

文章编号: 1000-324X(2007)04-0671-06

不同铒离子掺杂浓度下碲酸盐玻璃荧光特性研究

周亚训^{1,2}, 黄尚廉¹, 周 灵², 徐铁峰², 聂秋华²

(1. 重庆大学 光电技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044; 2. 宁波大学 信息科学与工程学院, 宁波 315211)

摘 要: 测试了掺铒碲酸盐玻璃的荧光特性, 研究了 $^4I_{13/2}$ 能级上 Er^{3+} 离子的荧光谱、荧光强度和荧光寿命。研究显示, 掺铒碲酸盐玻璃中存在着强烈的荧光俘获效应和浓度猝灭效应。荧光俘获效应使得荧光谱中的各谱线成分相对强度随着 Er^{3+} 离子掺杂浓度的增加发生改变, 从而导致荧光谱主峰的变迁和荧光谱的展宽。 Er^{3+} 离子间的协作上转换引起的能量转移, 使得荧光强度在较高掺杂浓度下发生猝灭。同时, 荧光俘获效应和浓度猝灭效应的相互作用, 导致荧光寿命随着 Er^{3+} 离子掺杂浓度的增加呈现出先增大后减小的变化趋势。

关 键 词: 碲酸盐玻璃; 荧光特性; 荧光俘获; 浓度猝灭

中图分类号: TQ171 **文献标识码:** A

Effect of Er^{3+} Ion Concentration on the Fluorescence Properties of Tellurite Glass

ZHOU Ya-Xun^{1,2}, HUANG Shang-Lian¹, ZHOU Ling², XU Tie-Feng², NIE Qiu-Hua²

(1. The Key Laboratory for Optoelectronic Technology & System, Education Ministry of China, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. College of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Fluorescence properties of $\text{Er}^{3+}:^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ transition were measured in a tellurite glass. The fluorescence spectra, fluorescence intensities and lifetimes were investigated as a function of erbium ion concentration. It is found that there are intense radiation trapping and concentration quenching effect in erbium-doped tellurite glasses. With the increase of erbium ion concentration, fluorescence spectrum broadens significantly and its main emission peak shifts from 1532nm to 1556nm as a result of the changed relative intensity of each spectral component caused by radiation trapping. Fluorescence intensity decreases strongly with higher erbium ion concentration due to concentration quenching effect caused by cooperative upconversion among Er^{3+} ions. Also, radiation trapping and concentration quenching cause fluorescence lifetime increase at first and then decrease rapidly with the increase of Er^{3+} concentration.

Key words tellurite glass; fluorescence characteristics; radiation trapping; concentration quenching

1 引言

随着现代通信技术的飞速发展, 人们对光纤通信容量和传输速度的要求也大大提高, 这使得密集波分复用 (DWDM) 技术与掺铒光纤放大器的联合运用成为实现多波长和超长距离传输必不可少

的条件。其中, 掺铒光纤放大器已是提高 DWDM 系统信道数和光通信第三窗口 $1.55\mu\text{m}$ 处传输容量的关键部件。目前, 该系统中广泛应用的掺铒石英光纤放大器, 主要工作在 C 波段 ($1530\sim 1565\text{nm}$) 区域, 已不能满足高速大容量通信传输的需求。因此, 为了获得宽带光纤放大器, 寻找新的光纤基质

收稿日期: 2006-08-14, 收到修改稿日期: 2006-09-30

基金项目: 浙江省自然科学基金 (M603019); 宁波市自然科学基金 (2006A610026)

作者简介: 周亚训 (1965-), 男, 博士, 副教授。E-mail: zhouyaxun@nbu.edu.cn

材料,使光纤放大器放大带宽在现有 C 波段基础上向 L 波段 (1570~1610nm) 区域扩展,已成为研究热点^[1-3]. 研究显示,相比于掺铈石英玻璃,掺铈硝酸盐玻璃在 1.55 μm 处具有优异的光谱性质:较大的受激发射截面 ($\sigma_e \geq 7.5 \times 10^{-21} \text{cm}^2$) 和较宽的荧光半高宽 (FWHM $\geq 65 \text{nm}$),是实现 C+L 波段宽带光纤放大器比较理想的一类基质材料.

