

掺铒硝酸盐玻璃中的协作上转换能量转移*

周亚训^{1)†} 戴世勋²⁾ 周 灵²⁾ 徐铁峰²⁾ 聂秋华²⁾ 黄尚廉¹⁾

1) 重庆大学光电技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044)

2) 宁波大学信息科学与工程学院, 宁波 315211)

(2007 年 6 月 28 日收到, 2008 年 9 月 11 日收到修改稿)

研制了组分为 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ (TZN) 和 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$ (TZL) 掺铒硝酸盐玻璃, 测试了硝酸盐玻璃中 Er^{3+} 离子 $^4I_{13/2}$ 能级荧光特性. 结果发现, 在较高的 Er^{3+} 离子掺杂浓度下, 硝酸盐玻璃的荧光强度随着 Er^{3+} 离子掺杂浓度的提高而减小. 分析表明, 对于除水处理后的硝酸盐玻璃样品, Er^{3+} 离子间的协作上转换引起的无辐射能量转移是导致荧光强度猝灭的主要因素. 通过对测量到的归一化荧光强度衰减曲线的拟合, 进一步得到了协作上转换能量转移系数 $C_{\text{TZN}} = 3.27 \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$ 和 $C_{\text{TZL}} = 3.01 \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$. 同时, 计算得到了 Er^{3+} 离子临界浓度 $Q_{\text{TZN}} = 11.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 和 $Q_{\text{TZL}} = 11.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 以及临界相互作用距离 $R_{\text{TZN}} = 0.597 \text{ nm}$ 和 $R_{\text{TZL}} = 0.587 \text{ nm}$. 与报道的其他玻璃相比, 研制的硝酸盐玻璃具有较好的稀土 Er^{3+} 离子溶解性、较小的协作上转换能量转移速率, 是一种比较理想的用于宽带放大的掺铒玻璃基质.

关键词: 硝酸盐玻璃, 荧光特性, 协作上转换能量转移, 浓度猝灭

PACC: 7855, 4270C, 7840

1. 引 言

近年来, 波分复用 (wavelength division multiplexing, WDM) 系统的高速大容量以及集成化趋势迫切需要小型化的宽带掺铒光纤放大器, 具有极高单位长度增益和宽带放大能力的掺铒硝酸盐玻璃光纤成为当前 C+L 波段宽带光纤放大器的研究热点^[1,2].

研究显示^[3], 掺铒硝酸盐玻璃在 $1.55 \mu\text{m}$ 波段处具有较大的受激发射截面, 在 1600 nm 波长附近大约是硅酸盐和氟化物玻璃基质的两倍左右, 具备了潜在的宽带放大能力. 同时, 硝酸盐玻璃基质具有较好的稀土离子溶解性, Er^{3+} 离子掺杂浓度可以达到 4000×10^{-6} 以上, 远高于硅酸盐玻璃. 因此, 获得相同的信号增益, 掺铒硝酸盐玻璃光纤长度可以减少 1—2 个数量级. 当然, WDM 系统的集成化趋势对于放大器单位长度增益的要求是没有止境的, 这就需要进一步寻找具有更好稀土离子溶解性、可以掺入更高 Er^{3+} 离子浓度的玻璃基质组分. 但相对过高

的 Er^{3+} 离子掺杂浓度也会带来一些负面影响, 如 Er^{3+} 离子的荧光俘获和荧光浓度猝灭效应, 从而影响到光纤放大器的性能指标. 因此, 研究 Er^{3+} 离子在硝酸盐玻璃基质中的溶解性问题、掺杂浓度对荧光的影响以及荧光浓度猝灭机理问题极为重要. 目前, 对于磷酸盐玻璃、硅酸盐玻璃和铋铅酸盐玻璃基质中 Er^{3+} 离子掺杂浓度的影响已有相应的研究^[4-6]. 文献 [7] 也对不同 Er^{3+} 离子掺杂浓度下的硝酸盐玻璃荧光特性进行了分析, 并建立了一个基于 OH^- 根引起能量损失的浓度猝灭模型.

事实上, 稀土离子在玻璃基质中的溶解性大小与稀土离子掺杂浓度对于荧光强度的猝灭作用是相互关联的. 如果玻璃基质的稀土离子溶解性较差, 意味着掺入到该玻璃中的稀土离子容易发生团簇效应, 从而必然增强稀土离子间的相互作用和能量转移速率, 引起荧光强度的猝灭. 本文通过测试不同掺杂浓度下掺铒硝酸盐玻璃的荧光特性, 系统研究了该玻璃中引起 Er^{3+} 离子荧光浓度猝灭的无辐射能量转移机理, 并从无辐射能量转移机理出发分析对比了不同组分的硝酸盐玻璃中稀土离子溶解性问

* 浙江省自然科学基金 (批准号: Y107070) 宁波市自然科学基金 (批准号: 2006A610026) 和宁波大学王宽诚幸福基金资助的课题.

