碱金属和碱土金属氟化物对掺 Er³⁺ 氟磷酸盐玻璃光谱性质的影响*

李 涛¹) 张勤远^{1);} 冯洲明¹) 赵 纯¹) 姜中宏^{1,2)}

¹ (华南理工大学特种功能材料及其制备新技术教育部重点实验室,华南理工大学材料学院光通信材料研究所,广州 510640) ² (中科院上海光学精密机械研究所,上海 201800)

(2005年1月14日收到2005年3月28日收到修改稿)

研究了碱金属和碱土金属离子修饰的掺 E^{3+} 氟磷酸盐玻璃的光谱性质 ,讨论了碱金属和碱土金属对铒氟磷玻 璃的吸收和发射截面、荧光半高宽 ,Judd-Ofelt 强度参数和上转换发光强度等光谱性质的影响 ,并与一些传统氧化物 玻璃系统进行了比较.研究表明碱金属 K^+ 和碱土金属 Sr^{2+} 掺杂高的玻璃更适宜用作光放大器基质.含 $12 mol \% K^+$ 的氟磷玻璃展现出 7.83×10⁻²¹ cm² 的高发射截面和最小的荧光上转换强度 ,含 $23 mol \% Sr^{2+}$ 的氟磷玻璃则有 7.58× $10^{-21} cm^2$ 的高发射截面、65nm 的荧光半高宽及 8.6ms 的长的上能级荧光寿命.

关键词:氟磷酸盐玻璃,光谱性质,Judd-Ofelt参数,光学放大器 PACC:7820,2110J,4270C

1.引 言

近年来,迅速增长的信息网络对光通信的容量 及速率提出了更高的要求^[1],波分复用技术(WDM) 应运而生,它是一种有效提高通信容量的信道复用 技术,而宽带光纤放大器正是实现WDM的关键器 件.目前工作在 *C* 波段(1530—1565nm)的掺铒石英 光纤放大器(EDSFA)已经商业化,其主要特性如信 号增益、带宽、增益带宽平坦度、噪声系数和饱和输 出功率等都在不断的优化中.然而,EDSFA 因其增 益带宽窄(~30nm)和增益平坦度不高已经越来越 不能满足当前信号传输高速大容量和光路集成的要 求^[2].与之相比,氟化物玻璃基质的光纤放大器 (EDFFA)具有最为平坦的增益光谱和近似于石英光 纤放大器的效率³¹,但氟化物玻璃的化学稳定性和 热稳定性较差,机械强度低及拉丝困难等原因阻碍 了 EDFFA 的普及应用^[4].

氟磷酸盐玻璃综合了氟化物玻璃(低声子能量 和低非线性折射率)和磷酸盐玻璃(高发射截面和热 稳定性)的优点,具有较高的热稳定性和化学稳定 性,高的稀土离子溶解性,低的非线性折射率和从紫 外到红外的宽的透射光谱区域^{5,61}.一般认为氟磷玻 璃或许可以满足 WDM 网络的要求和制备一些光子 器件,例如制造宽带放大器,光纤激光器和频率上转 换器等.尤其值得一提的是,含有少量偏磷酸盐的掺 铒氟磷酸盐玻璃已经在1.5µm 显示出比氟化物玻 璃系统更高且平坦的增益特性^[7].系统研究氟磷玻 璃的物理化学性质和光谱性质,讨论碱金属等成分 对掺铒氟磷玻璃的光谱性质的影响等是非常必 要的.

本文研究了碱金属和碱土金属氟化物对掺铒 AlF₃-*R*F-*M*F₂-A(PO₃)(其中,*R* = Li, Na, K, *M* = Mg, Ca, Sr, Ba)氟磷酸盐玻璃光谱性质的影响.利 用 Judd-Ofel(J-O)理论模型^[8,9],计算了掺铒氟磷玻 璃样品的 J-O 强度参数,并且将这些参数和玻璃光 谱性质与传统的氧化物玻璃如硅酸盐和磷酸盐玻璃 作了比较以便于评价其特性.实验发现,所有样品均 展示出强烈的 1.5μ m发光,应用 McCumber 理论,计 算了样品的受激发射截面,结果表明碱金属和碱土 金属对氟磷玻璃光谱性质有较大的影响.

