

文章编号:1001-5078(2007)09-0837-04

掺 Er^{3+} 硒锌铋酸盐玻璃光谱特性研究

黄 炜¹,屠明亮²,张旭东³,戴世勋³,沈 祥³,王训四³,徐铁峰³

(1. 杭州师范学院理学院物理系,浙江 杭州 310036;2. 绍兴托普信息职业技术学院基础学部,
浙江 绍兴 312000;3. 宁波大学信息科学与工程学院,浙江 宁波 315211)

摘要: 制备了掺铒碲锌铋酸盐玻璃样品 $84.5\text{TeO}_2 - (15-x)\text{ZnO} - x\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0.5\text{mol\% Er}_2\text{O}_3$ ($\text{TZB } x=0, 2, 4, 6, 8, 10\text{mol\%}$)。测试和分析了玻璃样品的吸收光谱、荧光光谱和 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 能级寿命等参数。根据 McCumber 理论,计算了 Er^{3+} 受激发射截面 ($\sigma_e^{\text{peak}} = (6.31 \sim 8.57) \times 10^{-21} \text{cm}^2$)、并测量了 Er^{3+} 荧光半高度 ($\text{FWHM} = 65 \sim 70\text{nm}$)。结果表明:适量 Bi_2O_3 ($\sim 6\text{mol\%}$) 的引入,能较好地改善玻璃样品 FWHM, σ_e^{peak} , ${}^4\text{I}_{13/2}$ 能级寿命和量子效率等光谱参数。

关键词: Judd-Ofelt 理论;光谱特性;McCumber 理论;碲锌铋酸盐玻璃

中图分类号:O433.5 文献标识码:A

Investigation on Spectroscopic Properties of Er^{3+} -doped $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ Glasses

HUANG Wei¹, TU Ming-liang², ZHANG Xu-dong³, DAI Shi-xun³,
SHENG Xiang³, WANG Xun-si³, XU Tie-feng³

(1. Department of Physics, Science Institute, Hangzhou Teacher College, Hangzhou 310012, China;

2. Shaoxing Top Institute of Information and Technology, Shaoxing 312000, China;

3. Faculty of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: A series of $84.5\text{TeO}_2 - (15-x)\text{ZnO} - x\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0.5\text{mol\% Er}_2\text{O}_3$ ($\text{TZB } x=0, 2, 4, 6, 8, 10\text{ mol\%}$) tellurite glasses were prepared. The absorption spectra, emission spectra, lifetime of ${}^4\text{I}_{13/2}$ level were measured and investigated. The stimulated emission cross-section ($\sigma_e = 6.31 \sim 8.57 \times 10^{-21} \text{cm}^2$) of Er^{3+} ions was calculated by McCumber theory and the full width at half maximum ($\text{FWHM} = 65 \sim 70\text{nm}$) of $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ emission was measured. The results indicate that in tellurite zinc glasses, proper amount of Bi_2O_3 ($\sim 6\text{mol\%}$) can be used as a modifier to improve FWHM, σ_e , lifetime of ${}^4\text{I}_{13/2}$ level, quantum efficiency of Er^{3+} ions.

Key words: Judd-Ofelt theory; spectroscopic properties; McCumber theory; $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ glasses

1 引言

近年来,随着计算机网络、宽带综合业务数值网的飞速发展,长距离光纤传输对提高密集波分复用系统(DWDM)传输容量的需求日益增长,传统的掺 Er^{3+} 石英光纤放大器(EDFA)由于其带宽的限制($\sim 35\text{nm}$)已不能满足这种需求。因此,寻找在通讯窗口具有更宽且平坦的增益光谱的基质材料非常关键^[1-2]。目前,国内外研究者正积极探索各种具有宽带 $1.5\mu\text{m}$ 发射的掺 Er^{3+} 玻璃体系。研究发现,掺

Er^{3+} 碲酸盐玻璃和铋酸盐玻璃在光通信 $1.5\mu\text{m}$ 窗口处具有较大的发射截面和较宽的荧光半高宽,而受到广大研究者所重视^[3-4]。但到目前为止,有关通过引入 Bi_2O_3 来改善掺 Er^{3+} 碲酸盐玻璃的研究

基金项目:浙江省自然科学基金(No. Y104498);浙江省科技厅项目(No. 2005C31014)。

作者简介:黄 炜(1959-),男,讲师,主要研究方向激光材料和特种光纤研究。

收稿日期:2007-01-27;修订日期:2007-03-23

极少。本文制备掺 Er^{3+} 硼锌铋玻璃, 讨论和分析了 Bi_2O_3 含量对玻璃密度、折射率等物理性能以及 Er^{3+} 1.5 μm 波段荧光半高宽 FWHM, 受激发射截面 σ_e^{peak} , 荧光寿命 τ_m 等光谱特性的影响。并比较了 Er^{3+} 在不同基质玻璃中的光谱性质, 讨论了这种新型硼锌铋酸盐作为宽带光纤放大器基质材料的可能性。

