

TeO₂-ZnO-Na₂O-K₂O 玻璃中 Er³⁺ 离子掺杂 浓度对其发光及荧光寿命的影响^{*}

陈炳炎¹⁾²⁾ 刘粤惠¹⁾²⁾ 陈东丹¹⁾²⁾ 姜中宏¹⁾²⁾³⁾

¹⁾ 华南理工大学光通信材料研究所, 广州 510640

²⁾ 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), 广州 510640

³⁾ 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800

(2004 年 11 月 26 日收到, 2004 年 12 月 31 日收到修改稿)

测量了不同掺杂浓度下 Er³⁺ 离子在碲酸盐玻璃中的吸收光谱、发射光谱和 Er³⁺ 离子的荧光寿命, 计算了 Er³⁺ 离子的发射截面 σ_e , 分析了 Er³⁺ 离子掺杂浓度对其发光强度和荧光寿命的影响. 结果表明, Er³⁺ 离子掺杂浓度较低时, 对其荧光强度和荧光寿命没有显著的影响, 掺杂浓度高时, 出现了浓度猝灭效应, 使 Er³⁺ 离子荧光光强度降低, 荧光寿命下降. 实验确定了掺杂浓度最优值, 同时对浓度猝灭机制进行了分析.

关键词: 碲锌碱玻璃, Er³⁺ 离子, 掺杂浓度, 发光和荧光寿命

PACC: 7855, 4255R, 7840

1. 引 言

掺杂离子在基质中的浓度猝灭效应一直是激光材料研究的重点之一, 因为它对于提高激光材料的光学和激光性能有直接的影响, 从而引起国内外激光材料研究者的特别关注, 开展了大量的研究^[1-4]. 一般认为, 随着掺杂稀土离子浓度的提高, 离子之间的距离减小, 互相之间的相互作用增强, 从而发生了浓度猝灭, 使激光上能级寿命降低, 因此在实际设计激光器时应尽量予以避免. 研究表明, 大多数稀土离子均存在不同程度的浓度猝灭效应. 以前由于受抽运源缺乏而限制了镱离子浓度猝灭效应研究, 近几年随着高性能二极管的出现也引出了大量的相关研究^[2-4]. 关于 Er³⁺ 离子的浓度猝灭研究, 国内外也有报道^[3,4], 但 Er³⁺ 离子在碲酸盐玻璃特别是碲锌碱玻璃基质中的浓度猝灭问题的研究甚少.

碲酸盐玻璃具有声子能量小的特点, 因此减少了多声子发射概率, 使稀土离子能级间的发射效率变得更高. 良好的光学性质使碲酸盐玻璃成为有源光纤最有希望的材料和一种新的激光基质材料. 掺稀土碲酸盐玻璃一般有较强的发射截面, 量子效率

较高, 是一种优良的光学材料. 其稀土离子掺杂量高于石英玻璃, 因此有利于提高对抽运的吸收效率, 降低激光阈值. 高掺杂浓度的碲酸盐玻璃光纤特别适用于连续运转及小型化的器件. TeO₂-ZnO 碲酸盐玻璃热力学稳定性较差的问题可通过加入混合碱来改善^[5], 研究表明混合碱对 TeO₂-ZnO 碲酸盐玻璃的光谱性质有良好的改良作用^[6]. 在此基础上, 选择热力学稳定性最优的 70TeO₂-20ZnO-xNa₂O-(10-x)K₂O (x = 0, 2, 4, 6, 8, 10) 系统碲酸盐玻璃^[7]为基质, 掺杂不同浓度的 Er₂O₃, 研究 Er³⁺ 离子掺杂浓度对其发光和荧光寿命的影响, 确定 Er³⁺ 离子的最优掺杂浓度值, 从而实现 TeO₂-ZnO 碲酸盐玻璃实用化. 本实验测量了不同掺杂浓度下 Er³⁺ 离子在 TeO₂-ZnO-Na₂O-K₂O 碲酸盐玻璃中的吸收光谱、发射光谱和 Er³⁺ 离子的荧光寿命, 计算了 Er³⁺ 离子的发射截面 σ_e , 分析了 Er³⁺ 离子掺杂浓度对其发光强度和荧光寿命的影响. 结果表明, Er³⁺ 离子掺杂浓度较低时, 对其荧光强度和荧光寿命没有显著的影响, 掺杂浓度高时, 出现了浓度猝灭效应, 使 Er³⁺ 离子荧光光强度降低, 荧光寿命下降. 实验确定了掺杂浓度最优值, 同时对浓度猝灭机理进行了分析.