同时,相比于掺铈石英玻璃,多组分掺铈硝酸盐玻璃又有高的非线性系数和基质损耗^[4-6]. 因此,为了减少高泵浦功率下掺铈硝酸盐玻璃光纤中的非线性效应,诸如四波混频 (FWM),通常在硝酸盐玻璃光纤中掺入高浓度铈离子以缩短光纤长度. 然而,铈离子掺杂浓度的增加也会带来一些负面影响,如铈离子的荧光俘获、浓度猝灭效应,从而影响到光纤放大器的性能指标. 因此,研究铈离子在硝酸盐玻璃基质中的浓度影响问题极为重要. 目前,对于硝酸盐玻璃、硅酸盐玻璃基质中铈离子掺杂浓度的影响已有相应的研究^[7,8],文献^[9]对不同铈离子掺杂浓度的硝酸盐玻璃建立了一个基于 OH^- 根引起能量损失的浓度猝灭模型并计算了相互作用参数,但对于硝酸盐玻璃荧光性能的影响及影响机理未有系统研究.

本工作通过研制不同铈离子掺杂浓度下的硝酸盐玻璃样品,系统研究并分析了铈离子掺杂浓度对硝酸盐玻璃荧光特性的影响,为掺铈硝酸盐玻璃基质的后续应用研究做了些基础性工作.

2 实验方法

2.1 样品制备

实验中,掺 Er^{3+} 硝酸盐玻璃样品组分为 $75\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO-}5\text{La}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x=0.2$ 、 0.5 、 1.0 、 2.0 、 $3.0 \text{mol}\%$),组分 La_2O_3 的加入可以降低玻璃基质的非线性效应^[10]. 样品制备中所用原料均为分析纯,精确称量 10g 的玻璃样品原料经充分混合,倒入 30mL 的刚玉坩埚中,置于温度为 900°C 左右的硅碳棒电炉中熔化 30min,并通以高纯氧气鼓泡进行除水处理,然后取出浇入铜模中,成型后移入马弗炉中进行退火,退火温度为 $300\sim 320^\circ\text{C}$,保温 2h 后,以 10°C/h 的速度降至室温. 将退火后的玻璃研磨抛光,制成 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2.0\text{mm}$ 的测试样品.

2.2 性能测试

折射率测试采用最小偏向法,样品密度测试采用阿基米德法. 吸收光谱采用 Perkin-Elmer-Lambda 950 UV/VIS/NIR 型分光光度计测试,测量范围为

$300\sim 1700\text{nm}$. 荧光光谱采用法国 J-Y 公司的 TRIAX 550 型荧光光谱仪测试,用 975nm LD 作为激发源. Er^{3+} 离子 $^4I_{13/2}$ 能级荧光衰减曲线由美国 Tektronix 公司 100M TDS1012 数字存储示波器读出. 所有测试均在室温下进行.

3 实验结果

图 1 为 Er^{3+} 离子从激发态能级 $^4I_{13/2}$ 向基态能级 $^4I_{15/2}$ 跃迁产生的归一化荧光光谱随掺杂浓度的变化情况. 从图 1 可以清晰地看出, Er^{3+} 离子荧光光谱形状随着 Er_2O_3 掺杂含量发生了明显的变化. 当 Er_2O_3 掺杂含量 $< 2.0 \text{mol}\%$ 时, Er^{3+} 离子在硝酸盐玻璃中的荧光主峰位于 1532nm 处,这对应于 $^4I_{13/2}$ 和 $^4I_{15/2}$ 两个能级的最低 Stark 子能级之间的跃迁. 随着 Er_2O_3 掺杂含量的增加, 1556nm 处的荧光次峰相对于 1532nm 处的荧光主峰迅速增强,并在 Er_2O_3 含量超过 $2.0 \text{mol}\%$ 时成为新的荧光主峰,而荧光光谱明显展宽,这一点可以从图 2 的荧光半高宽 (FWHM) 变化中看出. 荧光光谱或荧光半高宽的明显加宽,主要是由荧光俘获效应引起的^[11,12],荧光俘获效应常发生在荧光谱和吸收谱发

