

荧光俘获效应对掺铒氧化物玻璃光谱性质的影响^{*}

戴世勋^{1,2)} 徐铁峰¹⁾ 聂秋华¹⁾ 沈祥¹⁾ 张军杰²⁾ 胡丽丽²⁾

1) 宁波大学信息科学与工程学院, 宁波 315211)

2) 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(2005 年 8 月 5 日收到, 2005 年 9 月 5 日收到修改稿)

测试了不同掺杂浓度和样品厚度下掺铒磷酸盐和硝酸盐玻璃的吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命, 计算了 Er^{3+} 离子在 $1.53 \mu\text{m}$ 处的吸收截面 (σ_a)、发射截面 (σ_e)、自发辐射跃迁概率 (A_{rad})、辐射跃迁寿命 (τ_{rad}) 以及辐射跃迁量子效率 (η) 等光谱参数. 讨论了荧光俘获效应对掺铒磷酸盐和硝酸盐玻璃光谱性质及光谱参数的影响. 结果表明即使在铒离子低掺杂浓度 ($0.1 \text{ mol}\% \text{ Er}_2\text{O}_3$) 下, 荧光俘获效应也普遍存在于掺铒玻璃材料中, 使得荧光寿命 (τ_f) 和荧光半高宽 (FWHM) 随样品的厚度和铒离子掺杂浓度增加而增大, 导致硝酸盐和磷酸盐玻璃中 τ_f 分别增加 11%—37% 和 6%—17%, FWHM 分别增加 15%—64% 和 11%—55%, 使得掺铒玻璃材料的放大品性参数 ($\sigma_e \times \text{FWHM}$) 也相应被估高. 由于铒离子在硝酸盐玻璃中在 $1.53 \mu\text{m}$ 处吸收和发射截面重叠面积较大, 加之铒离子在前者基质中的发射截面高于后者, 使得掺铒硝酸盐玻璃中的荧光俘获效应高于磷酸盐玻璃.

关键词: 荧光俘获, 铒离子, 硝酸盐玻璃, 磷酸盐玻璃

PACC: 7855 A255R, 7840

1. 引 言

1994 年 Sumida 等人^[1]在研究 $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$ 晶体的光谱性质时发现了固体增益介质中的荧光俘获效应. 这种效应是指稀土离子从基态向某个激发态能级之间相互跃迁所对应的吸收光谱和荧光光谱如果在某个波段范围相互重叠, 处于激发态的离子自发辐射释放的光子被处于基态的离子吸收后跃迁到激发态能级, 这些新生的激发态离子又自发辐射释放出光子, 它们又重新被基态吸收, 整个过程重复进行, 其净结果造成测量的荧光寿命比单个的稀土离子荧光寿命长. 另外, 荧光俘获效应还影响荧光光谱形状造成对受激发射截面, 荧光有效半高宽等光谱参数的测量和计算产生较大误差^[1,2]. Sumida^[1]还预测荧光俘获效应还普遍存在于其他稀土离子对应某些跃迁中(例如 $\text{Ho}^{3+} : ^5\text{I}_7 \leftrightarrow ^5\text{I}_8$ 跃迁对应的 $2.1 \mu\text{m}$, $\text{Tm}^{3+} : ^3\text{F}_4 \leftrightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁对应的 $2.0 \mu\text{m}$, $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2} \leftrightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁对应的 $1.53 \mu\text{m}$ 等). 目前, 荧光俘获效应对稀土离子掺杂的固体增益材料光谱性质影响已在 Nd^{3+} 磷酸盐玻璃^[3]和 Yb^{3+} 磷酸盐玻璃^[4]或晶

体^[5]相继被报道. 但迄今为止, 未见荧光俘获效应对 Er^{3+} 离子掺杂的玻璃材料光谱影响的系统研究报告.

