

Er³⁺/Ce³⁺ 共掺碲铋酸盐玻璃的制备 及光谱特性提高研究*

王森[†] 周亚训 戴世勋 王训四 沈祥 陈飞飞 徐星辰

(宁波大学信息科学与工程学院, 宁波 315211)

(2011年7月6日收到; 2011年9月14日收到修改稿)

采用高温熔融退火法制备了系列 80TeO₂-10Bi₂O₃-10TiO₂-0.5Er₂O₃-xCe₂O₃ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0 \text{ mol}\%$) 和 (80-y) TeO₂-10Bi₂O₃-10TiO₂-yWO₃-0.5Er₂O₃-0.75Ce₂O₃ ($y = 3, 6, 9, 12 \text{ mol}\%$) 的碲铋酸盐玻璃. 测试了玻璃样品 400—1700 nm 范围内的吸收光谱, 975 nm 抽运下的上转换发光光谱和 1.53 μm 波段荧光光谱, 以及 808 nm 激励下的 Er³⁺ 离子荧光寿命和无掺杂玻璃样品的 Raman 光谱, 并结合 Judd-Ofelt 理论和 McCumber 理论计算了 Er³⁺ 离子光谱参数. 结果表明, 在掺 Er³⁺ 碲铋酸盐玻璃中引入 Ce³⁺ 离子进行 Er³⁺/Ce³⁺ 共掺, 通过 Er³⁺ 离子 ⁴I_{11/2} 能级与 Ce³⁺ 离子 ²F_{5/2} 能级间基于声子辅助的能量传递过程, 可以有效抑制 Er³⁺ 离子上转换发光并明显增强其 1.53 μm 波段荧光; 同时, 在现有 Er³⁺/Ce³⁺ 共掺玻璃组分基础上引入 WO₃, 可进一步提高 1.53 μm 波段荧光并展宽其荧光发射谱. 研究结果对于获取优异光谱特性的宽带掺 Er³⁺ 光纤放大器玻璃基质具有实际意义.

关键词: 碲铋酸盐玻璃, Er³⁺/Ce³⁺ 共掺, 1.53 μm 波段荧光, 光谱特性

PACS: 78.55.Hx

1 引言

掺 Er³⁺ 光纤放大器 (EDFA) 与波分复用 (WDM) 技术的联合运用是光纤通信系统的发展趋势, EDFA 是充分利用光纤带宽资源和提高 WDM 信道数的关键部件. 随着现代通信网络的迅速发展和多媒体数据传输业务的不断涌现, 人们对于光纤传输系统中通信容量的需求日益增加. 工作在第三通信窗口 C 波段 (1530—1565 nm) 的常规石英基质 EDFA 不能满足未来大容量通信传输的要求, 开发在现有 C 波段基础上向 L 波段 (1570—1620 nm) 扩展, 实现 C+L 波段放大的宽带 EDFA 已成当务之急. 近几年, 稀土 Er³⁺ 离子掺杂的碲铋酸盐玻璃作为 C+L 波段宽带 EDFA 的新型基质材料引起人们的广泛关注^[1-3]. 与传统石英基质玻璃相比, Er³⁺ 离子在碲铋酸盐玻璃中有更好的溶解性, 在 1.53 μm 波段处具有更大的受激发射

截面和荧光半高宽. 以掺 Er³⁺ 碲铋酸盐玻璃作为增益介质的光纤放大器, 已实现了增益带宽达 80 nm (1530—1610 nm) 的高增益 (> 20 dB) 宽带放大^[3].

工作于 1.53 μm 波段的 EDFA 通常采用 980 nm 和 1480 nm 激光的两种抽运方式. 要实现低噪声系数和高输出功率的放大, 一般选用 980 nm 激光的抽运方式^[4,5]. 然而对于掺 Er³⁺ 碲铋酸盐玻璃而言, 980 nm 激光的抽运效率不甚理想, 主要在于碲铋酸盐玻璃基质的声子能量 (~750 cm⁻¹) 较低, 使得 Er³⁺ 离子从抽运能级 ⁴I_{11/2} 到亚稳态能级 ⁴I_{13/2} 的多声子弛豫速率较小, 延长了 ⁴I_{11/2} 能级上 Er³⁺ 离子的寿命, 导致 ⁴I_{13/2} 能级上的粒子数积累过程受到影响. 同时, ⁴I_{11/2} 能级上的 Er³⁺ 离子再次吸收抽运光子参与上转换发光, 进一步减少了参与 1.53 μm 波段荧光发射的 Er³⁺ 离子数. 因此, 为提高 980 nm 激光的抽运效率, 一种方案是在掺 Er³⁺ 低声子能量碲铋酸盐玻璃中引入其他

* 国家自然科学基金 (批准号: 61178063)、宁波市自然科学基金 (批准号: 2010A610172)、宁波“新型光电功能材料及器件”创新团队 (批准号: 2009B21007) 和宁波大学胡岚优秀博士基金奖励项目资助的课题.

