

Ce³⁺ 对 Er³⁺ /Yb³⁺ 共掺 TeO₂-WO₃-ZnO 玻璃 发光性能的影响

李家成[†] 薛天锋 范有余 李顺光 胡和方

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(2005 年 5 月 26 日收到, 2005 年 7 月 19 日收到修改稿)

在 Er³⁺ /Yb³⁺ 共掺 TeO₂-WO₃-ZnO 玻璃中引入 Ce³⁺, 研究了 Ce³⁺ 对 Er³⁺ 1.5 μ m 发射性能及其上转换发光性能的影响。结果表明, 随 Ce³⁺ 浓度的增加 Er³⁺ 1.5 μ m 波段的荧光强度先增强后降低, 优化的 Ce³⁺ 掺杂浓度在 2.07 \times 10²⁰ /cm³ 左右; 1.5 μ m 波段的荧光寿命则随 Ce³⁺ 浓度的增加有轻微降低, 从 3.4ms 降到 3.0ms, 但 Ce³⁺ 浓度的增加对 1.5 μ m 波段的荧光半高宽基本无影响; Er³⁺ /Ce³⁺ 间的交叉弛豫 Er³⁺ (⁴I_{13/2}) + Ce³⁺ (²F_{5/2}) \rightarrow Er³⁺ (⁴I_{3/2}) + Ce³⁺ (²F_{7/2}) 使玻璃的上转换发光强度大大降低, 但在过高的 Ce³⁺ 浓度下, Er³⁺ /Ce³⁺ 间的另一交叉弛豫 Er³⁺ (⁴I_{13/2}) + Ce³⁺ (²F_{5/2}) \rightarrow Er³⁺ (⁴I_{15/2}) + Ce³⁺ (²F_{7/2}) 则使 Er³⁺ ⁴I_{13/2} 能级粒子数减少, 导致 1.5 μ m 波段荧光强度和荧光寿命降低。

关键词: 碲钨酸盐玻璃, 发光性能, Er³⁺ 离子, Ce³⁺ 离子, 交叉弛豫

PACC: 7855, 4255R, 7840, 4270C

1. 引 言

光通信速率和传输容量的增加, 使宽带平坦增益的光纤放大器(EDFA)成为波分复用(WDM)传输系统中一个急需的关键器件。近年来, 碲酸盐玻璃在作为宽带掺铒光纤放大器(EDFA)基质材料上引起人们广泛地关注和研究^[1-4], 并已在掺铒碲酸盐玻璃上实现 Er³⁺ 离子 1.5 μ m 发射 76nm 的宽带平坦增益^[1,2], 但碲酸盐玻璃相对较低的声子能量(770cm⁻¹)使 Er³⁺ 的上转换发光严重, 同时也使 Er³⁺ ⁴I_{11/2} \rightarrow ⁴I_{13/2} 无辐射衰减速率很慢。为减弱其上转换发光, 可采用 1480nm 光抽运, 但 1480nm 光抽运不能得到较好的信噪比和充分的粒子数反转^[5], 为实现宽带、高功率和低噪声放大, 应采用 980nm 光抽运; 另外, 碲酸盐玻璃转变温度较低(T_g \approx 290 $^{\circ}$ C), 在高抽运强度下易产生玻璃的热破坏^[6]。碲钨酸盐玻璃比碲酸盐玻璃具有更高的声子能量(930cm⁻¹)^[6], 这使得共掺 Yb³⁺ 采用廉价的 980nm 激光二极管(LD)抽运成为可能; 同时, 碲钨酸盐玻璃比碲酸盐玻璃具有更高的 T_g, 玻璃热稳定性更好; Er³⁺ 在碲