众所周知, 应用于 $1.53 \mu\text{m}$ 波段的光纤或平面波导放大器上的掺 Er^{3+} 多组分玻璃光纤基质材料近年来引起了研究者的广泛兴趣^[6-9], 其研究重点在于优化玻璃组分, 提高铒离子的荧光带宽和发光效率. 其中, 磷酸盐和硝酸盐玻璃是目前两种典型的玻璃系统, 前者特点在于能掺杂较高浓度的稀土离子, 可作为单位长度下高增益的光纤放大器基质材料^[8,9], 而后者则可作为 DWDM 系统中宽带放大器的基质材料^[6,7]. 一般用 Er^{3+} 离子在 $1.53 \mu\text{m}$ 处的发射截面与荧光寿命的乘积 ($\sigma_e \times \tau_f$) 来衡量光纤放大器增益材料的增益特性, 用受激发射截面与荧光半高宽的乘积 ($\sigma_e \times \text{FWHM}$) 衡量光纤放大器增益介质的放大品行特性^[10]. 所以精确确定铒离子在玻璃材料中的受激发射截面、荧光寿命以及荧光半高宽等参数大小对设计相关 Er^{3+} 器件具有重要的参考价值. 而以上几种光谱参数易受荧光俘获效应的影响. 鉴于此原因, 本文选取磷酸盐和硝酸盐玻璃作为铒离子掺杂基质材料, 详细研究了荧光俘获效应在不

* 国家自然科学基金(批准号 60207006 和 60272034), 浙江省自然科学基金(批准号 601011)和浙江省科技厅(批准号 2005C31014)资助的课题.

同掺杂浓度和样品厚度下对其光谱性质和光谱参数的影响.

2. 实 验

磷酸盐玻璃选取玻璃组分为 $65\text{P}_2\text{O}_5\text{-}30\text{BaO}\text{-}(5-x)\text{La}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0.1, 0.5, 2 \text{ mol\%}$), 依次编号为 PE1, PE2, PE3). BaO, Al_2O_3 以偏磷酸盐形式引入, 其中 P_2O_5 , $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, La_2O_3 的纯度为 99.9%, Er_2O_3 纯度为 99.99%. 按照配制 300 g 左右玻璃的配方称取各种原料, 混合均匀后倒入 500 ml 的石英坩锅中于 1200°C 左右的硅碳棒电炉中熔化 30 min, 然后通氧气鼓泡除水直至荧光寿命达到饱和, 再经澄清后浇注在铁模上, 移入预热到一定温度的马弗炉中退火. 硝酸盐玻璃选取玻璃组成为 $75\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO}\text{-}(5-x)\text{La}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0.1, 0.5, 2 \text{ mol\%}$), 依次编号为 TE1, TE2, TE3), 引入的 TeO_2 , ZnO , La_2O_3 , Er_2O_3 原料纯度为 99.99%. 按配方称取 50 g 左右, 混合均匀后倒入 50 ml 的铂金坩锅中于 850°C 温度的硅碳棒加热炉中熔制, 待完全熔化后通氧除水直至荧光寿命达到饱和, 经澄清后浇注倒入铜模具中, 再放入一定温度的马弗炉中进行退火至室温. 每一种浓度玻璃样品加工成四种尺寸: $20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$, $20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$, $20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$, $20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$.

玻璃密度用排水法测定. 磷酸盐玻璃折射率用 V 棱镜折光仪测定. 硝酸盐玻璃折射率通过棱镜最小偏向法获得. 样品的吸收光谱采用 PERKING-ELMER Lambda900 型分光光度计测定. 荧光光谱用法国 J-Y 公司的 TRIAX550 型光谱仪记录, 功率为 2 W, 波长为 970 nm 的 LD 作为抽运源. 荧光寿命测量时采用脉冲宽度为 30 ns, 频率为 50 Hz 的 970 nm LD 作为激发源, 信号经单色仪、光电倍增管传递到示波器上, 通过荧光曲线的衰减确定荧光寿命. 整个测试中抽运源功率大小和位置保持不变, 所有被测样品都紧贴于光谱仪狭缝入口处同一位置. 以上所有测试都在室温下进行.

