

γ 辐照对掺 Er 硅酸盐玻璃吸收和发光特性的影响*

盛于邦 杨旅云 栾怀训 刘自军 李进延 戴能利†

(华中科技大学光电子科学与工程学院, 武汉光电国家实验室(筹), 武汉 430074)

(2011年6月2日收到; 2011年10月23日收到修改稿)

用传统的高温熔融法熔制了一系列掺 Er 硅酸盐玻璃, 并测试了这些样品经 5 kGy γ 射线辐照前后紫外至近红外的吸收和荧光光谱. 实验结果表明, 辐致暗化效应使得玻璃材料中形成了大量色心, 导致在 400 nm 附近出现强吸收带, 其尾端延伸至近红外区. 辐照产生的新能带增加了基质与 Er^{3+} 特定能级 (如 $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ 及 $^4F_{9/2}$ 等) 之间的能量传递, 从而使辐照后的样品荧光寿命减小, 且在相同激发条件下荧光强度下降. 室温下辐照样品在荧光测试过程中出现了漂白现象.

关键词: 掺 Er 硅酸盐玻璃, γ 辐照, 辐致损耗, 荧光寿命

PACS: 63.50.Lm, 61.80.Ed, 61.72.jn, 33.50.-j

1 引言

随着科技的发展, 石英基掺 Er 光纤 (EDF) 作为光纤放大器、光纤激光器以及传感器超荧光光源的关键元件^[1], 已经广泛应用于光纤通信、工业加工、国防、医疗领域^[2,3]. 与传统的有源光器件相比, 光纤激光器与光纤放大器具有可靠性高、效率高、光束质量高、重量轻和体积小等优势, 特别适合用于深空探测和空间通信系统中, 获取并传输信息^[4], 因此得到了世界各国航天机构的青睐. 同通信光纤相似, 大气在 1.55 μm 波长附近也存在一个通信窗口^[5], 该波长恰好位于 Er 的发射范围, 故掺 Er 光纤激光器和放大器可用在卫星或空间站与地面基站之间的激光通信系统中. 此外 EDF 还可作为光纤陀螺仪的超荧光光源而应用在航天器内部^[6].

目前, 许多国家的科研人员都在研究 EDF 及其器件在太空环境中使用的可行性. 在太空中, 光学器件长时间暴露在恶劣的空间辐照环境中, 所受到的高剂量辐照是导致其性能降低或失效的主要因素. 对于光纤激光器和放大器, 长时间、低剂量率的空间辐照会造成器件性能急剧下降, 甚至有可能完全失效^[7-9]. 近几十年来辐照对光纤性能的影响

已经得到了广泛研究, 一般认为导致光纤性能下降的主要原因是, 高能辐照使得玻璃材料中产生了自由电子和空穴对, 被材料本身的初始原子缺陷或杂质俘获而形成了色心^[3,10]. 辐致色心导致玻璃能级结构发生明显变化, 产生了新的吸收或荧光带, 从而严重影响了 EDF 的传输及发光特性. 光纤在太空中受到的辐照总剂量 10 年不超过 2 kGy, 这种剂量水平的辐照对纯石英光纤产生的影响并不明显. 然而在 EDF 纤芯中除 Er^{3+} 外, 通常为了改善其光学性能还会共掺一些其他元素. 如为抑制 Er^{3+} 的团簇效应、提高其在石英玻璃中的溶解度而共掺铝等, 这些共掺杂质极大地增加了有源光纤的辐照敏感性, 使得辐照对 EDF 的影响变得非常复杂^[11-13].

到目前为止, 人们关于辐照对 EDF 性能影响的研究多集中在辐致损耗上, 而很少有人研究辐致色心对 Er^{3+} 发光特性的影响. 为深入研究高能辐照对光纤材料性能的损伤机理, 本文对掺 Er 硅酸盐玻璃在 γ 射线辐照前后的光学特性进行了研究. 考虑到辐照会导致玻璃材料在紫外及可见区出现新的吸收带, 以及 Er^{3+} 本身复杂的能级结构, 本实验选择吸收谱和荧光谱测试作为研究辐照影响的两个主要手段^[14]. 本文测试了样品在辐照前后紫外至近红外波段的吸收和荧光谱, 通过分析辐致损

* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2011AA030201) 资助的课题.