† E-mail: zhouyaxun@nbu.edu.cn

题.这对于了解两者的内在联系,同时确定具有极好溶解性和高单位长度增益的硝酸盐玻璃组分具有实际应用意义.

2. 实 验

实验中,掺铒硝酸盐玻璃样品组分分别为 $75\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO}\text{-}5\text{Na}_2\text{O}\text{-}x\text{Er}_2\text{O}_3$ (TZN) 和 $75\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO}\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Er}_2\text{O}_3$ (TZL, $x = 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0$ mol% (摩尔百分比)). 样品制备中所用原料均为分析纯,精确称量 10 g 的玻璃样品原料经充分混合,倒入 30 mL 的刚玉坩锅中,置于温度为 900 °C 的硅碳棒电炉中熔化 30 min,期间通以高纯氧气鼓泡进行除水处理,然后取出浇入铜模中,成型后移入马弗炉中进行退火,退火温度为 300—320 °C,保温 2 h 后,以 10 °C/h 的速度降至室温.将退火后的玻璃研磨抛光,制成 10 mm × 10 mm × 2.0 mm 的测试样品.

折射率测试采用最小偏向法,样品密度测试采用阿基米德法.吸收光谱采用 Perkin-Elmer-Lambda 950 UV/VIS/NIR 型分光光度计测试,测量范围为 300—1700 nm.荧光光谱采用法国 J-Y 公司 TRIAX 550 型荧光光谱仪测试. Er^{3+} 离子荧光衰减寿命由美国 Tektronix 公司 100M TDS1012 数字存储示波器测量.所有测试均在室温下进行.

3. 实验结果

图 1 为 TZN 玻璃中 Er^{3+} 离子从激发态能级 $^4I_{13/2}$ 向基态能级 $^4I_{15/2}$ 跃迁产生的归一化荧光光谱随掺杂浓度的变化情况(TZL 玻璃的荧光光谱形状和变化趋势与此相似).从图 1 可以看出, Er^{3+} 离子荧光光谱形状随着玻璃中 Er_2O_3 掺杂含量发生了明显的变化.当 Er_2O_3 掺杂含量小于 2.0 mol% 时, Er^{3+} 离子在硝酸盐玻璃中的荧光主峰位于 1532 nm 处,这对应于激发态 $^4I_{13/2}$ 和基态 $^4I_{15/2}$ 两个能级的最低 Stark 子能级之间的跃迁.随着 Er_2O_3 掺杂含量的增加, 1556 nm 处的荧光次峰相对于 1532 nm 处的荧光主峰迅速增强,并在 Er_2O_3 含量超过 2.0 mol% 时成为新的荧光主峰,而荧光光谱明显展宽.荧光光谱的明显加宽,主要是由荧光俘获效应引起的^[8,9],荧光俘获效应常发生在荧光光谱和吸收谱发生重叠的三能级稀土离子系统中,例如 Ho^{3+} 离子的 2.1 μm 波长 $^5I_7 \leftrightarrow ^5I_8$ 能级间跃迁, Tm^{3+} 离子的 2.0 μm 波长 $^3F_4 \leftrightarrow ^3H_6$ 能级间跃迁.

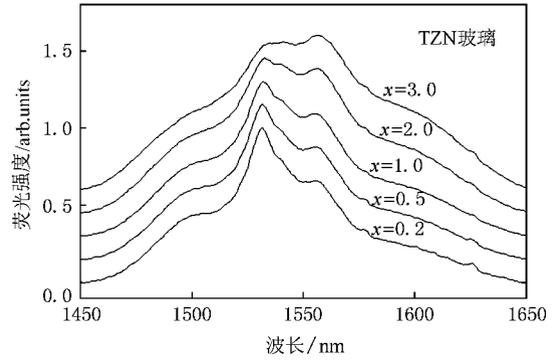


图 1 硝酸盐玻璃中荧光光谱随 Er_2O_3 掺杂含量的变化

图 2 和图 3 是实验测得的两种组分玻璃中 Er^{3+} 离子 $^4I_{13/2}$ 能级荧光寿命和在 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 能级间跃迁发射的归一化荧光强度随 Er_2O_3 掺杂含量的变化曲线.由图 2 可见,荧光寿命存在着一个极值.在 Er_2O_3 掺杂含量较小时,荧光寿命随着掺杂含量的增加逐步增大.在 Er_2O_3 掺杂含量达到一定程度后,荧光寿命随着掺杂含量的增加而迅速减小. Er^{3+} 离子 $^4I_{13/2}$ 能级荧光寿命随着 Er_2O_3 掺杂含量呈现出这种先增大后减小的变化现象,不仅发生在硝酸盐玻璃基质中^[10],也出现在其他掺铒玻璃基质中^[5,11,12],这要归结于 Er^{3+} 离子在玻璃基质中的荧光俘获效应以及由于掺杂浓度增加引起的浓度猝灭效应共同作用的结果.同样, Er^{3+} 离子荧光强度随着掺杂含量增加表现出了相似的变化趋势.对于荧光而言, Er_2O_3 掺杂含量的增加,一方面使得分布在 $^4I_{13/2}$ 能级上参与自发辐射跃迁的 Er^{3+} 离子数增多,引起辐射强度的增加;另一方面由于 Er^{3+} 离子间、 Er^{3+} 离子与玻璃中残留的 OH^- 根等其他离子发生无辐射能量转移造成猝灭加剧,导致荧光强度增加速度降低甚至下降.当掺杂浓度增加到一定程度时,后者成为主要影响因