[†] E-mail: wangsen8091563@163.com

稀土离子,例如引入 Ce^{3+} , Eu^{3+} 或 Tb^{3+} 离子进行共掺^[5,6],利用 Er^{3+} 离子 $^4I_{11/2}$ 能级与这些稀土离子相应能级间的能量传递过程,提高 Er^{3+} 离子从 $^4I_{11/2}$ 能级返回到 $^4I_{13/2}$ 能级的跃迁速率.但稀土 Eu^{3+} 或 Tb^{3+} 离子的引入也会带来 $^4I_{13/2}$ 能级荧光寿命的显著降低,不利于粒子数在该能级上的积累,从而降低 1.53 μm 波段荧光发射.因此,在实际应用中,更多采用 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 离子共掺方式.另一种方案是在掺 Er^{3+} 碲酸盐玻璃中引入高声子能量玻璃组分,如引入 WO_3 , SiO_2 , P_2O_5 和 B_2O_3 等氧化物,通过提高玻璃基质的最大声子能量,提高 Er^{3+} 离子从 $^4I_{11/2}$ 能级返回到 $^4I_{13/2}$ 能级的多声子弛豫速率,增加亚稳态能级 $^4I_{13/2}$ 上 Er^{3+} 离子数的积累.

本文基于组合上述两种方案的思想,研制了 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 共掺碲铋酸盐玻璃 ($\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$),首先研究了玻璃中 Ce^{3+} 离子掺杂对于 Er^{3+} 离子 1.53 μm 波段光谱特性的影响.在此基础上引入 WO_3 组分,进一步研究了玻璃基质声子能量的变化对于 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 离子间能量传递及光谱特性的提高作用.

2 实验方法

2.1 样品制备

实验选取两组 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 共掺碲铋酸盐玻璃组分系列.系列一: $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}10\text{TiO}_2\text{-}0.5\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Ce}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0 \text{ mol}\%$),依次标记为 TC0, TC1, TC2, TC3 和 TC4.系列二: $(80-y)\text{TeO}_2\text{-}10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}10\text{TiO}_2\text{-}y\text{WO}_3\text{-}0.5\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}0.75\text{Ce}_2\text{O}_3$ ($y = 3, 6, 9, 12 \text{ mol}\%$),依次标记为 TCW1, TCW2, TCW3 和 TCW4.样品制备中所用原料纯度均为分析纯,其中 Er^{3+} 和 Ce^{3+} 离子分别是由 Er_2O_3 和 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 成分以外掺方式引入.按照上述组分配比精确称取 15 g 配合料,经充分均匀混合,倒入容积为 30 mL 的 Al_2O_3 坩锅中,置于温度为 1000—1100 $^\circ\text{C}$ 的硅碳棒高温炉中熔融反应 0.5 h.在熔融反应过程中不断搅拌,然后经澄清后取出浇入预热的铜制模具中,成型后移至精密温控马弗炉中进行退火,退火温度点低于玻璃转变温度 10 $^\circ\text{C}$ 左右,保温 2 h 后再以 10 $^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率降至室温.将退火后的玻璃加工成 $\phi 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 两大面抛光的玻璃薄片,以进行下一步的光谱测试.

2.2 性能测试

玻璃样品吸收光谱采用美国 Perkin-Elmer 公司的 Lambda 950 UV/VIS/NIR 型分光光度计测试,测量范围 400—1700 nm. 1.53 μm 波段荧光光谱和可见上转换发光光谱采用法国 J-Y 公司的 TRIAX 550 型荧光光谱仪测试,选用 975 nm 波长激光二极管 (LD) 作为激励源. Er^{3+} 离子 $^4I_{11/2}$ 和 $^4I_{13/2}$ 能级荧光寿命采用美国 Tektronix 公司 100M TDS1012 型数字存储示波器测试,选用 808 nm 波长 LD 作为脉冲激励源,通过单指数拟合示波器中衰减曲线读出. Raman 光谱采用英国 Renishaw 公司显微 Raman 仪测试.玻璃样品的折射率采用 Sairon 公司 SPA-4000 型棱镜耦合仪测试,样品密度测试采用阿基米德法,选用纯净水作为测试溶液.所有测试是在室温下进行.

3 结果分析

3.1 吸收光谱和 Judd-Ofelt 理论分析

图 1 为实验测量到的 TC 和 TCW 玻璃样品的吸收光谱.光谱中每一个吸收峰标示出 Er^{3+} 离子的激发态能级,分别表示 Er^{3+} 离子由基态能级 $^4I_{15/2}$ 到这些激发态能级的吸收跃迁.如图所示,对于玻璃样品 TC0—TC3,随着 Ce^{3+} 离子掺杂浓度的增加,玻璃样品的紫外波段吸收截止波长向长波段方向偏移,这时高于 $^2H_{11/2}$ 能级的 Er^{3+} 离子吸收峰将无法显示.这是因为 Ce^{3+} 离子构型间跃迁吸收 ($4f^1: ^2F_{5/2} \rightarrow 4f^0, 5d^1$) 位于可见光波段^[7,8].随着玻璃中 Ce^{3+} 离子浓度的增加,构型间跃迁对可见光波段的吸收增强,样品的紫外吸收截止波

