

文章编号: 1000-324X(2008)04-0829-07

掺铒 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 玻璃中激发态吸收的抑制周亚训^{1,2}, 王 俊², 戴世勋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: 对应用于 $1.55\mu\text{m}$ 波段宽带放大的掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 玻璃中激发态吸收的抑制进行了研究. 为此, 在该玻璃中分别引入了 Ce^{3+} 离子和 B_2O_3 组分. 研究表明, 随着玻璃中 Ce_2O_3 的掺杂或 B_2O_3 组分的引入, $\text{Er}^{3+}:^4I_{11/2}$ 能级与 $\text{Ce}^{3+}:^2F_{5/2}$ 能级间的能量传递或 $\text{Er}^{3+}:^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 能级间多声子弛豫速率相应提高, Er^{3+} 离子 $^4I_{11/2}$ 能级荧光寿命显著减小, 激发态吸收得到有效抑制. 同时, 实验发现, Ce_2O_3 的掺杂进一步提高了 Er^{3+} 离子 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 能级间总量子效率, 增强了 $1.55\mu\text{m}$ 波段荧光发射强度, 而荧光发射谱宽基本保持不变. B_2O_3 组分的引入虽在一定程度上削弱了 $1.55\mu\text{m}$ 波段荧光发射强度, 但进一步拓展了其荧光发射谱, 且增益截面峰值波长移向长波段.

关 键 词: 铋酸盐玻璃; 激发态吸收; 量子效率; 增益截面**中图分类号:** TQ171 **文献标识码:** ASuppression of Excited State Absorption in Erbium-doped
 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ GlassesZHOU Ya-Xun^{1,2}, WANG Jun², DAI Shi-Xun², 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: The Ce^{3+} ions and B_2O_3 component were introduced into the Er^{3+} -doped $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ glasses, respectively. And the suppression of excited state absorption of $\text{Er}^{3+}:^4I_{11/2}$ level was investigated under the excitation of 975nm LD. With the introduction of Ce^{3+} ion or B_2O_3 component, the energy transfer between $\text{Er}^{3+}:^4I_{11/2}$ and $\text{Ce}^{3+}:^2F_{5/2}$ levels or the multi-phonon relaxation rate of $\text{Er}^{3+}:^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ increase, respectively, and the excited state absorption is suppressed efficiently owing to the evident decrease of $^4I_{11/2}$ level fluorescence lifetime. Meanwhile, the results show that the total quantum efficiency of $\text{Er}^{3+}:^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ is enhanced in the case of Ce^{3+} ion doping, and the fluorescence intensity of $1.55\mu\text{m}$ radiative transition is improved accordingly while its effective spectral width is almost unchanged. In the case of B_2O_3 component introduction, although the $1.55\mu\text{m}$ fluorescence intensity is somewhat weakened, its effective spectral width is further broadened and the peak wavelength of gain cross-section shifts to longer wavelength region.

Key words: bismuth-based glass; excited-state absorption; quantum efficiency; gain cross-section

1 引言

大器的一类新型基质材料引起人们的极大关注^[1,2]. 研究显示, 铋酸盐玻璃具有良好的光谱特性, 同时近年来, 铋酸盐玻璃作为宽带掺 Er^{3+} 光纤放

收稿日期: 2007-08-24, 收到修改稿日期: 2007-10-17

基金项目: 浙江省自然科学基金 (Y107070); 宁波市自然科学基金 (2006A610026)

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

又有优于硝酸盐玻璃的物化稳定性与机械强度,且铋酸盐玻璃光纤已与通信用石英光纤实现了熔接式连接.

工作于 $1.55\mu\text{m}$ 波段掺 Er^{3+} 光纤放大器可以采用 1480 或 980nm 波长进行泵浦^[3,4]. 采用 980nm 波长泵浦,掺 Er^{3+} 光纤放大器可以实现高输出功率和低噪声系数的放大性能,同时还具有泵浦源成本低廉和泵浦功率高等一系列优点.但也存在着基态 Er^{3+} 离子吸收较弱、上转换发光现象严重而引起的泵浦效率相对较低等缺陷. 980nm 波长泵浦方式下 Er^{3+} 离子严重的上转换发光主要来源于激发态 $^4I_{11/2}$ 能级上 Er^{3+} 离子对于泵浦光子的再次吸收(即激发态吸收, ESA). 为了抑制激发态吸收提高 $1.55\mu\text{m}$ 波段泵浦效率,必须尽可能提高激发态 $^4I_{11/2}$ 能级向亚稳态 $^4I_{13/2}$ 能级的返回速率,降低 $^4I_{11/2}$ 能级上 Er^{3+} 离子寿命. 目前采用的方法:一是在掺 Er^{3+} 玻璃中引入其它稀土离子,例如 Ce^{3+} 、 Eu^{3+} 或 Tb^{3+} 进行共掺^[3,5],利用 Er^{3+} 离子与这些稀土离子间的能量传递过程,提高 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 能级间无辐射弛豫速率;二是在掺 Er^{3+} 玻璃中引入具有高声子能量的玻璃组分,例如 B_2O_3 、 SiO_2 或 P_2O_5 等^[4,6],提高玻璃基质的整体声子能量,从而提升 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 能级间多声子弛豫速率,降低 $^4I_{11/2}$ 能级荧光寿命. 目前,对于这方面的研究主要集中在低声子能量的硝酸盐玻璃和氟化物玻璃中^[3-7],而对于低声子能量的铋酸盐玻璃研究还比较欠缺.

