

Er/Yb 共掺硅酸盐玻璃的光致发光^{*}

李善锋 张庆瑜[†]

(大连理工大学三束材料改性国家重点实验室 大连 116024)

(2005 年 2 月 2 日收到, 2005 年 4 月 11 日收到修改稿)

采用固相反应方法, 制备了 Er^{3+} 离子浓度为 0.5 at. % , Yb 掺杂浓度范围为 0.0—6.0 at. % 的 Er/Yb 共掺激光玻璃, 并对激光玻璃的吸收光谱和光致荧光光谱进行了分析. 研究结果显示, Yb^{3+} 掺杂对 Er^{3+} 在 980 nm 附近的吸收起到了非常显著的增强作用. 在 980 nm 的激光抽运下, 激光玻璃在 1530 nm 处的光致发光强度随着 Yb 离子浓度的增加而先增大后减小, 当 Yb^{3+} 离子浓度为 Er^{3+} 离子浓度 6 倍时光致发光强度达到最大值. 同时还发现了 Yb^{3+} 对 Er^{3+} 的光致荧光光谱的展宽作用, 并讨论了荧光光谱的展宽机理.

关键词: Er/Yb 共掺玻璃, 光致发光, 吸收光谱

PACC: 7855, 4270C, 7830

1. 引 言

1530 nm 是标准硅基光通信的重要波长. 掺铒玻璃材料可以通过激光抽运实现 Er^{3+} 离子激发态 $^4\text{I}_{13/2}$ 到基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 的能级跃迁, 从而产生波长为 1530 nm 的光子, 进而实现此波长范围内的光信号放大. 目前, 掺 Er 光纤放大器已经在通信中实现了应用^[1,2]. 为了实现光通信中器件的集成化和小型化, 人们正在把目光转向掺铒光波导放大器, 这对材料中掺 Er 浓度及其光致发光效率均提出了更高的要求.

目前, 有关高 Er 掺杂浓度的光致荧光 (PL) 研究主要有两种形式. 一方面, 在 Si 基片上直接沉积掺 Er 光波导薄膜, 然后通过光刻技术制备光波导放大器及相关集成器件^[3-8]; 另一方面, 在制备掺 Er 激光玻璃的基础上, 通过离子交换、离子注入等方法制备光波导, 进而实现放大器及相关器件的集成^[9]. 在掺 Er 激光玻璃方面, 人们对大量的玻璃体系进行了广泛研究, 如硅酸盐玻璃、磷酸盐玻璃、氟化物玻璃、碲酸盐玻璃等^[10-13]. 硅酸盐玻璃因具有很好的热稳定性和化学稳定性能, 具有良好的应用前景. 为了满足器件集成的尺度要求, 必须最大限度地提高 Er 的光

致荧光效率. 为此, 人们提出了 Er/Yb 共掺的解决方案. 在 980 nm 激光的抽运下, Yb^{3+} 离子具有比较大的吸收截面^[14], 而且可以实现从 Yb^{3+} $^2\text{F}_{5/2}$ 到 Er^{3+} $^4\text{I}_{11/2}$ 的能量传递, 从而大大提高了材料对抽运光的吸收效率和光致荧光效率^[15-19]. Er^{3+} 离子的能级跃迁, 以及 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 的之间能级跃迁如图 1 所示.

本文使用固相反应方法制备了 Er^{3+} 浓度固定、不同掺 Yb 浓度的 Er/Yb 共掺玻璃. 通过测量样品的吸收光谱和光致发光光谱, 探讨了 Yb 的掺入对 Er 的光致荧光光谱的影响, 给出了提高光致荧光效率的最佳掺 Yb 条件.