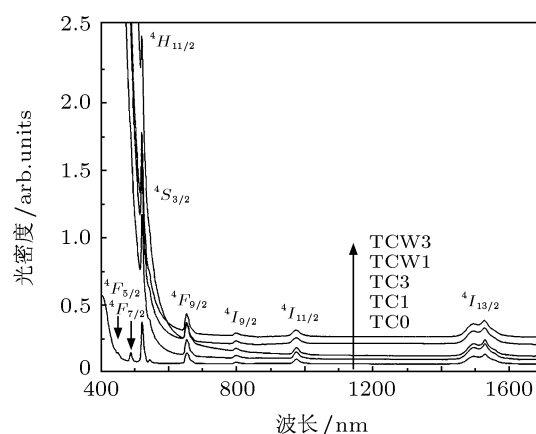


图 1 碲铋酸盐玻璃中 Er^{3+} 离子的吸收光谱

长移向长波段. 另外, 随着 Ce^{3+} 离子浓度的增加和 WO_3 组分的引入, 各峰值波长没有改变. 峰值波长取决于基态 $^4I_{15/2}$ 能级的最低 Stark 子能级与相应各激发态能级的最低 Stark 子能级之间的吸收跃迁. 峰值波长不变, 说明 Ce^{3+} 离子或 WO_3 组分的引入对最低 Stark 子能级的位置没有什么影响. 但它们的引入增加了玻璃网络结构的复杂性, 引起 Er^{3+} 离子配位环境的改变, 这会在一定程度上

加剧每个能级中 Stark 子能级的分裂以及增强各能级 Stark 子能级之间的跃迁.

稀土掺杂玻璃从紫外到近红外的吸收是稀土离子 $4f^N$ 组态间跃迁引起的. 这种 $4f^N$ 组态间吸收跃迁可用 Judd-Ofelt 理论进行分析^[9,10], 获得相关光谱参数. 表 1 列出了用 Judd-Ofelt 理论计算得到的玻璃样品中 Er^{3+} 离子强度参数 Ω_t ($t = 2, 4, 6$) 和辐射寿命 τ_{rad} .

表 1 碲铋酸玻璃中 Judd-Ofelt 强度参数、自发辐射寿命、荧光寿命、荧光半高宽 (FWHM)、峰值受激发射截面和品质因子

Glasscodes	TC0	TC1	TC2	TC3	TC4	TCW1	TCW2	TCW3	TCW4
$\Omega_2/10^{-20} \text{ cm}^2$	2.44	7.38	10.08	12.25	14.13	10.28	10.56	11.18	10.89
$\Omega_4/10^{-20} \text{ cm}^2$	1.08	1.83	2.38	2.73	3.08	2.49	2.43	2.61	2.6
$\Omega_6/10^{-20} \text{ cm}^2$	0.55	0.71	0.68	0.57	0.51	0.79	0.81	0.82	0.77
$\tau_{\text{rad}} : ^4I_{13/2}/\text{ms}$	4.56	3.70	3.59	3.73	3.76	3.30	3.24	3.14	3.25
$^4I_{11/2}/\text{ms}$	4.22	2.69	2.44	2.40	2.32	2.23	2.16	2.06	2.16
$\tau_{\text{m}} : ^4I_{13/2}/\text{ms}$	3.1	2.95	2.93	2.90	2.86	2.73	2.74	2.75	2.76
$^4I_{11/2}/\mu\text{s}$	589	475	341	283	245	230	218	209	193
FWHM/nm	52	54	54	56	56	61	62	63	64
$\sigma_{\text{e}}^{\text{peak}}/10^{-21} \text{ cm}^2$	4.70	6.57	6.62	6.74	6.50	7.07	6.94	7.17	7.09
$\sigma_{\text{e}}^{\text{peak}} \times \text{FWHM}$	244.4	354.78	357.48	377.44	364	431.27	430.28	451.71	453.76
$\sigma_{\text{e}}^{\text{peak}} \times \tau_{\text{m}}(^4I_{13/2})$	14.57	19.38	19.40	19.55	18.59	19.30	19.02	19.72	19.57

根据 Tanabe^[11] 的研究, Er^{3+} 离子从激发态跃迁到基态的荧光发射包含了电偶极跃迁和磁偶极跃迁两部分, 其中电偶极跃迁的贡献起着主导地位. 为得到宽带平坦的荧光发射谱, 提高电偶极跃迁的谱线强度是一种有效的手段. Er^{3+} 离子 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 能级间 $1.53 \mu\text{m}$ 荧光发射的电偶极跃迁谱线强度可以表示为^[12]

$$S_{\text{ed}}[^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}] = 0.0188\Omega_2 + 0.1176\Omega_4 + 1.4617\Omega_6, \quad (1)$$

由上式可知, 谱线强度 S_{ed} 主要取决于 Ω_6 的变化, 提高 Ω_6 的值, 可使 S_{ed} 得到有效增大. 本文研制的 TCW 玻璃比 TC 玻璃具有较大的 Ω_6 值, 预示着 Er^{3+} 离子在 TCW 玻璃中更有可能实现宽带发射.