钨酸盐玻璃中也具有很好的 1.5 μ m 宽带发射特性^[6,7], 因此碲钨酸盐玻璃很有希望用作宽带 EDFA 基质材料。

目前, 对掺铒碲钨酸盐玻璃的研究大多集中对其 1.5 μ m 光放大性能和组成的优化上^[6-11], 对减弱其上转换发光的研究较少。上转换发光不仅降低了抽运的量子效率, 而且严重影响到介质的增益及噪声特性, 这对于放大器而言是有害的。因此, 若将掺铒碲钨酸盐玻璃用于光纤放大器, 减弱其上转换发光是十分必要的。引入高声子能量氧化物(如 B₂O₃, P₂O₅)可以减轻 Er³⁺ 的上转换发光^[12], 但高声子能量氧化物同时也使 Er³⁺ 的 ⁴I_{13/2} \rightarrow ⁴I_{15/2} 无辐射跃迁速率增加, 降低了 ⁴I_{13/2} \rightarrow ⁴I_{15/2} 的辐射几率, 降低 Er³⁺ 上转换发光的另一途径则是在基质中共掺其他稀土离子(Eu³⁺, Tb³⁺, Ce³⁺)^[13-17], 但共掺 Eu³⁺, Tb³⁺ 在降低 Er³⁺ 上转换发光的同时也使 Er³⁺ 的 ⁴I_{13/2} 能级寿命降低明显^[13,15], 影响其 1.5 μ m 光放大性能。因此, 主要的研究集中在共掺 Ce³⁺ 上面。本工作通过在 Er³⁺ /Yb³⁺ 共掺 TeO₂-WO₃-ZnO (TWZ) 玻璃中引入 Ce³⁺, 研究了 Ce³⁺ 对 Er³⁺ /Yb³⁺ 共掺 TWZ 玻璃 1.5 μ m 发射性能和其上转换发光性能的影响。

[†] 通讯联系人, E-mail: jiachengli2001@yahoo.com.cn

2. 实 验

碲钨酸盐玻璃(TWZ)的摩尔组成(mol%)为 $75\text{TeO}_2\text{-}20\text{WO}_3\text{-}5\text{ZnO}$ 其中 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 掺杂浓度分别在 $3.23 \times 10^{20}/\text{cm}^{-3}$ 和 $6.63 \times 10^{20}/\text{cm}^{-3}$ 左右. Ce^{3+} 由 CeO_2 引入,在玻璃熔制过程中部分 Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+} ,由于无法确定玻璃中 Ce^{3+} 的具体浓度,本文所有的 Ce^{3+} 浓度均以玻璃组成中引入的 Ce^{4+} 的浓度代替. Er_2O_3 , Yb_2O_3 质量百分含量为 99.99%,其余原料均为分析纯氧化物.将由上述原料组成的 80g 玻璃配合料充分混匀后装入黄金坩埚,放置在温度为 700—900℃ 的硅碳棒电阻炉中进行熔制,同时向玻璃液中通入干燥的氧气以减少玻璃中 OH 基含量.熔制 90min 后,在预热的铝模上浇注成型,接着在玻璃转变温度 T_g 附近退火 90min,随炉冷却至室温.将退火后样品研磨、抛光,加工成尺寸为 20mm × 20mm × 3mm 的样品用于吸收光谱、荧光光谱、荧光寿命等光学测试.

采用排水法测定玻璃的密度,玻璃中稀土离子浓度由测得的密度和玻璃名义组成计算得出.光谱测试在常温下进行.吸收光谱和荧光光谱分别在 JASCO V-570 UV/VIS/NIR 和双光栅 Jobin Yvon Triax 550 光谱仪上测定.荧光光谱所用抽运源为 InGaAs 激光二极管,抽运波长为 970nm.测量时激发位置离样品边缘 1mm,以尽量减少荧光自吸收的影响.测定荧光寿命时,将 970nm LD 抽运源脉冲频率调到 20Hz,示波器上显示其荧光衰减曲线,可直接读出荧光寿命.红外透过光谱在 Nicolet FTIR 光谱仪上测定,测试范围为 1 000—4 000 cm^{-1} .