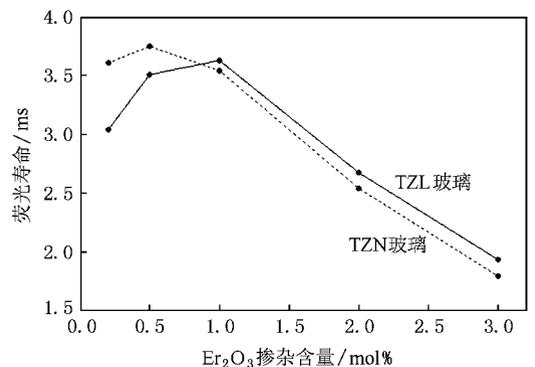


图 2 荧光寿命随 Er_2O_3 掺杂含量的变化

素. 在同样掺杂浓度和测试条件下, 相比于 TZN 玻璃, TZL 玻璃中 Er^{3+} 离子具有更大的荧光强度.

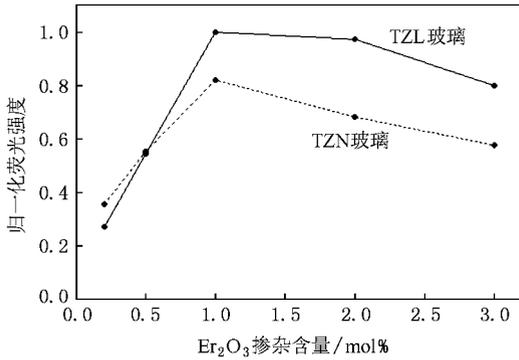


图 3 归一化荧光强度随 Er_2O_3 掺杂含量的变化

4. 结果分析

4.1. Er^{3+} 离子的无辐射能量转移

如磷酸盐玻璃基质中 Nd^{3+} 离子的无辐射能量转移机理^[13], 硝酸盐玻璃基质中同样存在着类似的多种无辐射能量转移过程, 如图 4 所示. 这些无辐射能量转移过程可以引起激发态能级 $^4I_{13/2}$ 上 Er^{3+} 离子的能量损失, 从而降低该能级荧光辐射的量子效率.

依据图 4, $^4I_{13/2}$ 能级上 Er^{3+} 离子无辐射能量衰减速率 W_{norad} 由下列几部分组成:

$$W_{\text{norad}} = W_{\text{Er-Er}} + W_{\text{Er-OH}} + W_{\text{mp}} + \sum_{i=1}^n W_{\text{Er-TM}_i}$$

$$+ \sum_{j=1}^m W_{\text{Er-RE}_j}, \quad (1)$$

式中 $W_{\text{Er-Er}}$ 表示 Er^{3+} 离子间的协作上转换引起的能量转移速率, $W_{\text{Er-OH}}$ 表示 Er^{3+} 离子与 OH^- 根间能量转移速率, W_{mp} 表示多声子弛豫速率, $W_{\text{Er-TM}_i}$ 和 $W_{\text{Er-RE}_j}$ 分别表示 Er^{3+} 离子与玻璃中过渡金属离子和其他稀土离子间的能量转移速率. 考虑到玻璃熔融过程中选用的原料均为分析纯, 过渡金属离子和其他稀土离子的杂质含量比较少, 因此 (1) 式中后两项对于 Er^{3+} 离子能量损失的影响可以忽略.

对于硝酸盐玻璃基质, 多声子弛豫速率可由下式给出^[14]

$$W_{\text{mp}} = B^* \exp[-(\Delta E - 2\hbar\omega)\alpha]. \quad (2)$$

式中 B^* 和 α 是玻璃基质的特征参数, 其值分别为 $10^{7.97} \text{ s}^{-1}$ 和 $4.7 \times 10^{-3} \text{ cm}$. 另外, 硝酸盐玻璃中最大声子能量在 750 cm^{-1} 左右, 对应的 Er^{3+} 离子 $^4I_{13/2}$ 与 $^4I_{15/2}$ 能级间隔约为 6530 cm^{-1} , 由此估计得到多声子弛豫速率 $W_{\text{mp}} \approx 0.005 \text{ s}^{-1}$. 因此, 对于硝酸盐玻璃 $^4I_{13/2}$ 能级上 Er^{3+} 离子来说, 多声子弛豫引起的影响也可不予考虑.