3.2 上转换发光谱

由图 2 可见, 在 500—700 nm 可见波长区间内, 上转换荧光中存在三个 Stark 分裂比较明显的发射峰, 主峰位置分别位于 526 nm (绿光)、547 nm (绿光) 和 661 nm (红光) 附近, 分别

对应于 Er^{3+} 离子 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 能级间的发射跃迁. 如图 3 所示, 526 nm, 547 nm 绿光和 661 nm 红光的发射过程如下: 首先, 在 975 nm 波长激励下, 处于基态 $^4I_{15/2}$ 能级的各 Er^{3+} 离子分别吸收一个抽运光子 (即基态吸收, GSA) 跃迁至 $^4I_{11/2}$ 抽运能级, 其中一部分 Er^{3+} 离子再次各自吸收一个抽运光子 (即激发态吸收, ESA) 进一步跃迁至 $^4F_{7/2}$ 能级. 然后, 处于 $^4F_{7/2}$ 能级上的 Er^{3+} 离子迅速无辐射弛豫至 $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ 和 $^4F_{9/2}$ 能级, 并由这些能级返回至基态能级分别发射出可见绿光和红光. 同时, 由 GSA 过程跃迁至 $^4I_{11/2}$ 抽运能级的另外一部分 Er^{3+} 离子直接无辐射弛豫至 $^4I_{13/2}$ 亚稳态能级, 然后由 $^4I_{13/2}$ 亚稳态能级返回至基态能级产生 $1.53 \mu\text{m}$ 波段荧光发射. 显然, $1.53 \mu\text{m}$ 波段荧光发射过程与上转换发光过程是互为竞争的. 对于应用于 $1.53 \mu\text{m}$ 波段 EDFA 而言, 上转换发光现象的存在是不利的, 它消耗了入射的一部分抽运光子, 降低了 975 nm 抽运效率.

由上述分析可知, 要想提高 975 nm 抽运下

的 1.53 μm 波段荧光强度, 必须尽可能抑制上转换发光. 由图 2 可见, 随着玻璃中 Ce^{3+} 离子掺杂浓度的增加, Er^{3+} 离子的上转换发光得到明显减弱, 例如图中 TC4 样品的上转换发光几乎观测不到. 可见, Ce^{3+} 离子的引入提高了 Er^{3+} 离子抽运能级 $^4I_{11/2}$ 向亚稳态能级 $^4I_{13/2}$ 下转换弛豫过程的速率, 从而使上转换发光过程得到竞争性抑制.

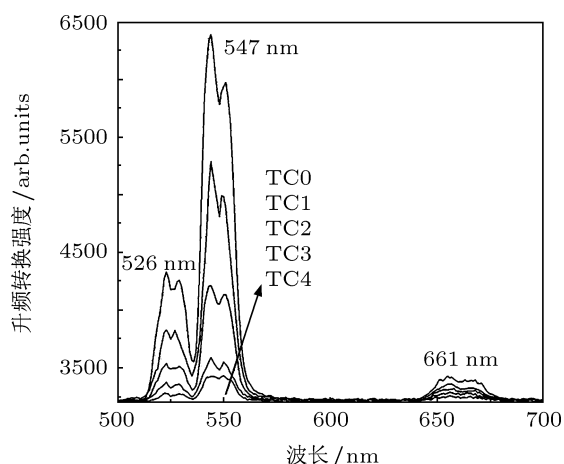


图 2 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 共掺 TC 玻璃上转换发光光谱

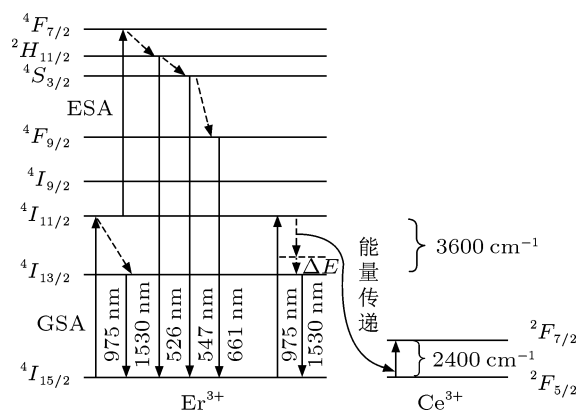


图 3 Er^{3+} 离子跃迁及与 Ce^{3+} 离子间的能量传递

3.3 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 离子能量传递

Ce^{3+} 离子的引入, 提高了 Er^{3+} 离子由抽运能级 $^4I_{11/2}$ 向亚稳态能级 $^4I_{13/2}$ 的跃迁速率, 这可归因于 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 离子间的能量传递: $\text{Er}^{3+}: ^4I_{11/2} + \text{Ce}^{3+}: ^2F_{5/2} \rightarrow \text{Er}^{3+}: ^4I_{13/2} + \text{Ce}^{3+}: ^2F_{7/2}$. 由于 Er^{3+} 离子 $^4I_{11/2}$ 与 $^4I_{13/2}$ 能级间隔约为 3600 cm^{-1} , Ce^{3+} 离子 $^2F_{7/2}$ 与 $^2F_{5/2}$ 能级间隔约为 2400 cm^{-1} [4], 两者间存在着大约 1200 cm^{-1} 左右的能量失配 ΔE (图 3), 这个能量失配需要由玻

璃基质声子参与能量传递来补偿. 图 4 是测量到的无掺杂 TC 和 TCW 玻璃样品的 Raman 光谱. 可以看出, TC 玻璃中 Raman 光谱主要由位于 420 cm^{-1} , 657 cm^{-1} 和 750 cm^{-1} 的三个特征峰组成, 分别对应于玻璃结构中 $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$ 键的对称伸缩和弯曲振动、 $[\text{TeO}_4]$ 双三角锥体中 $\text{Te}-\text{O}$ 键的反对称伸缩振动以及 $[\text{TeO}_3]$ 三角锥体和畸变 $[\text{TeO}_{3+1}]$ 三角锥体中 $\text{Te}-\text{O}$ 单键和 $\text{Te}=\text{O}$ 双键的弯曲振动 [13-15]. 这样, 对于 1200 cm^{-1} 左右的能量失配 ΔE 只需要两个基质声子的参与协助补偿即可, 因此 Er^{3+} 离子 $^4I_{11/2}$ 能级与 Ce^{3+} 离子 $^2F_{5/2}$ 能级间的这种能量传递过程是比较容易发生的.