本工作在掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 玻璃中分别引入了 Ce^{3+} 离子和 B_2O_3 组分,分析比较了 Ce^{3+} 离子和 B_2O_3 组分对于 $^4I_{11/2}$ 能级上 Er^{3+} 离子激发态吸收的抑制作用以及对 $^4I_{13/2}$ 能级 Er^{3+} 离子 $1.55\mu\text{m}$ 波段荧光特性的影响.

2 实验方法

2.1 样品制备

制备了两组铋酸盐玻璃样品,一组是在掺 Er^{3+} 铋酸盐玻璃中引入 Ce^{3+} 离子进行 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 共掺,即: $36\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}40\text{GeO}_2\text{-}14\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{O-}0.5\text{Er}_2\text{O}_3 - x\text{Ce}_2\text{O}_3$ ($\text{BGN}x$, $x=0, 0.2\text{mol}\%$, $0.5\text{mol}\%$, $0.8\text{mol}\%$). 另一组是在掺 Er^{3+} 铋酸盐玻璃中引入 B_2O_3 组分,即: $36\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(}40\text{-}x\text{)GeO}_2\text{-}14\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{O-}x\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.5\text{Er}_2\text{O}_3$ ($\text{BGNB}x$, $x=0, 5\text{mol}\%$, $10\text{mol}\%$, $15\text{mol}\%$). 其中, Er^{3+} 和 Ce^{3+} 离子是以外掺方式引入. 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 1200°C 左右的硅碳棒电炉中熔化 60min,然后取出浇入铜模中,成型后移入马弗炉中进行退火,在低于玻璃转变温度 10°C 左右的温度点保温 120min 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 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 1.5\text{mm}$ 左右的测试样品.

2.2 性能测试

测试在室温下进行,其中样品密度测试采用阿基米德法,折射率测试采用 Sairon 公司 SPA4000 型棱镜耦合仪,测试波长为 632.8nm. 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 300~1700nm. 红外透射谱采用 Nicolet 380 型红外分光光度计测试,测量范围为 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$,测试中将玻璃样品用玛瑙碾成粉末,并与溴化钾粉末混合后压成圆片. 荧光光谱采用法国 J-Y 公司的 TRIAX 550 型荧光光谱仪测试,选用 975nm 波长半导体激光器作为激励源. Er^{3+} 离子荧光衰减寿命由美国 Tektronix 公司 100M TDS1012 数字存储示波器测试,采用 50Hz 激光脉冲激励,激励波长分别为 808 和 975nm. 测量及计算得到的相关参数列于表 1 中.

3 实验结果及分析

3.1 $^4I_{11/2}$ 能级激发态吸收及抑制

在 975nm 波长 LD 泵浦下,实验中测量到了 BGN 和 BGNB 铋酸盐玻璃系列样品中 Er^{3+} 离子的上转换发光,结果如图 1 所示. 由图可知,在 500~700nm 可见波长区间内,不掺 Ce_2O_3 和没有引入 B_2O_3 组分的 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 铋酸盐玻璃中,在 532、547 和 661nm 附近存在三个强烈的发光峰,分别对应于 Er^{3+} 离子 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (532nm)、 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (547nm) 和 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (661nm) 能级间的辐射跃迁,如图 2 所示. 在掺 Er^{3+} 铋酸盐玻璃中,532、547 和 661nm 附近的上转换发光主要来自于 $^4I_{11/2}$ 能级 Er^{3+} 离子的激发态吸收^[8]: 首先,在 975nm 泵浦源激励下, Er^{3+} 离子通过基态吸收 (GSA) 一个泵浦光子,由基态 $^4I_{15/2}$ 激发至 $^4I_{11/2}$ 能级上. 处于 $^4I_{11/2}$ 能级上一部分 Er^{3+} 离子无辐射弛豫至 $^4I_{13/2}$ 能级进而产生 $1.55\mu\text{m}$ 波段荧光发射跃迁 ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$),而另外一部分 Er^{3+} 离子则再次吸收一个泵浦光子(即激发态吸收, ESA)跃迁至 $^4F_{7/2}$ 能级,这部分 Er^{3+} 离子迅速通过无辐射弛豫至中间态能级 $^2H_{11/2}$ 、 $^4S_{3/2}$,

表 1 铈酸盐玻璃样品的 Er³⁺ 和 Ce³⁺ 浓度, 样品密度 (ρ), 折射率 (n), OH⁻ 吸收系数 (α_{OH}), ⁴I_{11/2} 和 ⁴I_{13/2} 能级的测量和辐射寿命, Er^{3+;}⁴I_{11/2} 和 ⁴I_{13/2} 能级与 Ce^{3+;}²F_{5/2} 能级间的能量传递效率