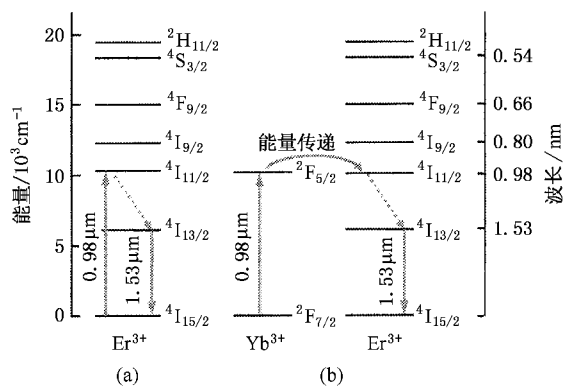


图 1 (a) Er^{3+} 离子的能级图. (b) Yb^{3+} 离子到 Er^{3+} 离子的能量传递示意图

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50240420656)资助的课题.

[†] E-mail: qyzhang@dlut.edu.cn

2. Er/Yb 共掺玻璃样品的制备

根据此前的研究结果^[20,21],当 Er^{3+} 浓度为 0.5 at. % 时 掺 Er 玻璃的光致荧光强度最大. 因此, 将 Er^{3+} 的原子百分比浓度固定为 0.5 at. %, 通过固相反应方法制备了不同掺 Yb 浓度的 Er/Yb 共掺玻璃, 其中 Yb^{3+} 离子的设计浓度分别为 0 at. %, 1.5 at. %, 3.0 at. %, 4.5 at. % 和 6.0 at. %. 玻璃的基本配料如表 1 所示.

表 1 Er/Yb 共掺玻璃的成分配比

Yb^{3+} (at. %)	Yb_2O_3	Er_2O_3	SiO_2	Na_2CO_3	$K(OH)_3$	$Ba(OH)_2$
0.0	0	3.619	46.84	24.09	23.04	2.415
1.5	10.40	3.366	41.90	21.56	20.62	2.162
3.0	19.43	3.146	37.61	19.36	18.51	1.94
4.5	27.37	2.953	33.86	17.41	16.66	1.747
6.0	34.37	2.781	30.54	15.7	15.03	1.576

Er/Yb 共掺激光玻璃的具体制备过程: 将经过研磨后的玻璃配料粉末装进容量为 50ml 的刚玉坩埚, 放入硅钼高温炉中, 在 1450 °C 熔融并恒温 30min. 然后将熔化态的玻璃倒入 300 °C 预热的石墨模子里, 成型后放入 650 °C 的马弗炉中, 退火 3h 以消除玻璃内部应力, 然后随炉冷却到室温. 所制备的 Er/Yb 共掺玻璃呈粉色, 对于不同的 Yb 浓度, 透明度和颜色无明显差异. 将所得到的玻璃切割成 15mm × 25mm × 5mm 的长方体, 打磨抛光后用于吸收光谱和光致荧光光谱测量. 吸收光谱和光致荧光光谱的测量在复旦大学光科学系完成.

3. 结果和讨论

3.1. Yb 掺杂对吸收光谱的影响

掺 Yb 可以很大程度的提高 Er^{3+} 在 1530 nm 附近的发光强度, 其根本原因是掺 Yb 提高了 980 nm 附近抽运激光的吸收. 为了研究掺 Yb 对提高抽运激光吸收效率的影响, 我们分析了不同 Yb 浓度激光玻璃的室温吸收光谱, 波长范围为 400—1700 nm. 图 2 给出了掺 Yb 浓度为 6.0 at. % 的 Er/Yb 共掺玻璃样品的吸收光谱. 与单掺 Er 的样品相比, Er/Yb 共掺玻璃在 980 nm 附近的吸收峰的峰宽和峰强都有

很大的提高. 图 2 的插图是 Er/Yb 玻璃在 980 nm 附近吸收峰的积分强度随掺 Yb 浓度的变化(积分范围为 850—1050nm). 由图中可以看出, Er/Yb 玻璃在 980 nm 附近的吸收截面随着掺 Yb 浓度的增加呈单调增长, 与设计浓度的非线性关系可能与制备过程中某些成分, 如硼的挥发有关.