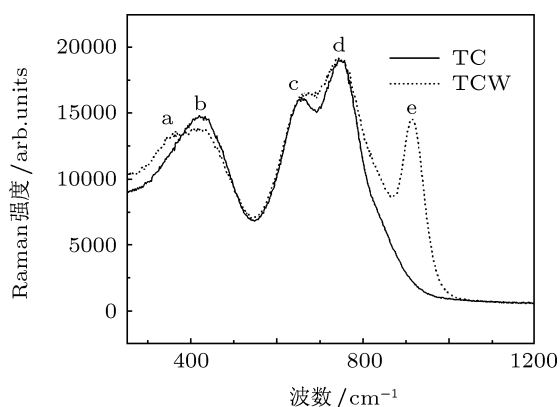


图 4 TC 和 TCW 玻璃的 Raman 光谱

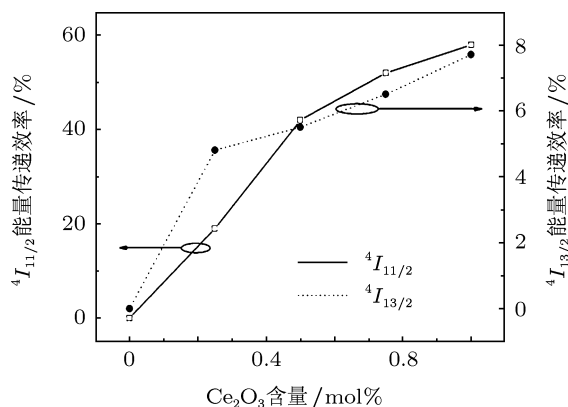


图 5 TC 玻璃中 Er^{3+} 离子 $^4I_{11/2}$ 和 $^4I_{13/2}$ 能级与 Ce^{3+} 离子 $^2F_{5/2}$ 能级间的能量传递效率

$\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 离子间的能量传递过程强弱可以由两者间的能量传递效率来表征. 能量传递效率定义为 [16]

$$\eta = 1 - \tau_m / \tau_m^0, \quad (2)$$

式中, τ_m 和 τ_m^0 分别表示玻璃中掺有 Ce^{3+} 和不掺 Ce^{3+} 时 Er^{3+} 离子 $^4I_{11/2}$ 能级荧光寿命. 根据

表 1 中寿命数据, 得到的 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 离子间能量传递效率随 Ce_2O_3 含量的变化关系如图 5 所示. 可以看出, 随着玻璃中 Ce^{3+} 离子掺杂浓度的提高, Er^{3+} 离子 $^4I_{11/2}$ 能级与 Ce^{3+} 离子 $^2F_{5/2}$ 能级间的能量传递效率由 0 迅速提高到 58%. 因此, $^4I_{11/2}$ 能级上参与激发态吸收的 Er^{3+} 离子数大量减少, 相应地上转换发光迅速减弱.

3.4 红外荧光谱

图 6 为 975 nm 激光激励下的 TC 玻璃样品中 Er^{3+} 离子 1.53 μm 波段红外荧光谱, 插图给出的是荧光积分强度随 Ce_2O_3 掺杂含量的变化. 如图所示, 随着 Ce^{3+} 离子掺杂浓度的增加, Er^{3+} 离子 1.53 μm 波段荧光明显增强, 在 Ce_2O_3 掺杂含量 0.75 mol% 左右时达到最大值. 荧光强度的增强归因于前面所述的 Er^{3+} 离子 $^4I_{11/2}$ 能级与 Ce^{3+} 离子 $^2F_{5/2}$ 能级间能量传递效率的增加 (图 5 中实线所示能量传递效率从不掺 Ce^{3+} 离子的 0 提高到掺入 Ce^{3+} 离子后的 58%), 该能量传递过程使得参与 1.53 μm 波段荧光发射的 $^4I_{13/2}$ 能级上 Er^{3+} 离子数大量增加. 在 Ce_2O_3 掺杂含量达到 1 mol% 时, 1.53 μm 波段荧光强度有所减弱, 这可能是随着 Ce_2O_3 掺杂含量的增加, Er^{3+} 离子 $^4I_{13/2}$ 能级与 Ce^{3+} 离子 $^2F_{5/2}$ 能级间能量传递速率逐渐增加 (图 5 中虚线所示能量传递效率从不掺 Ce^{3+} 离子的 0 增加到掺入 Ce^{3+} 离子后的 8%) 的结果, 该能量传递过程使得 $^4I_{13/2}$ 能级上 Er^{3+} 离子数增速减缓或下降.