玻璃中离子间的无辐射能量转移, 一般是基于电偶极-电偶极相互作用机理. 对于电偶极-电偶极相互作用的能量转移, 按照 Forster-Dexter 能量转移共振理论^[15,16], 两个偶极子相互作用距离为 R_{DA} 处发生共振时, 施主离子(D)将能量转移至受主离子(A)使其跃迁到某一激发态, 然后无辐射回到基态, 这一能量转移速率可以表述为

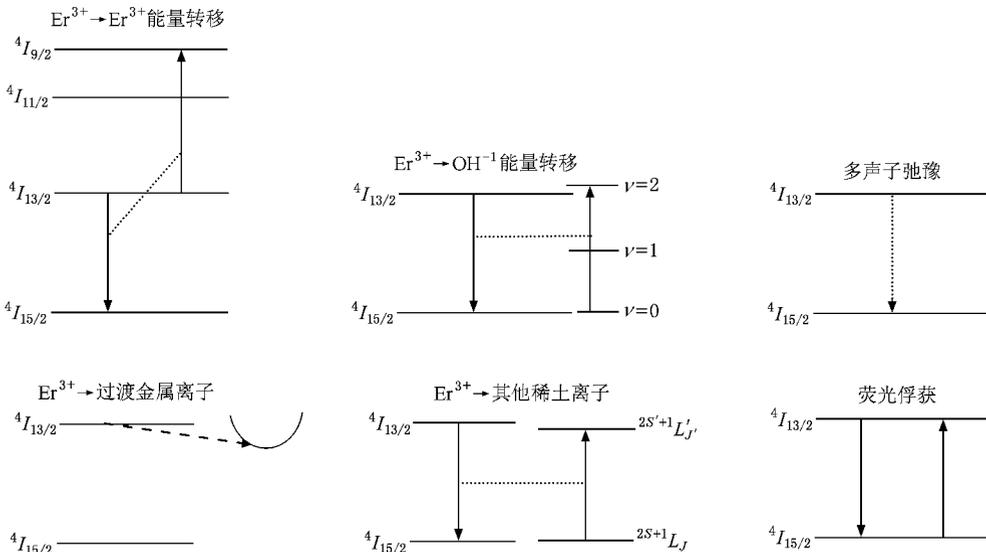


图 4 硝酸盐玻璃中 Er^{3+} 离子 $^4I_{13/2}$ 能级的各种无辐射能量转移及荧光俘获过程示意图

$$W_{DA} = \eta R_{DA}^{-6} \int \frac{G_D(\nu)K_A(\nu)}{\nu^4} d\nu, \quad (3)$$

对于组分给定的玻璃基质而言,式中 η 是个常数.而积分项描述了施主离子发射谱 $G_D(\nu)$ 与受主离子吸收谱 $K_A(\nu)$ 的光谱重叠程度,其中 ν 是波数,对于确定的施主离子和受主离子,光谱重叠项也是个常数,因此,能量转移速率 W_{DA} 与离子间相互作用距离 R_{DA} 的六次方成反比.这样,实验上往往将(3)式表示成下列形式^[17]

$$W_{DA} = C [D][A], \quad (4)$$

这里, C 是能量转移系数, $[D]$ 、 $[A]$ 分别表示施主离子和受主离子浓度.具体来说,对于 Er^{3+} 离子间的无辐射能量转移,这时 Er^{3+} 离子既是施主离子又是受主离子,其能量转移速率为

$$W_{Er-Er} = CN_{Er} \cdot N_{Er} = CN_{Er}^2, \quad (5)$$

即 Er^{3+} 离子间无辐射能量转移速率与玻璃中的 Er^{3+} 离子浓度平方成比例.这样对于 Er^{3+} 离子与 OH^- 根间发生的无辐射能量转移损失,(4)式的能量转移速率为

$$W_{Er-OH} = C'N_{Er} \cdot N_{OH}. \quad (6)$$

由于实验中玻璃样品基质组分保持不变,且在高温熔融制备过程中通氧除水时间相同,可以认为不同掺杂浓度下玻璃样品中残留的 OH^- 根浓度大致相近.因此,这时通过 OH^- 根引起的能量损失速率与掺入的 Er^{3+} 离子浓度成比例.这样(1)式无辐射能量衰减速率最终简化为

$$W_{norad} = CN_{Er}^2 + C'N_{Er} \cdot N_{OH}. \quad (7)$$

另外,测量到的⁴ $I_{13/2}$ 能级上 Er^{3+} 离子荧光寿命由自发辐射跃迁和无辐射跃迁衰减速率两部分共同决定,即

$$\tau_m^{-1} = A_{rad} + W_{norad}, \quad (8)$$

其中 A_{rad} 为⁴ $I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 能级间自发辐射跃迁速率,可以通过 Judd-Ofelt 理论由吸收光谱计算得到.考虑到玻璃基质中存在的荧光俘获效应,测量到的荧光寿命应修正为^[13]

$$\tau_m^{-1} = A_{rad}(1 - f_{trap}) + W_{norad}, \quad (9)$$

这里 f_{trap} 为荧光俘获参数,表示在辐射跃迁产生的光子总数中重被玻璃基质吸收的光子数所占比例, f_{trap} 数值越大,表明其荧光俘获效应越为严重.荧光俘获参数可以通过下式计算^[13]