^{*} 国家自然科学基金项目(批准号: 60307004 和 50472053) 和广东省自然科学基金项目(批准号: 04020036) 资助的课题.

2. 实 验

本文所用原料均在真空干燥器中作去水处理。原料总混合料质量为 20g, 均匀混合后用铂金坩埚在熔炉中熔化, 把玻璃熔体倒入不锈钢模具内制备 20mm × 10mm × 5mm 的样品, 并进行退火处理。将退火后的玻璃切割, 经打磨、抛光后制成 15mm × 10mm × 1.2mm 的玻璃薄片, 进行光谱测试。吸收光谱用 Lambda900 型分光光度计测定; 荧光光谱用 Trimax 320 型荧光光谱仪测定。

3. 结果分析

3.1. Er³⁺ 离子的吸收特性

图 1 为掺 Er³⁺ 硝酸盐玻璃中 Er³⁺ 的吸收光谱图, 测量波长范围为 350—1700nm, 此范围内共有 10 个吸收峰, 分别对应于从 Er³⁺ 的基态⁴I_{15/2} 到⁴I_{13/2}, ⁴I_{11/2}, ⁴I_{9/2}, ⁴F_{9/2}, ⁴S_{3/2}, ⁴F_{7/2}, ⁴F_{5/2}, ⁴H_{11/2}, ⁴H_{9/2} 和⁴G_{11/2} 各能级的吸收跃迁, 吸收中心波长分别为 1531.40nm, 975.74nm, 799.90nm, 652.53nm, 544.99nm, 521.44nm, 488.89nm, 451.75nm, 407.27nm 和 379.36nm, 由图 1 可以得到 Er³⁺ 在硝酸盐玻璃中的能级图(图 2 所示)。

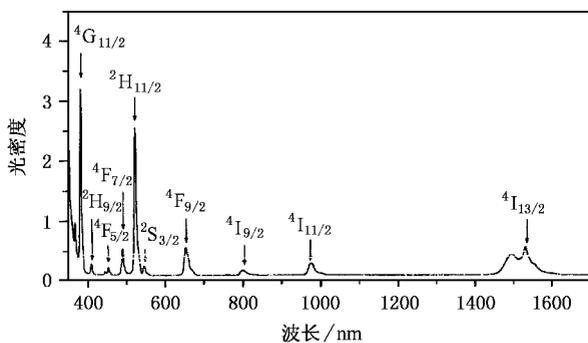


图 1 Er³⁺ 在硝酸盐玻璃中的吸收光谱

根据 McCumber 理论^[8], 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} →⁴I_{13/2} 的吸收截面得到

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \exp[(\epsilon - h\nu)/kT] \quad (1)$$

式中 k 是玻尔兹曼常数, T 是样品温度, ϵ 是与温度有关的激发能量, 它的物理意义是在保持温度不变的情况下, 把一个 Er³⁺ 从基态⁴I_{15/2} 激发到⁴I_{13/2} 能级