3. 实验结果与讨论

3.1. 钇离子在磷酸盐和硝酸盐玻璃中光谱参数计算

室温下我们测定了所有样品的吸收光谱. 图 1

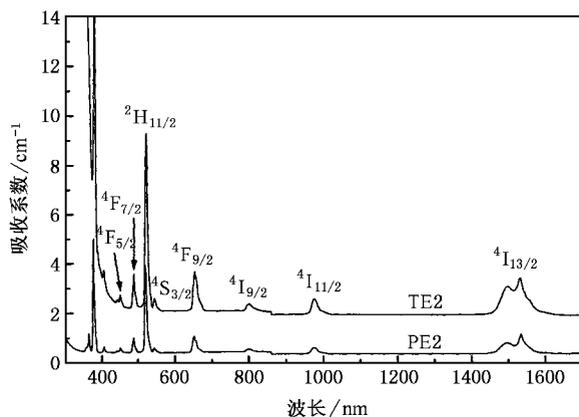


图 1 TE2 和 PE2 吸收光谱

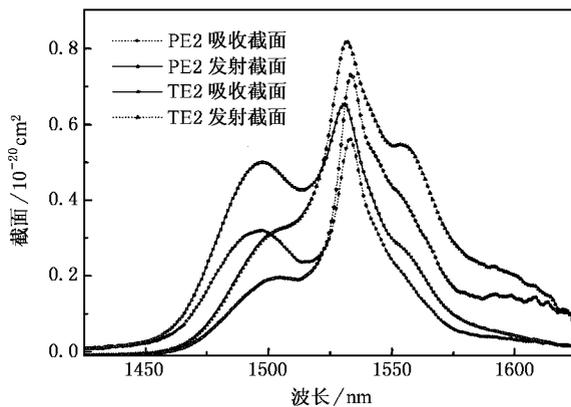


图 2 TE2 和 PE2 吸收截面和发射截面

为 TE2 和 PE2 样品 (厚度为 3 mm) 中钇离子的吸收光谱. 各吸收峰为 Er^{3+} 的 $4f\text{-}4f$ 吸收, 初态都是基态 $^4\text{I}_{15/2}$, 末态在图 1 中标出. Er^{3+} 离子在硝酸盐和磷酸盐玻璃中的吸收光谱曲线相似, 但硝酸盐玻璃的紫外透过区域明显向长波方向偏移. 通过对试样吸收光谱的测量, 可通过以下公式计算出各个能级峰值处的吸收截面

$$\sigma_a = \ln[I_0(\lambda)/I(\lambda)]/N_0L, \quad (1)$$

式中 σ_a 为吸收截面, $I_0(\lambda)$ 为入射光强度, $I(\lambda)$ 为透射光强度, N_0 是 Er^{3+} 离子的浓度, L 是样品的厚度. $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁对应的 $1.53 \mu\text{m}$ 处峰值发射截面可根据 McCumber 理论^[11] 由跃迁 $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 的吸收截面计算得到, 即

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \exp[(\epsilon - h\nu)/k_B T], \quad (2)$$

式中 σ_a 为吸收截面, ϵ 是与温度有关的激发能量, 其物理意义是保持温度不变, 把一个 Er^{3+} 离子从基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 激发到能级 $^4\text{I}_{13/2}$ 所需的自由能, 一般

$\epsilon = 6552 \text{ cm}^{-1}$, k_B 为玻尔兹曼常数, ν 为光子频率, T 是样品温度. 表 1 给出了各个样品中 Er^{3+} 离子在 $1.53 \mu\text{m}$ 处的吸收截面和发射截面数值. 可以看出钕离子在碲酸盐玻璃 TE1, TE2, TE3 中的吸收截面 ($(6.5\text{—}7.5) \times 10^{-21} \text{ cm}^2$) 和发射截面 ($(7.5\text{—}8.5) \times 10^{-21} \text{ cm}^2$) 普遍大于磷酸盐玻璃 PE1, PE2, PE3 的吸收截面 ($(5.0\text{—}5.8) \times 10^{-21} \text{ cm}^2$) 和发射截面 ($(5.8\text{—}6.6) \times 10^{-21} \text{ cm}^2$). 这是由于受激发射截面

随着玻璃基质的折射率的增大而增大^[6], 碲酸盐玻璃 ($n_d = 1.9\text{—}2.2$) 较其他一般氧化物玻璃 (包括磷酸盐玻璃等) 具有较大的折射率, 因此钕离子在碲酸盐玻璃中的受激发射截面相对较大. 这里需要指出的是, 无论是在碲酸盐玻璃还是在磷酸盐玻璃中, 同种掺杂浓度的样品 Er^{3+} 吸收截面和发射截面随样品的厚度增加而略有降低, 其原因还有待于进一步深入研究.