[†]通讯联系人: E-mail: Qyzhang@scut.edu.cn

^{*}国家自然科学基金(批准号 50472053),广东省自然科学基金(批准号 1)4020036)资助的课题.

10 期

2. 实验方法

2.1. 样品制备

选取掺杂 $1 \mod \% \operatorname{ErF}_3$ 的 $\operatorname{AlF}_3 - RF - MF_2 - A(\operatorname{PO}_3)_3$ (*R* = Li, Na, K, *M* = Mg, Ca, Sr, Ba)氟磷玻璃作为 研究对象,其具体组成和 Er^{3+} 的离子浓度 N_0 均列 于表 1.除 ErF₃ 纯度为光谱纯之外,其余各组分原料 均采用分析纯.称取混合料 15g,充分搅拌均匀,放 入铂金坩埚中于 1000℃的硅碳棒电炉中熔化 30min,将熔融液倒入已预热的不锈钢模具中成型, 然后放入马弗炉中退火,退火温度为 360℃.退火后 的玻璃经研磨,切割加工成 10mm × 10mm × 2mm 双 面抛光试样以满足光谱测试的要求.

表 1 氟磷玻璃的组分和 Er³⁺ 的掺杂浓度

玻璃	组分/mol%								N_0		
编号	AlF ₃	LiF	NaF	KF	MgF ₂	CaF ₂	SrF_2	BaF_2	AL PO3)3	ErF ₃	/10 ²⁰ (ions · cm ⁻³)
LFP	35	12	-	_	8	8	23	8	5	1	2.305
NFP	35	-	12	-	8	8	23	8	5	1	2.170
KFP	35			12	8	8	23	8	5	1	2.240
MFP	35	6	6	-	23	8	8	8	5	1	2.485
CFP	35	6	6	-	8	23	8	8	5	1	2.247
SFP	35	6	6	-	8	8	23	8	5	1	2.036
BFP	35	6	6	-	6	8	8	23	5	1	2.135

2.2. 性质测试

用 Perkin-Elmer Lambda-900 UV/VIS/NIR 光谱仪 测试玻璃的吸收光谱,测量范围为 320—1700nm,分 辨率为 1nm. 荧光光谱采用法国 J-Y 公司的 TRIAX320型荧光光谱仪测试,用 977nm 激光二极管 作为激发光源.用排水法测量玻璃密度.用 V 棱镜 法测量玻璃折射率. Er³⁺ 的离子浓度用已知的摩尔 组成和玻璃的密度计算而得.所有的测试均在室温 下进行.

3. 结果与讨论

玻璃的密度 n_{d} 和折射率 ρ 测定结果如图 1 所 示.由图可见,在同一系列玻璃中,氟磷酸盐玻璃的 密度 ρ 和折射率 n_{d} 均随着金属氟化物的阳离子半 径增大而增大,对碱金属和碱土金属而言,分别按照 LiF < NaF < KF, MgF₂ < CaF₂ < SrF₂ < BaF₂ 顺序,特别 是 SrF₂ 和 BaF₂ 可以大大增加玻璃的密度.



图 1 碱金属(a)和碱土金属(b)的含量变化对玻璃折射率和密度的影响

到目前为止,J-O理论仍然是预测外场作用下 稀土离子在各种基质中的电偶极跃迁几率,荧光支 效率和辐射寿命的最有效的理论. J-O 强度参数 Ω_{ts} (t = 2 A G)可以根据实验测得的吸收光谱通过最小

54 卷

二乘法拟合求得^{10]},结果列于表 2,计算中用到的矩 阵元由 Weber 和 Carnall 等人给出^{11,12]},计算均方根 σ_{ms} 也同时列出以评价计算的有效性.

