

Er³⁺ / Yb³⁺ 共掺 TeO₂-WO₃-Bi₂O₃ 玻璃的光谱性质和上转换发光*

刘丽莎 吕树臣[†] 孙江亭

(哈尔滨师范大学物理与电子工程学院, 哈尔滨 150025)

(2009 年 11 月 15 日收到; 2010 年 1 月 9 日收到修改稿)

本文制备了 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺 TeO₂-WO₃-Bi₂O₃ (TWB) 玻璃. 测试和分析了样品的吸收光谱、荧光光谱及上转换发光. 用 Judd-Ofelt (J-O) 理论计算了 Er³⁺ 在玻璃样品中的光谱强度参数, 随着 Bi₂O₃ 含量的增加, Ω₂ 增加, Ω₄, Ω₆ 逐渐减小. 在 976 nm 激光二极管的激发下, 观察到 1.5 μm 红外荧光半高全宽值为 96 nm. 由 McCumber 理论计算了玻璃样品在 1.5 μm 的受激发射截面, 其最大值为 0.70 × 10⁻²⁰ cm², 样品的受激发射截面和荧光半高宽的乘积为 60.2 cm²nm. 同时, 试验发现在 976 nm 抽运下, Er³⁺/Yb³⁺ 共掺 TeO₂-WO₃-Bi₂O₃ 玻璃存在明显的荧光上转换现象, 随着 Bi₂O₃ 含量的增加, 上转换的强度逐渐减弱.

关键词: 碲酸盐玻璃, 光谱性质, 上转换

PACC: 7855, 4255R, 7840

1. 引言

钕镱共掺光纤放大器多年来受到重视. 因为 Yb³⁺ 在 980 nm 有很强的吸收. 近年来, 研究人员把精力集中在碲酸盐玻璃^[1]、铋酸盐玻璃^[2]、氟化物^[3]、锗酸盐玻璃^[4]、硅酸盐玻璃^[5] 等玻璃的研究. 其中, 碲酸盐玻璃和铋酸盐玻璃被认为是理想的基质材料, 因为它们们在 1.5 μm 有较宽的荧光半高宽 (FWHM) 和较宽的受激发射截面, 但是碲酸盐玻璃有较弱的热稳定性和较强的荧光上转换现象^[6]. 怎样既能保持高的吸收效率和发光性能又能抑制上转换发光, 是一个非常好的课题. 研究表明在低声子能量的基质中掺入高能声子的氧化物来提高基质的声子能量, 这样可以抑制上转换发光^[7]. WO₃ 是高能声子的氧化物, 把 WO₃ 引入碲酸盐中, 能有效的提高声子能量同时还提高了碲酸盐的转变温度^[8]. 有相关的文献报道了 WO₃ 对碲酸盐玻璃光谱性质的影响^[9]. 本文制备了 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺 TeO₂-WO₃-Bi₂O₃ 玻璃, 包含了重金属氧化物 (氧化钨和氧化铋), 在 976nm 的抽运下, 观测了可见光和红外光谱以及上转换光, 研究了玻璃样品的光学性质和上

转换性质, 应用 Judd-Ofelt 理论和 McCumber 理论计算了 Er³⁺ 的各项光谱参数和 ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} 的受激发射截面.

2. 实 验

2.1. 样品制备

选取玻璃样品 (60 + x) TeO₂-20WO₃-(20 - x) Bi₂O₃ - 0.5Er₂O₃-2.5Yb₂O₃ (x = 5, 10, 15), 样品依次命名为 TWB₁, TWB₂, TWB₃, 其中 Er³⁺ 离子掺杂浓度为 0.5 mol%, Yb³⁺ 离子的掺杂浓度为 2.5 mol%, 是以高纯 Er₂O₃, Yb₂O₃ (99.99%) 的形式引入, 其他的原料为分析纯. 原料总质量为 10 g, 充分混合放入 30 ml 坩锅中于 900—1000 °C 硅钼棒电炉熔化 40 min, 然后将液体倒入到已预热的铁板上, 冷却后放入 350 °C 的火炉中退火 3 h, 自然冷却到室温, 加工成型, 用于样品测试.