Table 1 Er³⁺ and Ce³⁺ concentrations, density, refractive index, absorption coefficient of OH⁻, the measured and radiative lifetimes of ⁴I_{11/2} and ⁴I_{13/2} levels, energy transfer efficiency of Er^{3+;}⁴I_{11/2} and ⁴I_{13/2} level to Ce^{3+;}²F_{5/2} level

Samples	BGN0	BGN0.2	BGN0.5	BGN0.8	BGNB5	BGNB10	BGNB15
Ce ₂ O ₃ /mol%	0	0.2	0.5	0.8	0	0	0
B ₂ O ₃ /mol%	0	0	0	0	5	10	15
N _{Er} / × 10 ²⁰ cm ⁻³	1.567	1.564	1.560	1.564	1.531	1.543	1.554
N _{Ce} / × 10 ²⁰ cm ⁻³	0	0.625	1.564	2.502	0	0	0
ρ /g·cm ⁻³	6.391	6.287	6.254	6.381	6.113	6.062	6.013
$n(632.8\text{nm})$	2.0088	2.0078	2.0081	2.0073	2.0041	1.9957	1.9905
$\alpha_{\text{OH}}/\text{cm}^{-1}$	3.08	3.16	3.22	3.07	3.65	4.25	3.95
⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2}							
$\tau_{\text{m}}/\text{ms}$	3.37	3.30	3.29	3.20	2.36	1.72	1.57
$\tau_{\text{rad}}/\text{ms}$	4.20	4.30	4.36	4.29	4.37	4.46	4.53
⁴ I _{11/2} → ⁴ I _{13/2} + ⁴ I _{15/2}							
$\tau_{\text{m}}/\mu\text{s}$	607	505	374	283	381	275	197
$\tau_{\text{rad}}/\text{ms}$	1.23	1.31	1.33	1.37	1.35	1.42	1.50
Energy transfer efficiency							
Er ^{3+;} ⁴ I _{11/2} → Ce ^{3+;} ² F _{5/2} /%	0	16.8	38.4	53.4			
Er ^{3+;} ⁴ I _{13/2} → Ce ^{3+;} ² F _{5/2} /%	0	2.08	2.37	5.04			

并有一小部分继续衰减至 ⁴F_{9/2} 能级, 然后由这些能级分别返回至基态 ⁴I_{15/2} 而发射出可见绿光和红光. 显然, 从上转换发光过程来看, 上转换发光现象的存在对于 1.55 μm 波段荧光发射跃迁是不利的, 它消耗掉了入射的一部分泵浦光子, 降低了 1.55 μm 波段荧光泵浦效率. 可见, 要提高光通信第三窗口 1.55 μm 波段处荧光泵浦效率, 必须尽可能地减少 ⁴I_{11/2} 能级的激发态吸收. 由图 1(a) 可知, 在掺 Er³⁺ 铈酸盐玻璃中引入 Ce³⁺ 离子后, Er³⁺ 离子的上转换发光逐步减弱, 说明 ⁴I_{11/2} 能级的激发态吸收得到一定程度的抑制. 激发态吸收的抑制归结于 Er³⁺/Ce³⁺ 离子间发生的能量传递: Er^{3+;}⁴I_{11/2} + Ce^{3+;}²F_{5/2} → Er^{3+;}⁴I_{13/2} + Ce^{3+;}²F_{7/2} (图 2). 该传递过程的存在使得布居在 ⁴I_{11/2} 能级上的 Er³⁺ 离子额外增加了一个返回到 ⁴I_{13/2} 能级上的能量损失通道, 参与激发态吸收的 Er³⁺ 离子大量减少. 由于 Er³⁺ 离子 ⁴I_{11/2} 与 ⁴I_{13/2} 能级间的能量差约为 3600 cm⁻¹, 而 Ce³⁺ 离子 ²F_{7/2} 与 ²F_{5/2} 能级间隔大约在 2000 cm⁻¹ 左右^[9], Er³⁺ 离子和 Ce³⁺ 离子