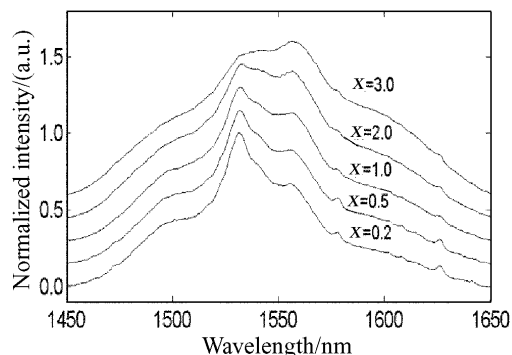


图 1 归一化荧光光谱随 Er_2O_3 掺杂量的变化

Fig. 1 Normalized fluorescence spectra varied with Er_2O_3 doped amount

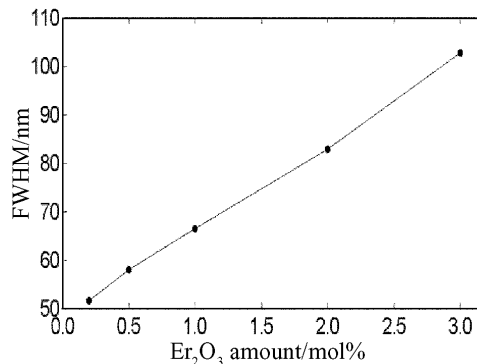


图 2 荧光半高宽随 Er_2O_3 掺杂含量的变化

Fig. 2 FWHM of fluorescence varied with Er_2O_3 doped amount

生重叠的三能级稀土离子系统中, 例如 Ho^{3+} 离子的 $2.1\mu\text{m}$ 波长 $^5I_7 \leftrightarrow ^5I_8$ 能级间跃迁, Tm^{3+} 离子的 $2.0\mu\text{m}$ 波长 $^3F_4 \leftrightarrow ^3H_6$ 能级间跃迁。

图 3 是实验测得的 Er^{3+} 离子 $^4I_{13/2}$ 能级荧光寿命和在 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 能级间跃迁发射的荧光强度随着 Er_2O_3 掺杂含量的变化曲线。由图 3 可见, 荧光寿命存在着一个极值。在 Er_2O_3 掺杂含量 $< 1.0\text{mol}\%$ 时, 荧光寿命随着掺杂含量的增加逐步增大。在 Er_2O_3 掺杂含量达到 $1.0\text{mol}\%$ 后, 荧光寿命随着掺杂含量的增加迅速减小。 Er^{3+} 离子 $^4I_{13/2}$ 能级荧光寿命随着 Er_2O_3 掺杂含量呈现出这种先增大后减小的变化现象也发生在其他掺铒玻璃基质中^[8,13], 这要归结于 Er^{3+} 离子在玻璃基质中的荧光俘获效应以及由于掺杂浓度增加引起的浓度猝灭效应共同作用的结果。同样, Er^{3+} 离子荧光强度随着掺杂含量增加表现出了相似的变化趋势。对于荧光而言, Er_2O_3 掺杂含量的增加, 一方面使得布居在 $^4I_{13/2}$ 能级上参与自发辐射跃迁的 Er^{3+} 离子数增多, 引起辐射强度的增大, 另一方面由于 Er^{3+} 离子间、 Er^{3+} 离子与玻璃中残存的 OH^- 根发生无辐射能量转移造成猝灭加剧, 导致荧光强度增大速度降低甚至下降。当掺杂浓度增加到一定程度时, 后者成为主要影响因素。

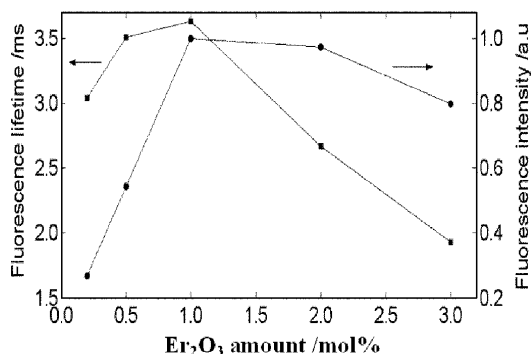


图 3 荧光强度和荧光寿命随 Er_2O_3 掺杂含量的变化
Fig. 3 Fluorescence intensity and lifetime varied with Er_2O_3 doped amount

4 结果分析

4.1 荧光谱展宽

Er^{3+} 离子在玻璃基质中的荧光光谱除了由于玻璃结构的热振动形成的均匀加宽之外, 由于玻璃网络结构的非周期特性, 每个掺杂的 Er^{3+} 离子都处在一个不完全相同的环境中, 这个不完全相同的环境对各个 Er^{3+} 离子的作用不一样, 因此不同的 Er^{3+} 离子在周围配位场的作用下, 所产生的能级位置便产生了一些微小的移动, 各个 Er^{3+} 离子在跃

迁过程中形成了以某一频率为中心的光谱线型, 这种线型为 Lorentz 线型^[14], 而总的荧光光谱 (或包络线) 则是由这些独立的 Lorentz 线型的叠加, 遵循 Gauss 函数分布。设 Lorentz 线型函数为

$$g_L(\nu) = \frac{\Delta\nu}{2\pi} \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu/2)^2} \quad (1)$$