表 1 钕离子在 $1.53 \mu\text{m}$ 处吸收截面和发射截面、自发辐射概率和计算的辐射寿命, 测定的荧光寿命, 辐射跃迁量子效率

样品	厚度/mm	$\sigma_a/10^{-21} \text{ cm}^2$	$\sigma_e/10^{-21} \text{ cm}^2$	$A_{\text{rad}}/\text{s}^{-1}$	$\tau_{\text{rad}}/\text{ms}$	τ_f/ms	$\eta/\%$
TE1	0.5	7.41	8.45	242	4.13	3.8	92.0
	1.0	7.35	8.40	243	4.12	4.0	97.1
	2.0	7.23	8.10	241	4.14	4.1	99.0
	3.0	7.10	8.02	240	4.16	4.2	101.0
TE2	0.5	7.30	8.20	286	3.46	3.3	95.4
	1.0	7.21	8.16	288	3.47	3.5	100.9
	2.0	7.14	8.15	286	3.49	3.7	106.0
	3.0	6.89	7.99	291	3.44	3.9	113.3
TE3	0.5	6.57	7.62	304	3.29	2.7	82.1
	1.0	6.50	7.54	306	3.27	3.0	91.7
	2.0	6.47	7.51	302	3.31	3.2	96.7
	3.0	6.44	7.47	303	3.30	3.7	112.0
PE1	0.5	5.69	6.60	96	10.36	8.5	82.0
	1.0	5.73	6.54	95	10.40	8.7	83.6
	2.0	5.64	6.43	95	10.47	8.8	84.1
	3.0	5.43	6.25	98	10.25	9.0	87.8
PE2	0.5	5.27	6.12	103	9.70	8.8	82.5
	1.0	5.39	6.20	104	9.60	9.0	91.7
	2.0	5.42	6.18	102	9.80	9.2	102
	3.0	5.26	6.05	105	9.50	9.4	98.9
PE3	0.5	5.04	5.85	113	8.85	7.2	81.4
	1.0	5.04	5.80	113	8.87	7.8	87.9
	2.0	4.96	5.75	112	8.90	8.1	91.0
	3.0	5.25	6.10	118	8.45	8.4	99.4

根据 (1) 和 (2) 式可计算钕离子在 $1.53 \mu\text{m}$ 区域的吸收截面和发射截面. 图 2 为 PE2 和 TE2 (厚度为 3 mm) 吸收截面和发射截面, TE2 在 1532 nm 处的吸收截面和荧光截面大小分别为 0.65×10^{-20} 和 $0.73 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, PE2 为 0.56×10^{-20} 和 $0.65 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 碲酸盐玻璃中 $1.53 \mu\text{m}$ 处钕离子吸收光谱与发射光谱的两者重叠面积 (TE2 重叠区占整个发射截面谱区域 70.0%) 高于磷酸盐玻璃基质中 (PE3 为

65.0%).

3.2. 荧光俘获对 Er^{3+} 荧光寿命和量子效率大小的影响

根据 Judd-Ofelt 理论^[12,13], 可计算 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 自发辐射跃迁概率

$$A[S(L)J(S',L')J'] = A_{\text{el}} + A_{\text{ml}} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h\lambda^3(2J+1)}$$

$$\times \left[\frac{n(n^2 + 2)^2}{9} S_{ed} + n^3 S_{md} \right], \quad (3)$$

式中 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. n 为玻璃的折射率, h , e 分别为普朗克常数和电子电荷.

Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁辐射寿命定义为

$$\tau_{\text{rad}} = \left\{ \sum_{S', L', J'} A[(S, L)J(S', L')J'] \right\}^{-1}. \quad (4)$$

表 1 给出了不同掺杂浓度和不同厚度下样品中 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁的自发辐射概率 A_{rad} 和辐射寿命 τ_{rad} . 可以看出 Er^{3+} 离子在硝酸盐玻璃中的自发辐射概率 (200—300 s^{-1}) 比磷酸盐玻璃 (80—120 s^{-1}) 高, Er^{3+} $^4\text{I}_{13/2}$ 能级辐射寿命为 3—4 ms, 与磷酸盐玻璃 (8—11 ms) 相比偏小. 根据 Judd-Ofelt 理论, 与实际测量的荧光寿命密切相关的辐射寿命与玻璃基质的折射率成反比, 玻璃基质的折射率越大, 辐射寿命越小. 因此, 硝酸盐玻璃中的 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的辐射跃迁寿命低于磷酸盐玻璃中的辐射寿命.