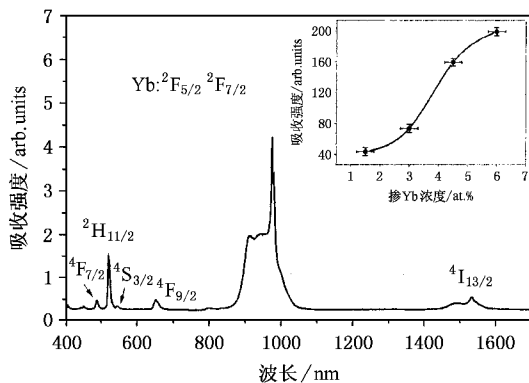


图 2 Yb 浓度为 6.0at. % 的玻璃吸收光谱(插图为吸收峰积分强度)

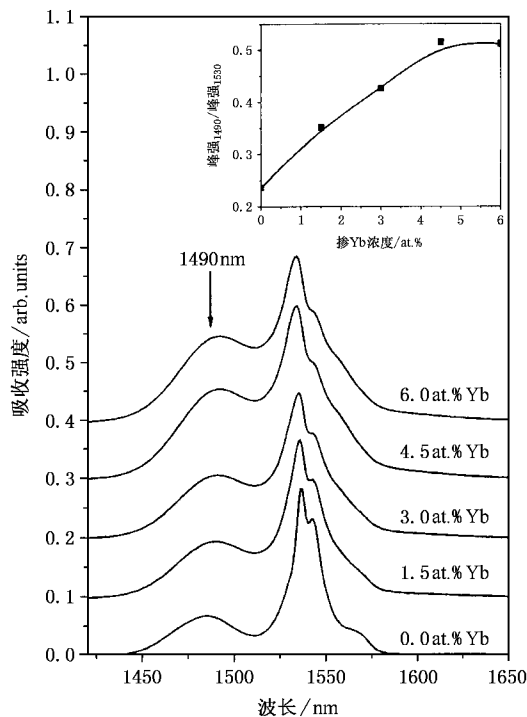


图 3 不同 Yb 浓度的 Er/Yb 共掺玻璃在 1530nm 附近的吸收光谱(插图为 1490nm 与 1530nm 处的吸收峰强的比值随掺 Yb 浓度的变化)

为了了解掺 Yb 对 Er^{3+} 局部环境的影响, 我们对 Er/Yb 共掺玻璃在 1530 nm 处的吸收峰进行了仔

细分析.图3是 Er/Yb 共掺玻璃在 1530nm 附近的吸收峰.从吸收光谱上看,掺 Yb 没有导致 Er^{3+} 在 1530 nm 附近吸收峰的明显改变,但有一定的影响.仔细观察发现,1490nm 处的肩峰与 1530nm 处的主峰之间的相对强度随掺 Yb 浓度的增加而逐渐增大.插图给出了 1490nm 与 1530 nm 处的峰高的比值 I_{1490}/I_{1530} 随掺 Yb 浓度的变化.从图中可以看出,随着 Yb 浓度从 0 增加到 6.0 at.%, I_{1490}/I_{1530} 增加了一倍多,说明 Yb 的掺入,改变了 Er^{3+} 的局域环境,从而影响了 Er^{3+} 子能级的吸收概率.同时我们注意到,Yb 的掺入对 Er 吸收谱的形状的影响在 Yb 浓度达到 4.5 at.% 后有饱和的迹象.根据 McCumber 理论可以知道,吸收截面的变化必然会导致发射截面的变化,因此,通过吸收光谱的分析可以预测到 Yb 的掺入必将导致荧光光谱的宽化.

根据 Judd-Ofelt 理论^[22,23],我们通过吸收光谱数据计算 $\text{Er}^{4}I_{13/2}$ 能级的弛豫率得到该能级自发辐射跃迁寿命,探讨掺 Yb 对 Er 玻璃的 $^{4}I_{13/2}$ 的能级寿命的影响.图4是计算的能级的自发辐射跃迁寿命随掺 Yb 浓度的变化.从图中可以看出,Yb 的掺入导致 $\text{Er}^{4}I_{13/2}$ 能级的自发辐射跃迁寿命从 18.5 ms 下降到 11 ms.这是由于 Yb 浓度的提高,使能量从 Er 反跃迁到 Yb 的机会增大,因而造成能级寿命的降低.