3. 结果与讨论

3.1. 吸收光谱

图 1 给出了不同 Ce^{3+} 浓度的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-ZnO}$ (TWZ) 玻璃样品的吸收光谱,其中样品 1 到 5 的 CeO_2 掺杂量分别为 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0mol%, 相应的掺杂离子浓度分别为 0, 1.04, 2.07, 3.10, 4.15 $\times 10^{20}/\text{cm}^3$. 从吸收光谱可以看出,随着 Ce^{3+} 浓度的增加,样品紫外吸收边明显向长波方向移动.这是 Ce^{3+} 构型间跃迁($4f^1 \rightarrow 4f^0, 5d^1$) 吸收位于可见光短波部分的结果^[18,19],随着 Ce^{3+} 掺杂浓度

的增加,构型间跃迁对可见光短波部分吸收增强,所以样品紫外吸收边向长波方向移动.

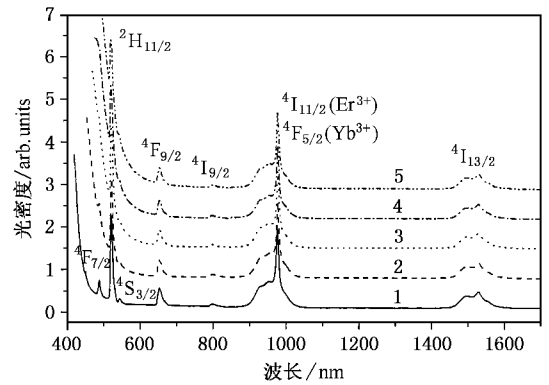


图 1 不同 Ce^{3+} 浓度的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 TWZ 玻璃样品的吸收光谱

3.2. 1.5 μm 波段发射性能

图 2 为相同抽运条件下不同 Ce^{3+} 浓度的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 TWZ 玻璃样品 1—5 的 1.5 μm 波段荧光光

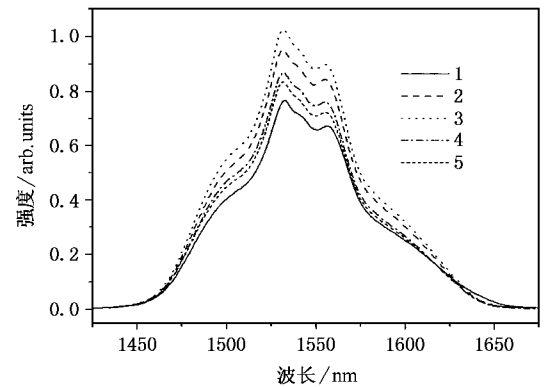


图 2 不同 Ce^{3+} 浓度的样品 1.5 μm 波段的荧光光谱

谱.图 3 进一步绘出了不同 Ce^{3+} 浓度下样品 1.5 μm 波段的峰值荧光强度,光滑的曲线通过多数数据点以强调强度的变化趋势.从图 2 和图 3 可以看出,随 Ce^{3+} 浓度的增加, Er^{3+} 1.5 μm 波段的荧光强度先增加后降低,在 Ce^{3+} 浓度为 $2.07 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 的样品 3 中 Er^{3+} 1.5 μm 波段的荧光强度最强,此时,峰值荧光强度为不掺 Ce^{3+} 时的 1.34 倍.

图 4 绘出了样品 1—5 中 Er^{3+} 1.5 μm 波段发射的荧光半高宽和荧光寿命与 Ce^{3+} 浓度的关系.从图可以看出, Ce^{3+} 共掺对 Er^{3+} 1.5 μm 波段发射的荧光半高宽基本无影响,均为 79nm 或 78nm,但 Ce^{3+} 共掺却使 Er^{3+} 1.5 μm 波段发射的荧光寿命有轻微降低,

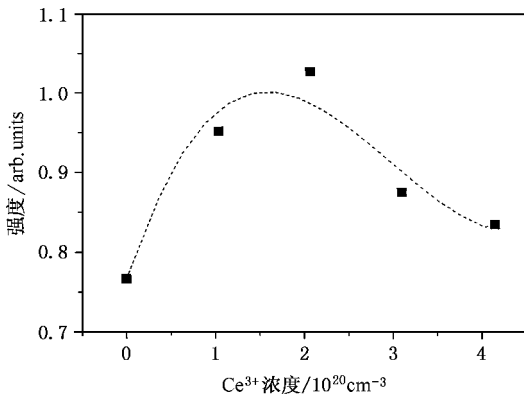


图3 不同 Ce^{3+} 浓度的样品 $1.5\mu\text{m}$ 波段的峰值荧光强度

荧光寿命从不掺 Ce^{3+} 的 3.4ms 降低到 Ce^{3+} 浓度为 $4.15 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 时的 3.0ms , 降低了 0.4ms , 但降低还是较小的.