† E-mail: dainl@mail.hust.edu.cn

耗谱可以确信, 玻璃材料经 γ 射线辐照后产生了大量的色心. 这些辐致色心使得基质在可见至近红外范围内的吸收系数明显增大, 进而增加了基质材料与 Er^{3+} 能级的相互作用效率, 导致掺 Er 硅酸盐玻璃的荧光强度及荧光寿命明显下降. 实验结果对研究 EDF 的辐照特性具有一定的参考意义.

2 实验

2.1 玻璃样品的制备

本实验中所有样品都是采用传统高温熔融法制备所得. 基质组成为 $65\text{SiO}_2\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}25\text{CaO-xEr}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 \text{ mol}\%$). 原料选用高纯度的 SiO_2 , Al_2O_3 , CaCO_3 和 Er_2O_3 . 按化学计量比精确称取所需的各原料, 然后在玛瑙研钵中充分研磨均匀, 再装入刚玉坩埚中, 整体放入用程序控制的电阻炉中. 在 1580°C 高温下熔融 2 h 后, 将熔体浇铸在预先加热过的垫板上淬冷成型. 为了消除样品中存在的残余应力, 接着放入退火炉中 600°C 退火 2 h. 退火后的样品经切割和光学抛光后加工成尺寸为 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的玻璃片供测试. 为研究辐照对掺 Er 硅酸盐玻璃的光学特性影响, 每种样品均用 ^{60}Co γ 辐射源进行总剂量约为 5 kGy 的辐照处理.

2.2 测试方法

掺 Er 硅酸盐玻璃的吸收谱用 PerkinElmer-Lambda35 型紫外可见分光光度计测得, 测量波长范围为 200—1100 nm. 在 980 nm 半导体激光器 (LD) 抽运下的荧光谱由 ZOLIX SBP300 型光谱仪测得; 1400—1600 nm 范围的荧光由 InGaAs 探测器测得, 450—700 nm 范围的由光电倍增管测得. 所有测试均在室温环境下进行.

3 实验结果及讨论

3.1 γ 辐照对掺 Er 硅酸盐玻璃吸收特性的影响

图 1 为不同浓度掺杂 Er_2O_3 玻璃的吸收系数谱. 其中图 1(a) 是辐照前各掺 Er 浓度的硅酸盐玻璃吸收系数谱, 吸收峰分别对应 Er^{3+} 从基态 $^4I_{15/2}$ 到各激发态的吸收跃迁. 如图 1(a) 中所示, 样品的吸收强度随着掺杂浓度的增加线性递增, 但各样品的吸收谱线特征基本相同. 图 1(b) 是相应样品经 γ

射线辐照后吸收系数谱. 对比图 1(a) 可以看出, 所有样品在整个可见光范围内的吸收系数都有较大幅度的增加, 然而 Er^{3+} 本身的吸收峰值波长和半高宽在辐照前后基本没有发生变化, 这说明 Er^{3+} 附近微环境基本没有受到影响, γ 辐照只是导致玻璃基质材料产生了附加损耗. 同时有必要指出的是, 掺有 Er 元素的玻璃其辐照诱导吸收系数与基质玻璃的基本重合, 也就是说 Er 的引入并未导致样品在辐照过程中产生额外的色心. 这可能是因为在 Er 在玻璃材料中只存在一种稳定价态, 因此在 γ 辐照过程中不存在电荷的得失, 也就不会使材料形成额外的色心.