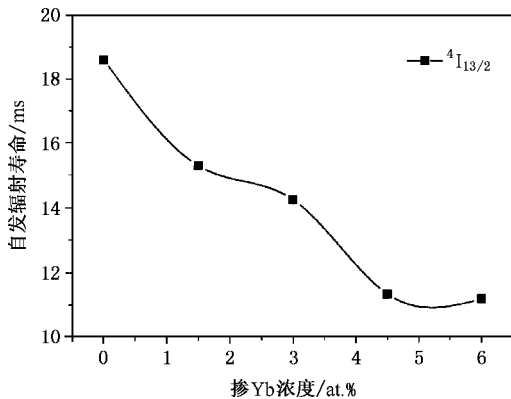


图4 掺 Yb 对 $\text{Er}^{4}I_{13/2}$ 能级自发辐射跃迁寿命的影响

3.2. 掺 Yb 对 Er^{3+} 光致荧光光谱的影响

图5给出了在 980 nm 激光抽运下,未掺 Yb 和 3.0 at.% Yb 样品的 PL 光谱,波长范围为 1400—1700 nm.从图中可以看出,Yb 的掺入显著地改善了激光玻璃的荧光强度,同时,与吸收光谱分析所预测的结果一致,荧光光谱的半峰宽明显增大.图5中的

插图给出了 1530 nm 处的荧光强度随掺 Yb 浓度的变化.可以看出,当掺 Yb 浓度为 3.0 at.%, Er^{3+} 和 Yb^{3+} 浓度之比为 1:6 时,荧光光谱的强度最大,约为未掺 Yb 的 5 倍.更高的掺 Yb 浓度反而导致荧光强度的降低.对于过高的 Yb 掺杂浓度导致荧光强度降低的主要原因有:1) Yb^{3+} 离子之间以及 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 离子之间的电偶极子相互作用使 Yb^{3+} 离子到 Er^{3+} 离子的能量传递的效率降低^[24-26];2) 能量从 Er^{3+} 到 Yb^{3+} 的反向转移概率变大,导致抽运效率的降低.对于不同的基质材料的最佳的掺 Yb 和掺 Er 浓度,文献报道的结果差别较大.但应该提到的是 Ting 等人有关 sol-gel 制备 Er/Yb 共掺的 TiO_2 薄膜的工作^[25].他们发现:当 Er^{3+} 为 5 mol%, Yb^{3+} 为 30 mol%(转换成原子百分比,分别为 1 at.% 和 6 at.%)时,光致发光光谱最强, Er^{3+} 和 Yb^{3+} 浓度比与我们得到的结果是符合的.这可能预示着,对于相对高的 Er^{3+} 浓度,最佳的 Er^{3+} , Yb^{3+} 浓度的比例可能是固定的,从而实现 Yb^{3+} 离子对 Er^{3+} 离子的有效包围,形成合理分布的 $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ 离子对,进而实现 Yb^{3+} , Er^{3+} 离子之间的有效能量传递.而掺 Yb 比例过高,超过了 Er^{3+} 周围所能容纳 Yb^{3+} 离子的数目,过剩的 Yb^{3+} 会形成 Yb^{3+} 离子簇,离子簇互相之间的能量转移,将会造成抽运功率的浪费,降低抽运效率^[27].此外,过量的 Yb^{3+} 还可能引起玻璃材料的不均匀,增大光散射损耗.