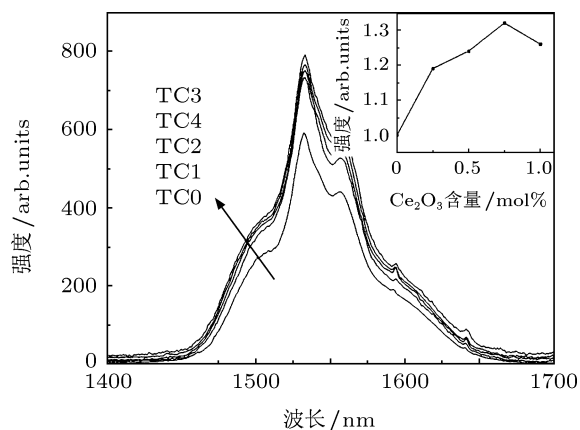


图 6 不同 Ce_2O_3 掺杂含量下的 Er^{3+} 离子荧光谱

图 7 是在 TC3 玻璃中引入 WO_3 组分后即 TCW 玻璃样品中 1.53 μm 波段红外荧光谱. 如

图所示, 引入 WO_3 组分后, 1.53 μm 波段荧光得到进一步提高. 荧光强度的提高归因于玻璃基质最大声子能量的增加引起了 Er^{3+} 离子 $^4I_{11/2}$ 能级与 Ce^{3+} 离子 $^2F_{5/2}$ 能级能量传递效率的进一步增加, 如图 8 所示 (图 8 中实线所示能量传递效率由不掺 WO_3 的 52% 提高到掺入 WO_3 后的 67%). 由图 4 的 Raman 光谱可知, 含有 WO_3 组分的 TCW 玻璃在 360 cm^{-1} 处和 915 cm^{-1} 处出现两个新的 Raman 谱带, 它们分别归因于 $[\text{WO}_6]$ 八面体结构中 $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ 键的弯曲振动和 $[\text{WO}_4]$ 四面体结构中 $\text{W}-\text{O}$ 单键和 $\text{W}=\text{O}$ 双键的伸缩振动 [13-15]. 这样在 TCW 玻璃中, $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 离子能量传递过程中的 1200 cm^{-1} 左右的能量失配仅需要一大一小两个基质声子的参与辅助即可, 这种方式的声子辅助更有利于提高 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 离子间的能量传递效率, 从而 $^4I_{13/2}$ 能级上 Er^{3+} 离子数积累得更快, 进一步促进了 1.53 μm 波段荧光的发射.

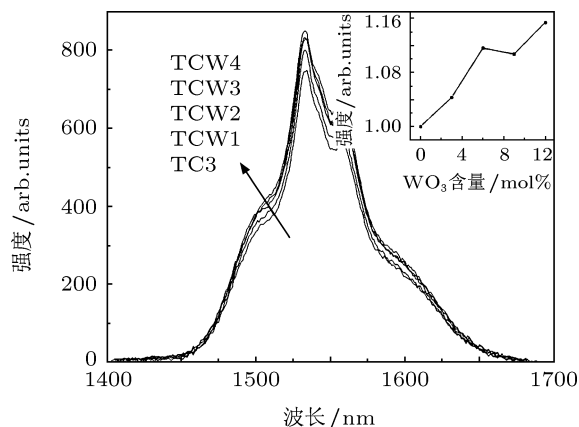


图 7 不同 WO_3 掺杂含量下的 Er^{3+} 离子荧光谱

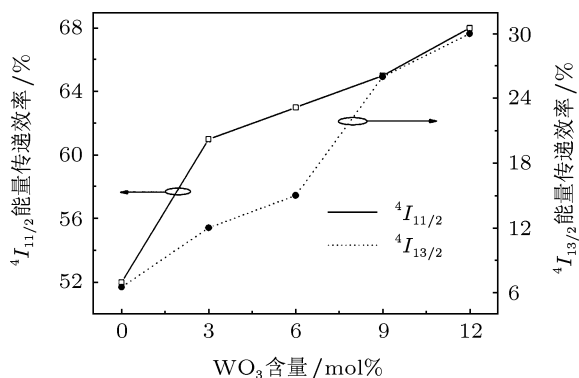


图 8 TCW 玻璃中 Er^{3+} 离子 $^4I_{11/2}$ 和 $^4I_{13/2}$ 能级与 Ce^{3+} 离子 $^2F_{5/2}$ 能级间的能量传递效率

荧光光谱的谱宽一般由 FWHM 来表征. 表 1 列出了 TC 和 TCW 玻璃样品的 FWHM. 可以看到,

碲铋酸盐玻璃中 Er^{3+} 离子 FWHM 随着 Ce^{3+} 离子掺杂浓度的提高而相应展宽 (从不掺 Ce^{3+} 离子的 52 nm 提高到掺入 Ce^{3+} 离子后的 56 nm). 玻璃中引入 WO_3 组分后这种展宽趋势更为明显 (从不掺 WO_3 的 56 nm 提高到掺入 WO_3 后的 64 nm). 这是由于 Ce^{3+} 离子的掺杂和 WO_3 组分的引入使得 Er^{3+} 离子周围配位环境发生变化, 加大了各个能级中 Stark 子能级的分裂程度, 从而导致 Er^{3+} 离子荧光发射谱的非均匀展宽.

