

高声子能量氧化物对掺铒碲酸盐玻璃光谱性质的影响

王 森, 周亚训, 戴世勋, 王训四, 沈 祥, 陈飞飞

(宁波大学 信息科学与工程学院, 宁波 315211)

摘 要: 在研制的 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 共掺低声子能量碲酸盐玻璃($\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$)中, 分别引入高声子能量 WO_3 、 SiO_2 和 B_2O_3 氧化物组分, 测试了玻璃样品 400~1700 nm 范围内的吸收光谱、1.53 μm 波段荧光光谱、 Er^{3+} 离子荧光寿命和拉曼光谱, 结合 McCumber 理论计算了 Er^{3+} 离子光谱参数. 结果表明: 高声子能量氧化物组分的引入, 能使声子参与的 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 离子间能量传递过程变得更为有效, 增加了 Er^{3+} 离子亚稳态能级 $^4\text{I}_{13/2}$ 上粒子数积累, 从而增强 1.53 μm 波段荧光发射. 另外, 高声子能量氧化物组分的引入还可以增加荧光半高宽(FWHM)和带宽品质因子($\sigma_e \times \text{FWHM}$). 研究结果对于获取具有优异光谱特性的掺 Er^{3+} 光纤放大器(EDFA)的玻璃基质具有实际意义.

关 键 词: 碲酸盐玻璃; $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 共掺; 能量传递; 1.53 μm 波段荧光

中图分类号: TQ171 文献标识码: A

Influence of High Phonon Energy Oxide on Spectroscopic Properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ Co-doped Tellurite Glasses

WANG Sen, ZHOU Ya-Xun, DAI Shi-Xun, WANG Xun-Si, SHEN Xiang, CHEN Fei-Fei

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

Abstract: High phonon energy oxides of WO_3 , SiO_2 and B_2O_3 were introduced into the $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ co-doped tellurite glass ($\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) with low phonon energy, respectively. The absorption spectra in the wavelength region of 400–1700 nm, fluorescence spectra of 1.53 μm band, fluorescence lifetimes of Er^{3+} and Raman spectra of the glasses were measured. The spectral parameters of Er^{3+} were calculated with the help of McCumber theory. It is shown that the energy transfer process between Er^{3+} and Ce^{3+} becomes more effectively when introducing the high phonon energy oxide, and the 1.53 μm band fluorescence emission corresponding to $\text{Er}^{3+}: ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ transition enhances accordingly due to the increased population of Er^{3+} in the $^4\text{I}_{13/2}$ level. Meanwhile, the fluorescence width at half magnitude (FWHM) and bandwidth quality factor ($\sigma_e \times \text{FWHM}$) can be improved with the introducing of high phonon energy oxide. The results provide practical significance to obtain the excellent spectroscopic glass host applied for the Er^{3+} -doped fiber amplifier (EDFA).

Key words: tellurite glass; $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ co-doping; energy transfer; 1.53 μm band fluorescence

收稿日期: 2011-09-01; 收到修改稿日期: 2011-10-31

基金项目: 国家自然科学基金(61178063); 浙江省研究生创新科研项目(YK2010048); 宁波市自然科学基金(2010A610172); 宁波“新型光电功能材料及器件”创新团队项目(2009B21007); 宁波大学王宽诚幸福基金; 胡岚优秀博士基金
National Natural Science Foundation of China (61178063); The Graduate Innovative Scientific Research Project of Zhejiang Province (YK2010048); Natural Science Foundation of Ningbo City (2010A610172); Ningbo Optoelectronic Materials and Devices Creative Team (2009B21007); K. C. Wong Magna Fund; Hu Lan Outstanding Doctoral Fund in Ningbo University

作者简介: 王 森(1986-), 男, 硕士研究生. E-mail: wangsen8091563@163.com

通讯作者: 周亚训, 教授. E-mail: zhouyaxun@nbu.edu.cn

通信网络和多媒体数据传输业务的迅速发展对于通信容量的需求日益增加,作为波分复用(WDM)光纤传输系统中的关键部件,掺 Er^{3+} 光纤放大器(EDFA)的增益品质因子和带宽品质因子需要适应实际需求.传统的石英基质 EDFA 工作在第三通信窗口 C 波段(1530~1565 nm)区域,其品质因子不甚理想.碲酸盐玻璃基质的掺 Er^{3+} 光纤放大器(Te-EDFA)的工作通信窗口可以扩展到 L 波段(1570~1620 nm)区域,并可实现 C+L 波段信号的宽带放大^[1-3].

工作于 1.53 μm 波段的 EDFA 通常采用 980 nm 或 1480 nm 波长的激光进行泵浦.为了实现低噪声系数和高输出功率放大,一般选用 980 nm 波长的泵浦方案^[4-5].但是对于碲酸盐玻璃而言,980 nm 波长的泵浦效率较低,这是由于碲酸盐玻璃基质的声子能量较小($\sim 750\text{ cm}^{-1}$),使得 Er^{3+} 离子从泵浦能级 $^4\text{I}_{11/2}$ 到亚稳态能级 $^4\text{I}_{13/2}$ 的多声子弛豫过程受到很大程度的抑制,不利于亚稳态能级 $^4\text{I}_{13/2}$ 上的 Er^{3+} 离子数积累以及 1.53 μm 波段光信号的放大.