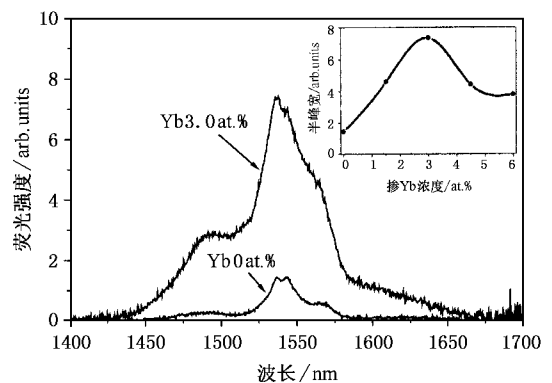


图5 未掺 Yb 和掺 Yb 浓度为 3.0at.% 的样品用 980nm 激光抽运的光致发射光谱

图6是归一化处理后的 PL 光谱比较.如图6所示,掺 Yb 对 PL 光谱的峰位没有明显的影响,而峰宽随着掺 Yb 浓度增加逐渐增大.插图给出了 PL 谱的半高宽随掺 Yb 浓度的变化.从图中可以看到, Yb^{3+} 的掺入对 PL 谱的展宽是十分明显的,半高宽

随着掺 Yb 浓度的增加,呈接近线性的增长.当掺 Yb 为 6.0 at. % 时,PL 光谱的半高宽达到 80 nm,约是未掺 Yb 样品(23 nm)的 3.5 倍.为了进一步探讨掺 Yb 对 Er^{3+} 的光致发光中各子能级跃迁的影响,我们对 PL 谱进行了分峰处理,因为室温 PL 光谱的自然分辨率有限,这里只分为 4 个子峰,位置分别在 1490 nm,1537 nm,1562 nm 和 1609 nm 附近.图 7 是掺 Yb 浓度为 6.0 at. % 样品的 PL 谱线的分峰结果.通过比较各样品的分峰结果,我们发现各子峰的位置基本没有变化,而影响 PL 光谱展宽的原因是 1490 nm 和 1560 nm 子峰宽度和相对强度.

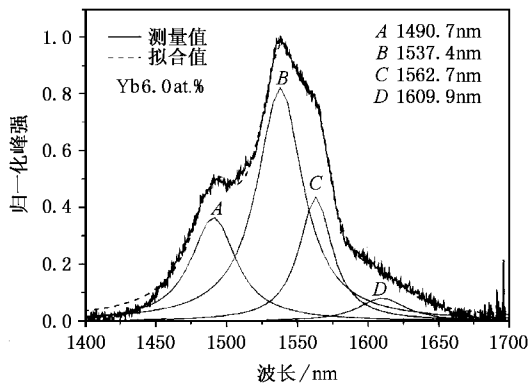


图 7 掺 Yb 浓度为 6.0at. % 样品的 PL 光谱的分峰结果

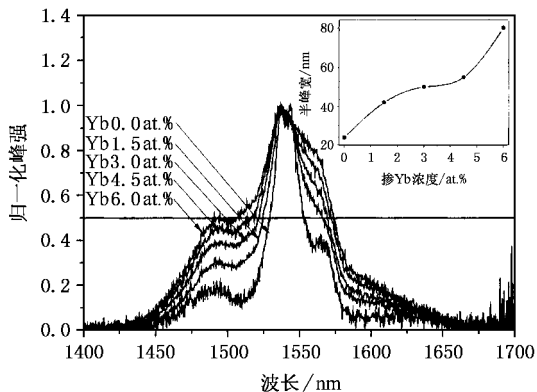


图 6 不同 Yb 浓度的归一化 PL 光谱(插图为半高宽随掺 Yb 浓度的变化)

图 8(a)是 A, C, D 峰与 B 峰的强度比值随掺 Yb 浓度的变化.可以看出子峰 A, C, D 对 B 子峰的相对高度随着掺 Yb 浓度的增加均呈线性上升趋势,尤其是 A, C 峰受 Yb 浓度的影响呈十分明显增强.图 8(b)为子峰 A, B, C 半高宽随 Yb^{3+} 浓度的变化.可以看到三个较强的子峰 A, B, C 的半高宽均随着 Yb^{3+} 浓度呈单调增长.一个值得注意的现象是在掺 Yb 后,半高宽均有一个比较明显的增加;此后随着 Yb 含量的增加,半高宽成线性增长,但增加的速度较小,这一结果说明:Yb 对 Er^{3+} 能级的影响是非均匀的.掺 Yb 后的初始展宽可能与 Er^{3+} 的局域晶体场变化有关,而此后的谱峰展宽随 Yb 浓度的变化,可能因素是折射率变化的影响.换句话说,谱峰的展宽可以认为是由局域晶体场的影响和折射率的影响两部分组成的,局域晶体场的影响随 Yb 浓度的变化,增长较小,而折射率的影响随 Yb 浓度的增加而增加.