3.5 放大品性和增益截面

对于应用于 EDFA 的玻璃基质而言, 峰值受激发射截面 (σ_e^{peak}), FWHM 和荧光寿命 (τ_m) 是三个重要的光谱参数. 受激发射截面 σ_e 可由测量到的吸收光谱根据 McCumber 理论计算得到 [17], FWHM 可由测量到的 1.53 μm 波段荧光谱直接读得, τ_m 则由测量到的 Er^{3+} 离子荧光衰减曲线通过单指数拟合得到.

EDFA 增益介质的放大品性由带宽品质因子和增益品质因子描述, 其中带宽品质因子用峰值受激发射截面与 FWHM 的乘积 ($\sigma_e^{\text{peak}} \times \text{FWHM}$) 大小来衡量, 增益品质因子则用峰值受激发射截面和荧光寿命的乘积 ($\sigma_e^{\text{peak}} \times \tau_m$) 大小来衡量, 它们的乘积越大, 玻璃的放大品性越好 [18,19], 这些参数均列于表 1 中.

由表 1 看出, TC 玻璃中, 带宽品质因子和增益品质因子均随着 Ce^{3+} 离子掺杂浓度的增加而逐渐增大, 并在 TC3 玻璃中达到最大, 这与荧光谱强度的变化趋势相一致, 说明引入一定量的 Ce^{3+} 离子可以改善玻璃基质的放大特性. 在引入 WO_3 组分的 TCW 玻璃中, 增益品质因子和带宽品质因子总体上都是增加的. 并且, TCW 玻璃相对 TC 玻璃具有更大的带宽品质因子, 而增益品质因子与 TC 玻璃相持平, 说明在 TC 玻璃中引入 WO_3 可以进一步改善玻璃基质的放大特性.

增益带宽是光纤通信系统提高通信容量的一个关键指标. 对于 975 nm 激光抽运下的 EDFA, 信号增益谱主要取决于 Er^{3+} 离子亚稳态能级 $^4I_{13/2}$ 的增益截面谱 [20]:

$$\sigma_g = \beta\sigma_e - (1 - \beta)\sigma_a, \quad (3)$$

式中, σ_a 和 σ_e 分别为 $^4I_{15/2} \leftrightarrow ^4I_{13/2}$ 能级间的受激发射截面和吸收截面, β 是亚稳态能级 $^4I_{13/2}$

上 Er^{3+} 离子数占掺杂总数的比例.

图 9 是在不同的亚稳态能级 $^4I_{13/2}$ 粒子数反转分布情形下, TCW1 玻璃样品的增益截面谱曲线. $\beta = 0$ 对应的是 Er^{3+} 离子 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 能级间跃迁的吸收截面谱, $\beta = 1$ 对应的是 Er^{3+} 离子 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 能级间跃迁的受激发射截面谱. 实际应用中, 比较容易实现 $\beta = 0.5$ 的离子数反转分布, 这时增益截面曲线呈现出一个宽带 (1528—1640 nm) 平坦的分布特征, 说明组分为 $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$ 的碲铋酸盐玻璃适合作为 C+L+ 波段宽带放大的增益基质. 图中插图是 $\beta = 0.5$ 时的增益截面谱峰值波长随玻璃中 WO_3 含量的变化关系. 随着 WO_3 引入含量的增加, 峰值波长逐渐向长波段方向偏移, 说明该组分掺 Er^{3+} 玻璃作为放大器增益介质时将得到更大的信号增益带宽 [20].

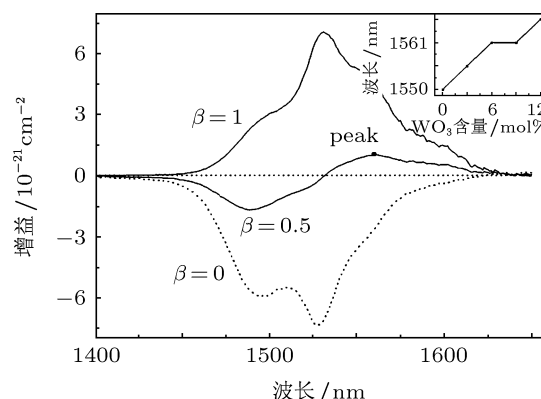


图 9 不同粒子数分布情况下的 $^4I_{13/2}$ 能级增益截面曲线

4 结论

制备了 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 共掺组分为 $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 的碲铋酸盐玻璃, 进行了 Er^{3+} 离子 1.53 μm 波段光谱特性的提高研究. 研究发现, 进行 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 共掺, 通过 $\text{Er}^{3+}: ^4I_{11/2}$ 能级与 $\text{Ce}^{3+}: ^2F_{5/2}$ 能级间基于声子辅助的能量传递过程, 可以在一定的 Ce^{3+} 离子掺杂浓度范围内, 明显提高 1.53 μm 波段荧光强度. 同时, 引入适量 WO_3 组分提高玻璃基质声子能量, 可以进一步提高 1.53 μm 波段荧光强度并明显展宽其荧光谱宽. 因此, 在 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 共掺低声子能量的碲铋酸盐玻璃基质中, 为了实现宽带、高荧光强度的输出, 可以在玻璃中引入具有高声子能量的适量 WO_3 组分.