其中, $\Delta\nu$ 为谱线宽度, ν_0 为谱线中心频率。则 Er^{3+} 离子 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 能级间跃迁的荧光光谱可表示为

$$F(\lambda) = \sum_{i=0}^m C_i g_i(\lambda) \quad (2)$$

对于 Er_2O_3 掺杂含量为 $0.2\text{mol}\%$ 的荧光光谱, 拟合得到的各谱线成分如图 4 所示 (对于其他掺杂含量的荧光光谱, 结果类似)。图 4 显示, 硝酸盐玻璃基质中 Er^{3+} 离子 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 能级间跃迁的荧光光谱主要由四个谱线成分组成, 其峰值位置分别对应于 1497 、 1532 、 1558 和 1599nm 附近, 谱线宽度分别为 30.5 、 23.7 、 33.9 和 40.7nm 。玻璃中 Er_2O_3 掺杂含量的不同, 荧光光谱中这四个谱线成分的相对强度不同, 图 5 是四个谱线成分占各自荧光总强度中比例随着 Er_2O_3 掺杂含量的变化趋势。可以清晰地看到, 随着 Er_2O_3 掺杂含量的增加, 谱线 1 和谱线 2 成分在各自荧光总强度中所占的相对比例逐渐减小, 而谱线 3 和谱线 4 成分的相对比例随之提高。由于谱线 1 和谱线 2 成分相对强度的降低, 谱线 3 和谱线 4 成分相对强度的增强, 造成了荧光发射主峰的交替和光谱形状的变异。而且, 谱线 3 和谱线 4 的宽度以及谱线 3 与谱线 4 间峰值波长之差分别大于对应的谱线 1 和谱线 2, 因此, 随着 Er_2O_3 掺杂含量的增加, 荧光光谱变宽, 荧光半高宽 (FWHM) 加大。

由于 Er^{3+} 离子 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 能级间跃迁的荧光光谱主要由四个谱线成分组成, 因此, 对于这

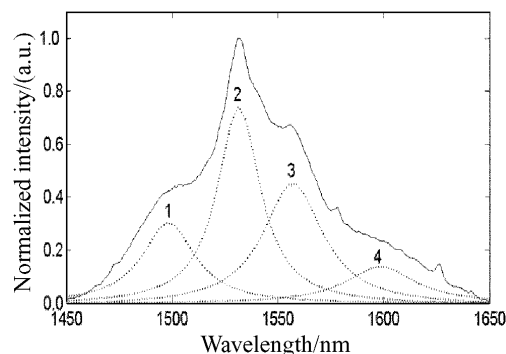
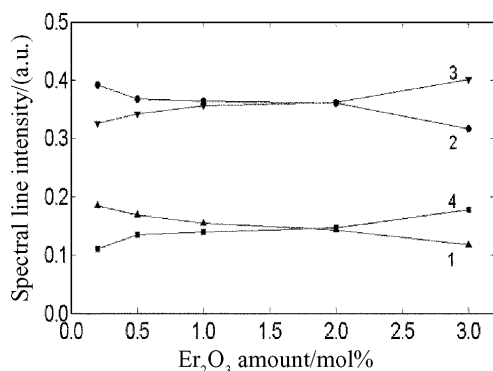


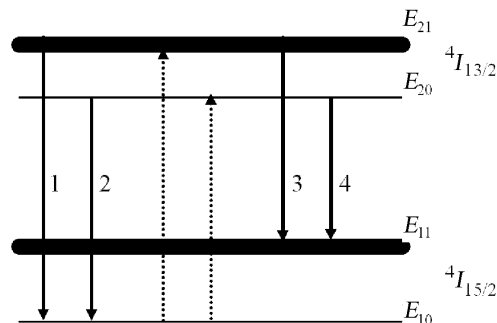
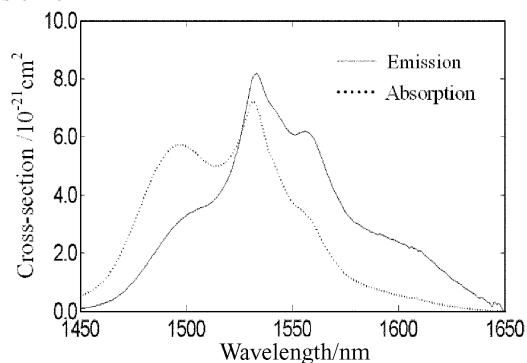
图 4 归一化荧光发射谱及其 Lorentzian 谱线成分
Fig. 4 Normalized emission and its Lorentzian spectral components

图5 归一化各谱线强度随 Er_2O_3 掺杂含量的变化Fig. 5 Normalized spectral intensity varied with Er_2O_3 doped amount

