玻璃中,钇离子周围的近邻结构类似于铝硅酸盐玻璃中钇离子周围的结构.如上所述,稀土离子在石英玻璃中容易自发形成团簇^[6],反映了稀土离子与石英玻璃的结构单元 SiO₄ 的亲水性较差.在稀土掺杂的石英玻璃中添加氧化铝,可以明显增加稀土离子在石英玻璃中的分散性^[12-14],这反映了稀土离子与玻璃中的 AlO₄ 和 AlO₆ 结构单元的亲水性比较好,说明稀土离子易与铝氧多面体相结合;另一

方面,也可能是邻接铝氧多面体的钇离子的化学性质产生了变化,增加了钇离子与 SiO₄ 结构单元的亲水性.化学分析的结果显示在这种多孔高硅氧玻璃中,还含有 0.9% 的氧化铝,这些少量的铝离子在这种多孔高硅氧玻璃中的分布,会对钇离子的发光有着重要影响.在制备多孔高硅氧玻璃的工艺中,其中一个重要的步骤就是使碱硼硅酸盐玻璃产生分相,分成富硅相和富硼相.实验显示^[15],碱金属离子完全富积在富硼相,铝离子分布在分相界面附近,因此酸处理过程中,90% 以上的硼和钠离子被溶解掉了,但铝离子仅被酸溶掉 70% 左右,未被溶掉的铝离子可能主要分布在高活性的多孔高硅氧玻璃的表面附近,加上稀土离子亲铝氧多面体而不亲硅氧多面体,以溶液形式进入到多孔高硅氧玻璃中的钇离子将优先与铝氧多面体中的氧离子相结合.所以,尽管这种多孔高硅氧玻璃中的铝离子的含量不高,但也可能与高铝离子的含量玻璃中的铝离子发挥同样的作用.因而表现在它们的钇离子谱线强度参量 Ω_t 值比较接近.

根据稀土光谱理论^[16], Ω_2 与稀土离子的超敏跃迁有关.玻璃结构中稀土离子的极化和不对称环境对超敏跃迁有显著的影响:玻璃结构的不对称性和稀土离子的极化性越高,相应的超敏跃迁也越强, Ω_2 也越大,同时 Ω_2 越大,玻璃基质的共价性越强.由表 2 可以看出高硅氧玻璃有较大的 $\Omega_{2,6}$ 值,与铝硅酸盐玻璃中比较接近,表明高硅氧玻璃中的钇离子周围可能存在有 AlO₄ 和 AlO₆ 多面体以及 SiO₄ 多面体.但是,相比于 AlO₄ 多面体,AlO₆ 多面体的离子性比较强,因此,可以推测钇离子近邻周围,AlO₆ 多面体不会多,主要是共价性较强的 AlO₄ 和 SiO₄ 多面体.另一方面,钇离子的 Ω_6 值随着玻璃结构中 Er-O 或者是 Er-F 的离子性的增大而增大^[11],由表 2 可以看到氟化物玻璃的 Ω_6 值明显较大,这是因为氟离子的电负性高于氧离子,与金属离子形成的化合键中离子性成分比较高.在氧化物玻璃中,通常玻璃形成体的阳离子与氧离子形成的化合键中共价性成分比较高,例如 Si—O, P—O, B—O 以及 AlO₄ 的 Al—O.玻璃形修饰体的阳离子与氧离子形成的化合键中离子性成分比较高,例如 Na—O, K—O 和 Ca—O 等.在这种高硅氧玻璃中,几乎不存在有碱金属和碱土金属离子,但如果铝离子是以 AlO₄ 的形式存在,就必然有阳离子作为电荷补偿离子分布在 AlO₄ 的

附近,这种阳离子在玻璃中与碱金属和碱土金属离子作用相似,是玻璃形修饰体,与周围的氧离子以离子键相结合的成分比较大.显然,在这个高硅氧玻璃中,铟离子担负着这种阳离子的作用,因而表现在它的强度参量 Ω_6 值比较大.因此,我们可以认为,不同于一般的方法直接由原料制备的掺铟氧化物玻璃,在多孔玻璃中浸入铟离子,然后进行烧结处理,这种情况下,铟离子与周围氧离子的共价性要比传统制备的掺铟玻璃弱.