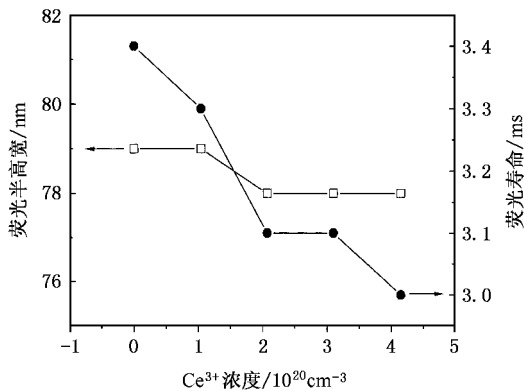


图4 Er^{3+} $1.5\mu\text{m}$ 波段发射的荧光半高宽和荧光寿命与 Ce^{3+} 浓度的关系

3.3. 上转换发光

我们也在相同抽运条件下测试了 970nm 激发下不同 Ce^{3+} 浓度掺杂的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 TWZ 玻璃样品 1—5 的上转换荧光谱. 测试结果表明, 随 Ce^{3+} 浓度的增加, 样品的上转换绿光强度大大减弱, 并且, 上转换发光由绿光为主变为以红光为主. 在测试过程中用肉眼也观察到了这种变化. 图 5 给出了这 5 个样品在 500nm 到 700nm 间的上转换荧光谱.

由图 5 可见, 上转换发光存在峰值位于 532nm 和 546nm 的绿光发射和峰值位于 667nm 的红光发射, 三个峰的 Stark 分裂均较明显, 它们分别对应 Er^{3+} 的 ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (532nm), ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (546nm) 和 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (667nm) 辐射跃迁. 当 Ce^{3+} 浓度在 $0\text{—}2.07 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 之间时, Ce^{3+} 浓度的增加对上转

换绿光强度降低作用非常明显, 而峰值位于 667nm 的上转换红光强度基本不变. 再增加 Ce^{3+} 浓度时, 上转换绿光强度和红光强度均降低, 当 Ce^{3+} 浓度为 $4.15 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 时, 上转换发光几乎全变成 667nm 附近的红光发射. 可见, Ce^{3+} 的引入对降低 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 TWZ 玻璃的上转换发光确实是很有效的.

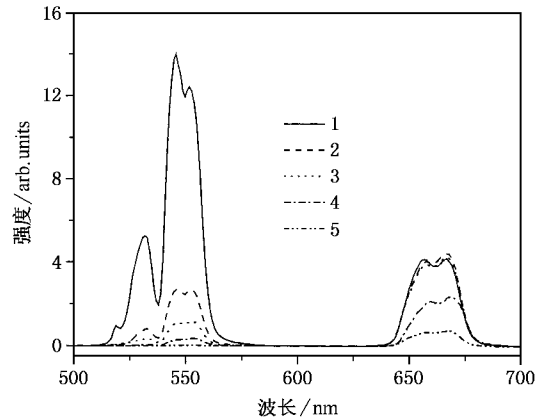


图5 不同 Ce^{3+} 浓度掺杂的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 TWZ 样品的上转换荧光谱

3.4. $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 间的能量传递与 Er^{3+} 发光过程

为说明 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 共掺 TWZ 玻璃中 Er^{3+} 的发光过程, 我们绘出了 970nm 激发下 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 系统简化的能级图以及 Er^{3+} 发光过程示意图, 如图 6 所示.