$$f_{trap} = \Omega [1 - \exp(-N_{Er}\sigma_a V^{1/3})], \quad (10)$$

式中 Ω 为 Er^{3+} 离子⁴ $I_{13/2} \leftrightarrow ^4I_{15/2}$ 间跃迁对应的吸收

光谱和发射光谱重叠区占整个吸收光谱的比例, N_{Er} 、 σ_a 和 V 分别表示 Er^{3+} 离子掺杂浓度、受激吸收截面和玻璃样品体积.由(10)式可知,无辐射衰减速率随着玻璃中 Er^{3+} 离子掺杂浓度的提高,荧光俘获参数增大,荧光俘获效应加剧.

对(9)式重新排列,可以得到无辐射跃迁衰减速率的另一种计算形式

$$W_{norad} = \tau_m^{-1} - A_{rad}(1 - f_{trap}). \quad (11)$$

这样,通过实验测量不同 Er_2O_3 掺杂含量下的荧光寿命 τ_m ,结合由 Judd-Ofelt 理论和(10)式分别计算的自发辐射跃迁速率 A_{rad} 和荧光俘获参数 f_{trap} ,得到了⁴ $I_{13/2}$ 能级上 Er^{3+} 离子无辐射跃迁衰减速率与 Er^{3+} 离子掺杂浓度及掺杂浓度平方的变化关系,如图5和6所示.相对图5而言,在较高的 Er^{3+} 离子掺杂浓度下,图6中的无辐射跃迁衰减速率 W_{norad} 与玻璃中 Er^{3+} 离子掺杂浓度平方呈现出了更好的线性关系,意味着⁴ $I_{13/2}$ 能级上 Er^{3+} 离子的衰减主要是由两个 Er^{3+} 离子间参与作用的结果,也就是说(7)式中右边第一项起到了决定作用.表明经过除水处理后,高掺杂浓度下 Er^{3+} 离子的荧光浓度猝灭主要是由协作上转换引起的能量转移导致的.在低掺杂浓度下 ($N_{Er} < 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)随着玻璃中 Er^{3+} 离子掺杂浓度的增加,无辐射衰减速率近似地以线性形式增大,说明这时 Er^{3+} 离子与玻璃中残留的 OH^- 根之间的无辐射能量转移成为主导因素.

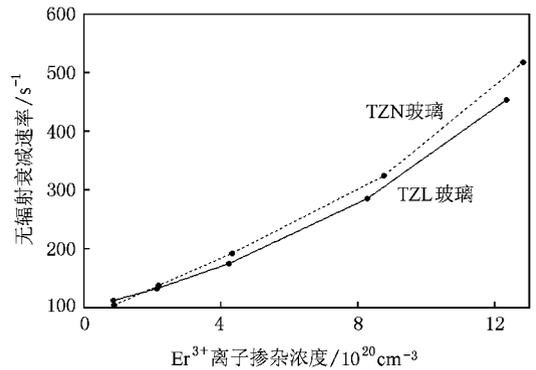


图5 无辐射衰减速率随 Er^{3+} 掺杂浓度的关系

4.2. Er^{3+} 离子的协作上转换

由前面分析可知,高掺杂浓度下, Er^{3+} 离子间的协作上转换引起的无辐射能量转移是引起荧光强度猝灭的主要因素,为了比较不同玻璃基质或者不同组分同一玻璃基质间的协作上转换影响大小,有必

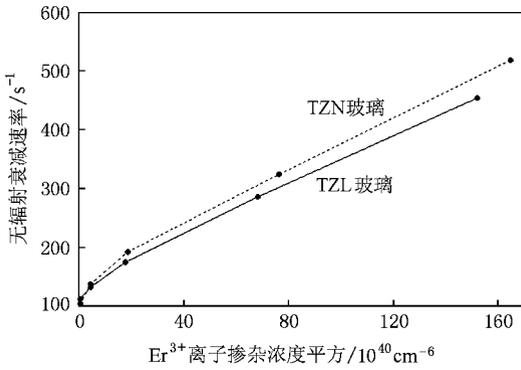


图6 无辐射衰减速率随 Er^{3+} 掺杂浓度平方的关系

要计算协作上转换能量转移系数.在抽运光激励下,图4中基态能级 $^4I_{15/2}$ 和激发态能级 $^4I_{13/2}$ 上的粒子数分布 N_1 和 N_2 遵循

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= -R_{12}N_1 + \frac{N_2}{\tau_r} + CN_2^2, \\ \frac{dN_2}{dt} &= R_{12}N_1 - \frac{N_2}{\tau_r} - 2CN_2^2, \end{aligned} \quad (12)$$

$$N_1 + N_2 = N_{\text{Er}}.$$

式中 C 是表示能量转移速率大小的协作上转换系数, τ_r 是激发态能级辐射荧光寿命, N_{Er} 是 Er^{3+} 离子掺杂总浓度, R_{12} 是抽运波长下的 Er^{3+} 离子受激吸收几率,可以表示为 $R_{12} = P\sigma_a/Ah\nu$.这里 P 是抽运功率, σ_a 是抽运波长下的吸收截面, A 是抽运光束的横截面积, $h\nu$ 是抽运光子能量.考虑到 Er^{3+} 离子间能量传递相对于抽运光的受激吸收和发射要弱得多,为了数学推导上方便,这里略去了 $^4I_{9/2}$ 能级上的粒子数分布.