为了提高 1.53 μm 波段光信号放大效率,对于 980 nm 波长的泵浦方式需要进行相应改进.目前,一种方案是在掺 Er^{3+} 碲酸盐玻璃中引入其它稀土离子,例如引入 Ce^{3+} 、 Eu^{3+} 或 Tb^{3+} 离子进行共掺^[6-7],利用 Er^{3+} 离子泵浦能级 $^4\text{I}_{11/2}$ 与这些稀土离子相应能级间的能量传递过程,来提高 Er^{3+} 离子从泵浦能级 $^4\text{I}_{11/2}$ 返回到亚稳态能级 $^4\text{I}_{13/2}$ 的无辐射跃迁速率,增加亚稳态能级 $^4\text{I}_{13/2}$ 上 Er^{3+} 离子数积累.另一种方案是在掺 Er^{3+} 碲酸盐玻璃中引入高声子能量玻璃组分,例如引入 P_2O_5 、 WO_3 、 SiO_2 和 B_2O_3 等氧化物,通过提高玻璃基质的最大声子能量,提高 Er^{3+} 离子从泵浦能级 $^4\text{I}_{11/2}$ 返回到亚稳态能级 $^4\text{I}_{13/2}$ 的多声子弛豫速率,以此增加亚稳态能级 $^4\text{I}_{13/2}$ 上 Er^{3+} 离子数积累.

结合以上两种实验方案,在对 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 共掺碲酸盐玻璃($\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$)研究的基础上,本工作进一步引入高声子能量氧化物 WO_3 、 SiO_2 和 B_2O_3 玻璃组分,研究并比较了玻璃基质声子能量的变化对于 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 离子间能量传递及光谱特性的影响,以期得到具有理想光谱特性的应用于宽带 EDFA 的碲酸盐玻璃基质.

1 研究方案

研究表明,稀土 Ce^{3+} 离子的 4f 组态仅由两个能级组成,即基态 $^2\text{F}_{5/2}$ 和激发态 $^2\text{F}_{7/2}$.碲酸盐玻璃中 Ce^{3+} 离子由基态 $^2\text{F}_{5/2}$ 到激发态 $^2\text{F}_{7/2}$ 的光谱吸收峰位于 2150 和 2400 cm^{-1} 附近,而 Er^{3+} 离子由 980 nm 泵

浦能级 $^4\text{I}_{11/2}$ 到亚稳态能级 $^4\text{I}_{13/2}$ 的光谱发射峰大约在 3600 cm^{-1} 处^[8].因此,两者间存在着大约 1200~1450 cm^{-1} 的能量失配 ΔE (图 1).显然,这个能量失配需要由玻璃基质声子参与来补偿.因此,碲酸盐玻璃中 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 离子之间的能量传递($\text{Er}^{3+}:^4\text{I}_{11/2} + \text{Ce}^{3+}:^2\text{F}_{5/2} \rightarrow \text{Er}^{3+}:^4\text{I}_{13/2} + \text{Ce}^{3+}:^2\text{F}_{7/2}$)是一种基于声子辅助的能量传递过程,参与的声子数在很大程度上影响着能量传递效率.在 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 共掺碲酸盐玻璃中,通过引入高声子能量玻璃组分,适当提高玻璃基质声子能量可以更好地匹配存在的能量差 ΔE ,就有可能减少能量传递过程中参与的声子数,从而提高 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 离子间能量传递效率,最终提高 1.53 μm 波段荧光强度.

2 样品制备和测试

2.1 样品制备

实验选取组分为 $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 的 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 共掺碲酸盐玻璃,分别引入 WO_3 、 SiO_2 和 B_2O_3 高声子能量氧化物组分.玻璃系列一: $(80-x)\text{TeO}_2\text{-}10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}10\text{TiO}_2\text{-}x\text{WO}_3\text{-}0.5\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}0.75\text{Ce}_2\text{O}_3$ ($x=0$ 、3mol%、6mol%、9mol%、12mol%),依次标记为 TC、TCW1、TCW2、TCW3 和 TCW4.系列二: $(80-y)\text{TeO}_2\text{-}10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}10\text{TiO}_2\text{-}y\text{SiO}_2\text{-}0.5\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}0.75\text{Ce}_2\text{O}_3$ ($y=0$ 、3mol%、6mol%、9mol%、12mol%),依次标记为 TC、TCS1、TCS2、TCS3 和 TCS4.系列三: $(80-z)\text{TeO}_2\text{-}10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}10\text{TiO}_2\text{-}z\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.5\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}0.75\text{Ce}_2\text{O}_3$ ($z=0$ 、1.5mol%、3mol%、4.5mol%、6mol%),依次标记为 TC、TCB1、TCB2、TCB3 和 TCB4.样品制备中所用原料纯度均为分析纯,其中 B_2O_3 是以 H_3BO_3 成分引入, Er^{3+} 和 Ce^{3+} 离子分别由 Er_2O_3 和 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 成份以外掺方式引入.作为对比,同时研