表 2 各种玻璃基质中 Er^{3+} 的 J-O 参数和均方根 σ_{ms}

	Ω_2	$arOmega_4$	Ω_6	$\sigma_{\rm rms}$	
圾堣编号	$/10^{-20}{\rm cm}^2$	$/10^{-20}{\rm cm}^2$	$/10^{-20}{\rm cm}^2$	/10 ⁻⁷	
LFP	2.71	1.97	1.13	0.5	
NFP	3.17	2.3	1.11	0.1	
KFP	4.17	2.31	1.22	0.2	
MFP	3.05	1.87	1.09	0.1	
CFP	3.01	2.16	1.15	0.4	
SFP	3.30	2.46	1.21	0.2	
BFP	2.85	1.95	1.20	0.3	
氟磷玻璃[13]	3.25	1.41	1.49	2.3	
氟磷玻璃 ^[10]	2.91	1.63	1.26	—	
硅酸盐玻璃 ^[10]	4.23	1.04	0.61	—	
磷酸盐玻璃 ^[14]	5.10	1.30	0.55	0.4	
碲酸盐玻璃 ^[15]	5.62	1.50	1.18	1.85	

从表 2 的数据可以看到 随玻璃基质中碱金属 和碱土金属含量的变化 J-O 强度参数都有一定的变 化:按照原子序数的增大, Ω_2 和 Ω_6 均有增大的趋 势.碱金属含量的变化显然对 Ω ,有较大的影响,按 照原子序数的增大 , Ω_2 也依次增大.以往的研究结 果表明^[13,46],Ω,受玻璃基质的非对称性影响显著而 Ω_6 和配位体与稀土离子之间的共价度成反比 , Ω_2 和稀土离子的超敏跃迁相关联 受基质组分和场域 的影响最大. 用 K^+ 和 Sr^{2+} 分别取代 Li^+ , Na^+ 和 Mg²⁺ Ca²⁺ ,Ba²⁺ 会引起三个 J-O 参数的升高 ,和其 他碱金属和碱土金属离子相比 K^+ 和 Sr^{2+} 对 J-O 参 数有更大的影响,从表2可以看到,氟磷玻璃和传统 的氧化物玻璃如磷酸盐和硅酸盐玻璃相比具有较大 的 Ω_{0} 和较小的 Ω_{2} 这是因为氟磷玻璃基质的非对 称性和离子度比硅酸盐和磷酸盐更大. 与所报道的 氟磷玻璃相比 ,Ω2 和文献[10]和[13]的值比较一 致 Ω_{0} 则比这两篇文献的计算值稍小.

按照 J-O 理论,对于满足选择定则 $\Delta S = \Delta L = 0$, $\Delta J = 0$, ± 1 的跃迁来说,除电偶极子(ED)跃迁 以外,磁偶极子(MD)跃迁对谱线强度也有影响,从 而会影响到发射光谱的形状.当谱线强度中电偶极 子所占的相对比例较大,玻璃就会有更宽并且更平 坦的发射光谱¹¹.磁偶极子谱线强度 S_{md} 由量子数 所决定,是特定跃迁的特征值,不依赖于基质、配位场的性质.因此与玻璃组分和结构相关联的电偶极子跃迁就成为改善发射特性的重要因素. Er^{3+} 的 ⁴ $I_{13/2}$ →⁴ $I_{15/2}$ 跃迁的电偶极子谱线强度 S_{ed} 和三个 J-O 强度参数相关,方程式如下:

 $S_{\rm ed} \begin{bmatrix} {}^{4}I_{13/2} ; {}^{4}I_{15/2} \end{bmatrix} = 0.0188\Omega_2 + 0.1176\Omega_4 + 1.4617\Omega_6.$ (1)

其中强度参数 Ω_{ts} (t = 2 A 6)前的系数是单位张量 运算的约化矩阵元^[11],与基质无关.通过调整玻璃 组成,可使 S_{el} 在一定范围内变化.从式1不难看出, 由于系数最大, Ω_{6} 的变化在三个 J-O 强度参数中最 能影响 S_{el} 的大小,从而也对 1.5 μ m 波段发射谱具 有最为重要的影响,所以选择放大器基质时,在三个 J-O 参数中更关注的是 Ω_{6} 的大小.正如表 2 所示, 在本文所研究的氟磷玻璃中 KFP 和 SFP 玻璃样品 具有比其他氟磷玻璃稍大的 Ω_{6} ,并且氟磷玻璃系统 的 Ω_{6} 显然比硅酸盐和磷酸盐要大很多,这预示氟 磷玻璃系统在 1.5 μ m 波段可能会有更宽更平坦的 光学放大特性.