四个谱线成分强度随 Er_2O_3 掺杂含量的变化情况可由图6所示的等效四能级模型予以解释. 将激发态 $^4I_{13/2}$ 的 Stark 分裂分成一个最低子能级 E_{20} 和一组子能级 E_{21} , 同样将基态 $^4I_{15/2}$ 的 Stark 分裂分成一个最低子能级 E_{10} 和一组子能级 E_{11} , 则低掺杂浓度下的荧光发射主峰 1532nm 谱线来自于各自 Stark 分裂的最低子能级 E_{20} 和 E_{10} 间的跃迁. 同时, 由玻尔兹曼分布规律 $\sim \exp(-\Delta E/kT)$ 可知, 室温下激发态 $^4I_{13/2}$ 的 Stark 分裂高能态 E_{21} 上布居着一定数量的粒子数 (约为 E_{20} 能级粒子数的 48%, 这里 ΔE 对应谱线 1 和谱线 2 的峰值能量差), 可以认为谱线 1 是来自于 $^4I_{13/2}$ 高能态 E_{21} 向 $^4I_{15/2}$ 最低子能级 E_{10} 的跃迁, 而谱线 3 和谱线 4 则分别来自于 $^4I_{13/2}$ 高能态 E_{21} 和最低子能级 E_{20} 向 $^4I_{15/2}$ 高能态 E_{11} 的跃迁. 谱线 1 和谱线 2 对应的峰值波长能量差 (152.6cm^{-1}) 近似等于谱线 3 和谱线 4 的峰值能量差 (164.6cm^{-1}), 以及谱线 1 和谱线 3 对应的峰值波长能量差 (261.5cm^{-1}) 近似等于谱线 2 和谱线 4 的峰值能量差 (273.5cm^{-1}), 说明提出的这种等效的四能级跃迁模型是合理的. 随着玻璃基质中 Er_2O_3 掺杂含量的增加, 谱线 1 和谱线 2 的荧光相对强度下降, 谱线 3 和谱线 4 的荧光相对强度增强, 这是荧光俘获效应 (图6中虚线所示) 引起的结果. 荧光俘获效应使得处于激发态的 Er^{3+} 离子自发辐射释放的一部分光子被处于基态的 Er^{3+} 离子吸收后又跃迁回到激发态能级, 这些新生的激发态离子又自发辐射释放出光子, 它们中的一部分又重新被基态吸收, 这样反复的释放和吸收过程总会造成一定能量的损失, 从而使得谱线 3 和谱线 4 对应跃迁的低能量荧光发射得到增强, 这种增强效应随着玻璃基质中 Er^{3+} 离子浓度的提高而越发明显.

荧光俘获效应经常发生在吸收光谱和荧光光谱出现重叠的三能级稀土离子身上 [11,12]. 图7是

Er_2O_3 掺杂含量为 1.0mol% 的硝酸盐玻璃样品中 Er^{3+} 离子吸收截面和计算得到的受激发射截面. 其中, Er^{3+} 离子吸收截面由实验测量到的吸收光谱确定, 而受激发射截面则根据 McCumber 理论由吸收截面计算得到 [15]. 由图7可见, Er^{3+} 离子在 $^4I_{13/2}$ 和 $^4I_{15/2}$ 能级间的吸收和发射跃迁发生了很大程度的重叠, 重叠区面积约占整个吸收光谱面积的 72% 左右, 因此, 可以想象 Er^{3+} 离子掺杂的硝酸盐玻璃基质中存在着比较强烈的荧光俘获效应概率.

图6 Er^{3+} 离子 1.5 μm 发射的等效四能级模型Fig. 6 Four-level equivalent model for 1.5 μm emission of Er^{3+} 图7 硝酸盐玻璃中 Er^{3+} 离子的吸收和发射截面谱Fig. 7 Absorption and emission cross-section of Er^{3+} in tellurite glass

4.2 荧光浓度猝灭

已有研究表明 [16,17], Er^{3+} 离子间的协作上转换、 Er^{3+} 离子与玻璃中残存的 OH^- 根发生无辐射能量转移是引起激发态上 Er^{3+} 离子能量损失从而导致浓度猝灭的重要因素, 如图8所示. 这时, Er^{3+} 离子的无辐射跃迁衰减速率可以表示为

$$W_{\text{norad}} = W_{\text{Er-Er}} + W_{\text{Er-OH}} + W_{\text{mp}} \quad (3)$$