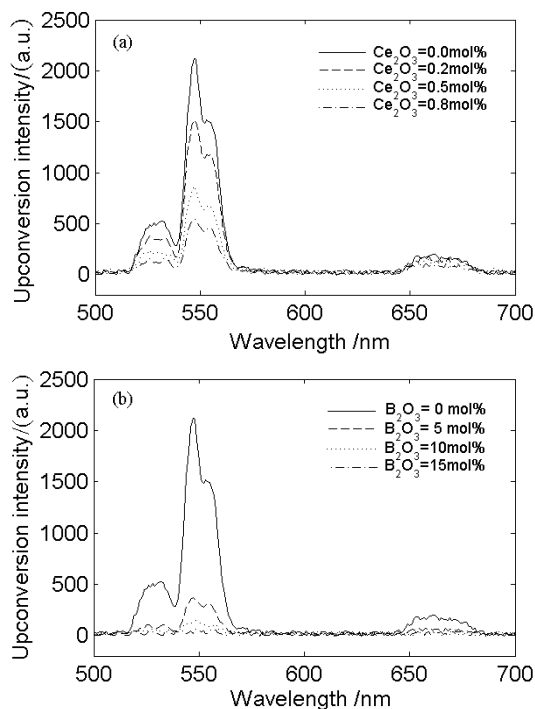


图 1 BGN 和 BGNB 铈酸盐玻璃样品中 Er³⁺ 离子上转换发光谱图

Fig. 1 Upconversion emission spectra of Er³⁺ in BGN and BGNB glasses

相应能级间的失配度较小, 仅需要两个基质声子能量的协助就可得以补偿, 因此 $\text{Er}^{3+}:^4I_{11/2} \rightarrow \text{Ce}^{3+}:^2F_{5/2}$ 间的这种能量传递是很容易发生的. 表 1 中计算得到的 Er^{3+} 离子 $^4I_{11/2}$ 能级与 Ce^{3+} 离子 $^2F_{5/2}$ 能级较高的能量传递效率很好地反映了这一点. 这里, 能量传递效率定义为 [3]

$$\eta = 1 - \tau_m / \tau_m^0 \quad (1)$$

式中, τ_m 和 τ_m^0 分别表示玻璃中掺有 Ce^{3+} 和不掺 Ce^{3+} 时测得的 Er^{3+} 离子 $^4I_{11/2}$ 能级荧光寿命.

由图 1(b) 可知, 在掺 Er^{3+} 铋酸盐玻璃中引入 B_2O_3 组分后, 上转换发光显著减弱. 例如在 B_2O_3 组分含量 $>10\text{mol}\%$ 的玻璃中, 已很难观测到上转换发光, 意味着这时激发态吸收得到很大程度的抑制. B_2O_3 组分导致的激发态抑制吸收, 主要归结于铋酸盐玻璃基质声子能量的提高, 图 3 红外吸收光谱给出了该玻璃基质声子能量随 B_2O_3 组分的变化. 可以看到, 随着 B_2O_3 组分的引入, 玻璃基质的最大声子能量由最初的 753cm^{-1} 提高至 1315cm^{-1} . 这里, 753cm^{-1} 处的吸收起因于 $[\text{GaO}_4^-]$ 四面体网络中 Ge-O 或 Ga-O 键的伸缩振动 [10], 而 1315cm^{-1} 处的吸收起因于聚合 BO_3 基团中 B-O 键的伸缩振动 [11], 这个 B-O 键伸缩振动引起的吸收随着 B_2O_3 组分含量的增加而增强. 由于通过声子辅助的稀土离子能级间跃迁即所谓多

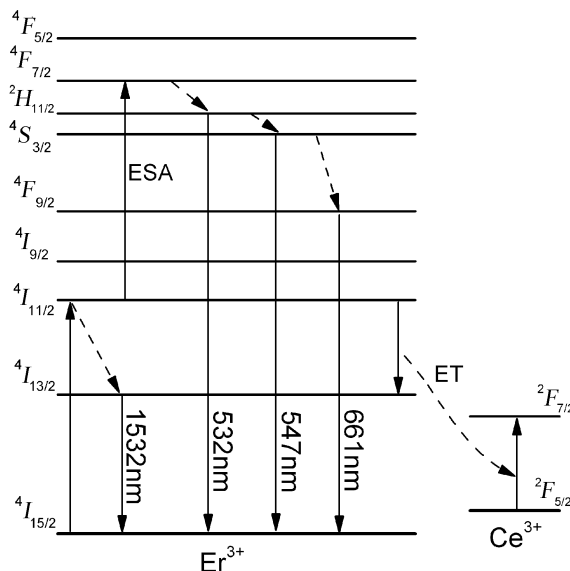


图 2 Er^{3+} 离子的上转换发光及与 Ce^{3+} 离子间的能量转移原理图

Fig. 2 Upconversion emission of Er^{3+} and its energy transfer with Ce^{3+}

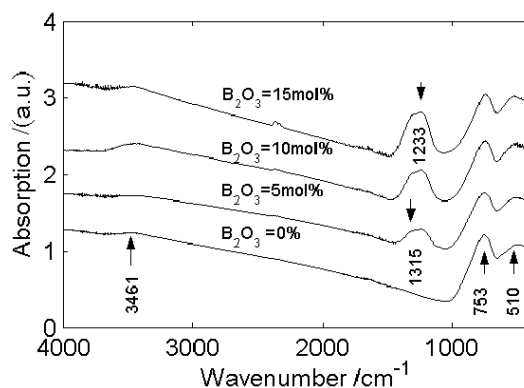


图 3 不同 B_2O_3 含量的铋酸盐玻璃红外吸收光谱图

Fig. 3 IR absorption spectra of BGNB glasses with different B_2O_3 contents

声子弛豫速率与两能级间能隙、玻璃基质声子能量遵循关系 [12]

$$W_{\text{mp}} = W_0 \exp(-\alpha \Delta E / \hbar w) \quad (2)$$

式中, W_0 是零能隙, 即 $\Delta E=0$ 时的跃迁速率, $\hbar w$ 是玻璃基质声子能量, α 是电-声耦合系数. 显然, 随着 B_2O_3 组分的引入、基质声子能量的提高, 以多声子弛豫为主导因素的 Er^{3+} 离子 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 能级间跃迁速率迅速提高, 相应地参与激发态吸收的 Er^{3+} 离子数迅速减少. 从实验结果来看, Bi_2O_3 - GeO_2 - Ga_2O_3 - Na_2O 铋酸盐玻璃中 B_2O_3 组分的引入对于激发态吸收的抑制效果要好于 Ce_2O_3 共掺的作用.