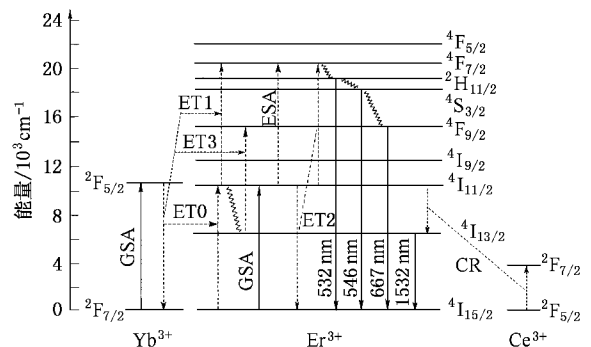


图6 970nm 激发下 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 系统简化的能级图与 Er^{3+} 发光过程

970nm 激发下, Yb^{3+} 首先经基态吸收 (Ground State Absorption, GSA) 被激发到 ${}^2\text{F}_{5/2}$ 能级, 激发态 $\text{Yb}^{3+}({}^2\text{F}_{5/2})$ 与基态 $\text{Er}^{3+}({}^4\text{I}_{15/2})$ 通过能量传递 ET0: $\text{Yb}^{3+}({}^2\text{F}_{5/2}) + \text{Er}^{3+}({}^4\text{I}_{15/2}) \rightarrow \text{Yb}^{3+}({}^2\text{F}_{7/2}) + \text{Er}^{3+}({}^4\text{I}_{11/2})$ 将基态 Er^{3+} 激发到 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 能级, 这里 Er^{3+} 的基态吸收

(GSA)对其 ${}^4I_{11/2}$ 布居仅起次要作用,因为在970nm处 Yb^{3+} 吸收截面远大于 Er^{3+} 吸收截面。 Er^{3+} 的 ${}^4I_{13/2}$ 能级粒子数布居一部分来源于 ${}^4I_{11/2}$ 的 Er^{3+} 无辐射衰减,另一部分则来源于 Er^{3+} 与 Ce^{3+} 间的交叉弛豫(Cross Relaxation, CR)作用: $Er^{3+}({}^4I_{11/2}) + Ce^{3+}({}^2F_{5/2}) \rightarrow Er^{3+}({}^4I_{13/2}) + Ce^{3+}({}^2F_{7/2})$, ${}^4I_{13/2}$ 能级的 Er^{3+} 经 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁而产生1.5 μm 波段的红外发光。另外一部分 ${}^4I_{11/2}$ 能级的 Er^{3+} 则进一步通过能量传递ET1接受来自激发态 $Yb^{3+}({}^2F_{5/2})$ 的能量或者通过激发态吸收(ESA)和 Er^{3+} 离子间的能量传递(ET2)作用: $Er^{3+}({}^4I_{11/2}) + Er^{3+}({}^4I_{11/2}) \rightarrow Er^{3+}({}^2F_{7/2}) + Er^{3+}({}^4I_{15/2})$ 进一步跃迁到 ${}^4F_{7/2}$,由于 ${}^4F_{7/2}$ 与 ${}^2H_{11/2}$ 能级间隔很小,被激发到 ${}^4F_{7/2}$ 能级的 Er^{3+} 迅速无辐射衰减到 ${}^2H_{11/2}$ 能级, ${}^2H_{11/2}$ 的 Er^{3+} 一部分经 ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 辐射跃迁产生532nm的绿光发射,另外部分则迅速无辐射衰减到 ${}^4S_{3/2}$, ${}^4S_{3/2}$ 的 Er^{3+} 经 ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 辐射跃迁即产生546nm的绿光发射。 ${}^4F_{9/2}$ 激发态 Er^{3+} 的布居一部分来源于 ${}^4S_{3/2}$ 的无辐射衰减,另外, $Er^{3+}({}^4I_{13/2})$ 通过能量传递ET3吸收激发态 $Yb^{3+}({}^2F_{5/2})$ 的能量也可进一步激发到 ${}^4F_{9/2}$, ${}^4F_{9/2}$ 的 Er^{3+} 经 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 辐射跃迁即产生668nm的上转换红光。