抽运光源关闭后,激发态 $^4I_{13/2}$ 能级上的 Er^{3+} 离子因自发辐射和无辐射跃迁发生衰减,其随时间的衰减分布可以通过求解方程组(12)得到

$$\frac{N_2(t)}{N_2(0)} = \left\{ 1 + 2CN_2(0)\tau_r \right\} \exp\left(\frac{t}{\tau_r}\right) - 2CN_2(0)\tau_r, \quad (13)$$

式中 $N_2(0)$ 是抽运光源关闭前夕激发态能级上的 Er^{3+} 离子浓度,可以通过求解稳态方程组得到

$$N_2(0) = \frac{R_{12}\tau_r + 1}{4C\tau_r} \left[\sqrt{1 + \frac{8CN_{\text{Er}}R_{12}\tau_r^2}{(R_{12}\tau_r + 1)^2}} - 1 \right]. \quad (14)$$

这样,通过拟合测量到的归一化荧光衰减曲线,可以确定参数 C .

选取 Er_2O_3 掺杂含量1.0 mol%的TZN磷酸盐玻璃样品(Er^{3+} 离子浓度 $4.34 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$),其测量得到的归一化荧光衰减曲线和拟合结果如图7所示(TZL与TZN衰减曲线相近,为了清晰没有给出).由拟合曲线可以确定出 Er^{3+} 离子协作上转换能量转移系数 $C_{\text{TZN}} = 3.27 \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$.对于TZL磷酸盐玻璃为 $C_{\text{TZL}} = 3.01 \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$.作为对比,表1归纳列出了一些玻璃的相关参数.依据掺入的稀土离子浓度大小来比较,本文拟合得到的协作上转换能量转移系数与已报道的磷酸盐玻璃结果比较一致^[18],也与磷酸盐玻璃结果相近^[19],但小于钠钙硅酸盐玻璃报道结果^[20],甚至远小于石英光纤中的相应参数值^[21].小的协作上转换能量转移系数意味着磷酸盐玻璃基质具有好的稀土离子溶解性而不易发生团簇效应.

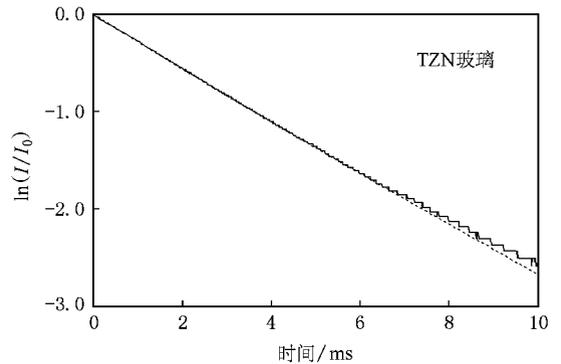


图7 Er^{3+} 离子 $^4I_{13/2}$ 能级荧光衰减曲线(实线)及拟合结果(虚线)

4.3. 稀土 Er^{3+} 离子的溶解性

Forster-Dexter能量转移理论和(3)式表明,离子间的能量转移速率强烈依赖于施主离子与受主离子的相互作用距离.将(5)式 Er^{3+} 离子间的协作上转换能量转移速率 $W_{\text{Er-Er}}$ 改写成如下形式

$$W_{\text{Er-Er}} = W_0(N/Q)^2, \quad (15)$$

式中 W_0 表示 Er^{3+} 离子掺杂浓度小到离子间能量转移可以忽略不计玻璃基质的荧光衰减速率(或本征荧光衰减速率),参数 Q 称为临界浓度^[22],其物理含义是使激发态上荧光衰减速率增加至两倍本征荧光衰减速率时所需要的稀土 Er^{3+} 离子掺杂浓度. $W_{\text{Er-Er}}$ 可以理解玻璃基质中 Er^{3+} 离子掺杂浓度增大到一定程度时由于离子间能量转移引起的荧光衰减速率增加部分.