3.2 $^4I_{13/2}$ 能级总量子效率

在掺 Er^{3+} 铋酸盐玻璃中进行 Ce_2O_3 共掺或引入 B_2O_3 组分, 可以使抽运到 $^4I_{11/2}$ 能级上 Er^{3+} 离子迅速返回到 $^4I_{13/2}$ 能级, 显著减少 $^4I_{11/2}$ 能级荧光寿命. 对于 Er^{3+} 离子 $^4I_{13/2}$ 能级荧光寿命, 由表 1 可知, 两者的影响差异较大. 在 Ce_2O_3 掺杂的铋酸盐玻璃中, $^4I_{13/2}$ 能级荧光寿命变化不大, 仅由 3.37ms 减少至 3.20ms , 而在引入 B_2O_3 组分的铋酸盐玻璃中, $^4I_{13/2}$ 能级荧光寿命衰减明显, 由 3.37ms 迅速减少至 1.57ms . 对于前者, 可以认为, 由于 Er^{3+} 离子 $^4I_{13/2}$ 与 $^4I_{15/2}$ 能级差 ($\sim 6500\text{cm}^{-1}$) 与 Ce^{3+} 离子 $^2F_{7/2}$ 与 $^2F_{5/2}$ 能级间隔失配度较大 ($>4000\text{cm}^{-1}$), 两者间发生能量传递较为困难, 其能量传递效率相比 $^4I_{11/2}$ 能级小了近一个数量级 (表 1). 因此, Ce_2O_3 的掺杂主要影响到 Er^{3+} 离子 $^4I_{11/2}$ 能级的荧光寿命, 而对 $^4I_{13/2}$ 能级寿命的影响不大. 对于后者, B_2O_3 组分的引入提高了玻璃基质最大声子能量, 因此在迅速提高 $\text{Er}^{3+}:^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 能级多声子弛豫速率的同时, 也在一定程度上提高了

Er³⁺:⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} 能级多声子弛豫速率. 同时, 由图 3 红外吸收谱看到, 在 3461cm⁻¹ 附近存在着一个随 B₂O₃ 组分含量增大而增强的吸收峰, 这是由玻璃中 OH⁻ 基团伸缩振动引起的^[11]. 由于玻璃中 B₂O₃ 组分是由 H₃BO₃ 原料引入的, 在高温溶制过程中存在着分解反应: H₃BO₃ → B₂O₃ + H₂O, 产生的水分子极易被熔融态下的玻璃样品吸收从而导致 OH⁻ 基团浓度的增大. 玻璃样品中 OH⁻ 容易成为稀土 Er³⁺ 离子 ⁴I_{13/2} 能级的荧光猝灭中心, 因为对于 Er³⁺ 离子 ⁴I_{13/2} 能级而言, 只需要一个 OH⁻ 的谐波振动就可以使 ⁴I_{13/2} 能级上 Er³⁺ 离子发生无辐射跃迁返回到基态 ⁴I_{15/2}. 可见, 在引入 B₂O₃ 组分的铋酸盐玻璃中, Er³⁺ 离子 ⁴I_{13/2} 能级荧光的迅速衰减部分原因归结于玻璃中 OH⁻ 基的作用.

为了分析比较 Ce₂O₃ 的掺杂或 B₂O₃ 组分的引入对于 1.55μm 波段荧光发射的影响, 引入量子效率. 对于 ⁴I_{13/2} 和 ⁴I_{11/2} 能级, 辐射量子效率定义为^[2]

$$\eta_i = \tau_{mi} / \tau_{radi} \quad (i = 2, 3) \quad (3)$$

其中 τ_{m2} 、 τ_{m3} 分别是测量到的 Er³⁺ 离子 ⁴I_{13/2} 和 ⁴I_{11/2} 能级荧光寿命, 而 τ_{rad2} 、 τ_{rad3} 分别是 Er³⁺ 离子 ⁴I_{13/2} 和 ⁴I_{11/2} 能级的辐射寿命, 可以由测量到的 Er³⁺ 离子吸收光谱依据 Judd-Ofelt 理论计算得到^[13,14], 辐射量子效率揭示了处于该能级上的 Er³⁺ 离子参与辐射跃迁发射荧光的几率. 由于在 975nm 泵浦下, 参与 1.55μm 波段荧光发射跃迁 (⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2}) 的 Er³⁺ 离子来自于 ⁴I_{11/2} 能级. 显然, ⁴I_{11/2} 能级到 ⁴I_{13/2} 能级的无辐射量子效率: $\eta'_3 = 1 - \eta_3$ 直接影响着 ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} 能级的荧光发射跃迁强度. 因此, 最终的 1.55μm 波段