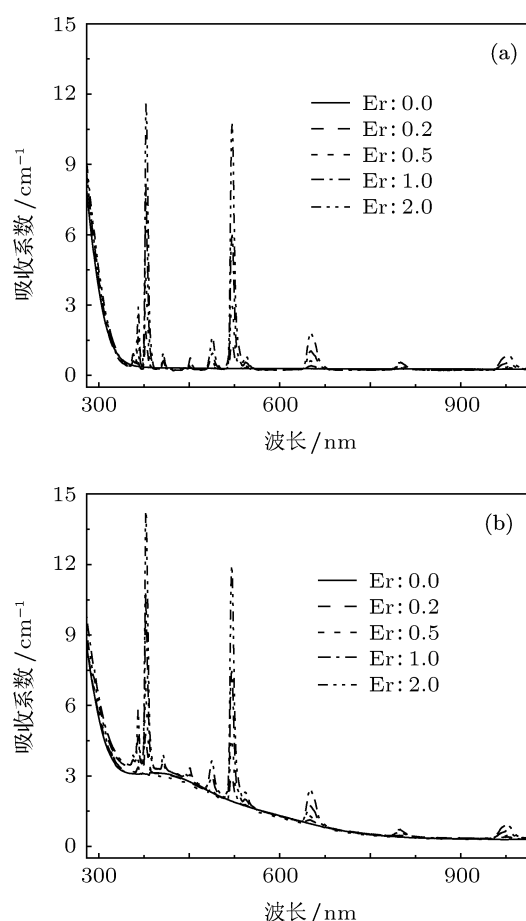


图 1 辐照前后的掺 Er 硅酸盐玻璃吸收谱 (a) 辐照前; (b) 辐照后

辐致损耗 (radiation-induced absorption, RIA) 是衡量光学材料耐辐照性能的一个关键指标^[11], 可由辐照前后样品的透过率比值得出, 表达式如下:

$$\delta(\lambda) = \frac{1}{l} \ln \left(\frac{I_1(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right) = \frac{1}{l} \ln \left(\frac{T_1(\lambda)}{T_0(\lambda)} \right),$$

其中 $\delta(\lambda)$ 表示测试波长 λ 处玻璃样品的辐致损耗强度, l 为样品厚度 (单位为 cm), I_0 为辐照后通过

样品的光功率, I_1 为辐照前通过样品的光功率, 相应 T_1 和 T_0 为分别为辐照前后样品的透过率.

未掺杂 Er 元素的玻璃样品辐致损耗谱如图 2 所示. 图 2 显示辐照后样品在 400 nm 附近出现一个非常宽的强吸收带, 其尾端可延伸到近红外区. 众所周知, 玻璃结构为短程有序而长程无序, 在制备过程中除可能引入一定量的杂质离子外, 还有可能出现中间体、悬挂键、过配位以及过氧连接等本征点缺陷 [10,14,15]. 随着技术的发展, 杂质离子的影响已经得到有效解决, 如光学玻璃中过渡金属元素的浓度现已可以降到几个 ppb (part-per-billion, 10^{-9}), 因此本征点缺陷成为影响器件光学性能的主要因素 [16,17]. 经过几十年的深入研究, 人们对辐照在玻璃材料中产生的色心已有相当的了解, 其中吸收带在可见光范围内的辐致色心种类如表 1 所示 [15,18,19].

表 1 硅酸盐玻璃中各辐致色心及其吸收带和荧光带位置

色心类型	色心	吸收带/eV	荧光带/eV
反磁性色心	过氧连接	7.0, 3.8	无
	DOS 环	~ 5, ~ 3	不确定
顺磁性色心	过氧基	5.3, 2.3	2.24
	非桥氧空穴心	6.8, 4.8, 2.0	1.9