- [1] Jlassi I, Elhouichet H, Ferid M, Barthou C 2010 *J. Luminescence* **130** 2394
- [2] Wu Z J, Sun J T, Zhang J H, Luo Y S, Lv S C, Sun M H 2008 *J. Optoelectron · Laser* **19** 1067 (in Chinese) [吴昭君, 孙江亭, 张家骅, 骆永石, 吕树臣, 孙民华 2008 光电子·激光 **19** 1067]
- [3] Mori A, Sakamoto T, Kobayashi K, Shikano K, Oikawa K, Hoshino K, Kanamori T, Ohishi Y, Shimizu M 2002 *J. Lightwave Technol.* **20** 794
- [4] Choi Y G, Kim K H, Park S H, Heo J 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 3832
- [5] Shen S, Richards B, Jha A 2006 *Opt. Express* **14** 5050
- [6] Yang J H, Zhang L Y, Wen L, Dai S X, Hu L L, Jiang Z H 2003 *Chem. Phys. Lett.* **384** 295
- [7] Slack G A, Dole S L, Tsoukala V, Nolas G S 1994 *J. Opt. Soc. Am. B* **11** 961
- [8] Qiu J, Shimizugawa Y, Iwabuchi Y, Hirao K 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 43
- [9] Judd B R 1962 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **127** 750
- [10] Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511
- [11] Tanabe S 1999 *J. Non-Cryst. Solids* **259** 1
- [12] Weber M J 1967 *Phys. Rev.* **157** 262
- [13] Heo J, Lam D, Sigel G H, Mendoza E A, Hensley D A 1992 *J. Am. Ceramic Soc.* **75** 277
- [14] Himei Y, Osaka A, Nanba T, Miura Y 1994 *J. Non-Cryst. Solids* **177** 164
- [15] Chen D D, Zhang Q Y, Jiang Z H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 796 (in Chinese) [陈东丹, 张勤远, 姜中宏 2010 物理学报 **59** 796]
- [16] Yang J H, Dai S X, Hu L L, Jang Z H, Li S G 2003 *Chin. J. Lasers* **30** 267 (in Chinese) [杨建虎, 戴世勋, 胡丽丽, 姜中宏, 李顺光 2003 中国激光 **30** 267]
- [17] McCumber D E 1964 *Phys. Rev.* **134** A299
- [18] Naftaly M, Shen S, Jha A 2000 *Appl. Opt.* **39** 4979
- [19] Dai S X, Xu T F, Nie Q H, Shen X, Zhang J J, Hu L L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1479 (in Chinese) [戴世勋, 徐铁峰, 聂秋华, 沈祥, 张军杰, 胡丽丽 2006 物理学报 **55** 1479]
- [20] Xu J, Su L B, Li H J, Zhang D, Wen L, Lin H, Zhao G J 2007 *Opt. Mater.* **29** 932

The fabrication of $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ co-doped tellurite-bismuth glasses and the improvement of spectroscopic properties*

Wang Sen[†] Zhou Ya-Xun Dai Shi-Xun Wang Xun-Si Shen Xiang
Chen Fei-Fei Xu Xing-Chen

(College of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

(Received 6 July 2011; revised manuscript received 14 September 2011)

Abstract

A series of $80\text{TeO}_2-10\text{Bi}_2\text{O}_3-10\text{TiO}_2-0.5\text{Er}_2\text{O}_3-x\text{Ce}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ mol%) and $(80-y)\text{TeO}_2-10\text{Bi}_2\text{O}_3-10\text{TiO}_2-y\text{WO}_3-0.5\text{Er}_2\text{O}_3-0.75\text{Ce}_2\text{O}_3$ ($y = 3, 6, 9, 12$ mol%) tellurite-bismuth glasses are prepared by the conventional high-temperature melting and annealing method. The absorption spectra of 400—1700 nm, upconversion spectra and 1.53 μm band fluorescence spectra under the excitation of 975 nm, the $^4I_{11/2}$ and $^4I_{13/2}$ level fluorescence lifetimes of Er^{3+} under the excitation of 808 nm, and the Raman spectra of doping-free glass samples are measured. Meanwhile, the spectroscopic parameters of Er^{3+} are calculated and analyzed with the help of Judd-Ofelt theory and McCumber theory. The results indicate that the upconversion fluorescence can be suppressed efficiently and the 1.53 μm band fluorescence can be enhanced evidently, owing to the energy transfer from Er^{3+} : $^4I_{11/2} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$: $^2F_{5/2}$ levels when the Ce^{3+} ions are introduced into the Er^{3+} -doped tellurite-bismuth glasses. Moreover, the 1.53 μm band fluorescence intensity can be improved and the fluorescence spectral width can be broadened further when an appropriate amount of WO_3 component is introduced. The above research results are of theoretical significance for obtaining the tellurite-bismuth glasses with excellent spectroscopic properties, which are used for the 1.53 μm broadband Erbium-doped optical fiber amplifier.

Keywords: tellurite-bismuth glass, $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ co-doping, 1.53 μm band fluorescence, spectroscopic property

PACS: 78.55.Hx

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61178063), the Natural Science Foundation of Ningbo City, China (Grant No. 2010A610172), the Project of Optical Functional Materials and Devices Innovation Team, Ningbo, China (Grant No. 2009B21007) and Hulan Excellent Doctor's Reward Foundation, Ningbo University.

[†] E-mail: wangsen8091563@163.com