荧光发射强度取决于 ⁴I_{13/2} 能级辐射量子效率 η_2 与 ⁴I_{11/2} 能级无辐射量子效率的乘积, 即取决于总量子效率

$$\eta_T = \eta_2 \times \eta'_3 \quad (4)$$

表 2 给出了 Er³⁺ 离子 ⁴I_{13/2} 能级辐射量子效率 η_2 和 ⁴I_{11/2} 能级无辐射量子效率 η'_3 分别随 Ce₂O₃ 掺杂含量和 B₂O₃ 组分含量的变化. 由表可见, 随着玻璃中 Ce₂O₃ 掺杂含量的增加, Er³⁺ 离子 ⁴I_{13/2} 能级的辐射量子效率略有减小, 而随着玻璃中 B₂O₃ 组分含量的增加, Er³⁺ 离子 ⁴I_{13/2} 能级的辐射量子效率减小比较明显. 两者的差异主要在于 Ce₂O₃ 掺杂和 B₂O₃ 组分对于 ⁴I_{13/2} 能级荧光寿命影响不同所致. 在两种情形下, ⁴I_{11/2} → ⁴I_{13/2} 能级间的无辐射量子效率显著提高, 再次清楚地表明 Ce₂O₃ 掺杂和 B₂O₃ 组分对于 ⁴I_{11/2} 能级激发态吸收的抑制作用.

表 2 中同时列出了 Er³⁺ 离子 ⁴I_{13/2} 能级总量子效率分别随 Ce₂O₃ 掺杂含量和 B₂O₃ 组分含量的变化. 可以看到, 在 Ce₂O₃ 掺杂的 Bi₂O₃-GeO₂-Ga₂O₃-Na₂O 玻璃中, 虽然 ⁴I_{13/2} 能级的辐射量子效率有所减小, 但 ⁴I_{13/2} 能级总量子效率随着 Ce₂O₃ 掺杂含量的增加而提高, 这说明 Ce₂O₃ 共掺既能很好地抑制 ⁴I_{11/2} 能级的激发态吸收, 同时又能增强 ⁴I_{13/2} 能级 1.55μm 波段荧光发射跃迁, 因此 Ce₂O₃ 的掺杂可以改善 Er³⁺ 离子 1.55μm 波段荧光性质. 而在引入 B₂O₃ 组分的 Bi₂O₃-GeO₂-Ga₂O₃-Na₂O 玻璃中, 随着 B₂O₃ 组分含量的增加, ⁴I_{13/2} 能级总量子效率相应减小, 说明在该铋酸盐玻璃中引入 B₂O₃ 组分并不能增强 1.55μm 波段荧光发射跃迁. 在 975nm 波长激励下, 图 4 测量到的 BGN

表 2 铋酸盐玻璃样品中 Er³⁺ 离子 ⁴I_{13/2} 和 ⁴I_{11/2} 能级辐射量子效率, ⁴I_{11/2} 能级无辐射量子效率和 ⁴I_{13/2} 能级总量子效率

Table 2 Radiative quantum efficiency of ⁴I_{13/2} and ⁴I_{11/2} levels, the non-radiative quantum efficiency of ⁴I_{11/2} level, and the total quantum efficiency of ⁴I_{13/2} level, respectively

Samples	BGN0	BGN0.2	BGN0.5	BGN0.8	BGNB5	BGNB10	BGNB15
Radiative quantum efficiency							
$\eta_2 = (\tau_{m2} / \tau_{rad2}) / \%$	80.2	76.7	75.5	74.6	54.0	38.6	34.7
$\eta_3 = (\tau_{m3} / \tau_{rad3}) / \%$	49.4	38.6	28.1	20.7	28.2	19.4	13.1
Non-radiative quantum efficiency							
$\eta'_3 = (1 - \eta_3) / \%$	50.6	61.4	71.9	79.3	71.8	80.6	86.9
Total quantum efficiency							
$\eta_T = (\eta_2 \times \eta'_3) / \%$	40.6	47.1	54.3	59.1	38.8	31.1	30.2

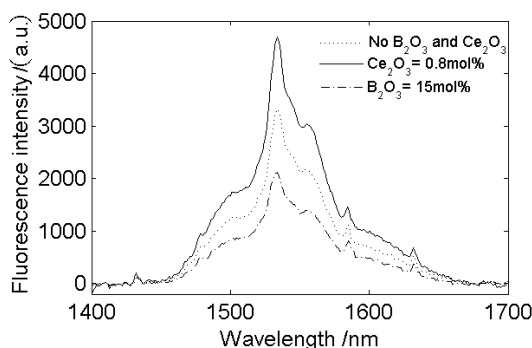


图 4 掺 Er^{3+} 铋酸盐玻璃中 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 荧光发射谱图

Fig. 4 Fluorescence emission spectra of $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ transition in Er^{3+} -doped bismuth-based glasses

和 BGNB 铋酸盐玻璃样品中 Er^{3+} 离子 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 荧光发射强度的变化很好地印证了这一点。