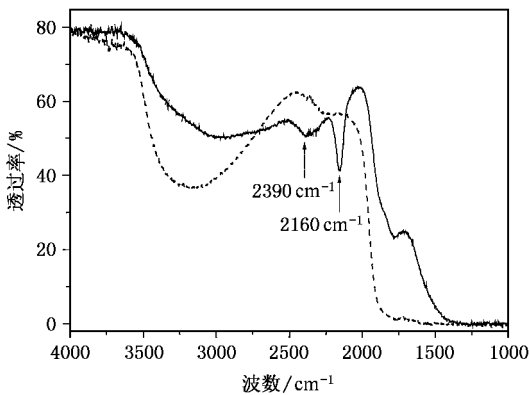


图7 掺 Ce^{3+} 和不掺 Ce^{3+} 样品的红外透过光谱 其中实线为掺 Ce^{3+} 样品,掺杂浓度为 $4.15 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,厚度为1mm,虚线为不掺 Ce^{3+} 样品,厚度为3mm

图7给出了不掺 Ce^{3+} 和 Ce^{3+} 浓度为 $4.15 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 的样品的红外透过光谱。从图可以看出,掺 Ce^{3+} 后样品在2490—2050 cm^{-1} 区间出现明显的宽带吸收,它对应于 $Ce^{3+}({}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2})$ 跃迁吸收,由于能级分裂,吸收带很宽并在红外透过光谱中呈现两个吸收峰,分别位于2390 cm^{-1} 和2160 cm^{-1} 。另外从 Er^{3+} 的吸收光谱,我们可以得出 Er^{3+} 的 ${}^4I_{11/2}$ (980nm)

与 ${}^4I_{13/2}$ (1530nm)能级间隔约为3670 cm^{-1} 。交叉弛豫: $Er^{3+}({}^4I_{11/2}) + Ce^{3+}({}^2F_{5/2}) \rightarrow Er^{3+}({}^4I_{13/2}) + Ce^{3+}({}^2F_{7/2})$ 的能级失配度约为1280—1510 cm^{-1} ,TWZ玻璃最大声子能量在930 cm^{-1} 左右,只需1—2个声子就可使该交叉弛豫发生。所以,通过基质声子辅助的能量传递形式, Er^{3+} 与 Ce^{3+} 间的交叉弛豫: $Er^{3+}({}^4I_{11/2}) + Ce^{3+}({}^2F_{5/2}) \rightarrow Er^{3+}({}^4I_{13/2}) + Ce^{3+}({}^2F_{7/2})$ 极易发生,而且效率很高。随着 Ce^{3+} 浓度的增加, Er^{3+}/Ce^{3+} 间交叉弛豫作用增强,将有更多的 $Er^{3+}({}^4I_{11/2})$ 无辐射衰减到 ${}^4I_{13/2}$ 能级,这就使经能量传递ET2和ESA过程激发到 ${}^4F_{7/2}$ 能级的 Er^{3+} 粒子数大为减少,随后无辐射衰减到 ${}^2H_{11/2}$ 和 ${}^4S_{3/2}$ 的 Er^{3+} 也随之大为减少,因而532nm和546nm上转换绿光强度大大降低。交叉弛豫作用使 $Er^{3+}({}^4I_{13/2})$ 能级粒子数增加,因而在开始阶段 Er^{3+} 1.5 μm 波段的荧光增强。 $Er^{3+}({}^4I_{13/2})$ 能级粒子数的增加也使经能量传递ET3过程激发到 ${}^4F_{9/2}$ 的 Er^{3+} 粒子数增加,但同时交叉弛豫也使从 ${}^4S_{3/2}$ 无辐射衰减到 ${}^4F_{9/2}$ 的 Er^{3+} 粒子数减少,二者的综合作用可以使 Er^{3+} 离子 ${}^4F_{9/2}$ 能级粒子数基本不变,所以在上转换荧光光谱(图5)中可以观察到:当 Ce^{3+} 浓度在零到 $2.07 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 之间时, Ce^{3+} 浓度的增加对上转换绿光强度降低作用非常明显,而峰值位于667nm的上转换红光强度基本不变。这一结果也证明了上述 ${}^4F_{9/2}$ 能级粒子数布居来源于 ${}^4S_{3/2}$ 无辐射衰减和ET3两种过程的合理性。