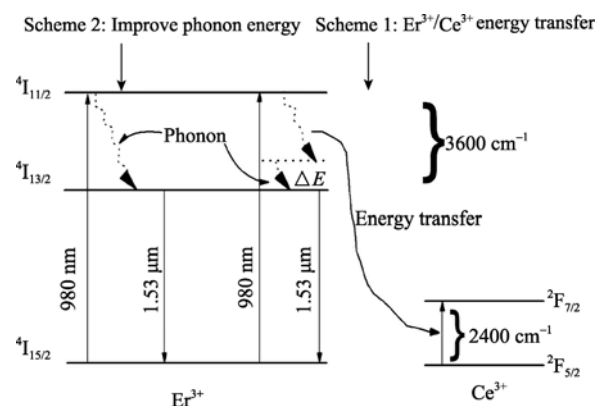


图 1 两种提高 1.53 μm 波段荧光强度的实验方案
Fig. 1 Two experimental schemes to improve the 1.53 μm band fluorescence intensity

制了 Er^{3+} 离子单掺碲酸盐玻璃 $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}10\text{TiO}_2$ (标记为 T). 按照上述组分配比精确称取 10 g 配合料经充分均匀混合, 倒入容积为 30 mL 的 Al_2O_3 坩锅中, 置于 $1000\sim 1100^\circ\text{C}$ 的硅碳棒高温炉中熔融反应 30 min. 在熔融反应过程中进行不断搅拌, 然后经澄清后取出浇入预热的铜制模具中, 成型后移入至精密温控马弗炉中进行退火, 退火温度点低于玻璃转变温度 10°C 左右, 保温 2 h 后再以 $10^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率降至室温. 将退火后的玻璃加工成 $\phi 10\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 两面抛光的玻璃薄片, 以进行下一步的光谱测试.

2.2 性能测试

玻璃样品吸收光谱采用美国 Perkin-Elmer 公司的 Lambda 950 UV/VIS/NIR 型分光光度计测试, 测量范围 $400\sim 1700\text{ nm}$. $1.53\text{ }\mu\text{m}$ 波段荧光光谱和可见上转换发光光谱采用法国 J-Y 公司的 TRIAX 550 型荧光光谱仪测试, 选用 980 nm 波长激光二极管(LD)作为激励源. Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级荧光寿命采用美国 Tektronix 公司 100M TDS1012 型数字存储示波器测试, 选用 980 nm 波长 LD 作为脉冲激励源, 由示波器衰减曲线读出. 拉曼光谱采用英国 Renishaw 公司显微拉曼仪测试. 玻璃样品的折射率采用 Sairon 公司 SPA-4000 型棱镜耦合仪测试, 样品密度测试采用阿基米德法, 选用纯净水作为测试溶液. 同时, 采用捷克 Tescan VEGA 3 SBH 型扫描电子显微镜测试了玻璃样品的能量色散图谱(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS), 用于玻璃样品的成份分析. 所有测试在室温下进行.

3 结果与讨论

3.1 吸收光谱

图 2 为实验测量得到的玻璃样品 T、TC、TCW1、TCB1 和 TCS1 的吸收光谱. 光谱中每一个吸收峰均标示出了 Er^{3+} 离子的各个激发态能级, 分别表示 Er^{3+} 离子由基态能级 $^4\text{I}_{15/2}$ 到这些激发态能级的吸收跃迁. 由图 2 可见, 在 Er^{3+} 离子单掺玻璃样品中引入 Ce^{3+} 离子共掺后, 玻璃样品的紫外波段吸收截止波长明显向长波方向偏移(红移), 这时 Er^{3+} 离子 $^2\text{H}_{11/2}$ 能级以上的吸收峰已无法显现. 这是因为 Ce^{3+} 离子构型间跃迁吸收($4\text{f}^1:2\text{F}_{5/2}\rightarrow 4\text{f}^0, 5\text{d}^1$)位于可见光波段的结果^[9-10].