式中, $W_{\text{Er-Er}}$ 和 $W_{\text{Er-OH}}$ 分别表示 Er^{3+} 离子间的协作上转换和 Er^{3+} 离子与 OH^- 根间的能量转移速率, W_{mp} 表示多声子弛豫速率. 多声子弛豫速率由下式给出 [16]

$$W_{\text{mp}} = B^* \exp[-\Delta E - 2\hbar\omega]\alpha \quad (4)$$

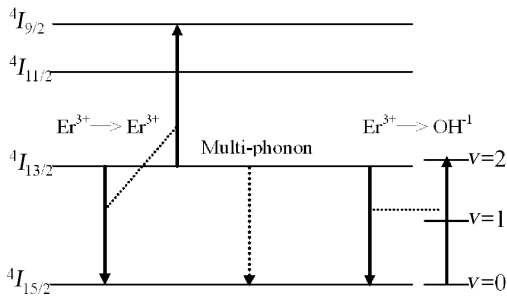


图 8 ${}^4I_{13/2}$ 能级上 Er^{3+} 离子无辐射能量损失示意图
Fig. 8 Schematic diagram of the mechanisms for Er^{3+} nonradiative energy loss of ${}^4I_{13/2}$ level

这里, B^* 和 α 是玻璃的特征参数, 对于碲酸盐玻璃基质, 分别为 $10^{7.97}\text{s}^{-1}$ 和 $4.7 \times 10^{-3}\text{cm}^{[16]}$. 另外, 碲酸盐玻璃中最大声子能量 $\hbar\omega \approx 750\text{cm}^{-1}$, 对应的 Er^{3+} 离子 ${}^4I_{13/2}$ 与 ${}^4I_{15/2}$ 能级间能量差 $\Delta E \approx 6530\text{cm}^{-1}$, 由此可以估计出多声子弛豫速率 $W_{\text{mp}} \approx 0.005\text{s}^{-1}$. 因此, 对于碲酸盐玻璃 ${}^4I_{13/2}$ 能级上 Er^{3+} 离子来说, 多声子弛豫引起的影响可以不予考虑.

玻璃中离子间的无辐射能量转移, 一般是基于电偶极-电偶极相互作用机理. 对于电偶极-电偶极相互作用的能量转移, 按照 Forster-Dexter 能量转移共振理论^[18,19], 两个偶极子相互作用距离为 R_{DA} 处发生共振时, 施主 (D) 离子将能量转移到受主 (A) 离子使其跃迁到某一激发态, 然后无辐射回到基态, 这一能量转移速率可以表述为

$$W_{\text{DA}} = \eta R_{\text{DA}}^{-6} \int \frac{G_{\text{D}}(\nu) K_{\text{A}}(\nu)}{\nu^4} d\nu \quad (5)$$

对于组分给定的玻璃基质而言, η 是个常数. 式中积分项描述了施主离子发射谱 $G_{\text{D}}(\nu)$ 与受主离子吸收谱 $K_{\text{A}}(\nu)$ 的光谱重叠, 其中 ν 是波数. 对于确定的施主离子和受主离子, 光谱重叠项也是个常数, 因此, 在实验上往往将式 (5) 表示成如下形式

$$W_{\text{DA}} = C[D][A] \quad (6)$$

这里, C 是能量转移系数, $[D]$ 、 $[A]$ 分别表示施主离子和受主离子浓度. 具体来说, 对于 Er^{3+} 离子间的协作上转换, 这时 Er^{3+} 离子既是施主离子又是受主离子, 其能量转移速率为

$$W_{\text{Er-Er}} = CN_{\text{Er}}^2 \quad (7)$$

即由协作上转换引起的能量转移, 无辐射跃迁衰减速率与玻璃中的 Er^{3+} 离子浓度平方成比例. 对于通过 OH^- 根发生的无辐射能量损失, 其转移速率为

$$W_{\text{Er-OH}} = CN_{\text{Er}} \cdot N_{\text{OH}}^2 \quad (8)$$

由于实验中玻璃样品基质组分保持不变, 且在高温熔融制备过程中通氧除水时间相同, 不同 Er^{3+} 离

子掺杂浓度下玻璃样品中残存的 OH^- 根浓度大致相近, 这由图 9 的红外吸收谱可以看出. 因此, 这时通过 OH^- 根引起的能量损失速率与掺入的 Er^{3+} 离子浓度成比例.