2.2. 性能测试

玻璃密度采用 Archimedes 排水法测量, 玻璃折

* 黑龙江省自然科学基金 (批准号: A200812) 和哈尔滨市科技局创新人才研究基金 (批准号: 2006RFQXG057) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: lushuchen63@yahoo.com.cn

射率采用 V 棱镜最小偏向法测得, 稀土离子掺杂浓度 (ions/cm³) 由测得的玻璃样品密度和玻璃组成计算得出, 折射率、密度、Er³⁺ 浓度和 Yb³⁺ 浓度在表 1 中列出. 发射光谱是利用 TRIAX 550 光谱仪, 在 976

nm 脉冲激光抽运下测得, 扫描范围 1400—1700 nm, 步长为 1 nm. 吸收光谱在 JAS2 COV2570 光谱仪上测得, 测量范围 400—1700 nm. 所有测量均在室温下进行.

表 1 玻璃样品的密度、折射率、Er³⁺ 和 Yb³⁺ 的浓度

| 样品 | 密度/g·cm ⁻³ | 折射率 | Er ³⁺ 浓度/10 ²⁰ cm ⁻³ | Yb ³⁺ 浓度/10 ²⁰ cm ⁻³ |
|------------------|-----------------------|------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| TWB ₁ | 6.68 | 2.28 | 2.05 | 5.02 |
| TWB ₂ | 6.75 | 2.29 | 2.12 | 5.16 |
| TWB ₃ | 6.77 | 2.32 | 2.15 | 5.19 |

3. 结果及讨论

3.1. 吸收光谱和 J-O 理论分析

图 1 为掺 Er³⁺ TeO₂-WO₃-Bi₂O₃ 玻璃的吸收光谱, 测量范围为 400—1700 nm, 分别对应 Er³⁺ 基态 ⁴I_{15/2} 到激发态 ⁴I_{13/2}, ⁴I_{11/2}, ⁴I_{9/2}, ⁴F_{9/2}, ⁴S_{3/2}, ²H_{11/2}, ⁴F_{7/2} 7 个能级的跃迁. Er³⁺/Yb³⁺ 共掺 TeO₂-WO₃-Bi₂O₃ 玻璃在 976 nm 附近有较大的吸收截面, 还有较宽的吸收范围 (870—1070 nm). 在 976 nm 的抽运光的激发下, Yb³⁺ 的能量以下列方式 Yb(²F_{5/2}) + Er(⁴I_{15/2}) → Yb(²F_{7/2}) + Er(⁴I_{11/2}) 共振能量传递, 电子激发到 Er³⁺ 的 ⁴I_{11/2} 能级, 再无辐射弛豫到 Er³⁺ 的 ⁴I_{13/2} 能级上. 体系简化能级图如图 2 所示. 显然, 该能量传递过程对 Er³⁺ 起间接抽运作用, 能量传递的效率对 Er³⁺/Yb³⁺ 体系是非常重要的, Yb³⁺ 是简单的二能级结构, 没有上转换现象^[10], 由于 Yb 的 ²F_{5/2} 和 ²F_{7/2} 的能差与 Er 的 ⁴I_{11/2} 和 ⁴I_{15/2} 的能差相近, 从 Yb³⁺ 到 Er³⁺ 有较高的正向共振能量传递效率.

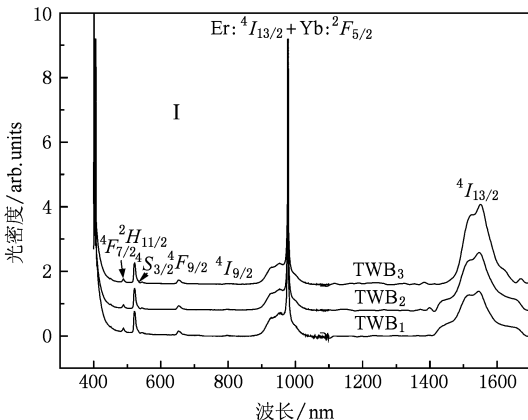


图 1 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺 TeO₂-WO₃-Bi₂O₃ 玻璃的吸收光谱