随着玻璃中 Ce^{3+} 离子和 WO_3 、 B_2O_3 和 SiO_2 氧化物组分的引入, 各吸收峰略有增大, 而峰值波长几乎没有改变. 峰值波长取决于基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级的最

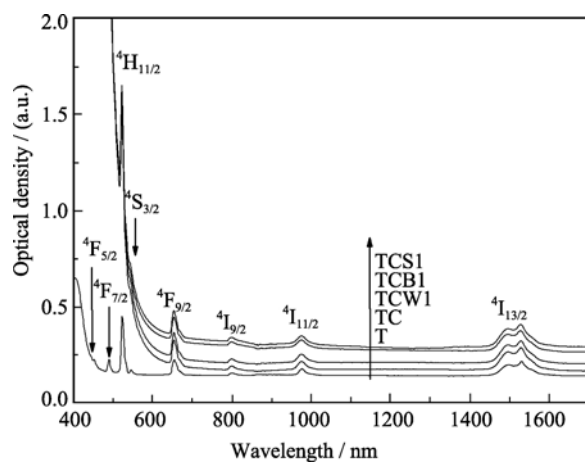


图 2 碲酸盐玻璃中 Er^{3+} 离子的吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectra of Er^{3+} in tellurite glasses

低 Stark 子能级与相应各激发态能级的最低 Stark 子能级之间的吸收跃迁. 峰值波长不变, 说明 Ce^{3+} 离子和各氧化物组分的引入没有影响到最低 Stark 子能级的位置. 但它们的引入不可避免地增加了玻璃网络结构的复杂性, 引起 Er^{3+} 离子配位环境的改变, 这会在一定程度上加剧每个能级中 Stark 子能级的分裂以及增强各能级 Stark 子能级之间的跃迁, 使跃迁谱线得以展宽.

3.2 拉曼光谱

图 3 是 TC 和 TCW 玻璃样品在 $200\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的 Raman 光谱, 由图可见, TC 玻璃中 Raman 光谱在 420 、 657 和 750 cm^{-1} 处存在着三个特征峰, 分别对应于玻璃结构中 Te-O-Te 键的对称伸缩和弯曲振动、 $[\text{TeO}_4]$ 双三角锥体中 Te-O 键的反对称伸缩振动以及 $[\text{TeO}_3]$ 三角锥体和畸变 $[\text{TeO}_{3+1}]$ 三角锥体中 Te-O 单键和 Te=O 双键的弯曲振动^[11-13]. 对于 TC 玻璃中的 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 离子间能量传递过程 $1200\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ 左右的能量失配一般需要两个基质

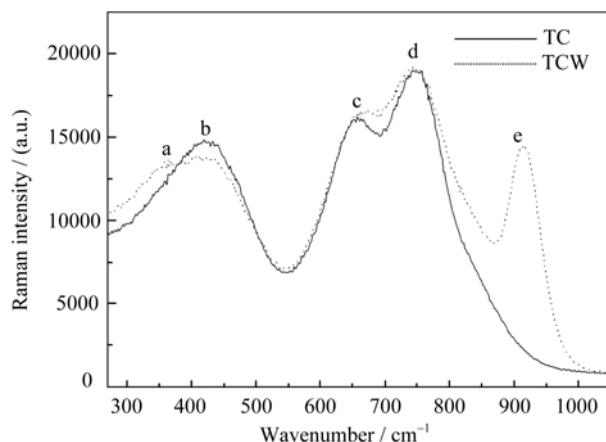


图 3 TC 和 TCW 玻璃的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of TC and TCW glasses

声子参与协助. 同时看到, 在 TC 玻璃中引入 WO_3 组分后的 TCW 玻璃样品中, 出现了两个新的拉曼谱峰, 分别位于 360 和 915 cm^{-1} 处. 它们对应于 $[\text{WO}_6]$ 八面体结构中 $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ 键的弯曲振动和 $[\text{WO}_4]$ 四面体结构中 $\text{W}-\text{O}$ 单键和 $\text{W}=\text{O}$ 双键的伸缩振动^[11-13]. 相对于 TC 玻璃, TCW 玻璃中基质最大声子能量由 750 cm^{-1} 提高至 915 cm^{-1} . 因此, 前述的 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 离子间能量失配仅需要一大一小两个声子参与协助就可以补偿, 这种能量传递方式的效率可能会更高.

图 4 是 TCS 和 TCB 玻璃样品的 Raman 光谱. 相比于图 2 中的 TC 玻璃, 引入 SiO_2 组分的 TCS 玻璃样品中在 1220 和 1350 cm^{-1} 处产生了两个新的拉曼谱峰, 它们分别对应于 $\text{Si}-\text{O}$ 单键和 $\text{Si}=\text{O}$ 双键的伸缩振动^[14-15]. 而在引入 B_2O_3 组分的 TCB 玻璃样品中在 1420 cm^{-1} 处多了一个拉曼谱峰, 对应于 $[\text{BO}_3]$ 基团中 $\text{B}-\text{O}$ 键的伸缩振动^[16]. 因此在 TCS 和 TCB 玻璃中, $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 离子能量传递过程中的能量失配仅需要一个基质声子参与协助即可. 显然, 这样的玻璃基质对于 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 离子间的能量传递是比较理想的.