3.3 $^4I_{13/2}$ 能级增益截面

如前分析, 在掺 Er^{3+} 铋酸盐玻璃中进行 Ce_2O_3 共掺, 可增强 $^4I_{13/2}$ 能级 $1.55\mu\text{m}$ 波段荧光发射跃迁, 从而提高其作为光纤放大器增益介质时的信号增益, 这已在掺 Er^{3+} 碲酸盐玻璃中得到实现^[5]. 从这一方面来考虑, 在玻璃中引入 B_2O_3 组分其结果并不理想, 因为 $1.55\mu\text{m}$ 波段荧光发射跃迁强度反而有所减弱. 当然, 掺 Er^{3+} 铋酸盐玻璃在作为光纤放大器增益介质时, 其放大品质因子除了信号增益特性, 还包括增益带宽特性. 对于 975nm 波长泵浦下三能级系统工作方式的掺 Er^{3+} 光纤放大器, 信号增益谱取决于 $^4I_{13/2}$ 能级增益截面^[15]

$$\sigma_g = \beta\sigma_e - (1 - \beta)\sigma_a \quad (5)$$

式中, β 是激发态 $^4I_{13/2}$ 能级上 Er^{3+} 粒子数占掺杂总数的比例. σ_e 是 Er^{3+} 离子 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 能级跃迁时的受激发射截面, 可以依据 McCumber 理论^[16], 由 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 能级跃迁的吸收截面得到

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda)\exp[(\varepsilon - h\nu)/kT] \quad (6)$$

这里, 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, 其物理意义是保持温度不变, 把一个 Er^{3+} 离子从基态 $^4I_{15/2}$ 激发到能级 $^4I_{13/2}$ 所需要的自由能. 吸收截面由测量到的吸收谱确定

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{2.303}{Nl}OD(\lambda) \quad (7)$$

其中, $OD(\lambda)$ 为测量到的玻璃样品光密度, N 为 Er^{3+} 离子掺杂浓度, l 为玻璃样品厚度.

图 5 是在不同的 $^4I_{13/2}$ 能级 Er^{3+} 粒子数分布情形下, 得到的 BGN0 玻璃样品中 Er^{3+} 离子 $^4I_{13/2}$

能级增益截面曲线. 其中, 对应 $\beta=0$ 和 1 的增益截面曲线分别是 Er^{3+} 离子 $^4I_{13/2} \leftrightarrow ^4I_{15/2}$ 能级间的吸收截面和受激发射截面. 在实际应用中, 激发态 $^4I_{13/2}$ 能级上粒子数占掺杂 Er^{3+} 离子总数的比例, 即 β 值取决于泵浦光源的功率. 一般情况下, 很容易实现 $\beta=0.5$ 的粒子数反转分布, 由图 5 可见, 这时增益截面曲线呈现出了一个宽带 ($1523\sim 1650\text{nm}$) 平坦的分布特征, 揭示出组分为 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 的铋酸盐玻璃适合作为 C+L 波段区域宽带放大的增益基质.

图 6 是对应 $\beta=0.5$ 时增益截面峰值波长分别随玻璃中 Ce_2O_3 掺杂含量和 B_2O_3 组分含量的变化关系. 可以看到, 在 Ce_2O_3 共掺的掺 Er^{3+} 铋酸盐玻璃中, 峰值波长变化并不明显. 而在引入 B_2O_3 组分的掺 Er^{3+} 铋酸盐玻璃中, 随着 B_2O_3 组分含量的增加, 峰值波长移向长波段. 一般认为^[15,17], 增益截面的峰值波长越大, 以该掺 Er^{3+} 玻璃作为放大器增益介质时将得到更大的信号增益带宽,

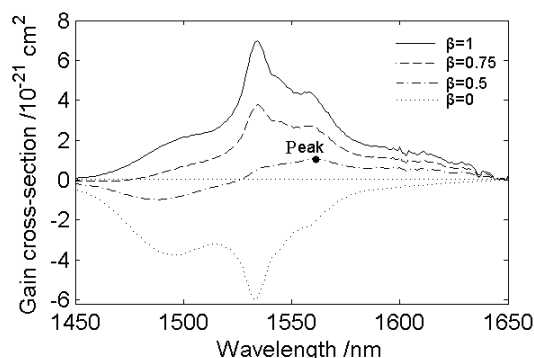


图 5 不同粒子数分布情形下 $^4I_{13/2}$ 能级增益截面曲线

Fig. 5 Gain cross-section of $^4I_{13/2}$ level for different population distribution

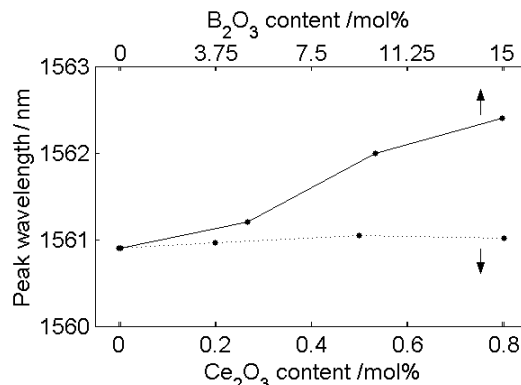


图 6 增益截面峰值波长分别随 Ce_2O_3 掺杂含量和 B_2O_3 组分含量的变化

Fig. 6 Peak wavelength of gain cross-section as a function of Ce_2O_3 and B_2O_3 contents