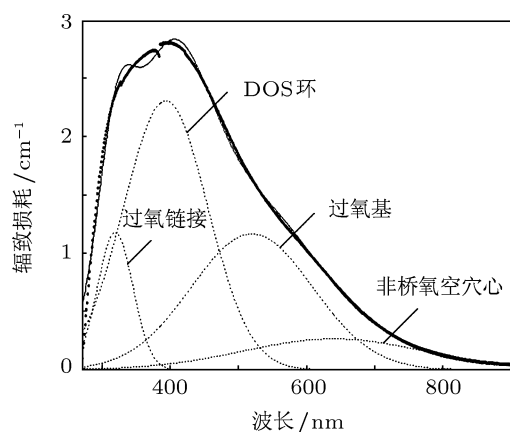


图 2 基质玻璃辐照诱导吸收系数谱及高斯拟合

基于表 1, 我们对基质玻璃的辐致损耗谱进行了高斯分解 [20], 结果如图 2 所示, 其中粗点线为测试谱形, 实线为拟合谱形, 细点线为高斯分解所得的各色心吸收谱形. 分析结果显示, 640 nm 附近的为非桥氧空穴心 ($\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$, 其中 \equiv 为硅氧键, \cdot 为未成对电子. 下同), 541 nm 附近的为过氧基 ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}\cdot$), 406 nm 附近的为双氧杂硅环 (dioxasilane ring, DOS 环. $=\text{Si}(\text{O}_2)$), 332 nm 附近的吸收带应为

过氧连接 ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv$). 从图 2 可知, 产生的 DOS 环色心吸收最强, 而非桥氧空穴心的半高宽最大, 其吸收带波长可延展至近红外范围.

考虑到硅酸盐玻璃基质的紫外截止边带在 300 nm 附近, 故只在深紫外区拥有吸收带的色心很难通过辐致损耗谱探测到. 这些色心主要包括氧空位 ODC(I) ($\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$, 7.6 eV), E' 类心 ($\equiv\text{Si}\cdot$, 5-6 eV), 硅酰基心 ($=\text{Si}=\text{O}$, 5.65 eV), 氧空位 ODC(II) ($=\text{Si}\cdot$, 5.0 eV) 等. 为精确研究辐致色心, 还需对玻璃样品进行电子自旋共振 (ESR) 测试. 遗憾的是我们实验室缺乏相关的设备, 无法进行更深入的研究.

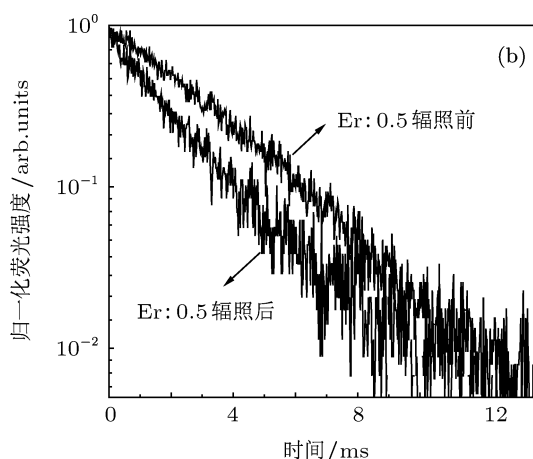
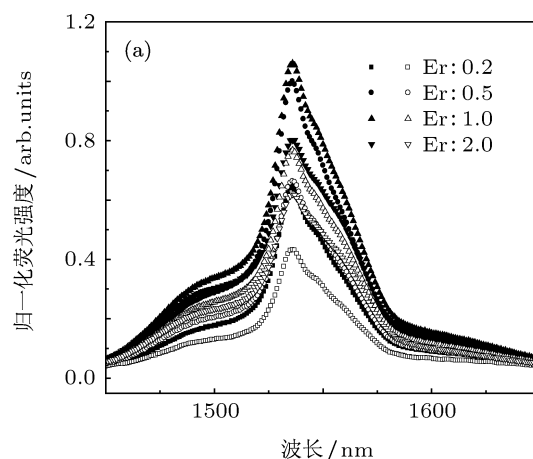


图 3 掺 Er 硅酸盐玻璃经辐照前后的荧光谱和荧光寿命 (a) 荧光光谱, 实心符号为辐照前样品, 空心符号为辐照后样品; (b) 荧光寿命

3.2 γ 辐照对掺 Er 硅酸盐玻璃发光特性的影响

图 3(a) 为 980 nm LD 激发下, 不同 Er^{3+} 掺杂浓度玻璃的荧光光谱, 图中实心符号线为未受辐照的样品荧光谱而空心符号线为辐照后的样品荧光谱. 从图 3(a) 看出, 随 Er_2O_3 浓度增加荧光强度