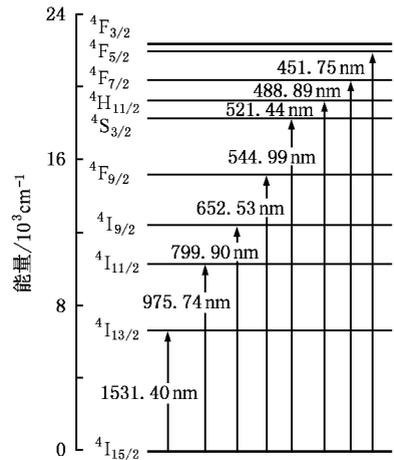


图 2 Er³⁺ 在硝酸盐玻璃中的能级

所需要的自由能^[8]. $\sigma_a(\lambda)$ 由下式确定:

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{2.303}{NI} OD(\lambda). \quad (2)$$

Er³⁺ 在硝酸盐玻璃中吸收截面及受激发射截面谱图如图 3 所示, 从图可以看出, Er³⁺ 离子在硝酸盐玻璃中的主吸收峰位于 1531.40nm, 次吸收峰位于 1489.22nm 处, 吸收峰很宽, 范围为 1400—1635nm 左右. 其峰值发射截面为 $\sigma_e = 10.40 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$. 受激发射截面随基质折射率的增大而增大^[9], 硝酸盐玻璃属高折射率玻璃, 因此 Er³⁺ 在硝酸盐玻璃中具有相对较大的受激发射截面. 吸收截面对光抽运效率很重要, 光抽运效率 p 与 σ_a 的关系为

$$P = I_p \sigma_a / h\nu_p \quad (3)$$

其中 I_p 和 $h\nu_p$ 分别为抽运光强度和光子能量. 在吸收峰值波长 1531.40nm 处, 吸收截面 $\sigma_a = 8.56 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$.

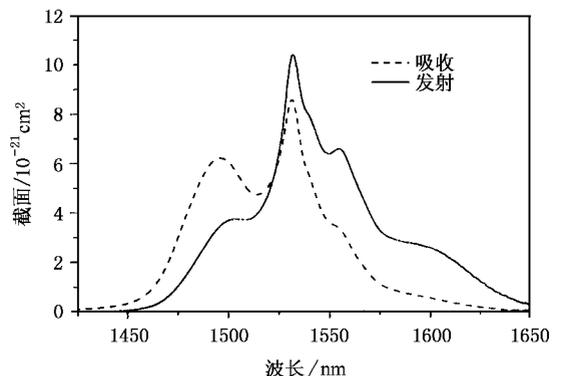


图 3 掺 Er³⁺ 硝酸盐玻璃的吸收和发射截面

3.2. Er^{3+} 离子的发光特性及其浓度猝灭效应

图 4 为不同掺杂浓度下 Er^{3+} 离子在碲酸盐玻璃中的荧光光谱, 图 5 为 Er^{3+} 离子的掺杂浓度对其在碲酸盐玻璃中的荧光强度的影响. 由图可见, 当 Er^{3+} 离子的浓度逐渐增加时, 荧光强度先强后弱, 当 Er^{3+} 离子浓度由 2wt% 增至 4wt% 时, 荧光强度增强; 当 Er^{3+} 离子浓度增加到 4wt% 时, 碲酸盐玻璃中没出现荧光猝灭现象; 当离子浓度大于 4wt% 时, 荧光强度急剧下降, 出现了明显的浓度猝灭效应.