表 3 铋酸盐玻璃样品中 Er³⁺ 离子 1.55 μm 波段荧光发射有效带宽及峰值吸收截面 (σ_a) 和发射截面(σ_e)
Table 3 Effective width Δλ_{eff}, peak values of absorption (σ_a) and emission (σ_e) cross-section of Er³⁺ ion at 1.55 μm band in bismuth-based glasses

Samples	BGN0	BGN0.2	BGN0.5	BGN0.8	BGNB5	BGNB10	BGNB15
Δλ _{eff} /nm	65.0	65.8	65.4	65.1	66.4	68.2	69.5
σ _a /×10 ⁻²¹ cm ²	6.86	6.84	6.89	6.91	6.68	6.57	6.53
σ _e /×10 ⁻²¹ cm ²	6.99	6.93	6.90	6.99	6.75	6.64	6.60

说明在掺 Er³⁺ 铋酸盐玻璃中引入 B₂O₃ 组分能够进一步拓展 1.55 μm 波段荧光发射光谱带宽. 表 3 给出了 BGN 和 BGNB 铋酸盐玻璃系列样品中 Er³⁺ 离子 1.55 μm 波段荧光发射有效带宽及峰值吸收截面和发射截面. 其中, 有效带宽 Δλ_{eff} 以下式计算

$$\Delta\lambda_{\text{eff}} = \int \frac{I(\lambda)d\lambda}{I_{\text{max}}} \quad (8)$$

式中, $I(\lambda)$ 是测量到的波长 λ 处荧光发射强度, I_{max} 为峰值发射强度. 可以看到, 铋酸盐玻璃系列样品中 Er³⁺ 离子 ⁴I_{13/2} 能级荧光发射有效带宽与增益截面峰值波长的变化趋势相吻合.

4 结论

1. 在掺 Er³⁺:Bi₂O₃-GeO₂-Ga₂O₃-Na₂O 玻璃中引入 Ce³⁺ 离子, 通过 Er³⁺ 离子 ⁴I_{11/2} 能级与 Ce³⁺ 离子 ²F_{5/2} 能级间的能量传递, 提高了 Er³⁺ 离子 ⁴I_{11/2} → ⁴I_{13/2} 能级间无辐射跃迁速率, 减少了 ⁴I_{11/2} 能级上 Er³⁺ 离子数, 从而在很大程度上抑制了该能级的激发态吸收. 同时, 适量 Ce³⁺ 离子的引入进一步提高了 ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} 能级跃迁的总量子效率, 增强了 1.55 μm 波段荧光发射跃迁.

2. 在该玻璃中引入 B₂O₃, 通过对玻璃基质声子能量的提高, 显著提高了 Er³⁺:⁴I_{11/2} → ⁴I_{13/2} 能级多声子弛豫速率, ⁴I_{11/2} 能级上 Er³⁺ 离子数迅速减少, 而激发态吸收得到有效抑制. 同时, 伴随 B₂O₃ 组分的引入导致玻璃中 OH⁻ 基团浓度的提高, 减少了 ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} 能级跃迁的总量子效率, 削弱了 1.55 μm 波段荧光发射跃迁, 但 ⁴I_{13/2} 能

级增益截面峰值波长移向长波段, 1.55 μm 波段荧光发射跃迁带宽得到进一步拓展.

参考文献

- [1] 杨建虎, 戴世勋, 戴能利, 等 (YANG Jian-Hu, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18** (4): 751-758.
- [2] Wang X S, Nie Q H, Xu T F, *et al.* J. Opt. Soc. Am. B, 2007, **24** (4): 972-978.
- [3] 杨建虎, 戴世勋, 胡丽丽, 等. 中国激光, 2003, **30** (3): 267-270.
- [4] Hocde S, Jiang S, Peng X, *et al.* Opt. Mater., 2004, **25** (2): 149-156.
- [5] Shen S X, Richards B, Jha A. Opt. Express, 2006, **14** (12): 5050-5054.
- [6] Nandi P, Jose G. Opt. Commun., 2006, **265**: 588-593.
- [7] Nagamatsu K, Nagaoka S, Higashihata M, *et al.* Opt. Mater., 2004, **27** (2): 337-342.
- [8] Sun H T, Xu S Q, Dai S X, *et al.* J. Non-Cryst. Solids, 2005, **351** (3): 288-292.
- [9] Choi Y G, Kim K H. J. Appl. Phys., 2000, **88** (7): 3832-3839.
- [10] Hwa L G, Chang Y R, Szu S P. J. Non-Cryst. Solids, 1998, **231** (3): 222-226.
- [11] Shen X, Nie Q H, Xu T F, *et al.* Spectrochim. Acta Part A, 2007, **66** (2): 389-393.
- [12] Miyakawa T, Dexter D L. Phys. Rev. B, 1970, **1** (7): 2961-2969.
- [13] Judd B R. Phys. Rev., 1962, **127** (3): 750-761.
- [14] Ofelt G S. J. Chem. Phys., 1962, **37** (3): 511-520.
- [15] Xu J, Su L B, Li H J, *et al.* Opt. Mater., 2007, **29** (8): 932-935.
- [16] McCumber D E. Phys. Rev., 1964, **134** (2A): A299-A306.
- [17] Cho D H, Choi Y G, Kim K H. ETRI J., 2001, **23** (4): 151-157.