通过对荧光光谱的分析知道, Yb^{3+} 的掺入不仅提高了掺 Er 玻璃的光致荧光强度,而且还显著展宽

了光谱的半高宽.这是由于随着掺 Yb 浓度的提高, Er^{3+} 离子周围环境、配位场对称性以及配位场力的改变造成了光谱的非均匀展宽.也就是说, Er^{3+} 离子周围环境的变化造成了 $Er^{3+} - Yb^{3+}$ 之间能级跃迁概率的相对变化,导致了 Er^{3+} 的受激发射峰的展宽.由于缺少低温下的光致发光谱线,因此还不能够得出精确的子能级的变化.

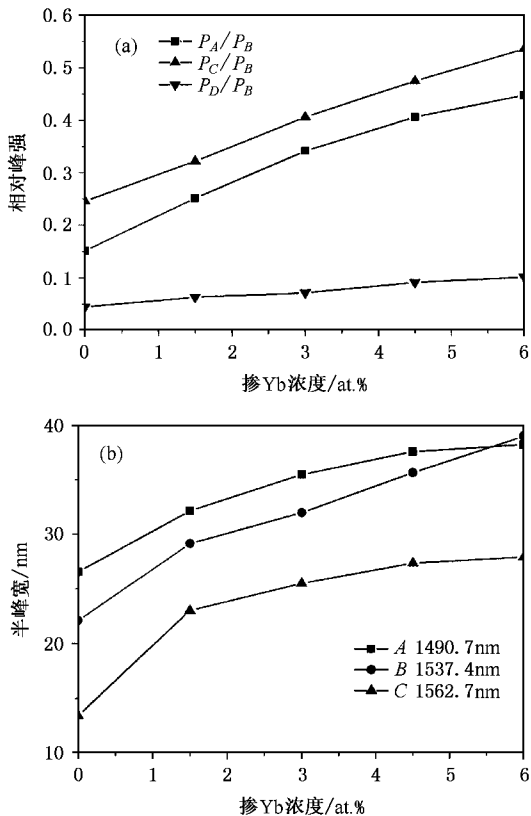


图 8 不同掺 Yb 浓度样品的发射光谱各子峰比较 (a)相对强度 (b)半高宽

4. 结 论

1. 掺入 Yb^{3+} 离子将 Er^{3+} 在 980 nm 附近的吸收峰强度提高了两个数量级,吸收峰的宽度也显著展宽,大大提高了光的抽运效率.然而 Yb 的掺入降低了 Er 离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的自发辐射跃迁寿命.

2. 当掺 Er 浓度被固定为 0.5 at. % 时,掺 Yb 浓度为 Er 浓度的 6 倍(3.0 at. %)时,1530 nm 附近的荧光光谱的强度最大,更高的掺 Yb 浓度反而降低了 Er^{3+} 的发光效率.

3. 随着掺 Yb 浓度的增长,发射光谱的宽度呈单调展宽,这是由于 Yb^{3+} 的掺入使 Er^{3+} 离子发射光谱各子峰的相对高度单调变化而形成的.