原因在于随着掺杂稀土离子浓度的提高, 离子之间的距离缩短, 共振传递作用随 Er^{3+} 离子互相之间的距离缩短而增强, 因此共振传递造成能量转移到猝灭中心的概率大大增加, 从而发生了浓度猝灭, 使激光上能级寿命降低, 荧光强度相应减弱. 实验中 Er^{3+} 离子掺杂浓度分别为 2wt%, 4wt%, 8wt%, 16wt%, 20wt% (即 1.66×10^{20} , 3.38×10^{20} , 6.81×10^{20} , 1.37×10^{21} , 1.74×10^{21} ions/cm³), 当掺杂浓度在 6.81×10^{20} ions/cm 时, 观察到浓度猝灭效应, 但并不是很显著; 当掺杂浓度达到 1.37×10^{21} ions/cm³ 较高浓度时, 可观测到显著的浓度猝灭, 这一现象与共振传递概率 p 随 Er^{3+} 离子间的距离 R 减小而急剧增大 ($p \propto 1/R^6$) 的规律相符合. 另一方面, 实验所用 Er_2O_3 纯度仅为 99.9%, 因此导致其他杂质稀土的引入, 当掺杂离子浓度较高时, 杂质稀土离子浓度相对较高, 容易形成合作上转换. 合作上转换是上转换机理的一种, 在高掺杂浓度时起主要作用, 这种体系中, 吸收和辐射发生在不同的激活离子上, 能量通过库仑作用(偶极-偶极)而发生转移(不需要电荷输运过程), 激光激活能从一个离子转移到另一个离子.

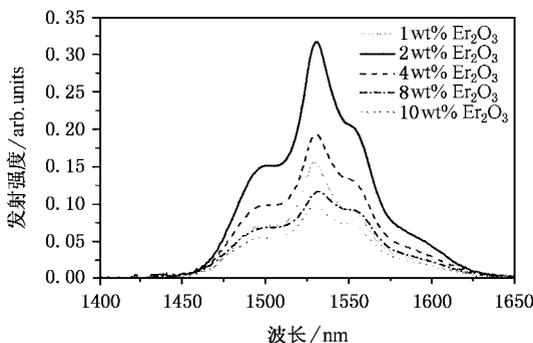


图 4 Er^{3+} 离子在碲酸盐玻璃中的荧光光谱

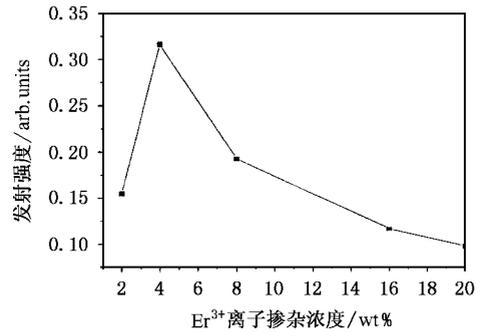


图 5 碲酸盐玻璃中不同掺杂浓度下 Er^{3+} 离子的荧光强度

同基质中的光谱参数如强度参数 Ω_i ($i = 2, 4, 6$)、自发辐射概率 A 、荧光分支比 β 和辐射寿命 τ_{rad} 等. Er^{3+} 实验振子强度可依据吸收光谱由下面的经验公式^[10]求出:

$$f_{\text{exp}} = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 \bar{\lambda}^2 N_0} \int \alpha(\lambda) d\lambda = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 \bar{\lambda}^2 N_0} \times \frac{1}{0.43l} \int OD(\lambda) d\lambda, \quad (4)$$

式中 m_e , e , c 分别为电子的质量、电量、光速, $\bar{\lambda}$ 为谱线中心波长, N_0 为单位体积的 Er^{3+} 浓度, l 为样品厚度, $\alpha(\lambda)$ 为吸收系数, $OD(\lambda)$ 为光密度. 根据 J-O 理论^[11, 12], 稀土离子 $4f^N$ 电子组态的 SLJ 能级到 $S'L'J'$ 跃迁的谱线强度为

$$S_{JJ'} = \sum_{i=2,4,6} \Omega_i |4f^N(SL)J \parallel U^{(\lambda)} \parallel 4f^N(S'L')J'|^2, \quad (5)$$