作者曾系统研究过荧光俘获效应对 Yb^{3+} 磷酸盐玻璃的光谱性质的影响, 发现荧光俘获效应随 Yb^{3+} 离子掺杂浓度和样品厚度的增加而增大, 具体表现为测量的荧光寿命随掺杂浓度和样品厚度的增加而增大^[4]. 同样, 在掺钪磷酸盐和硝酸盐玻璃的荧光寿命也存在相似的情况, 表 1 列出了各种掺钪玻璃样品中 τ_f 和计算 η ($\eta = \tau_f / \tau_{\text{rad}}$)^[14] 数值. 可以看出: 1) 钪离子在磷酸盐玻璃中的荧光寿命普遍高于硝酸盐玻璃基质; 2) 由于玻璃都经过充分的除水处理, 其 OH^- 基含量较低, 跃迁量子效率基本上高于 80%^[14]; 3) 无论是在低掺杂浓度, 还是高浓度掺杂下, 钪离子荧光寿命在两种基质玻璃中都随样品厚度的增加而增大; 4) 相同掺杂浓度下, 钪离子荧光寿命随厚度增加在硝酸盐中更加明显. 例如, 当样品厚度从 0.5 mm 增加到 3 mm 时, TE1, TE2 和 TE3 的荧光寿命分别增加 0.4 ms, 0.9 ms 和 1.0 ms, 增幅达 11%, 18% 和 37%, 导致相应的跃迁量子效率分别增加 9%, 18% 和 30%. 而对 PE1, PE2 和 PE3 而言, 样品厚度从 0.5 mm 增加到 3 mm 时荧光寿命分别增加 0.5 ms, 0.6 ms 和 1.0 ms, 增幅达 6%, 7% 和 17%, 对应的跃迁量子效率分别增加 6%, 16% 和 18%.