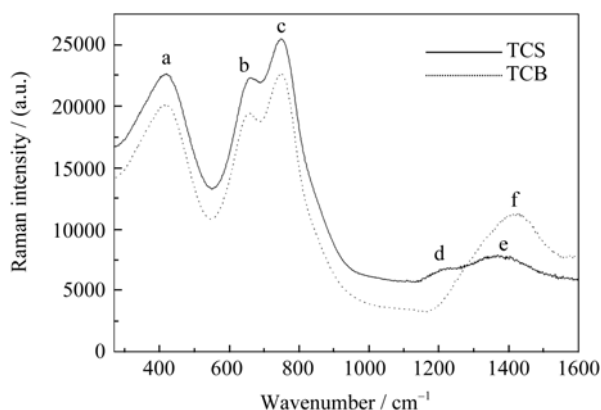


图 4 TCS 和 TCB 玻璃的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectra of TCS and TCB glasses

3.3 Er^{3+} 离子 $1.53\text{ }\mu\text{m}$ 波段荧光

在 TC 玻璃中分别引入高声子能量 WO_3 、 SiO_2 和 B_2O_3 氧化物组分后, 实验测量得到的 Er^{3+} 离子 $1.53\text{ }\mu\text{m}$ 波段荧光光谱如图 5 所示. 由图 5 可见, 引入高声子能量组分后, $1.53\text{ }\mu\text{m}$ 波段荧光强度发生了预期的变化, 都得到了一定程度的提高. 说明它们的引入促进了 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 离子间的能量传递过程, 提高了亚稳态能级 $^4\text{I}_{13/2}$ 上 Er^{3+} 离子数的积累.

但是, 三种高声子能量氧化物组分的引入对于 $1.53\text{ }\mu\text{m}$ 波段荧光强度的影响是有差异的. 实验发现, 在 TC 玻璃中引入 WO_3 组分后, 随着 WO_3 组分含量的增加, 荧光强度相应地逐渐增强, 但这种增强并不是很明显. 这可能是由于引入 WO_3 组分后, 玻璃基质的最大声子能量仅是由 750 cm^{-1} 提高至 915 cm^{-1} , 对于存在着 $1200\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ 能量失配的 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 离子间传递, 实现一个完整的能量传递过程仍需要两个声子(一大一小)参与的结果. 根据 Miyakawa-Dexter 能量传递理论^[17], 玻璃基质最大声子能量的提高, 将会使具有声子能量最大的那个声子在能量传递过程中的参与作用更为重要并且贡献更大, 这是引入 WO_3 组分后, 相对于 TC 玻璃, TCW 玻璃的荧光强度得到一定程度增强的原因. 而在引入 SiO_2 和 B_2O_3 氧化物组分的 TCS 和 TCB 玻璃样品中, 荧光强度的增强作用非常明显. 例如在引入 $9\text{ mol}\%$ SiO_2 的 TCS3 玻璃样品中, 荧光强度提高了 60% 左右, 在引入 $1.5\text{ mol}\%$ B_2O_3 的 TCB1 玻璃样品中, 荧光强度提高了 35% 左右. 这是由于 SiO_2 和 B_2O_3 组分的引入, 玻璃基质的最大声子能量分别提高至 1350 和 1420 cm^{-1} , 这与 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 离子间的能量失配($1200\sim 1450\text{ cm}^{-1}$)达到了很好的匹配, 因而只需要一个声子的参与就可完成能量补偿或能量传递. 显然, 相比于前面 TC 或 TCW 玻璃中需要两个声子参与的情形, TCS 和 TCB 玻璃中, $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$

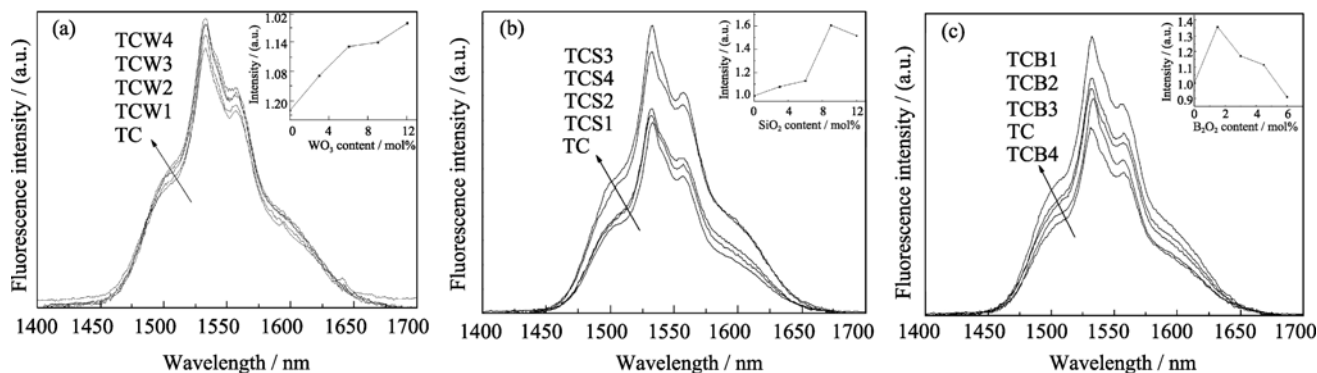


图 5 TCW、TCS 和 TCB 玻璃中 $1.53\text{ }\mu\text{m}$ 波段荧光光谱

Fig. 5 Fluorescence spectra of $1.53\text{ }\mu\text{m}$ band in the TCW, TCS and TCB glasses