当 Ce^{3+} 浓度超过一定值时,由于 Er^{3+} 跃迁 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 与 Ce^{3+} 激发 ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ 能级失配度在3380 cm^{-1} 左右,而TWZ玻璃基质最大声子能量在930 cm^{-1} 左右,所以只需经3—4个声子辅助就可使 $Er^{3+}({}^4I_{13/2})$ 与 $Ce^{3+}({}^2F_{5/2})$ 发生交叉弛豫: $Er^{3+}({}^4I_{13/2}) + Ce^{3+}({}^2F_{5/2}) \rightarrow Er^{3+}({}^4I_{15/2}) + Ce^{3+}({}^2F_{7/2})$,使 Er^{3+} 从 ${}^4I_{13/2}$ 能级无辐射衰减到 ${}^4I_{15/2}$ 能级,这降低了 $Er^{3+}({}^4I_{13/2})$ 能级粒子数,从而使 Er^{3+} 1.5 μm 波段荧光强度降低(如图2和图3所示),荧光寿命也会降低(如图4所示)。 ${}^4I_{13/2}$ 能级粒子数的减少,也使经能量传递ET3过程激发到 ${}^4F_{9/2}$ 的 Er^{3+} 粒子数减少,所以上转换红光强度也降低。因此,在上转换荧光光谱(图5)中,我们观察到当 Ce^{3+} 浓度超过 $2.07 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 时,上转换红光强度也降低。

4. 结 论

(1) Er^{3+}/Yb^{3+} 共掺TWZ玻璃中 Er^{3+} 1.5 μm 波

段的荧光强度随 Ce^{3+} 浓度的增加先增强后降低,合适的 Ce^{3+} 浓度在 $2.07 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 左右,此时 Er^{3+} $1.5\mu\text{m}$ 波段的峰值荧光强度为不掺 Ce^{3+} 时的 1.34 倍.随着 Ce^{3+} 浓度的增加, Er^{3+} $1.5\mu\text{m}$ 波段的荧光寿命也有轻微降低,但 Ce^{3+} 浓度的增加对 $1.5\mu\text{m}$ 波段的荧光半高宽基本无影响.

(2) $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 间的交叉弛豫 $\text{Er}^{3+}(^4\text{I}_{11/2}) + \text{Ce}^{3+}(^2\text{F}_{5/2}) \rightarrow \text{Er}^{3+}(^4\text{I}_{13/2}) + \text{Ce}^{3+}(^2\text{F}_{7/2})$ 对降低 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 共掺 TWZ 玻璃的上转换发光非常有效.随 Ce^{3+} 浓度的增加,样品的上转换绿光强度大大减弱,且上

转换发光由绿光为主变为以红光为主.

(3) 适量的 Ce^{3+} 浓度下, $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 间的交叉弛豫 $\text{Er}^{3+}(^4\text{I}_{11/2}) + \text{Ce}^{3+}(^2\text{F}_{5/2}) \rightarrow \text{Er}^{3+}(^4\text{I}_{13/2}) + \text{Ce}^{3+}(^2\text{F}_{7/2})$ 使 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级粒子数减少, $^4\text{I}_{13/2}$ 能级粒子数增加,因而上转换发光减弱, $1.5\mu\text{m}$ 波段荧光增强,但过高的 Ce^{3+} 浓度下, $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 间另一交叉弛豫 $\text{Er}^{3+}(^4\text{I}_{13/2}) + \text{Ce}^{3+}(^2\text{F}_{5/2}) \rightarrow \text{Er}^{3+}(^4\text{I}_{15/2}) + \text{Ce}^{3+}(^2\text{F}_{7/2})$ 会使 Er^{3+} $^4\text{I}_{13/2}$ 能级粒子数减少,造成 $1.5\mu\text{m}$ 波段荧光强度和荧光寿命降低.