先增大后减弱,即出现了浓度淬灭现象,并且荧光在 1535 nm 的峰值强度下降幅度远大于 1480 nm 的峰值强度,这可能是由于荧光俘获效应造成的.众所周知, Er^{3+} 的荧光光谱和基态的吸收光谱有较大的光谱重叠区,导致亚稳态跃迁产生的自发发射光子可能会被邻近的 Er^{3+} 再吸收.随着掺杂浓度的增加,单位体积内 Er^{3+} 粒子数迅速增加,荧光俘获效应更加明显,使得抽运能量从一个 Er^{3+} 转移到另一个 Er^{3+} . 整个过程还可以出现多次重复,从而导致样品的荧光光谱形状发生变化以及量子效率下降^[21]. 辐照后所有的掺 Er 硅酸盐玻璃荧光强度均明显下降. 同时图 3(b) 显示, Er_2O_3 掺杂浓度

为 0.5 mol% 的样品经辐照后在 1530 nm 处的荧光寿命由 6.5 ms 减小为 4.1 ms. 然而各样品荧光峰的峰值波长、半高宽及强度的相对位置都没有发生变化,这也进一步说明了辐照并没有改变 Er^{3+} 的微环境. 从图 2 可知, γ 辐照产生的吸收带主要存在于可见光范围内,而在近红外区的吸收非常小,即对抽运光和荧光的附加损耗都很小,但是 Er^{3+} 在 980 nm LD 抽运下还可以产生上转换发光,波长恰处于辐致损耗的强吸收范围内,这意味着抽运能量可通过上转换过程传递给辐致色心,这正是导致样品光学性能下降的主要原因之一.

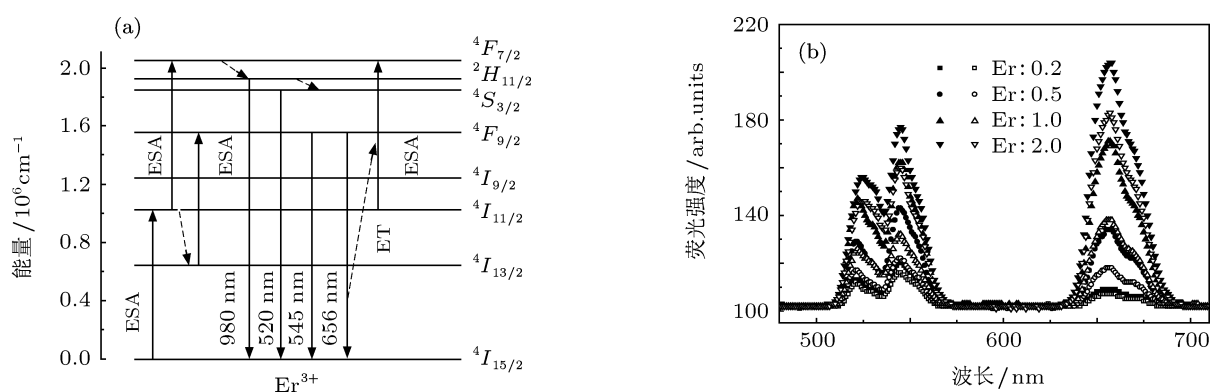


图 4 (a) Er^{3+} 上转换发光相应能级及过程; (b) 辐照前后掺 Er 硅酸盐玻璃上转换发光谱, 实心符号为辐照前样品, 空心符号为辐照后样品

Er^{3+} 的能级结构比较复杂, 在 980 nm LD 抽运下可以产生上转换发光. 上转换发光是用长波长的光激发获取短波长的光输出, 故又被称为频率上转换或能量上转换. 目前得到普遍认可的上转换机理主要有激发态吸收 (ESA)、多光子吸收 (MPA) 以及能量转换 (ET, 包括交叉弛豫和合作上转换) 等. 图 4(a) 是 Er^{3+} 的部分能级结构, 可见在 980 nm 光激发下除基态吸收外, 同时还存在激发态吸收及能量转换等上转换过程. 掺 Er 硅酸盐玻璃经辐照前后的上转换发光谱如图 4(b) 所示. 从图 4 看出, 掺 Er 硅酸盐玻璃有三个上转换发光峰, 分别为 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁发射的 522 nm 绿光、 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁发射的 545 nm 绿光和 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁发射的 658 nm 红光, 相应的上转换过程如图 4(a) 所示^[22]. 522 nm 绿光相对强度最小而 658 nm 红光相对强度最大, 且各峰值强度随 Er_2O_3 浓度增加线性增加, 没有出现浓度淬灭现象.