离子间的能量传递效率将大大提高. 因此, 1.53 μm 波段荧光强度得到明显增强. 然而随着 SiO_2 和 B_2O_3 组分含量的继续增加, 尤其对于 B_2O_3 组分情形, 荧光强度反而减弱. 这可能是由于伴随着玻璃基质声子能量的增大, Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 能级间的多声子弛豫速率也得到了一定程度的提高, 这个多声子弛豫过程使处于亚稳态 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级上的 Er^{3+} 离子通过无辐射跃迁方式快速返回到基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级, 相应地参与 1.53 μm 波段荧光辐射跃迁过程的 Er^{3+} 离子减少. 另外, 由于 B_2O_3 组分是以 H_3BO_3 原料引入的, 在高温溶制过程中存在着分解反应: $\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, 产生的水分子极易被熔融态下的玻璃样品吸收, 因此制备的玻璃样品中会残留较多的 OH 基. 玻璃样品中残留的 OH 基是稀土 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的一个重要荧光猝灭中心^[18], 因此, 对于 TCB 玻璃, 荧光强度的减弱更为明显. 以上结果说明, 为实现 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 离子间能量传递效率和 1.53 μm 波段荧光强度的最大化, 应引入适当含量的高声子能量玻璃组分.

测量到的玻璃样品 TCW3 的能量色散图谱 (EDS) 如图 6 所示, 可以观察到 Te、O、Bi、W 和 Ti 原子的谱峰, 谱峰强度的相对大小与实际玻璃组分配比中的原子含量基本一致, 说明高温熔融的玻璃制备过程对于样品组分原子的挥发等影响不大. 同时, EDS 图谱中也存在微弱的 Al 原子谱峰, 这是由坩埚的 Al_2O_3 组分引入的. Al_2O_3 组分的引入可以在一定程度上提高 Er^{3+} 离子 1.53 μm 波段荧光强度^[19], 但由四种玻璃样品中 Al 原子的百分比含量可知(参见插图), 相对于玻璃 TC 样品, 引入高声子能量氧化物后的 TCW3、TCS3、TCB3 样品中的 Al 原子含量变化不大, 差别很小, 仅在 1at% 左右. 因

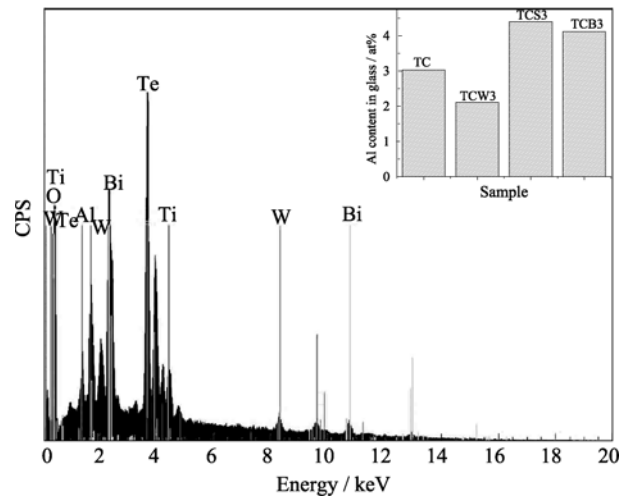


图 6 TCW3 玻璃的 EDS 图谱
Fig. 6 EDS spectrum of TCW3 glass

此, 可以认为引入高声子能量 WO_3 、 SiO_2 和 B_2O_3 氧化物组分后, 玻璃样品中 Er^{3+} 离子 1.53 μm 波段荧光强度的增强主要是由声子能量的变化导致的, Al 离子引入的影响是次要的.

在提高 1.53 μm 波段荧光强度的同时, 高声子能量 WO_3 、 SiO_2 和 B_2O_3 氧化物的引入对荧光半高宽 (FWHM) 也有明显的展宽作用. 这是因为它们本身也是玻璃网络形成体, 在玻璃网络中引入了新的结构单元, 增加了 Er^{3+} 离子周围配位形式的多样化和复杂化, 使得 Stark 子能级分裂加剧, 导致跃迁谱线非均匀展宽, 相应地 FWHM 得以提高, 具体 FWHM 数据列于表 1 中. 从表 1 还可以看到, 引入 WO_3 、 SiO_2 和 B_2O_3 组分后, 相比于 TC 玻璃, TCW、TCS 和 TCB 玻璃中 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的荧光寿命 τ_m 均有不同程度的降低, 且 TCB 玻璃降低得更为明显. 其原因如前所述, 即当玻璃基质中最大声子能量提高后, 一定程度上加快了 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 能级间多声子弛豫速率.