式中 Ω_i 为强度参数, 与 J 无关, 取决于配位场的性质. $|4f^N(SL)J \parallel U^{(\lambda)} \parallel 4f^N(S'L')J'|$ 为简约化矩阵元, 基本不随基质而变化, 本文采用了文献[13]中的数据. 而电偶极跃迁的振子强度可由下式求出:

$$f_{\text{cal}}^{\text{ed}} = \frac{8\pi^3 m_e c}{3h\bar{\lambda}(2J+1)} \times \frac{1}{n} \times \left[\frac{(n^2+2)^2}{9} \right] S_{JJ'} \quad (6)$$

式中 $\bar{\lambda}$ 为谱线中心波长, n 为玻璃的折射率, h , m_e , c 分别为普朗克常数、电子的质量和光速. 对于满足选择定则 $\Delta S = \Delta L = 0$, $\Delta J = 0, -1, +1$ 的磁偶极跃迁振子强度可由下式求出:

$$f_{\text{cal}}^{\text{md}} = \frac{2\pi^2 n}{3hm_e c \bar{\lambda} (2J+1)} \left| \sum_{SL, S'L'} \alpha(SL) \alpha(S'L') \times 4f^N[SL]J \parallel L+2S \parallel 4f^N[S'L']J' \right|, \quad (7)$$

式中 $\alpha(SL)$, $\alpha(S'L')$ 为中介偶合系数, 本文采用的是文献[13]中的数据. 根据(4—7)式可以确定自发

辐射概率 A 、荧光分支比 β 和辐射寿命 τ_{rad} :

$$\begin{aligned} & A[(S, L)J(S', L')J'] \\ &= A_{\text{ed}} + A_{\text{md}} \\ &= \frac{64\pi^4 e^2}{3h\lambda^3(2J+1)} \times \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{\text{ed}} + n^3 S_{\text{md}} \right], \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} & \beta[(S, L)J(S', L')J'] \\ &= \frac{A[(S, L)J(S', L')J']}{\sum_{bJ'} [A[(S, L)J(S', L')J']]} \end{aligned} \quad (9)$$

$$\tau_{\text{rad}} = \left\{ \sum_{S', L', J'} A[(S, L)J(S', L')J'] \right\}^{-1}, \quad (10)$$

其中 A_{ed} 和 A_{md} 分别为电偶极跃迁概率和磁偶极跃迁概率, S_{ed} 和 S_{md} 分别为电偶极和磁偶极跃迁谱线强度, 其中 S_{ed} 可由 (2) 式求出, 当存在磁偶极跃迁时, S_{md} 可由下式求出:

$$S_{\text{md}} = \frac{1}{4m^2 c^2} \left| (S, L)J \parallel L + 2S \parallel (S', L')J' \right|^2. \quad (11)$$

表 1 列出了本实验中 Er³⁺ 离子的自发辐射概率 A 、荧光分支比 β 和辐射寿命 τ_{rad} 的计算结果. 由表可见, Er³⁺ 离子在硝酸盐玻璃中 ⁴I_{13/2}, ⁴I_{11/2}, ⁴I_{9/2} 能级均具有较长的辐射寿命.

表 1 掺 Er³⁺ 硝酸盐玻璃中自发辐射跃迁概率、荧光分支比及辐射寿命

| 初态 | 终态 | 平均能量/cm ⁻¹ | A _{ed} /s ⁻¹ | A _{md} /s ⁻¹ | β | τ _{rad} /ms |
|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------|------|----------------------|
| ⁴ I _{13/2} | ⁴ I _{15/2} | 6530 | 159 | 95.45 | 0.98 | 4.01 |
| ⁴ I _{11/2} | ⁴ I _{15/2} | 10249 | 238 | - | 0.85 | 3.36 |
| | ⁴ I _{13/2} | 3713 | 29 | 28.56 | 0.21 | |
| ⁴ I _{9/2} | ⁴ I _{15/2} | 12502 | 372 | - | 0.83 | 2.27 |
| | ⁴ I _{13/2} | 5968 | 63 | - | 0.15 | |
| | ⁴ I _{11/2} | 2255 | - | 6.01 | 0.01 | |