结合图 2 可以看出, 上转换发光恰处在辐致色心的强吸收范围内, 辐照后样品绿光处的强度下降

幅度大于红光, 这与辐致损耗随波长增大而减弱的趋势一致. 显然辐照形成的新的材料能级结构大大增加了 Er^{3+} 与玻璃基质能量传递的概率, 这可能是导致辐照后掺 Er 硅酸盐玻璃荧光强度下降的主要原因. 实际上, 被辐照的样品在测试过程中均出现了漂白现象, 即在激光抽运下辐致色心褪色. 因为色心是由玻璃材料俘获电荷后形成的, 所以在抽运光的作用下也可以逐渐消退, 甚至完全消除, 这个过程也称为光褪色^[23]. 光功率越强, 波长越短, 光褪色效果就越明显. 辐照后, 部分抽运光的能量经多光子吸收或 Er^{3+} 激发态吸收传递给辐致色心, 产生色心荧光或通过无辐射跃迁转变成热能, 导致样品温度明显升高, 最终使得色心被还原. 这个过程不仅导致掺 Er 硅酸盐在 1550 nm 处的荧光强度下降, 同时还降低了样品的损伤阈值, 在高功率抽运下玻璃很容易出现破裂. 有必要说明的是, 随抽运功率的增加, 虽然这三个荧光峰值的中心波长没有发生改变, 但每个荧光峰值增大的幅度却不完全相同: 522 nm 处的峰值增加幅度最大, 658 nm 处的峰值增加幅度最小. 当抽运功率增大到一定程度时,

上转换发光谱最终变成 522 nm 绿光相对强度最强而 658 nm 红光最弱(测试结果未给出). 由于辐照损耗在短波长处更强, 可以得出这样一个结论, 即工作在高功率状态时辐照对掺 Er 玻璃器件造成的性能下降影响会更大, 当然其漂白现象也就更明显.

4 结论

本文用传统的高温熔融法熔制了一系列掺 Er 硅酸盐玻璃, 并测试了这些样品经 5 kGy γ 射线辐照前后的吸收谱和荧光光谱. 计算辐照损耗谱显示, 高能辐照暗化效应导致玻璃材料中形成大量色心, 使样品在 400 nm 附近出现一个非常强的宽吸收带, 其尾端可延伸至近红外区. 由于辐照色心的发光效

率较低, 且辐照后玻璃样品的背景损耗显著增加, 为对辐照色心类型进行更深入的研究, 还需在后续的实验中对样品进行 ESR 测试. 由于 Er^{3+} 的价态稳定性, 没有导致掺杂玻璃在辐照过程中形成额外色心.

Er^{3+} 在 980 nm LD 抽运下存在激发态吸收等上转换现象, 辐照产生的新能级结构增加了基质与 Er^{3+} 特定激发态能级(如 ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$ 及 ${}^4F_{9/2}$ 等)之间的能量传递概率, 从而使 Er^{3+} 的荧光寿命减小, 在相同测试条件下样品荧光强度下降. 部分抽运光能量经上转换或多光子吸收过程传递给了色心, 再经后者通过无辐射跃迁转变成热能, 造成样品温度显著上升并伴有漂白现象产生. 实验结果对研究 EDF 的辐照特性具有一定的参考意义.