3.4 放大品质因子

光纤放大器要实现宽带和高增益放大, 荧光半高宽 (FWHM)、峰值受激发射截面 σ_e 和荧光寿命 τ_m 是其三个重要的光谱参数. 放大器增益介质的放大品质主要由增益品质因子和带宽品质因子来描述, 其中带宽品质因子常用峰值受激发射截面与荧光半高宽的乘积 ($\sigma_e \times \text{FWHM}$) 大小来衡量, 而增益品质

表 1 碲酸盐玻璃中 Er^{3+} 离子受激发射截面 (σ_e)、荧光半高宽 (FWHM)、荧光寿命 (τ_m) 和放大品质因子 ($\sigma_e \times \text{FWHM}$, $\sigma_e \times \tau_m$)

Table 1 The stimulated emission cross-sections (σ_e), FWHM, fluorescence lifetimes (τ_m), and amplifying quality factors ($\sigma_e \times \text{FWHM}$, $\sigma_e \times \tau_m$) of Er^{3+} in tellurite-based glasses					
Sample	σ_e /($\times 10^{-21}$, cm^2)	FWHM /nm	τ_m /ms	$\sigma_e \times \text{FWHM}$ /($\times 10^{-21}$, $\text{cm}^2 \cdot$ nm)	$\sigma_e \times \tau_m$ /($\times 10^{-21}$, $\text{cm}^2 \cdot$ ms)
TC	6.74	56	2.90	377.44	19.55
TCW1	7.07	61	2.73	431.27	19.30
TCW2	6.94	62	2.74	430.28	19.02
TCW3	7.17	63	2.75	451.71	19.72
TCW4	7.09	64	2.76	453.76	19.57
TCS1	6.58	64	2.87	421.12	18.88
TCS2	6.47	63	2.77	407.61	17.92
TCS3	6.62	64	2.83	423.68	18.73
TCS4	6.40	68	2.84	435.20	18.18
TCB1	6.47	61	2.48	394.67	16.05
TCB2	6.09	66	2.18	401.94	13.28
TCB3	6.37	65	2.16	414.05	13.76
TCB4	6.45	64	1.79	412.80	11.55

因子则用峰值受激发射截面和荧光寿命的乘积 ($\sigma_e \times \tau_m$) 大小来衡量, 它们的乘积越大, 其放大品质越好^[20-21]. 表 1 列出了 Er^{3+} 离子在 TC、TCW、TCS 和 TCB 玻璃中的光谱参数和放大品质因子, 其中 FWHM 由图 5 荧光谱直接得到, 荧光寿命是由测量到的 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级荧光衰减曲线通过单指数拟合得到, 而受激发射截面 $\sigma_e(\lambda)$ 则根据 McCumber 理论^[22], 由 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 能级间跃迁的吸收截面 $\sigma_a(\lambda)$ 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, 其物理意义是保持温度不变, 把一个 Er^{3+} 离子从基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 激发到亚稳态能级 $^4\text{I}_{13/2}$ 所需要的自由能. 吸收截面由前面实验测量到的吸收光谱确定:

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

式中 $OD(\lambda)$ 为光密度, N 为 Er^{3+} 离子掺杂浓度, L 为玻璃样品厚度.

由表 1 可见, 在 TC 玻璃中引入高声子能量 WO_3 、 SiO_2 和 B_2O_3 氧化物组分后, 带宽品质因子均大幅增加, 说明含有 WO_3 、 SiO_2 和 B_2O_3 组分的碲酸盐玻璃适合于作为宽带放大用的玻璃基质. 不过在 TCS 和 TCB 玻璃中, 增益品质因子出现了一定程度的下降, 尤其对于后者, 这主要是荧光寿命下降的结果.

4 结论

针对 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 离子间能量传递过程中存在的能量失配情况 ($1200 \sim 1450 \text{ cm}^{-1}$), 在低声子能量 ($\sim 750 \text{ cm}^{-1}$) 的碲酸盐玻璃中分别引入高声子能量氧化物组分 WO_3 、 SiO_2 和 B_2O_3 , 通过提高玻璃基质的最大声子能量, 使其达到适合于弥补 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 离子能量失配或适合于 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 离子能量传递的状态, 提高 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 离子间能量传递效率, 从而增强 $1.53 \mu\text{m}$ 波段荧光强度. 另外, WO_3 、 SiO_2 和 B_2O_3 组分的引入, 大幅提高了荧光半高宽 FWHM 和带宽品质因子, 但是 B_2O_3 组分的引入也显著弱化了增益品质因子. 因此, 作为应用于 $1.53 \mu\text{m}$ 波段高增益和宽带放大的玻璃基质, 可以有选择性地引入高声子能量氧化物玻璃组分, 同时采取一定除水等措施, 提高 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的荧光寿命.