图 2 为 SFP 玻璃样品的 UV-VIS-NIR 吸收光谱. 吸收截面 σ_{abs} 由吸收光谱确定,并由下式求得:

$$\sigma_{\rm abs} = \frac{2.303 \lg (I_0/I)}{N_0 d}, \qquad (2)$$

式中 I_0 为入射光强度 ,I 为透射光强度 , $l_0(I_0/I)$ 是 吸收光谱中的光密度 , N_0 为离子浓度 ,d 是样品的 厚度.



图 2 SFP 玻璃的吸收光谱

依据 McCumber 理论^[17],受激发射截面 σ_{emi} 可由 相应波段的吸收截面得到

$$\sigma_{\rm emi} = \sigma_{\rm abs} \exp[(\varepsilon - h\nu)/kT], \qquad (3)$$

式中 v 为光子频率 ,k 为玻尔兹曼常数 ,T 为样品温度. e 是与温度有关的激发能量 ,其物理意义为 :保持温度 T 不变 ,把一个稀土离子从激态激发到相应 跃迁的激发态时所需要的自由能 ,可以应用文献 [18]的方法计算其数值. SFP 玻璃样品在 1400— 1650nm 光谱区由 977nm 光源激发的荧光光谱和由 (2)(3)式计算所得的吸收和发射截面谱分别图示 于图 (a)和(b).从图中可注意到,由于 Stokes 位移 和形状变化,当波长小于峰值波长时,试样的吸收截 面大于受激发射截面,当波长大于峰值波长时,试样 的吸收截面小于受激发射截面,并且峰值发射截面 大于峰值吸收截面.



图 3 (a)在 977nmLD 激发下对应于⁴ I_{13/2}→⁴ I_{15/2}跃迁的 SFP 玻璃的 1.5µm 波段发射光谱,插图示意 Er³⁺ 1.5µm 发射的相应 跃迁 (b)由 McCumber 理论计算得出的 SFP 玻璃的吸收和发射截面

对于应用于通信中的光纤或平面波导放大器来 说 1.5μ m 波段的吸收和荧光特性吸收截面、荧光半 高宽(FWHM)与发射截面的乘积和 ${}^{4}I_{13/2}$ 能级的荧光 寿命是非常重要的品质参数.高的吸收截面意味着 高的抽运效率和更好的敏化^[19],而 FWHM × σ_{emi} 的 值越大 ${}^{4}I_{13/2}$ 能级的荧光寿命越长则会有更宽的增 益带宽和更低的抽运阈值功率^[20].图 4 为碱金属和 碱土金属成分对玻璃峰值吸收和发射截面的影响, 可以看到各吸收和发射截面的变化趋势和 Ω_{6} 大致 相同 ,也是按照原子序数增大的顺序而有增大的趋 势.为了便于比较,各样品的峰值吸收截面(σ_{abs}^{P})和 峰值发射截面(σ_{emi}^{P}),FWHM× σ_{emi} 和⁴I₁₃₂的荧光寿命 均列于表 3.在碱金属和碱土金属修饰的氟磷玻璃 中,KFP 玻璃展示出最大的发射截面 7.83×10⁻²¹ cm²,但是荧光寿命却相对较短,SFP 玻璃发射截面 次之,但是具有最宽的 FWHM 65nm 和最大的 FWHM × σ_{emi} .实验发现,本文认为氟磷玻璃系统的 σ_{emi}^{P} 和 FWHM× σ_{emi} 均明显高于硅酸盐和磷酸盐玻璃,和碲 酸盐相当,但荧光寿命高于碲酸盐.值得注意的是重 金属氧化物玻璃具有较高的 FWHM× σ_{emi} ,但其荧光



图 4 碱金属和碱土金属成分对玻璃峰值吸收和发射截面的影响 (a)碱金属(b)碱土金属

寿命比氟磷玻璃系统低很多,这意味着其更高的抽 运阈值功率.综合这些因素考虑,氟磷玻璃系统是一 种很有前景的潜在的宽带高品质光学放大器的基质 材料 其中 Sr²⁺ 含量偏高的玻璃可能会有更好的放 大品质

表 3 峰值吸收截面 σ_{abs}^{P} 和发射参数 : σ_{eni}^{P} , FWHM , FWHM × σ_{eni}^{P} 及荧光寿命 τ_{f}