- [1] Miniscalco W J 1991 *J. Lightwave Tech.* **9** 234
- [2] Zotov K V, Likhachev M E, Tomashuk A L, Bubnov M M, Yashkov M V, Guryanov A N 2007 *Quantum Electron.* **37** 946
- [3] Fox B P, Simmons-Potter K, Thomes W J, Kliner D 2010 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **57** 1618
- [4] Wilson K, Enoch M 2000 *IEEE Commun. Mag.* **38** 134
- [5] Ma J, Li M, Tan L, Zhou Y, Yu S, Ran Q 2009 *Opt. Express* **17** 15571
- [6] Wysocki P F, Digonnet M J F, Kim B Y, Shaw H J 1994 *J. Lightwave Tech.* **12** 550
- [7] Lewis R, Sikora E, Wright J V, West R H, Dowling S 1992 *Electron. Lett.* **28** 1589
- [8] Williams G M, Putnam M A, Askins C G, Gingerich M E, Friebele E J 1992 *Electron. Lett.* **28** 1816
- [9] Fukuda C, Chigusa Y, Kashiwada T, Onishi M, Kanamori H, Okamoto S 1994 *Electron. Lett.* **30** 1342
- [10] Xiao Z Y, Wang T Y, Luo W Y, Wang Z H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2273 (in Chinese) [肖中银, 王廷云, 罗文芸, 王子华 2008 物理学报 **57** 2273]
- [11] Henschel H, Kohn O, Schmidt H U, Kirchof J, Unger S 1998 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **45** 1552
- [12] Caussanel M, Gilard O, Sotom M, Signoret P, Gasiot J 2005 *Electron. Lett.* **41** 168
- [13] Tortech B, Ouerdane Y, Girard S, Meunier J P, Boukenter A, Robin T, Cadier B, Crochet P 2009 *J. Non-Cryst. Solids* **355** 1085
- [14] Raghavachari K, Ricci D, Pacchioni G 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 825
- [15] Skuja L, Hirano M, Hosono H, Kajihara K 2005 *Phys. Status Solidi C* **2** 15
- [16] Jiang X W, Qiu J R 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 871 (in Chinese) [姜雄伟, 邱建荣 2001 物理学报 **50** 871]
- [17] Xiao Z Y, Luo W Y, Wang T Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2731 (in Chinese) [肖中银, 罗文芸, 王廷云 2007 物理学报 **56** 2731]
- [18] Griscom D L 1991 *J. Ceram. Soc. Japan* **99** 923
- [19] Raghavachari K, Pacchioni G 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 4657
- [20] Girard S, Baggio J, Bisutti J 2006 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **53** 3750
- [21] 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]
- [22] Zhao L J, Sun L D, Xu J J, Zhang G Y 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 63 (in Chinese) [赵丽娟, 孙聆东, 许京军, 张光寅 2001 物理学报 **50** 63]
- [23] Han Y L, Xiao W, Yi X S, Zhang Y C 2008 *Infrared Laser Eng.* **37** 128 (in Chinese) [韩艳玲, 肖文, 伊小素, 张运春 2008 红外与激光工程 **37** 128]

Gamma radiation effects on absorption and emission properties of erbium-doped silicate glasses*

Sheng Yu-Bang Yang Lü-Yun Luan Huai-Xun Liu Zi-Jun
Li Jin-Yan Dai Neng-Li[†]

(College of Optoelectronic Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Wuhan 430074, China)

(Received 2 June 2011; revised manuscript received 23 October 2011)

Abstract

A series of Er-doped silicate glasses is prepared by a conventional melting method under normal processing conditions, and the effects of gamma-ray radiation on absorption and emission properties of all samples are investigated. The radiation-induced darkening causes a strong broad optical absorption band that has a maximum around 400 nm and extends to the near infrared region. The point defects generated in the silicate matrix by irradiation around the Er³⁺ ion favor the activation of non-radiative relaxation channels thus modifying the photoluminescence quantum efficiency from specific excited levels, such as those emitting at 520 and 650 nm. Photobleaching effects are observed in Er-doped silicate glasses pumped by 980 nm LD at room temperature.

Keywords: Er-doped silicate glasses, gamma-ray radiation, radiation-induced absorption, fluorescence lifetime

PACS: 63.50.Lm, 61.80.Ed, 61.72.jn, 33.50.-j

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2011AA030201).

[†] E-mail: dainl@mail.hust.edu.cn