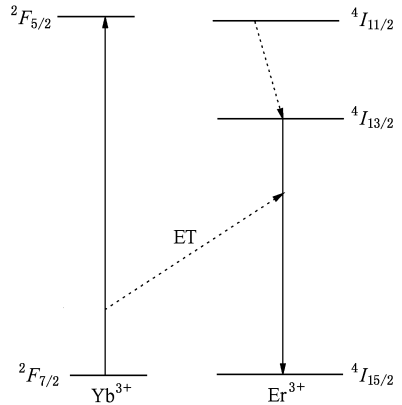


图 2 从 Yb³⁺ 到 Er³⁺ 的共振能量传递

Judd-Ofelt 理论^[11,12] 用来分析稀土离子的光谱性质, 应用 Judd-Ofelt 理论计算强度参数 Ω_t ($t = 2, 4, 6$) 的结果如表 2 所示, 一般研究认为 Ω_2 与基质的对称性有关, 而 Ω_6 则与稀土离子 (Er³⁺) 与氧阴离子 (O²⁻) 间键的共价性或非桥氧含量有关, 并随 Er—O 键的共价性的增加或非桥氧的含量的增加而减小. Ω_6 也被认为与介质的刚性有关, 介质的刚性越小, Er—O 间的平均作用力常数越小, Ω_6 越大^[13]. 从表 2 可以看出, 随着 Bi₂O₃ 的含量减小, Ω_2 的

表 2 不同基质玻璃中 Er³⁺ 离子强度参数的比较

| 玻璃 | $\Omega_2/10^{-20} \text{ cm}^2$ | $\Omega_4/10^{-20} \text{ cm}^2$ | $\Omega_6/10^{-20} \text{ cm}^2$ |
|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 锗酸盐玻璃 ^[14] | 5.81 | 0.85 | 0.28 |
| 磷酸盐玻璃 ^[14] | 4.70 | 1.00 | 0.55 |
| 硅酸盐玻璃 ^[14] | 4.23 | 1.04 | 0.61 |
| 碲酸盐玻璃 ^[14] | 4.79 | 1.52 | 0.66 |
| TWB ₁ | 4.43 | 1.23 | 0.65 |
| TWB ₂ | 4.34 | 1.48 | 0.81 |
| TWB ₃ | 3.48 | 1.57 | 0.83 |

逐渐增加,说明碲钨钼酸盐的非对称性逐渐减小. 随着 TeO_2 取代 Bi_2O_3 , Ω_6 逐渐增加, Er-O 共价性减小,与其他玻璃相比, Ω_6 大于其他玻璃,因此, Er^{3+} 受到晶体场的作用较弱,能级的 Stark 劈裂减弱,有利于形成较宽的荧光发射谱.

3.2. 荧光光谱和受激发射截面

图 3 为 Er^{3+} 在 $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 玻璃中的荧光光谱,由图 3 可以看出 Er^{3+} 在 $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 玻璃中具有较宽的荧光半高宽 ($\text{FWHM} = 96 \text{ nm}$).

掺 Er^{3+} $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 玻璃在波长 $1.5 \mu\text{m}$ 吸收截面由下式求得:

$$\sigma_a(\lambda) = 2.303 \ln(I_0/I) / NL,$$

式中 $\ln I_0/I$ 是吸收光密度, N 是 Er^{3+} 的浓度, L 是样品的厚度.

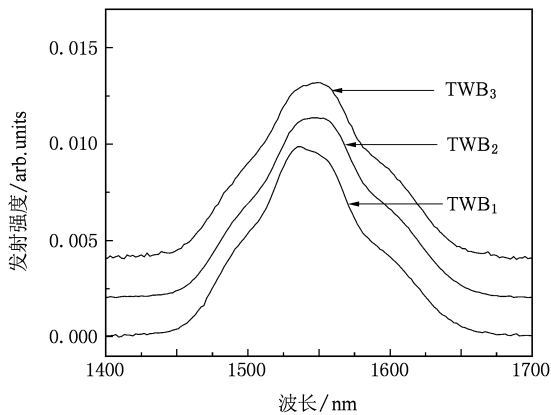


图 3 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 玻璃的荧光光谱

根据 McCumber^[15] 理论,由能级 $^4I_{13/2}$ 到能级 $^4I_{15/2}$ 的跃迁的发射截面可由跃迁 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 的吸收

截面得到

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left[\left(E - \frac{hc}{\lambda}\right) / \kappa T\right],$$

其中 σ_a 是 $\text{Er}^{3+}: ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 跃迁的吸收截面; Z_u 和 Z_l 分别为高能级和低能级的配分函数, Z_l/Z_u 通过测量吸收和发射光谱可以得出; h 为普朗克常数; k 为波尔兹曼常数; E 为在温度 T 下将一个 Er^{3+} 从基态 $^4I_{15/2}$ 激发到 $^4I_{13/2}$ 能级所需要的能量,根据文献^[16]的方法,计算出 $E = 6508 \text{ cm}^{-1}$. 计算得到在 $1.5 \mu\text{m}$ 处的受激发射截面最大值为 $1.03 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.