3.3. 荧光俘获对 1.53 μm 荧光谱线宽的影响

实验结果发现在钪离子掺杂的硝酸盐和磷酸盐玻璃中, 荧光光谱形状随着掺杂浓度和样品厚度的

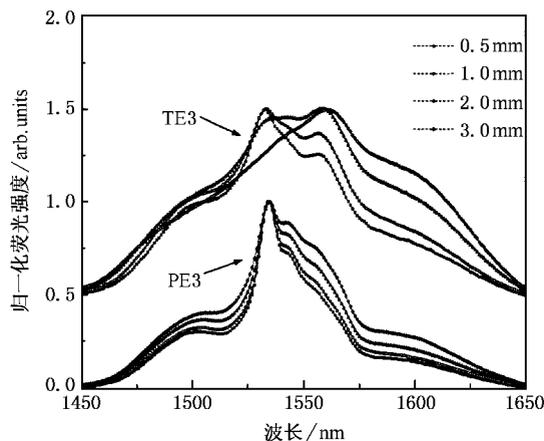


图 3 TE3 和 PE3 样品的发射光谱与样品厚度的关系

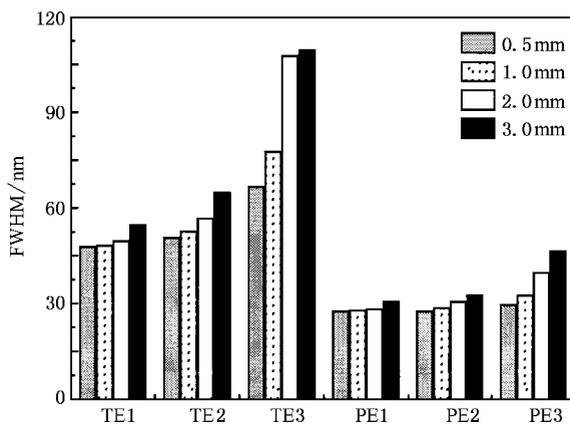


图 4 样品的荧光半高度 FWHM 与样品厚度的关系

增加而增宽. 尤其是在高掺杂浓度的 TE3 和 PE3 样品 (2 mol % Er_2O_3 掺杂浓度) 中最为明显, 其荧光光谱形状随样品厚度的增加在长波区域发生了明显的增宽现象 (见图 3), 并且 TE3 的荧光带宽增幅要明显高于 PE3. TE3 中 1532 nm 处的主荧光峰随着样品厚度从 0.5 mm 增加到 3 mm 时完全消失, 而原来 1557 nm 处的荧光次峰变为主峰, 这是由于 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁对应的 1450—1650 区域中 1532 nm 处的吸收截面最大, 所以当 1532 nm 荧光产生时, 处于基态的 Er^{3+} 离子就对它产生较强的吸收, 导致 1532 nm 荧光主峰被削弱, 随着浓度的增加, 1532 nm 的荧光主峰逐步被“滤掉”. TE3 样品的 FWHM 也从 67 nm 增加到 110 nm, 增幅达 64%. 而 PE3 的 FWHM 从 30 nm 增加到 47 nm, 增幅达 55%, 相应的材料放大的品质特性 ($\sigma_e \times \text{FWHM}$) 对 TE3 和 PE3 而言分别被估大了 64% 和 55%. 图 4 为所有样品的 FWHM 数值随样品厚度变化情况. FWHM 的随

样品厚度的变化情况与表 1 中 τ_f 大小具有相同的变化趋势.可以看出即使是在低浓度的掺杂条件下 (0.1 mol% Er_2O_3) FWHM 数值也随着样品厚度的增加而略有增大,说明了掺 Er^{3+} 磷酸盐玻璃和碲酸盐玻璃中都存在荧光俘获效应.另外,FWHM 增加的程度在高浓度下比低浓度下高,而 FWHM 数值随浓度或厚度增加的幅度在碲酸盐玻璃中高于磷酸盐玻璃.样品厚度从 0.5mm 增加到 3mm 时,TE1,TE2 和

TE3 的 FWHM 增加幅度分别为 15%,27% 和 64%,而 PE1,PE2 和 PE3 的 FWHM 增加幅度分别为 11%,18% 和 55%.这样也会导致材料的放大品行特性 ($\sigma_e \times \text{FWHM}$) 被相应估高 11%—64% 不等.需要指出的是在样品厚度为 0.5 mm 时,各种掺杂浓度下的磷酸盐玻璃和碲酸盐玻璃(除 TE3 样品外)的 FWHM 数值相差不大(见图 4),分别为 30 nm 和 50 nm 左右.

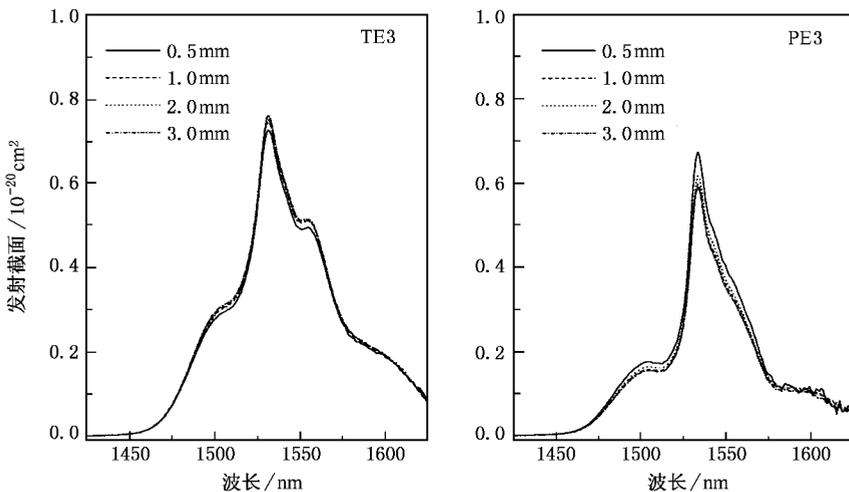


图 5 不同样品厚度下 TE3 和 PE3 计算的发射截面图谱

为了获得内在本质的荧光线宽,文献 [15,16] 中提出采用 McCumber 公式计算的发射截面谱线的半高宽作为 FWHM 的方法,这种方法可以排除荧光俘获效应的影响,可反映内在本质的发射谱线情况.图 5 为计算不同厚度下的 TE3 和 PE3 受激发射截面情况.可看出两种不同基质中不同样品厚度下受激发射截面图形状各自很相近,相应的谱线半高宽数值基本保持一样. TE3 和 PE3 的受激发射截面图中谱线半高宽分别为 50 nm 和 30 nm 左右,这两个数值与 0.5 mm 厚度样品测试的 FWHM 非常接近.因此,为减少荧光俘获效应的影响,建议采用厚度为 ≤ 0.5 mm 的样品测试荧光谱线较适宜.