由稀土离子在玻璃基质中的强度参量,利用(2), (3)式计算 Er^{3+} 的自发辐射跃迁概率和辐射寿命

$$A_{\text{ed}}(J - J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3\hbar(2J+1)\lambda^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \times S_{\text{ed}}(J - J'), \quad (2)$$

$$\tau_{\text{ir}} = \frac{1}{\sum_j A(i, j)}, \quad (3)$$

式中 \hbar 为普朗克常数, λ 为发射波长, e 为电子电量, n 是样品的折射率.表3为计算得到的 Er^{3+} 在高

表3 Er^{3+} 在高硅氧玻璃中的电偶极谱线强度、自发辐射跃迁概率及辐射寿命

跃迁	λ/nm	$[U^{(2)}]^2$	$[U^{(4)}]^2$	$[U^{(6)}]^2$	$S_{\text{ed}}/10^{-20} \text{cm}^2$	$A_{\text{ed}}/\text{s}^{-1}$	$A_{\text{ml}}/\text{s}^{-1}$	$\tau_{\text{rad}}/\text{ms}$
$^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	1511	0.0188	0.1176	1.4617	2.1114	77	32.95	9.1
$^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	976	0.0259	0.0001	0.3994	0.7002	95		10.5
$\rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	2754	0.021	0.11	1.04	1.6021	10	8.38	
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	802	0	0.1452	0.0064	0.2158	53		
$\rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	1707	0.0003	0.0081	0.64	0.7977	20		
$\rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	4490	0	0	0	0	0	1.74	
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	654	0	0.5655	0.4651	1.3794	619		1.6
$\rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	1154	0.0096	0.1576	0.087	0.4105	34		
$\rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	1985	0.0671	0.0088	1.2611	2.1035	34		
$\rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	3559	0.096	0.0061	0.012	0.8056	2		
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	545	0	0	0.2285	0.2798	217		
$\rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	852	0	0	0.3481	0.4262	87		
$\rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	1233	0	0.0037	0.0789	0.1019	7		
$\rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	1700	0	0.0729	0.256	0.4179	11		
$^4\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	522	0.7056	0.4109	0.087	6.4441	5690		0.17
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	488	0	0.1467	0.6273	0.9782	1057		0.85
$^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	449	0	0	0.2237	0.2739	380		
$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	449	0	0	0.1204	0.1474	205		
$^4\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	407	0	0.078	0.17	0.3199	596		
$\rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	557	0.073	0.12	0.41	1.2687	922		
$\rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	669	0.077	0.11	0.096	0.9025	379		
$\rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	828	0.0076	0.005	0.0028	0.0725	16		
$\rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	3770	0.01	0.03	0.059	0.1967	0		
$^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	379	0.9178	0.5271	0.1197	8.3795	19330		
$\rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	506	0.1011	0.2642	0.255	1.5143	1468		
$\rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	620	0.0002	0.493	0.0144	0.7253	382		
$\rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	719	0.0645	0.0117	0.0467	0.5995	203		
$\rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	901	0.4436	0.0388	0.0104	3.6827	632		
$\rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$	1383	0.0006	0.16	0.11	0.3687	18		
$^4\text{G}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	363	0	0.0511	0.0002	0.0734	193		
$^2\text{K}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	363	0.0219	0.0041	0.0758	0.2771	728		
$^2\text{G}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	363	0	0.0174	0.1163	0.1673	439		

硅氧玻璃中的电偶极谱线强度、自发辐射跃迁概率及辐射寿命,计算得到 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 辐射寿命为9.1ms.量子效率 η 是衡量一种掺活性离子玻璃发光特性的重要参数,可由(4)式计算得到

$$\eta = \tau_{ir} / \tau_{rad}, \quad (4)$$

其中 τ_{ir} 为实验测得荧光寿命, τ_{rad} 为计算得到的 Er^{3+} 的 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 辐射寿命.实验测得 τ_{ir} 为6.0ms,计算得到 $\tau_{rad} = 9.1ms$.根据(4)式计算,量子效率为66.0%.具有同样大小的谱线强度参量 Ω_i 值的铝硅酸盐玻璃的量子效率约为80%^[11],显然,这种钕离子掺杂的高硅氧玻璃的量子效率偏低.原因是理论计算得到的 τ_{rad} 与基质的折射率有关,折射率越大, τ_{rad} 越小,而实验测得的高硅氧玻璃的折射率主要是整个基质的平均折射率,事实上,钕离子周围由于含有较多的铝氧多面体,其局域折射率可能会较高,这样,按计算平均折射率计算得到的 τ_{rad} 偏大,使得量子效率较铝硅酸盐玻璃低.