根据 Fuchtbauer-Ladenburg 公式^[14], 通过测量荧光光谱可得

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{\lambda^4 g(\lambda)}{8\pi n^2 c} A, \quad (12)$$

其中, n 为玻璃折射率, c 为光速, $g(\lambda)$ 为从光谱实验得到的归一化线性函数, 利用该方程所得的发射截面也就是实测发射截面(图 6). 和图 3 比较, 可以发现实测发射截面和计算发射截面有较大的差别, 且差别会随 Er³⁺ 离子浓度的增大而增大, 主要原因在于 Er³⁺ 离子的吸收截面和发射截面存在很大重叠(见图 3), 这种重叠会引起荧光的再吸收效应^[8].

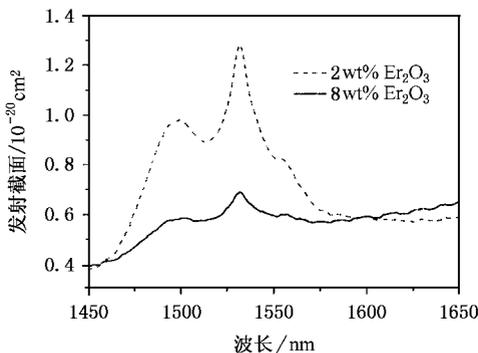


图 6 硝酸盐玻璃中 Er³⁺ 离子 ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} 跃迁的实测发射截面

从图 3 可以看出, 波长较短时, Er³⁺ 离子的吸收截面较大, 所以当有荧光产生时, Er³⁺ 离子就对短波的荧光产生较强的吸收, 而对长波长的荧光吸收较小. 浓度大时这一对比现象更为明显, 所以, 图 6 中, 在波长较短部分, Er³⁺ 离子浓度为 4wt% 时的样品测得的发射截面比浓度为 16wt% 的样品的发射截面大, 长波部分情况恰好相反.

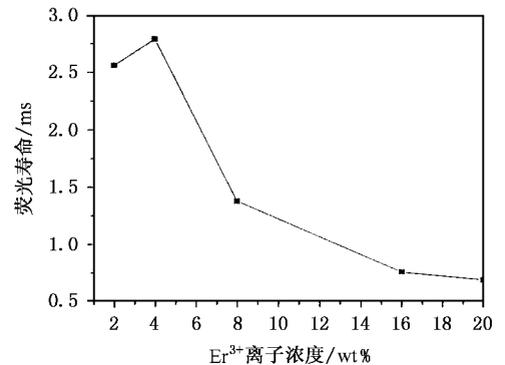


图 7 Er³⁺ 离子 ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} 跃迁的荧光寿命与其离子浓度的关系

图 7 给出了 Er³⁺ 离子的荧光寿命和稀土掺杂浓度的关系. 掺杂浓度较低时, Er³⁺ 离子的荧光寿命受

掺杂浓度的影响不大,随着掺杂浓度的升高,特别是 Er^{3+} 离子掺杂浓度超过 4wt% 时,荧光寿命呈下降趋势.实测荧光寿命(τ_e)最大不超过 3.0ms,表 1 中计算的荧光寿命(τ_{rad})为 4.01ms,一般情况下有 $\tau_{\text{rad}} > \tau_e$. 本实验结果与这一原则相符.

4. 结 论

掺铒碲锌碱硝酸盐玻璃 $70\text{TeO}_2-20\text{ZnO}-x\text{Na}_2\text{O}-(10-x)\text{K}_2\text{O}$ ($x = 0, 2, 4, 6, 8, 10$) 中, Er^{3+} 离子有较大的吸收截面 ($8.56 \times 10^{-21} \text{cm}^2$), 因而能有效地提高光抽运效率.