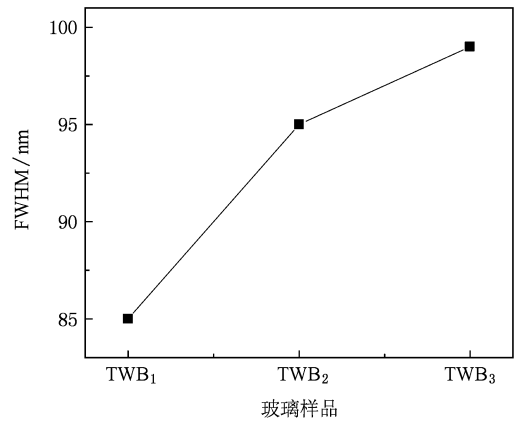


图 4 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 玻璃在 976 nm LD 激发下的 FWHM

FWHM 和受激发射截面 σ_e 乘积来衡量光纤的宽带特性. 两者的乘积越大,带宽性就越好^[17]. 不同玻璃基质中 Er^{3+} 的 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 跃迁发射的 FWHM, σ_e 和 $\sigma_e \times \text{FWHM}$ 如表 3 所示,通过比较可以看出 $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 玻璃优良的宽带特性.

表 3 不同基质玻璃中 Er^{3+} 离子受激发射截面 σ_e 和荧光 FWHM 的比较

| 玻璃 | 钼酸盐 ^[18] | 碲酸盐 ^[18] | 锗酸盐 ^[18] | 磷酸盐 ^[18] | 硅酸盐 ^[18] | SWB ₁ |
|----------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------|
| FWHM/nm | 79 | 65 | 42 | 37 | 40 | 86 |
| $\sigma_e/10^{-20} \text{ cm}^2$ | 0.70 | 0.75 | 0.57 | 0.64 | 0.55 | 0.70 |
| $\sigma_e \times \text{FWHM}$ | 55.4 | 48.8 | 23.9 | 23.7 | 22 | 60.2 |

3.3. 玻璃的上转换发光

图 5 为 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 玻璃的上转换发光光谱. 从图中可以看到三个比较明显的峰: 541 nm , 560 nm , 679 nm , 分别对应于基态能级 $^4I_{15/2}$ 到激发态的能级 $^4S_{3/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$ 的跃迁.

在 976 nm LD 光源激发下, Er^{3+} 粒子间的共振能量转移过程 (ET) 为 $^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^4F_{7/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4I_{15/2}(\text{Er}^{3+})$. $^4F_{7/2}$ 能级上的大部分粒子以无辐射跃迁的方式至 $^2H_{11/2}$, 由于 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级间存在动态平衡, $^2H_{11/2}$ 能级上部分粒子跃迁到 $^4S_{3/2}$, 该能级上的大部分粒子通过自发辐射的方式

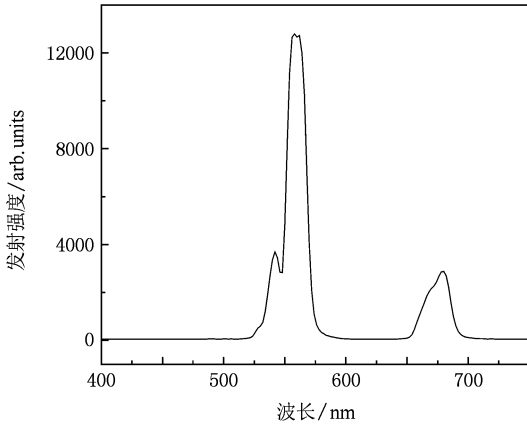


图 5 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 玻璃 (TWB_2) 在 976 nmLD 光源激发下的上转换发光