表 1 一些玻璃基质中的上转换系数、临界浓度和临界相互作用距离

基质	稀土离子掺杂浓度/ 10^{20} cm^{-3}	协作上转换系数/ $10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	临界浓度/ 10^{20} cm^{-3}	临界相互作用距离/nm
硝酸盐玻璃 ^[18]	3.4	2.74		
磷酸盐玻璃 ^[19]	2.0	1.2		
硅酸盐玻璃 ^[20]	1.4	3.2		
石英光纤 ^[21]	1.2	200		
磷酸盐玻璃 ^[13]	4.2		9.2	0.638
磷酸盐玻璃 ^[13]	4.1		8.6	0.652
TZN 玻璃(本文)	4.34	3.27	11.2	0.597
TZL 玻璃(本文)	4.23	3.01	11.8	0.587

这样,高掺杂浓度下,激发态上荧光衰减速率可以认为由两部分组成:本征荧光衰减速率和由于 Er^{3+} 离子间能量转移引起的附加荧光衰减速率,即

$$W = W_0 + W_0(N/Q)^2 = W_0[1 + (N/Q)^2] \quad (16)$$

实验测量到的激发态能级⁴ $I_{13/2}$ 上 Er^{3+} 离子荧光衰减速率与掺杂浓度平方关系如图 8 所示,在较高掺杂浓度下对(16)式进行拟合,可以得到硝酸盐玻璃基质中的临界浓度,其值分别为 $Q_{\text{TZN}} = 11.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 和 $Q_{\text{TZL}} = 11.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

临界浓度 Q 可以表示为^[22]

$$Q = \left[\left(\frac{4\pi}{3} \right) R^3 \right]^{-1} \quad (17)$$

其中 R 为临界相互作用距离.依据上式,可以由临界浓度 Q 值计算出临界相互作用距离,对于 TZN 和 TZL 两种组分玻璃,结果列于表 1 中.

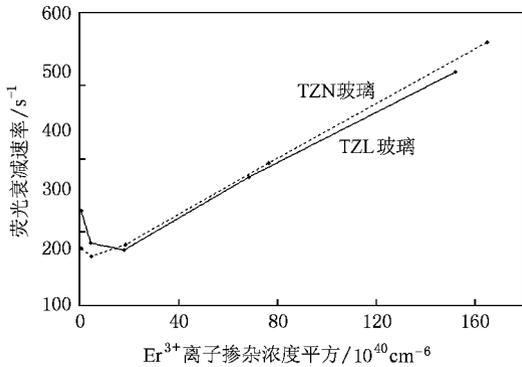


图 8 荧光衰减速率随 Er^{3+} 掺杂浓度平方的关系

衡量稀土离子在玻璃基质中溶解性的一种简单方法是判断其积分吸收强度是否随掺杂浓度线性变化^[5],但这种方法很难定量比较不同玻璃基质或者不同组分同一玻璃基质间稀土离子溶解性的优劣.

这里,参数 Q 和 R 提供了一种定量分析比较稀土离子在玻璃基质中溶解性好坏的手段.一般认为,如果稀土离子容易在一种玻璃基质中发生团簇,那么其发生团簇效应时的临界浓度较小,而临界相互作用距离相对较大.研究已经证实,硝酸盐玻璃具有比较好的稀土离子溶解性,但相比于表 1 中 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MgO}$ 和 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-BaO}$ 组分的硝酸盐玻璃^[13],TZN 和 TZL 硝酸盐玻璃中 Er^{3+} 离子具有更大的 Q 值和更小的 R 值.说明本文研制的硝酸盐玻璃同样具有很好的稀土离子溶解性,是一种比较理想的用于宽带和高单位长度增益放大的玻璃基质.在同一玻璃基质中,TZL 玻璃的稀土离子溶解性要略好于 TZN 玻璃.

5. 结 论

1)对于熔融过程中进行通氧除水处理后的掺 Er^{3+} 硝酸盐玻璃 TZN 和 TZL,高掺杂浓度下荧光强度发生猝灭,主要是由于 Er^{3+} 离子间的协作上转换引起的无辐射能量转移损失造成的,至于玻璃中残留 OH^- 根离子参与的无辐射能量转移影响主要体现在低掺杂玻璃样品中.

2)本文研制的硝酸盐玻璃具有小的 Er^{3+} 离子协作上转换能量转移系数($C_{\text{TZN}} = 3.27 \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$, $C_{\text{TZL}} = 3.01 \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$),小的 Er^{3+} 离子临界相互作用距离($R_{\text{TZN}} = 0.597 \text{ nm}$, $R_{\text{TZL}} = 0.587 \text{ nm}$)和大的 Er^{3+} 离子临界浓度($Q_{\text{TZN}} = 11.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $Q_{\text{TZL}} = 11.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)表明 TZN 和 TZL 硝酸盐玻璃具有比较好的稀土 Er^{3+} 离子溶解性,是一种比较理想的用于宽带和高单位长度增益放大的玻璃基质.