Er_2O_3 掺杂浓度较低时,对 Er^{3+} 荧光强度和荧光寿命没有显著的影响; Er_2O_3 掺杂浓度为 2wt% 时, Er^{3+} 离子有最强荧光强度值; 掺杂浓度高时,由于杂质稀土离子存在导致合作上转换作用以及共振传递概率的影响,使得 Er^{3+} 离子的荧光强度急剧下降,荧光寿命下降,出现浓度猝灭效应.

Er^{3+} 离子的吸收截面和发射截面存在较大的重叠,因而 Er^{3+} 离子存在一定的荧光再吸收效应,使计算发射截面和实测发射截面之间存在很大的差别.在掺杂浓度较低时, Er^{3+} 离子辐射寿命随掺杂浓度的增大变化不大,高掺杂浓度下,出现荧光寿命下降现象.

-
- [1] Chen B J, Wang H N and Huang S H 2001 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **3** 287
- [2] Lei N and Jiang Z H 1995 *Chinese Journal of Lasers* **11** 857
- [3] Rao W X *et al* 2003 *Journal of Optoelectronics · Lasers* **4** 380
- [4] Chen B Y *et al* 2003 *Acta Opt. Sin.* **7** 892
- [5] Chen B Y *et al* 2004 *Journal of South China University of Technology* **4** 48
- [6] Chen B Y *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2374 [陈炳炎 等 2005 物理学报 **54** 2374]
- [7] Chen B Y *et al* 2005 *Journal of Inorganic Materials* **32** (in Chinese) [陈炳炎 等 2005 无机材料学报 **32** (出版中)]
- [8] McCumber D E 1964 *Phys. Rev.* **134** A299
- [9] Wang J *et al* 1995 *J. Non-Cryst. Solid.* , **180** 207
- [10] Sanz J, Cases R and Alcalá R 1987 *J. Non-Cryst. Solid.* **93** 377
- [11] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [12] Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* , **37** 511
- [13] Weber M J 1967 *Phys. Rev.* , **156** 231
- [14] Zou X L and Hisayoshi T 1996 *J. Non-Cryst. Solid.* **195** 113

Influence of concentration of Er³⁺ ions on luminescence and fluorescence lifetime in TeO₂-ZnO-Na₂O-K₂O glasses *

Chen Bing-Yan¹⁾²⁾ Liu Yue-Hui¹⁾²⁾ Chen Dong-Dan¹⁾²⁾ Jiang Zhong-Hong¹⁾²⁾³⁾

¹⁾(Institute of Optical Communication Materials , South China University of Technology , Guangzhou 510640 , China)

²⁾(Key Laboratory of Special Functional Materials and Advanced Manufacturing Technology
(South China Univ. of Tech.) , Ministry of Education , Guangzhou 510640 , China)

³⁾(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 201800 , China)

(Received 26 November 2004 ; revised manuscript received 31 December 2004)

Abstract

Absorption spectra , emission spectra and fluorescence lifetime of Er³⁺ ions were measured for TeO₂-ZnO-Na₂O-K₂O glasses with different doping concentrations of Er³⁺ and the emission cross section σ_e of Er³⁺ was calculated. Dependence of luminescence intensity and fluorescence lifetime on concentration of Er³⁺ were analyzed. The influence of concentration of Er³⁺ ions on luminescence intensity and fluorescence lifetime was unobvious in the case of low doping level of Er³⁺. However , high concentration of Er³⁺ ions resulted in the concentration quenching , which reduced the luminescence intensity and fluorescence lifetime. The optimum concentration of Er³⁺ ions was determined for TeO₂-ZnO-Na₂O-K₂O glasses , and the mechanism of concentration quenching was also discussed and explained in detail.

Keywords : TeO₂-ZnO-Na₂O-K₂O glasses , Er³⁺ ions , concentration doped , luminescence and fluorescence lifetime

PACC : 7855 , 4255R , 7840

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant Nos. 60307004 and 50472053) , and the Natural Science Foundation of Guangdong Province , China(Grant No. 04020036).