最终测量到的 ${}^4I_{13/2}$ 能级上 Er^{3+} 离子荧光寿命由自发辐射跃迁和无辐射跃迁衰减速率共同决定

$$\tau_{\text{m}}^{-1} = A_{\text{rad}} + W_{\text{norad}} \quad (9)$$

其中, A_{rad} 为 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 能级间自发辐射跃迁速率, 可以通过 Judd-Ofelt 理论由吸收光谱计算得到. 考虑到玻璃基质中存在的荧光俘获效应, 测量到的荧光寿命应修正为^[20]

$$\tau_{\text{m}}^{-1} = A_{\text{rad}}(1 - f_{\text{trap}}) + W_{\text{norad}} \quad (10)$$

这里, f_{trap} 为荧光俘获参数, 表示在辐射跃迁产生的光子总数中重被玻璃基质吸收的光子数所占比例, f_{trap} 数值越大, 表明其荧光俘获效应越为严重. 荧光俘获参数 f_{trap} 可以通过下式计算^[20]

$$f_{\text{trap}} = \Omega[1 - \exp(-N_{\text{Er}}\sigma_{\text{a}}V^{1/3})] \quad (11)$$

式中, Ω 为前述 Er^{3+} 离子 ${}^4I_{13/2} \leftrightarrow {}^4I_{15/2}$ 间跃迁对应的吸收光谱和发射光谱重叠区面积占整个吸收光谱面积的比例, N_{Er} 、 σ_{a} 和 V 分别表示 Er^{3+} 离子掺杂浓度、吸收截面和玻璃样品体积.

对 (10) 式重新排列, 可以得到无辐射跃迁衰减速率的另一种计算形式

$$W_{\text{norad}} = \tau_{\text{m}}^{-1} - A_{\text{rad}}(1 - f_{\text{trap}}) \quad (12)$$

这样, 通过实验测量不同 Er_2O_3 掺杂含量下玻璃样品的荧光寿命 τ_{m} , 结合由 Judd-Ofelt 理论和 (11) 式计算得到自发辐射跃迁速率 A_{rad} 、荧光俘获参数 f_{trap} , 得到了 ${}^4I_{13/2}$ 能级上 Er^{3+} 离子无辐射跃迁衰减速率与 Er^{3+} 离子掺杂浓度及掺杂浓度平方的变化关系, 如图 10 和 11 所示. 相对图 10 而言, 在较高的 Er^{3+} 离子掺杂浓度下, W_{norad} 与玻璃中 Er^{3+} 离子掺杂浓度平方呈现出了更好的线性

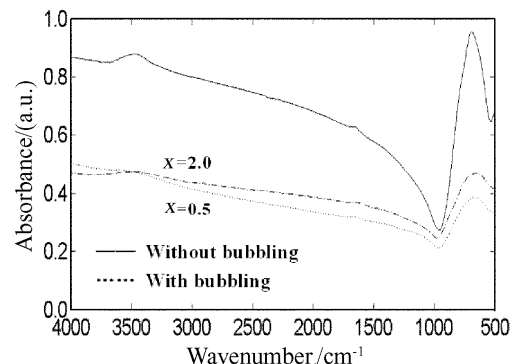


图 9 碲酸盐玻璃除水前后红外吸收谱

Fig. 9 Infrared absorbance spectra of tellurite-based glass without and with bubbling

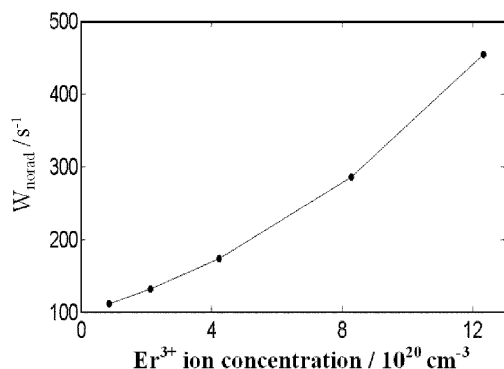
图 10 无辐射衰减速率随 Er^{3+} 掺杂浓度的关系

Fig. 10 Nonradiative decay rate varied with Er^{3+} -ion doped concentration

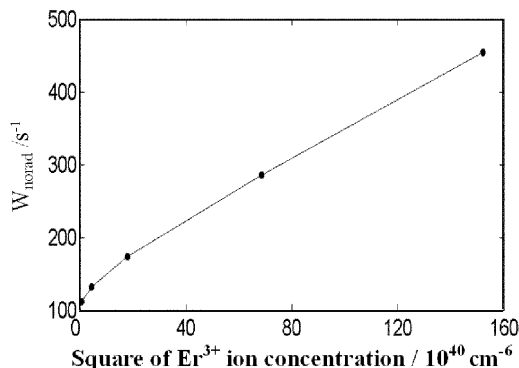
图 11 无辐射衰减速率随 Er^{3+} 掺杂浓度平方的关系

Fig. 11 Nonradiative decay rate varied with the square of Er^{3+} -ion doped concentration

关系, 这正如式 (7) 所示, 意味着这时 $^4I_{13/2}$ 能级上 Er^{3+} 离子的衰减是由两个 Er^{3+} 离子间参与作用的结果. 表明经过适当的除水处理后, 高掺杂浓度下 Er^{3+} 离子的荧光浓度猝灭主要是由协作上转换引起的能量转移导致的. 低掺杂浓度时, Er^{3+} 离子与玻璃中残存的 OH^- 根之间的无辐射能量转移成为主要因素, 这时随着玻璃中 Er^{3+} 离子掺杂浓度的增加, W_{norad} 近似线性增大.