- [1] Desurvire E, Simpson R J and Beckler P C 1987 *Opt. Lett.* **12** 888
- [2] Chen C Y, Chen W D, Song S F, Xu Z J, Liao X B, Li G H and Ding K 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 5599
- [3] Slooff L H, Blaaderen A van, Polman A, Hebbink G A, Klink S I, Veggel F C J M Van, Reinhoudt D N and Hofstraat J W 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 3955
- [4] Wan J, Sheng C, Lu F, Gong D W, Fan Y L, Lin F, Wang X 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1741 [万 钧、盛 簾、陆 肪、龚 大 卫、樊 永 良、林 峰、王 迅 1998 物理学报 **47** 1741]
- [5] Yang J H, Dai S X, Zhou Y F, Wen L, Hu L L and Jiang Z H 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 977
- [6] Feng X, Tanabe S and Hanada T 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 3560
- [7] Strohhöfer C, Capecechi S, Fick J, Martucci A, Brusatin G and Guglielmi M 1998 *Thin Solid Films* **326** 99
- [8] Duan S Q, Tan N and Zhang Q Y 2005 *Chin. Phys.* **14** 615
- [9] Snoeks E, Hoven G N van den and Polman A 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 8179
- [10] Dai S X, Yang J H, Liu Z P, Wen L, Hu L L and Jiang Z H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 729 (in Chinese) [戴世勋、杨建虎、柳祝平、温 磊、胡丽丽、姜中宏 2003 物理学报 **52** 729]
- [11] Polman A 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 1
- [12] Yang J H, Dai S X, Wen L, Liu Z P, Hu L L and 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]
- [13] Ma H P, Xu S Q and Jiang Z H 2004 *Chin. Phys.* **53** 1378
- [14] Vila L D da, Gomes L, Tarelho L V G, Ribeiro S J L and Messadeg Y 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 3873
- [15] Cantelar E, Nevado R, Lifante G, and Cussó F 2000 *Opt. Quantum Electron.* **32** 819
- [16] Kozanecki A, Homewood K and Sealy B J 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 793
- [17] Ribeiro C T M, Zanatta A R, Nunes L A O, Messadeg Y and Aegerter M A 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 2256
- [18] Hehlen M P, Cockroft N J, Gosnell T R and Bruce A J 1997 *Phys. Rev. B* **56** 9302
- [19] Huang L H, Liu X R, Xu W, Chen B J and Lin J L 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 5550
- [20] Li S F and Zhang Q Y 2002 *J. Dalian Univ. Technol.* **42** 640 (in Chinese) [李善锋、张庆瑜 2002 大连理工大学学报 **42** 640]
- [21] Li S F, Zhang Q Y and Lee Y P 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 4746
- [22] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [23] Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511
- [24] Qin G S, Qin W P, Huang S H, Wu C F, Zhao D, Chen B J, Lu S Z and Shulin E 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 6936
- [25] Ting C C, Chen S Y and Lee H Y 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 2102
- [26] Reinhard C, Gerner P, Valiente R, Wenger O S and Gudel H U 2001 *J. Lumin.* **94-95** 331
- [27] Zhang L, Lin F Y, Qi C H and Hu H F 2001 *Acta Opt. Sin.* **21** 757 (in Chinese) [张 龙、林凤英、祁长鸿、胡和方 2001 光学学报 **21** 757]

Absorption and photoluminescence properties Er/Yb co-doped soda-silicate glasses^{*}

Li Shan-Feng Zhang Qing-Yu[†]

(*State Key Laboratory of Materials Modification by Laser , Ion and Electron Beams , Dalian University of Technology , Dalian 116024 , China*)

(Received 2 February 2005 ; revised manuscript received 11 April 2005)

Abstract

Er/Yb co-doped soda-silicate glasses with 0.5 at. % Er and various concentrations Yb were fabricated. The absorption and the photoluminescence (PL) spectra were measured and analyzed. The PL intensity of the Er/Yb co-doped soda-silicate glasses is enhanced 4 times approximately , and the optimum Yb concentration for the PL intensity at 1536 nm is 3.0 at. % . The PL spectrum becomes broader with the increase of Yb concentration , up to a FWHM of 80 nm at 6.0 at. % Yb. The relation between absorption and PL spectra , together with the mechanism of PL broadening , has been addressed.

Keywords : Er/Yb co-doping , absorption , photoluminescence

PACC : 7855 , 4270C , 7830

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50240420656).

[†] E-mail : qyzhang@dlut.edu.cn