- [1] Mori A , Kobayashi K , Yamada M , Kanamori T , Oikawa K , Nishida Y , Ohishi Y 1998 *Electron . Lett .* **34** 887
- [2] Tanabe S , Sugimoto N , Ito S , Hanada T 2000 *J. Lumin .* **87—89** 670
- [3] Mori A , Sakamoto T , Kobayashi K , Shikano K , Oikawa K , Hoshino K , Kanamori T , Ohishi Y , Shimizu M 2002 *J. Lightwave Technol .* **20** 822
- [4] Snoeks E , Kik P G , Polman A 1996 *Opt. Mater .* **5** 159
- [5] Choi Y G , Kim K H 1999 *J. Am. Ceram. Soc .* **82** 2762
- [6] Zhang L , Lin F Y , Hu H F 2001 *Acta Phys. Sin .* **50** 1378 (in Chinese) [张 龙、林凤英、胡和方 2001 物理学报 **50** 1378]
- [7] Dai S X , Yu C L , Zhou G , Zhang J J , Wang G N , Hu L L 2006 *J. Lumin .* **117** 39
- [8] Dai S X , Yang J H , Dai N L , Xu S Q , Wen L , Hu L L , Jiang Z H 2003 *Acta Phys. Sin .* **52** 1533 (in Chinese) [戴世勋、杨建虎、戴能利、徐时清、温 磊、胡丽丽、姜中宏 2003 物理学报 **52** 1533]
- [9] Sumida D S , Fan T Y 1994 *Opt. Lett .* **19** 1343
- [10] Yamauchi H , Murugan G S , Ohishi Y 2005 *J. Appl. Phys .* **97** 043505-1
- [11] Dominiak-Dzlk G , Golab S , Pmcka I , Ryba-Romanowski W 1994 *Appl. Phys. A* **58** 551
- [12] Tanabe S , Suzuki K , Soga N , Hanada T 1995 *J. Lumin .* **65** 247
- [13] Ehrmann P R , Campbell J H 2002 *J. Am. Ceram. Soc .* **85** 1061
- [14] Schuurmans M F H , van Dijk J M F 1984 *Physica B & C* **123** 131
- [15] Forster F 1948 *Ann. Phys .* **2** 56
- [16] Dexter D L 1953 *J. Chem. Phys .* **21** 836
- [17] Kumar G A , De la Rosa E , Desirena H 2005 *Opt. Comm .* **260** 601
- [18] Hu Y , Jiang S , Sorbello G , Luo T , Ding Y , Hwang B C , Kim J H , Seo H J , Peyghambarian N 2001 *J. Opt. Soc. Am. B* **18** 1928
- [19] Taccheo S , Sorbello G , Longhi S , Laporta P 1999 *Opt. Quantum Electron .* **31** 249
- [20] Snoeks E , van den Hoven G N , Polman A , Hendriksen B , Diemeer M B J , Priolo F 1995 *J. Opt. Soc. Am. B* **12** 1468
- [21] Bixt P , Nilsson J , Carlnas T , Jaskorzynska B 1991 *IEEE Photon. Technol .* **3** 996
- [22] Powell R C 1998 *Physics of Solid-state Laser Materials* (New York : Springer-Verlag) p182

Energy transfer via cooperative upconversion between Er^{3+} ions in a tellurite glass^{*}

Zhou Ya-Xun¹✉† Dai Shi-Xun² Zhou Ling² Xu Tie-Feng² Nie Qiu-Hua² Huang Shang-Lian¹

¹✉ The Key Laboratory for Optoelectronic Technology & System of Ministry of Education of China, Chongqing University, Chongqing 400044, China

²✉ College of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China

(Received 28 June 2007 ; revised manuscript received 11 September 2008)

Abstract

Erbium-doped tellurite-based glasses with compositions of $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ (TZN) and $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$ (TZL) are prepared, and fluorescence properties of $\text{Er}^{3+} : 4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ transition have been investigated as a function of erbium-doping concentration. It is found that fluorescence intensity decreases evidently with increasing erbium-doping concentration under higher doping, and it is mainly a result of concentration quenching effect in which energy migration takes place due to energy transfer via cooperative upconversion between Er^{3+} ions when the procedure of removing OH^{-1} by bubbling oxygen is adopted in melting glass. By fitting the rate equations of population to the normalised fluorescence decay curves, the coefficients of cooperative upconversion are obtained, and the values for the $4I_{13/2}$ are estimated to be $C_{\text{TZN}} = 3.27 \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$ and $C_{\text{TZL}} = 3.01 \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$, respectively. Also, the critical concentration and the critical interaction distance are calculated, and the values for the TZN and TZL glasses are $Q_{\text{TZN}} = 11.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ and $Q_{\text{TZL}} = 11.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $R_{\text{TZN}} = 0.597 \text{ nm}$ and $R_{\text{TZL}} = 0.587 \text{ nm}$, respectively. Compared with some other glasses reported, the tellurite glass prepared by us has a better rare-earth Er^{3+} ion solubility and a lower rate of energy transfer via cooperative upconversion, and may serve as good glass host for broadband fiber amplifiers.

Keywords : tellurite glass, fluorescence properties, energy transfer via cooperative upconversion, concentration quenching

PACC : 7855, 4270C, 7840

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. Y107070), the Natural Science Foundation of Ningbo City, China (Grant No. 2006A610026), and the K. C. Wang Magna Fund in Ningbo University.

† E-mail : zhouyaxun@nbu.edu.cn