3.4. Er^{3+} 离子在碲酸盐和磷酸盐玻璃中的荧光俘获机理

荧光俘获效应常用荧光俘获参数 (f_{rad}) 的大小来衡量, f_{rad} 数值越大,表明其荧光俘获效应越为严重. f_{rad} 定义为 [2,3]

$$f_{\text{rad}} = \Omega [1 - \exp(-N_{\text{Er}} \sigma_e V^{1/3})], \quad (5)$$

式中 N_{Er} , σ_e , V 分别为钇离子掺杂浓度,受激发射

截面和样品体积. Ω 为 $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2} \leftrightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁对应的吸收截面和发射截面重叠面积.根据(5)式可知, f_{rad} 数值与 Er^{3+} 离子在玻璃样品中的吸收和发射重叠面积、发射截面、样品尺寸以及钇离子掺杂浓度四者之间成正比.正如表 1 所示, Er^{3+} 离子在碲酸盐玻璃中的受激发射截面大于相应的磷酸盐玻璃基质,加之图 2 所示钇离子在碲基玻璃中的吸收和发射截面重叠面积大于磷酸盐玻璃基质下.因此,可以推测在

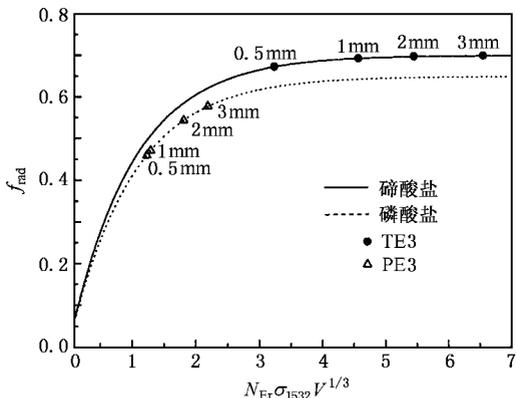


图 6 碲酸盐和磷酸盐玻璃中 f_{rad} 与 $N_{\text{Er}} \sigma_{1532} V^{1/3}$ 的关系

同种掺杂浓度和同样样品尺寸下 Er^{3+} 离子在硝酸盐玻璃中的荧光俘获参数 f_{rad} 数值会高于磷酸盐玻璃基质. 图 5 是利用(5)式计算的硝酸盐和磷酸盐玻璃中 f_{rad} 与 $N_{\text{Er}} \sigma_{1532} V^{1/3}$ 关系曲线(在图中还标出了不同厚度下的 TE3 和 PE3 样品计算的 f_{rad} 与 $N_{\text{Er}} \sigma_{1532} V^{1/3}$ 对应点), 可以看出同种掺杂浓度下 f_{rad} 在硝酸盐玻璃中高于磷酸盐玻璃. 随着 $N_{\text{Er}} \sigma_{1532} V^{1/3}$ 乘积的增加, 在硝酸盐玻璃中 f_{rad} 数据接近 0.7 而磷酸盐玻璃中 f_{rad} 接近 0.6. 这也就解释了荧光俘获效应在掺钪硝酸盐玻璃基质中高于磷酸盐玻璃基质的原因.

4. 结 论

研究了掺 Er^{3+} 硝酸盐和磷酸盐玻璃的荧光俘

获效应随样品厚度和掺杂浓度的影响. 结果发现即使在低掺杂浓度(0.1 mol % Er_2O_3)下, 荧光俘获效应也普遍存在于掺钪玻璃材料中, 使得 τ_f 和 FWHM 随样品的厚度和钪离子掺杂浓度增加而增大, 导致硝酸盐和磷酸盐玻璃中 τ_f 分别增加 11%—37% 和 6%—17%, FWHM 分别增加 15%—64% 和 11%—55%, 使得掺钪玻璃材料的放大品性参数($\sigma_e \times \text{FWHM}$)被相应估高. 由于钪离子在硝酸盐玻璃中 1.53 μm 波段吸收和发射截面重叠面积较大, 加之钪离子在前者基质中的受激发射截面高于后者, 使得掺钪硝酸盐玻璃中的荧光俘获效应高于磷酸盐玻璃. 建议采用计算的发射截面谱线的半高宽作为荧光半高宽数值, 为尽量减少荧光俘获效应的影响, 测试光谱时采用厚度为 ≤ 0.5 mm 的样品为宜.