5 结论

1. 硝酸盐玻璃中 Er^{3+} 离子的 $^4I_{13/2} \leftrightarrow ^4I_{15/2}$ 能级间跃迁存在着强烈的荧光俘获效应, 荧光俘获效应使得荧光谱中各谱线成分随着玻璃中 Er^{3+} 离子掺杂浓度的提高而发生改变, 从而导致荧光光谱形状的变化, 荧光谱主峰由 1532nm 附近转移到 1556nm 附近, 荧光谱展宽, 荧光半高宽增大.

2. 对于熔融过程中进行通氧除水处理过的掺 Er^{3+} 硝酸盐玻璃, 高掺杂浓度下荧光强度发生猝灭, 主要是由于 Er^{3+} 离子间的协作上转换引起的

能量转移损失造成的, 至于玻璃中残存 OH^- 根参与的能量转移主要影响在低掺杂玻璃样品中.

3. 荧光俘获效应和浓度猝灭效应共同决定着 Er^{3+} 离子的荧光寿命, 荧光俘获效应使得测量到的 $^4I_{13/2}$ 能级上 Er^{3+} 离子荧光寿命延长, 而浓度猝灭效应使之迅速下降. 因此, 随着玻璃中 Er^{3+} 离子掺杂浓度的提高, Er^{3+} 离子荧光寿命经历了一个先逐步增大后迅速减小的过程. 同样, 由于 Er^{3+} 离子掺杂浓度的提高以及浓度猝灭效应的增强, $^4I_{13/2}$ 能级上 Er^{3+} 离子荧光强度经历了一个类似的变化规律.

参考文献

- [1] Mori A, Kobayashi K, Yamada M, *et al.* *Electron. Lett.*, 1998, **34** (9): 887-888.
- [2] Tanabe S, Sugimoto N, Ito S, *et al.* *J. Lumin.*, 2000, **87-89**: 670-672.
- [3] 赵士龙, 陈宝玉, 胡丽丽 (ZHAO Shi-Long, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (4): 831-836.
- [4] Marhic M E, Morita I, Ho M C, *et al.* *Electron. Lett.*, 1999, **35** (23): 2045-2047.
- [5] Fujiwara T, Nakamoto T, Honma T, *et al.* *Electron. Lett.*, 2003, **39** (22): 1966-1967.
- [6] 陈炳炎, 刘粤惠, 陈东丹, 等 (CHEN Bing-Yan, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (3): 550-556.
- [7] Snoeks E, Kik P G, Polman A. *Opt. Mater.*, 1996, **5** (3): 159-167.
- [8] Choi Y G, Kim K H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82** (10): 2762-2768.
- [9] 于春雷, 戴世勋, 周刚, 等. 物理学报, 2005, **54** (8): 3894-3899.
- [10] Ohara S, Sugimoto N, Ochiai K, *et al.* *Opt. Fiber Tech.*, 2004, **10**: 283-295.
- [11] 戴世勋, 杨建虎, 戴能利, 等. 物理学报, 2003, **52** (6): 1533-1539.
- [12] Sumida D S, Fan T Y. *Opt. Lett.*, 1994, **17**: 1343-1345.
- [13] Dominiak-Dzlk G, Golab S, Prncka I, *et al.* *Appl. Phys. A*, 1994, **58**: 51-55.
- [14] 杨祥林编. 光纤放大器及其应用, 第 1 版. 北京: 电子工业出版社, 2000. 4-6.
- [15] McCumber D E. *Phys. Rev.*, 1964, **134** (2A): A299-A306.
- [16] Yamauchi H, Murugan G S, Ohishi Y. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**: 043505-1:8.
- [17] Dai S X, Yu C L, Zhou G, *et al.* *J. Lumin.*, 2006, **117**: 39-45.
- [18] Forster F. *Ann. Phys.*, 1948, **2**: 56-75.
- [19] Dexter D L. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**: 836-850.
- [20] Ehrmann P R, Campbell J H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85** (5): 1061-1069.