参考文献:

[1] Jlassi I, Elhouichet H, Ferid M, *et al.* Judd-Ofelt analysis and im-

- provement of thermal and optical properties of tellurite glasses by adding P_2O_5 . *Journal of Luminescence*, 2010, **130**(12): 2394–2401.
- [2] 吴昭君, 孙江亭, 张家骅, 等. 新型掺铒碲酸盐玻璃光谱性质和热稳定性研究. *光电子·激光*, 2008, **19**(8): 1067–1071.
- [3] Mori A, Sakamoto T, Kobayashi K, *et al.* $1.58\text{-}\mu\text{m}$ broad-band erbium-doped tellurite fiber amplifier. *Journal of Lightwave Technology*, 2002, **20**(5): 794–799.
- [4] Kuroiwa Y, Sugimoto N, Ochiai K, *et al.* Fusion Spliceable and High Efficient Bi_2O_3 Based EDF for Short Length and Broadband Application Pumped at 1480 nm . *OFC'2001*, **Tu15-1**: 1–3.
- [5] 傅永军, 简伟, 郑凯, 等. 不同泵浦方式下 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺光纤放大器的自发辐射谱. *光电子·激光*, 2006, **17**(7): 803–806.
- [6] Shen S, Richards B, Jha A. Enhancement in pump efficiency at 980 nm in Er^{3+} , $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ doped tellurite glass fibers. *Optics Express*, 2006, **14**(12): 5050–5054.
- [7] Yang J H, Zhang L Y, Wen L, *et al.* Comparative investigation on energy transfer mechanisms between Er^{3+} and Ce^{3+} (Eu^{3+} , Tb^{3+}) in tellurite glasses. *Chemical Physics Letters*, 2004, **384**: 295–298.
- [8] Choi Y G, Kim K H. Comparative study of energy transfers from Er^{3+} to Ce^{3+} in tellurite and sulfide glasses under 980 nm excitation. *Journal of Applied Physics*, 2000, **88**(7): 3832–3839.
- [9] Slack G A, Dole S L, Tsoukala V, *et al.* Optical absorption spectrum of trivalent cerium in Y_2O_3 , $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$, ThO_2 , and related compounds. *Journal of the Optical Society of America B*, 1994, **11**(6): 961–974.
- [10] Qiu J, Shimizugawa Y, Iwabuchi Y, *et al.* Photostimulated luminescence in Eu-doped fluoroaluminate glasses. *Applied Physics Letters*, 1997, **71**(6): 759–761.
- [11] Heo J, Lam D, Sigel G H, *et al.* Spectroscopic analysis of the structure and properties of alkali tellurite glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, **75**(2): 277–281.
- [12] Himei Y, Osaka A, Nanba T, *et al.* Coordination change of Te atoms in binary tellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1994, **177**: 164–169.
- [13] 陈东丹, 张勤远, 姜中宏 (CHEN Dong-Dan, *et al.*). 混合形成体对掺铒碲酸盐玻璃的热力学稳定性和发光性能的影响. *物理学报 (Acta Phys. Sinica)*, 2010, **59**(8): 5796–5802.
- [14] Okuno M, Reynard B, Shimada Y, *et al.* A Raman spectroscopic study of shock-wave densification of vitreous silica. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1999, **26**(2): 304–311.
- [15] 曹娟, 张兆慧, 徐灿. SiO_2 纳米线中拉曼光谱的理论研究. *原子与分子物理学报*, 2011, **28**(1): 31–35.
- [16] Blaszczyk K, Adameczyk A. Infrared studies of devitrification of glasses in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ system. *Journal of Molecular Structure*, 2001, **596** (1/2/3): 61–68.
- [17] Miyakawa T, Dexter D L. Phonon sidebands, Multiphonon relaxation of excited states, and phonon-assisted energy transfer between ions in solids. *Physical Review B*, 1970, **1**(7): 2961–2969.
- [18] Yan Y C, Faber A J, Waal H D. Luminescence quenching by OH groups in highly Er-doped phosphate glasses. *Journal of Non-crystalline Solids*, 1995, **181**(3): 283–290.
- [19] 王森, 周亚训, 戴世勋, 等. 掺 Er^{3+} 碲酸盐玻璃光谱性质和热稳定性的提高研究. *光电工程*, 2011, **38**(6): 93–98.
- [20] Naftaly M, Shen S, Jha A. Tm^{3+} -doped tellurite glass for a broadband amplifier at $1.47 \mu\text{m}$. *Applied Optics*, 2000, **39**(27): 4979–4984.
- [21] 戴世勋, 徐铁峰, 聂秋华, 等 (DAI Shi-Xun, *et al.*). 荧光俘获效应对掺铒氧化物玻璃光谱性质的影响. *物理学报 (Acta Phys. Sinica)*, 2006, **55**(3): 1479–1485.
- [22] McCumber D E. Theory of phonon-terminated optical masers. *Physical Review*, 1964, **134**(2A): A299–A306.