- [1] Sumida D S, Fan T Y 1994 *Opti. Lett.* **19** 1343
- [2] Marshall C D, Payne S A, Smith L K *et al* 1995 *J. Sel. Top. Quantum Electron.* **1** 67
- [3] Ehrmann P R, Campbell J H 2002 *J. Am. Ceram. Soc.* **85** 1061
- [4] Dai S X, Yang J H, Wen L *et al* 2003 *Acta. Phys. Sin.* **52** 1533 (in Chinese)[戴世勋、杨建虎、温磊等 2003 物理学报 **52** 1533]
- [5] Laversenne L, Goutaudier C, Guyot Y *et al* 2002 *Journal of Alloys and Compounds* **341** 214
- [6] Wang J S, Vogel E M, Snitzer E 1994 *Opt. Mater.* **3** 187
- [7] Mori A, Sakamoto T, Kobayashi K 2002 *J. Light. Tech.* **20** 822
- [8] Jiang S, Luo T, Wang B C *et al* 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **263**—**264** 364
- [9] Hwang B C, Jiang S, Luo T *et al* 2001 *IEEE Photo. Technol. Lett.* **13** 197
- [10] Naftaly M, Shen S, Jha A 2000 *Applied Optics* **39** 4979
- [11] McCumber D E 1964 *Phys. Rev.* **136** 299
- [12] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [13] Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511
Weber M J 1967 *Phys. Rev.* **156** 231
- [14] Liu Z P, Hu L L, Zhang D B *et al* 2002 *Acta. Phys. Sin.* **51** 2629 (in Chinese)[柳祝平、胡丽丽、张德宝等 2002 物理学报 **51** 2629]
- [15] Feng X, Tanabe S, Hanada T 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 3560
- [16] Biswal S, Nees J, Nishimura A *et al* 1992 *Opt. Commun.* **160** 92

Effect of radiation trapping on spectroscopic properties of Er^{3+} -doped oxide glasses^{*}

Dai Shi-Xun^{1,2)} Xu Tie-Feng¹⁾ Nie Qiu-Hua¹⁾ Shen Xiang¹⁾ Zhang Jun-Jie²⁾ Hu Li-li²⁾

1) College of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

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

(Received 5 August 2005; revised manuscript received 5 September 2005)

Abstract

The absorption spectra, fluorescence spectra and the lifetimes of $^4\text{I}_{13/2}$ level of Er^{3+} -doped phosphate and tellurite glasses have been measured for sample with different concentrations and thickness. The absorption cross-section (σ_a), emission cross-section (σ_e), spontaneous emission probability (A_{rad}), radiative lifetime (τ_{rad}) and quantum efficiency (η) of fluorescence around $1.53 \mu\text{m}$ of Er^{3+} -doped phosphate and tellurite glasses were determined. The effect of radiation trapping on the spectral properties and parameters of Er^{3+} -doped tellurite and phosphate glasses has been investigated. It was found that radiation trapping exists generally in erbium-doped glass hosts, even at low Er^{3+} -doping concentration (0.1 mol% Er_2O_3). Due to radiation trapping, the values of the τ_{rad} of the $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2}$ level in tellurite glasses increased about 11%—37% with the sample thickness and erbium doping concentration, while in phosphate glasses τ_{rad} increased by 6%—17%. The full-width at half maximum (FWHM) of fluorescence in tellurite glasses increased about 15%—64%, with 11%—55% for phosphate glasses. It caused a high overestimation on the figure of merits (FOM) for amplifier bandwidth ($\sigma_e \times \text{FWHM}$). The spectral overlap between the emission and absorption spectra in $1.53 \mu\text{m}$ band is relatively larger in tellurite than in phosphate glasses, and values of the emission cross-section in tellurite glasses are larger than that in phosphate glasses. Consequently, the radiation trapping in tellurite glasses is more severe than that in phosphate glasses.

Keywords : radiation trapping, erbium, phosphate glasses, tellurite glasses

PACC : 7855 A255R, 7840

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60207006 and 60272034), the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. 601011) and the Science and Technology Department of Zhejiang Province, China (Grant No. 2005C31014).