玻璃编号	$\sigma_{\rm abs}^P/10^{-21}{\rm cm}^2$	$\sigma_{\rm emi}^P/10^{-21}{\rm cm}^2$	FWHM/nm	$\mathrm{FWHM} \times \sigma_{\mathrm{emi}}^{P}$	$\tau_{\rm f}/{ m ms}$
LFP	6.25	6.94	61.7	428	8.47
NFP	6.85	7.61	60.4	460	8.81
KFP	7.01	7.83	60.6	474	7.23
MFP	6.22	6.93	64.3	446	8.43
CFP	6.66	7.42	61.4	456	8.77
SFP	6.81	7.58	65.2	494	8.62
BFP	6.51	7.26	62.1	451	8.76
氟磷玻璃[21]	-	6.0	53	318	7.6-8.4
硅酸盐玻璃21]	-	5.5	40	220	5—8
碲酸盐玻璃21]	-	7.5	65	488	2.5-4
磷酸盐玻璃 22]	-	6.4	43.2	276	8
重金属氧化物玻璃 ^[23]	-	5.3	95.2	504	3.8
氟化物玻璃 24]	4.94	5.5	-	-	9.24

本文研究发现,在 977nm 连续 LD 的激发下,铒 氟磷玻璃存在荧光上转换现象。图 5 为铒氟磷玻璃 在 500—750nm 可见光谱区的上转换荧光光谱(测试 条件相同),插图为 977nm 抽运条件下的 Er³⁺ 上转 换机制示意图 该体系的上转换荧光主要包括 524nm 的绿光 546nm 的强绿光和 668nm 的红光 ,分 别对应于 Er^{3+} 的² $H_{11/2}$ →⁴ $I_{15/2}$, ⁴ $S_{3/2}$ →⁴ $I_{15/2}$ 和⁴ $F_{9/2}$ → ⁴I₁₅₂跃迁,如图 5 中的插图所示,铒氟磷玻璃的上转 换发光机制已在文献 25 冲详细讨论,在图 5 中可 以看到,在碱金属系列中上转换荧光强度有明显的 变化 按照原子序数的顺序依次减弱 这可能是由于 这些碱金属修饰离子按照原子序数的顺序改变了玻 璃网络的声子能量所致;碱土金属系列则没有显示 出明显的规律性,除 BFP 的上转换荧光稍强之外, MFP CFP 和 SFP 的强度相差不远,综上所述,具有 最大发射截面的 KFP 玻璃样品也同样具有最小的 上转换发光强度,这说明其 1.5um 波段的发光效率 高于同系列的其他样品 是一种更为优良的光学放 大器基质材料.

4.结 论

为了进一步发展宽带光纤和高品质平面波导放 大器,我们研究了 Er³⁺掺杂的氟磷酸盐玻璃.实验



图 5 977nm 抽运条件下氟磷玻璃样品的上转换荧光光谱 右 上角插图为 977nm 抽运条件下的 Er³⁺ 上转换机制示意图

发现,碱金属和碱土金属对玻璃的光谱参数如吸收 和发射截面、荧光半高宽 J-O 参数乃至上转换发光 等都有一定的影响,其中 K⁺和 Sr²⁺ 对基质的影响更 加突出.掺铒的 KFP 样品展现出高的发射截面 7.83 × 10⁻²¹ cm² 和最小的上转换发光强度,SFP 样品也 有较高的发射截面 7.58 × 10⁻²¹ cm²、最宽的 FWHM 65nm、最大的 FWHM × σ_{emi}^{P} 和较小的上转换发光强 度 这两种基质最有可能获得平坦的增益和高的发

光效率.本文研究表明氟磷玻璃系统的 J-O 参数 Ω_{6x} 发射截面和荧光半高宽均比传统的氧化物玻璃

更大 因此是一种更为理想的实现宽带宽平坦增益 的光学放大器的基质材料.