表4 不同基质玻璃中 Er^{3+} 离子 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁的FWHM, σ_c 和FWHM $\times \sigma_c$ 比较

玻璃	铈酸盐	碲酸盐	锗酸盐	磷酸盐	硅酸盐	高硅氧玻璃
FWHM/nm	79	65	42	37	40	45
$\sigma_c/10^{-20}cm^2$	0.70	0.75	0.57	0.64	0.55	0.51
FWHM $\times \sigma_c$	55.4	48.8	23.9	23.7	22.0	23.0

根据 McCumber 理论^[17],跃迁 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 的发射截面可由跃迁 ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ 的吸收截面得到(5)式:

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \exp[(\epsilon - \kappa\nu)/kT], \quad (5)$$

式中 ϵ 是与温度有关的激发能量,其物理意义是:保持温度不变,把 Er^{3+} 离子从基态 ${}^4I_{15/2}$ 激发到 ${}^4I_{13/2}$ 所需的自由能. ϵ 确定的近似公式为

$$\exp(\epsilon/kT) = 1.12 \exp(E_0/kT), \quad (6)$$

E_0 为上能级对应的能量,求得 $\epsilon = 6552cm^{-1}$, k 为玻尔兹曼常数, T 为样品温度.计算得跃迁 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 的发射截面 $\sigma_e(\lambda) = 5.10 \times 10^{-21}cm^2$.根据 Judd-Ofelt 理论,受激发射截面 σ_e 与折射率成正比^[11]. σ_e 和FWHM对于光纤放大器实现带宽宽和高增益放大非常重要.光纤放大器的带宽特性可用FWHM $\times \sigma_e$ 的乘积来衡量.乘积越大,带宽特性越好^[18].不同基质玻璃中 Er^{3+} 离子 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁发射的FWHM, σ_e 和FWHM $\times \sigma_e$ 值如表4所示.由表4可知高硅氧玻璃受激发射截面比其他基质小,这是由于样品的折射率较小.尽管掺钕高硅氧玻璃的FWHM $\times \sigma_e$ 的

3.3. 荧光光谱

图2是 Er^{3+} 的荧光光谱.最高峰对应于 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁.中心波长在1530nm,荧光半高宽(FWHM)为45nm,如表4所示,低于重金属玻璃,但比其他氧化物玻璃的荧光半高宽要高.

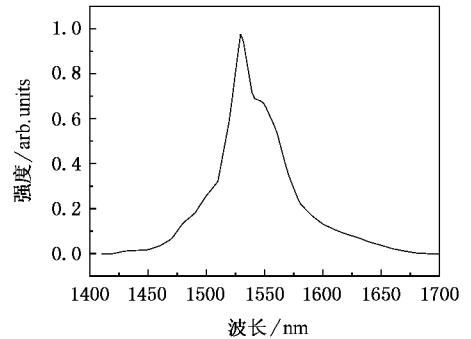


图2 掺钕高硅氧玻璃的荧光光谱

乘积与碲酸盐和铈酸盐玻璃相比较小,但与磷酸盐、锗酸盐和硅酸盐玻璃相当,由于高硅氧玻璃的玻璃转变温度超过1100 $^{\circ}C$,并且有着良好的机械强度和化学稳定性,耐热冲击,它将可能成为一种新的光学放大和微片激光材料.

4. 结 论

应用 Judd-Ofelt 理论计算得到高硅氧玻璃的强度参量 $\Omega_2 = 8.15 \times 10^{-20}$, $\Omega_4 = 1.43 \times 10^{-20}$, $\Omega_6 = 1.22 \times 10^{-20}$.分析计算结果显示,在高硅氧玻璃中钕离子近邻结构的不对称环境较大, $Er-O$ 键的共价性较其他基质弱.该高硅氧玻璃中钕离子浓度达到3400ppm,高于掺钕石英光纤10倍左右,其荧光寿命和量子效率仍然分别为6.0ms和66.0%,没有产生一般石英玻璃基质中容易出现的严重的浓度淬灭现象.由于计算得到的强度参量 Ω_2 与文献报道的铝硅酸盐玻璃的值比较接近,可以认为在这种玻璃中,钕离子周围的近邻结构类似于铝硅酸盐玻璃中钕离

子周围的结构,铝离子的存在对铟离子的发光有着重要的作用,改变玻璃中铝离子的含量有可能得到高量子效率的掺稀土离子高硅氧玻璃.这种掺铟高硅氧玻璃在 1530nm 处有较大的受激发射截面($\sigma_e =$

0.51pm^2)和荧光半高宽($\text{FWHM} = 45\text{nm}$),这些性质显示这种玻璃有可能成为一种新型的光纤放大器和微片激光基质材料.