- [1] Ohishi Y , Mori A , Yamada M *et al* 1998 *Opt. Lett.* **23** 274
- [2] Yamada M , Mori A , Onon H *et al* 1998 *Electron. Lett.* **34** 370
- [3] Neindre L L , Jiang S , HWANG B-C , *et al* 1999 *J Non-cryst Solids* **255** 97
- [4] Dai S X , Yang J H , Liu Z P *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 740 (in Chinese) [戴世勋、杨建虎、柳祝平等 2003 物理学报 **52** 740]
- [5] Miniscalco W J 1991 *J. Lightwave Technol.* **9** 234
- [6] Shen S , Naftaly M , Jha A 2002 *Opt. Commun.* **205** 101
- [7] Li J C , Li S G , Hu H F *et al* 2004 *J. Mater. Sci. Technol.* **20** 139
- [8] Ding Y , Jiang S , Luo T *et al* 2001 *Proc. SPIE* **4282** 23
- [9] Li J C , Li S G , Hu H F *et al* 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 176
- [10] Li J C , Li S G , Hu H F *et al* 2004 *Acta Optica Sinica* **24** 673 (in Chinese) [李家成、李顺光、胡和方等 2004 光学学报 **24** 673]
- [11] Shen X , Nie Q H , Xue T F *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2379 (in Chinese) [沈 祥、聂秋华、徐铁峰等 2005 物理学报 **54** 2379]
- [12] Petit L , Cardinal T , Videau J J *et al* 2002 *J. Non-cryst. Solids* **298** 76
- [13] Simondi-Teisseire B , Viana B , Vivien D 1996 *Opt. Mater.* **6** 267
- [14] Choi Y G , Lim D S , Kim K H *et al* 1999 *Electron. Lett.* **35** 1765
- [15] Strohofer C , Kik P G , Polman A 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 4486
- [16] Choi Y G , Kim K H , Park S H *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 3832
- [17] Strohofer C , Polman A 2001 *Opt. Mater.* **17** 445
- [18] Slack G A , Dole S L , Tsoukala B *et al* 1994 *J. Opt. Soc. Am. B* **11** 961
- [19] Qiu J , Shimizugawa Y , Iwabuchi Y *et al* 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 43

Effect of introducing Ce^{3+} on the emission properties of Er^{3+}/Yb^{3+} -doped TeO_2 - WO_3 - ZnO glasses

Li Jia-Cheng[†] Xue Tian-Feng Fan You-Yu Li Shun-Guang Hu He-Fang
 (Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)
 (Received 26 May 2005; revised manuscript received 19 July 2005)

Abstract

Ce^{3+} ions were introduced into the Er^{3+}/Yb^{3+} -codoped TeO_2 - WO_3 - ZnO glasses, and the effect of Ce^{3+} on the emission properties at $1.5\mu m$ band and the upconversion luminescence of Er^{3+} in the glasses was investigated. With the increasing of Ce^{3+} concentration, the emission intensity of Er^{3+} at $1.5\mu m$ band increases firstly, and then decreases. The optimal doping concentration of Ce^{3+} is about $2.07 \times 10^{20}/cm^3$. As for the Er^{3+} emission at $1.5\mu m$ band, the fluorescence lifetime decreases a little from 3.4ms to 3.0ms, while the full width at half maximum (FWHM) hardly changes with the increase of Ce^{3+} concentration. Due to the effective cross relaxation between Ce^{3+} and Er^{3+} : $Er^{3+}(^4I_{11/2}) + Ce^{3+}(^2F_{5/2}) \rightarrow Er^{3+}(^4I_{13/2}) + Ce^{3+}(^2F_{7/2})$, the upconversion emission intensity of Er^{3+} is reduced greatly. But when Ce^{3+} -doping concentration is too high, the other cross relaxation between Ce^{3+} and Er^{3+} : $Er^{3+}(^4I_{13/2}) + Ce^{3+}(^2F_{5/2}) \rightarrow Er^{3+}(^4I_{5/2}) + Ce^{3+}(^2F_{7/2})$ happens, which depopulates the $^4I_{13/2}$ level of Er^{3+} and results in the decrease of the emission intensity and fluorescence lifetime of Er^{3+} at $1.5\mu m$ band.

Keywords: tungsten-tellurite glasses, emission properties, Er^{3+} ion, Ce^{3+} ion, cross relaxation

PACC: 7855, 4255R, 7840, 4270C

[†] Corresponding author. E-mail: jiachengli2001@yahoo.com.cn