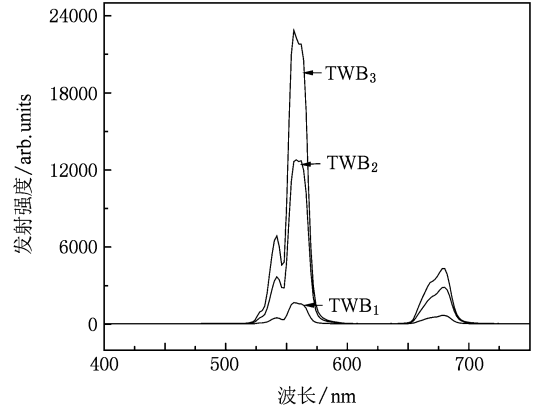


图 7 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 玻璃的系列上转换发光

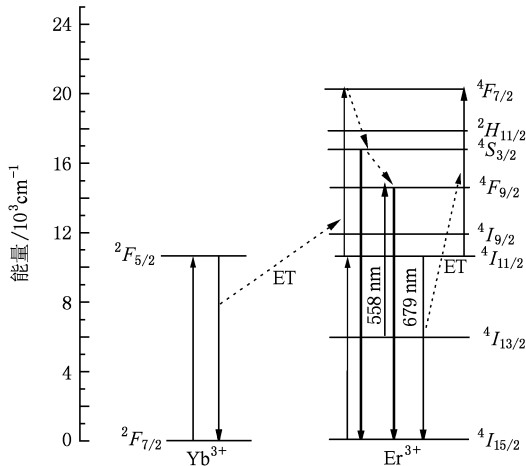


图 6 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 TWB_2 中能级和上转换发光机理

返回基态 $^4I_{15/2}$ 产生 558 nm 绿光^[19], $^4S_{3/2}$ 能级上的另一部分粒子无辐射跃迁至 $^4F_{9/2}$ 能级, $^4F_{9/2}$ 能级上的粒子跃迁至基态 $^4I_{15/2}$ 能级, 产生 679 nm 的红光^[20]. $^4F_{9/2}$ 能级上的粒子的积累也依赖 $^4I_{13/2}$ 能级上激发态的吸收过程, 此过程增强了 679 nm 的红光发光.

Er^{3+} 在 $(60+x)\text{TeO}_2\text{-}20\text{WO}_3\text{-}(20-x)\text{Bi}_2\text{O}_3$ 玻璃上转换发光随着 Bi_2O_3 含量的变化, 如图 7 所示, 我们看出随着 Bi_2O_3 含量的增加, 上转换发光变弱.

原因是 Bi_2O_3 的声子能量高于 TeO_2 , 因此随着 Bi_2O_3 含量的增加, 基质的声子能量逐渐变大, 使得 $^4I_{11/2}$ 能级的无辐射跃迁概率变大, 增加了跃迁到 $^4I_{13/2}$ 能级的粒子数, 降低了跃迁到 $^4F_{7/2}$ 能级的粒子数, 使得上转换发光变弱.

4. 结 论

本文研究了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (TWB) 玻璃光谱性质及上转换发光. 应用 J-O 理论计算了掺 Er^{3+} 铋硅酸盐的强度参数, 随着 Bi_2O_3 含量的增加, Ω_2 增加, Ω_4, Ω_6 逐渐减小. 观察到 1.5 μm 红外荧光半高全宽值为 96 nm, 由 McCumber 理论计算了 TWB 玻璃在 1.5 μm 的受激发射截面, 其最大值为 $0.70 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 样品的受激发射截面和荧光半高宽的乘积为 $60.2 \text{ cm}^2 \text{ nm}$, 在 976 nm 抽运下, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 玻璃存在明显的荧光上转换现象, 随着 Bi_2O_3 含量的增加, 上转换的强度逐渐减弱. 可能是由于 Bi_2O_3 含量的增加, 基质的声子能量逐渐变大, 使得 $^4I_{11/2}$ 能级的无辐射跃迁概率变大, 增加了跃迁到 $^4I_{13/2}$ 能级的粒子数, 降低了跃迁到 $^4F_{7/2}$ 能级的粒子数, 使得上转换发光变弱.

[1] Chen G X, Jiang Z H, Yang G F, Yang Z M, Zhang Q Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4200 (in Chinese) [陈敢新、杨钢锋、杨中民、张勤远 2007 物理学报 **56** 4200]