- [1] Arai K , Namikawa H , Kumata K 1986 *J. Apply. Phys.* **59** 3430
- [2] Sun K , Lee W H , Risen W M JR 1987 *J. Non-Cryst. Solids* **92** 145
- [3] Chen D , Hiroshi M , Akai T , Yazawa T 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 231908
- [4] Xia J , Chen D , Qiu J , Zhu C 2005 *Optical Letter.* **30** 47
- [5] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [6] Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511
- [7] Northwest Light Industry Academy 2004 *Glass Technology Methods* (in Chinese) [Beijing : China Light Industry Press] p494 [西北轻工工业学院 2004 玻璃工艺学(北京 : 中国轻工业出版社)第 494 页]
- [8] Camalll W T , Fields P R , Wybourne B G 1965 *J. Chem. Phys.* **42** 3997
- [9] Zou X , Izumitani T 1993 *J. Non-Cryst. Solid.* **162** 68
- [10] Yang Jianhu , Dai Shixun , Hu Lili 2003 *Acta Optica Sinica* **23** 210 (in Chinese) [杨建虎 2003 光学学报 **23** 210]
- [11] Tanaba S 1999 *J. Non-Cryst. Solids* **259** 1
- [12] Mack H *et al* 1983 *Chem. Phys. Lett.* **99** 238
- [13] McGahay V , Tomozawa M 1993 *J. Non-Cryst. Solids* **159** 246
- [14] Sen S , Stebbins J F 1995 *J. Non-Cryst. Solids* **188** 54
- [15] Chen D , Masui H , Akai T , Yazawa T 2003 *Ceramic Transactions.* **143** 23
- [16] Zhang S Y , Bi X Z 1991 *Theory of Rare-earth Spectrum* (in Chinese) [Changchun : Jilin Science and Technology Press] p155 [张思远、毕宪章 1991 稀土光谱理论(长春 : 吉林科技出版社)第 155 页]
- [17] McCumber D E 1964 *Phys. Rev.* **134** A299
- [18] Ma Hong-Ping , Xu Shi-Qing , Jiang Zhong-Hong 2004 *Acta. Phys. Sin.* **53** 378 (in Chinese) [马红萍 2004 物理学报 **53** 378]

Spectral properties of Er^{3+} doped high silica glass^{*}

Da Ning^{1,2)} Yang Lü-Yun^{1,2)} Peng Ming-Ying^{1,2)} Meng Xian-Geng^{1,2)}
Zhou Qing-Ling¹⁾ Chen Dan-Ping¹⁾ Tomoko Akai³⁾ Kohei Kadono³⁾

1 *Photo Craft Project , Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 201800 , China*

2 *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China*

3 *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology , Osaka 563-8577 , Japan*

(Received 8 July 2005 ; revised manuscript received 17 November 2005)

Abstract

The Judd-Ofelt intensity parameter Ω_t of a novel Er^{3+} doped high silica glass was calculated. The large values of Ω_2 ($\Omega_2 = 8.15 \times 10^{-20}$, $\Omega_6 = 1.22 \times 10^{-20}$) indicate that the local structure of Er^{3+} has higher asymmetry and lower covalency than other oxide glasses. McCumber theory was used to calculate the stimulated emission cross section of $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ transition, the result was 0.51pm^2 . Despite the Er^{3+} -doped concentration in high silica glass being about ten times greater than that in silica fiber, its fluorescence lifetime and quantum efficiency were 6.0ms and 66.0%, respectively. This novel Er^{3+} -doped glass can be used in optical amplification and microchip laser.

Keywords : Er^{3+} doped high silica glass , Judd-Ofelt theory , quantum efficiency

PACC : 4270C , 4279 , 6146

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50125258 , 60377040) and the Shanghai Nano-tech Promote Center (Grant No. 0352nm042)

† Corresponding author. E-mail : ndanju@mail.siom.ac.cn