- [1] Tanabe S 2002 C. R. Chimie 5 815
- [2] Seneschal K , Jiang S B , Luo T et al 2001 Proc. SPIE 4282 93
- [3] Ainslie B J, Davey S T, Szebesta D et al 1995 J. Non-Cryst. Solids 184 225
- [4] Wen L, Yang J H and Hu L L 2004 Acta Phys. Sin. 53 4378 (in Chinese) [温 磊、杨建虎、胡丽丽 2004 物理学报 53 4378]
- [5] Philipps J F, Töpfer T, Ebendorff-Heidepriem H et al 2001 Appl. Phys. B 72 399
- [6] Ronchin S , Rolli R , Montagna M et al 2001 J. Non-Cryst. Solids 284 243
- [7] Ono H , Nakagawa K , Yamada M et al 1996 Electron. Lett. 32 1586
- [8] Judd B R 1962 Phys. Rev. 127 750
- [9] Ofele G S 1962 J. Chem. Phys. 37 511
- [10] Zou X L and Izumitani T 1993 J. Non-Cryst. Solids 162 68
- [11] Weber M J 1967 Phys. Rev. 157 262
- [12] Carnall W T, Flelds P R and Wybourne B G 1965 J. Chem. Phys. 42 3797
- [13] Ebendorff-Heidepriem H, Ehrt D, Bettinelli M et al 1998 J. Non-Cryst. Solids 240 66

- [14] Obaton A -F, Labbé C, Boulanger P Le et al 1999 Spectrochim. Acta A 55 263
- [15] Rolli R, Montagna M, Chaussedent S et al 2003 Opt. Mater. 21 743
- [16] Tanabe S, Ohyagi T, Todoroki S et al 1993 J. Appl. Phys. 73 8451
- [17] McCumber D E 1964 Phys. Rev. A 134 299
- [18] Miniscalco W J and Quimby R S 1991 Opt. Lett. 16 258
- [19] Sandoe J N , Sarkies P H and Parke S 1972 J. Phys. D 5 1788
- [20] Rolli R , Chiasera A , Montagna M et al 2001 Proc. SPIE 4282 109
- [21] Zhang L Y and Hu L L 2003 Chin . Phys . Lett . 20 1836
- [22] Jiang S B , Luo T , Hwang B-C et al 2000 J. Non-Cryst. Solids 263&264 364
- [23] Courrol L C , Kassab L R P , Fukumoto M E et al 2003 J. Lumin. 102&103 91
- [24] Shinn M D, Sibley W A, Drexhage M G et al 1983 Phys. Rev. B 27 6635
- [25] Li T, Zhang Q Y, Liu Y H et al 2004 Chin. Phys. Lett. 21 1147

Spectroscopic properties of Er³⁺-doped alkaline/alkaline-earth metal modified fluorophosphate glasses *

Li Tao¹) Zhang Qin-Yuan¹[†] Feng Zhou-Ming¹) Zhao Chun¹) Jiang Zhong-Hong¹⁽²⁾

¹ (Key Laboratory of Specially Functional Materials and Advanced Manufacturing Technology , Ministry of Education , China ,

Institute of Optical Communication Materials , South China University of Technology , Guangzhou 510640 , China)

 2 (Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 201800 , China)

(Received 14 January 2005; revised manuscript received 28 March 2005)

Abstract

This paper reports the spectroscopic properties of Er^{3+} -doped AK PO₃)₃-based fluorophosphate glasses for 1.5µm optical amplifiers. Effects of alkaline/alkaline-earth metal composition on the spectroscopic properties of Er^{3+} in fluorophosphate glasses are investigated. A strong correlation between the alkaline/alkaline-earth metal content and the spectroscopic parameters , such as absorption and emission cross sections , Judd-Ofelt intensity parameters and upconversion emission intensity , has been observed. The fluorophosphate glass with 12 mol% potassium fluoride exhibits the largest calculated stimulated-emission cross-section of $7.83 \times 10^{-21} cm^2$ and the smallest upconversion emission intensity among the fluorophosphate studied. The fluorophosphate glass with 23 mol% strontium fluoride has a broadband near-infrared emission at 1.5μ m with a full width at half-maximum over 65nm and a long upper level fluorescence lifetime of 8.6ms.

Keywords : fluorophosphate glasse , spectroscopic properties , Judd-Ofelt parameters , optical amplifier PACC : 7820 , 2110J , 4270C

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China Grant No.50472053), and the Natural Science Foundation of Guangtong Province, China Grant No.04020036).

[†]Corresponding author. E-mail : Qyzhang@scut.edu.cn