[2] Tanabe S, Sugimoto N, Ito S, Hanada T 2000 *J. Lumin.* **87-89** 670

[3] Chen W, Hu L L, Wang G N, Wen L, Yang J H, Zhang L Y

- 2006 *Acta Phys. Sin.* 2006 **55** 1486 (in Chinese) [陈伟、胡丽丽、汪国年、温磊、杨建虎 2006 物理学报 **55** 1486]
- [4] Jiang Z H, Yang Z M, Zhang Q Y, Zhao C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3107 (in Chinese) [姜中宏、杨中民、张勤远、赵纯 2006 物理学报 **55** 3106]
- [5] Cheng B W, Ding W C, Guo J C, Liu Y, Wang Q M, Yu J Z, Zhang Y, Zuo Y H, 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3046
- [6] Dai S X, Huang S L, Nie Q H, Xu T F, Zhou L, Zhou Y X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1263 (in Chinese) [戴世勋、黄尚廉、聂秋华、徐铁峰、周灵、周亚训 2009 物理学报 **58** 1263]
- [7] Zhao S H, Chen B Y, Hu L L 2004 *Journal of Inorganic Materials* **32** 1430 (in Chinese) [赵士龙、陈宝玉、胡丽丽 2004 硅酸盐学报 **32** 1430]
- [8] Dai S X, Lu L J, Nie Q H, Shen X, Xu T F, Zhang X D, Zhang X H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1759 (in Chinese) [戴世勋、陆龙君、聂秋华、沈祥、徐铁峰、张旭东、章向华 2007 物理学报 **56** 1759]
- [9] Jia X H, Lv S C, Peng H Y, Sun J T, Zhang M H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5978 (in Chinese) [贾相华、吕树臣、彭鸿雁、孙江亭、张梅恒 2008 物理学报 **57** 5978]
- [10] Dai S X, Li X J, Nie Q H, Shen X, Wang X S, Xu T F 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5520 (in Chinese) [戴世勋、厉旭杰、聂秋华、沈祥、王训四、徐铁峰 2007 物理学报 **56** 5520]
- [11] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [12] Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511
- [13] Chen D D, Jiang Z H, Zhang Q Y, Zhao C 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4195 (in Chinese) [陈东丹、姜中宏、张勤远、赵纯 2007 物理学报 **56** 4195]
- [14] Yang J H, Dai S X 2003 *J. Pot. Soc. Am.* **B 20** 5
- [15] McCumber D E 1964 *Phys. Rev. A* **134** 299
- [16] Miniscalco W J, Quimby R S 1991 *Opt. Lett.* **16** 258
- [17] Yang J H, Dai S X, Wen L, Liu Z P, Hu L L, Jiang Z H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 508 (in Chinese) [杨建虎、戴世勋、温磊、柳祝平、胡丽丽、姜中宏 2003 物理学报 **52** 508]
- [18] Jia X H, Lü S C 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4974 (in Chinese) [贾相华、吕树臣 2007 物理学报 **56** 4974]
- [19] Dong L Q, Duan X X, Huang S H, Wang D W, Wen H Y, Yang Y M 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1263 (in Chinese) [董力强、段晓霞、黄世华、王大伟、温红宇、杨艳民 2009 物理学报 **58** 1263]
- [20] Cao C Y, Di W H, Qin W P, Wang Y, Zhang J S 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3302

Spectroscopic properties and up-conversion luminescence $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ glass*

Liu Li-Sha Lü Shu-Chen[†] Sun Jiang-Ting

(Harbin Normal University, Institute of Physics and Electronic Engineering, Harbin 150025, China)

(Received 15 November 2009; revised manuscript received 9 January 2010)

Abstract

$\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (TWB) glass has been prepared. The absorption spectra, fluorescence spectra and up-conversion luminescence of the glass were measured. The strength parameters of Er^{3+} in glass were calculated according to the Judd-Ofelt theory. Along with Bi_2O_3 content increasing, Ω_2 increases, Ω_4 , and Ω_6 gradually decrease. The broad 1.5 μm fluorescence was observed under 976 nm excitation, and its full width at half maximum (FWHM) was 96 nm. The stimulated emission was calculated using the McCumber theory, and the peak emission cross-section was $0.70 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ at 1.5 μm . The product of stimulated emission cross section and fluorescence of FWHM was $60.2 \text{ cm}^2 \text{ nm}$. At the same time, there is an obvious phenomenon of fluorescence up-conversion of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ glass under 976 nm pump, and the intensity of the conversion gradually weakened with the increasing of Bi_2O_3 content.

Keywords: tellurite glass, spectral properties, up-conversion

PACC: 7855, 4255R, 7840

* Project supported by the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province (Grant No. A200812), the Innovative Talents of Harbin Municipal Science and Technology Agency Research Fund Funded Projects (Grant No. 2006RFQXG057).

[†] Corresponding author. E-mail: lushuchen63@yahoo.com.cn