2 实验方法

2.1 样品制备和性能测试

玻璃 $84.5\text{TeO}_2 - (15-x)\text{ZnO} - x\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0.5\text{mol\% Er}_2\text{O}_3$ (TZB $x = 0, 2, 4, 6, 8, 10\text{mol\%}$) 根据 Bi_2O_3 含量的增加, 玻璃依次命名为 TZB1 ~ TZB6。样品制备原料均为分析纯, 分别以 TeO_2 , ZnO , Bi_2O_3 , Er_2O_3 的形式引入, 纯度为 99.9%。各称取混合料 10g, 混合均匀, 放入铂金坩埚中在 850 硅碳棒电炉中熔制 30min, 然后将熔融态的液体倒入到预先加热的铁模中, 置于 320°C 退火炉中退火。将退火后的玻璃磨制成 10mm × 10mm × 1.2mm 两面抛光的玻璃样品, 用于各项光谱性质测试。

采用排水失重法测玻璃密度; 采用最小偏向法测玻璃折射率。吸收光谱用 Perkin-Elmer-Lambda 900UV/VIS/NIR 型分光光度仪测试, 测量范围为 300 ~ 1700nm; 荧光光谱和上转换发光谱用法国 J-Y 公司的 TRIAX550 型光谱仪记录, 功率为 2W, 波长为 980nm 的 LD 作为泵浦源。荧光寿命测量时采用脉冲宽度为 30ns, 频率为 50Hz 的 980nm LD 作为激发源, 通过示波器测量荧光寿命。所有测试均在室温下进行, 结果如表 1 所示。

表 1 玻璃密度 ρ , 折射率 n , Er^{3+} 离子浓度 N_{Er} , 峰值吸收截面 σ_a^{peak} 和模拟发射吸收截面 σ_e^{peak} 以及自发辐射机率 A_{rad}

Tab. 1 the weight density ρ , refractive index n , Er^{3+} concentration N_{Er} , peak of absorption cross-section σ_a^{peak} and stimulated emission cross-section σ_e^{peak} , spontaneous emission probability A_{rad}

Glasses	ρ $/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	n	$N_{\text{Er}}/$ $(\times 10^{20} \text{cm}^{-3})$	$\sigma_a^{\text{peak}}/$ $(\times 10^{-21} \text{cm}^2)$	$\sigma_e^{\text{peak}}/$ $(\times 10^{-21} \text{cm}^2)$	$A_{\text{rad}}/$ s^{-1}
TZB1	5.537	2.051	2.254	5.81	6.31	259.8
TZB2	5.612	2.074	2.172	5.97	6.48	272.8
TZB3	5.747	2.098	2.119	6.26	6.88	286.8
TZB4	5.823	2.121	2.050	6.68	7.22	300.8
TZB5	5.979	2.146	2.014	7.25	7.88	314.8
TZB6	6.113	2.169	1.975	7.93	8.57	320.8

3 结果与讨论

3.1 吸收光谱和理论分析

图 1 为 Er^{3+} 在 TZB1 玻璃样品中吸收光谱。如

图中所示,每一个吸收峰值均由 Er^{3+} 激发态能级标示。由于硼锌铋酸盐玻璃的紫外吸收截止波长约位于 400nm 附近, 所以 Er^{3+} 由基态向更高能级的跃迁无法在吸收光谱中显示^[5]。

稀土离子跃迁的吸收截面定义为^[5]:

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{2.303 \log(I_0/I)}{NL} \quad (1)$$

式中, $\log(I_0/I)$ 是玻璃吸收光密度; N 为单位体积的稀土离子掺杂浓度(单位为 ions/cm³); L 是样品的厚度(单位为 cm)。表 1 给出了根据式(1)计算出在 TZB 玻璃系统中 Er^{3+} 跃迁的峰值吸收截面 σ_a^{peak} 。由表中可以看出: 随着 Bi_2O_3 含量增加, Er^{3+} 在 1.5 μm 波段的峰值吸收截面不断增加, 在 TZB6 玻璃中达到最大值 $7.93 \times 10^{-21} \text{cm}^2$ 。

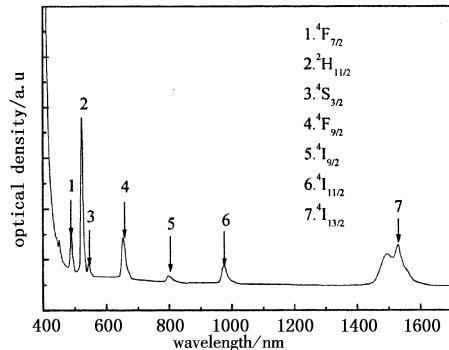


图 1 掺 Er^{3+} TZB1 玻璃的吸收光谱

Fig. 1 the absorption spectra of Er^{3+} - doped TZB1 glass

3.2 荧光光谱和发射截面

图 2 为 Er^{3+} 在 TZB 玻璃样品中的归一化荧光光谱, 其中内插小图为玻璃组分对 FWHM 的影响。由图中可知, 随着玻璃 Bi_2O_3 含量的增加, FWHM 先增大后减小, 在 Bi_2O_3 含量为 6 mol% 时达到最优值 70nm。分析其可能原因为: 随着 Bi_2O_3 含量的增加, 在 TZB 玻璃中多种玻璃形成基团 ($[\text{TeO}_4]$, $[\text{TeO}_3]$, $[\text{TeO}_{3+1}]$, $[\text{BiO}_4]$, $[\text{BiO}_6]$) 的存在, 使 $\text{Er}^{3+}: ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁发射产生较大的非均匀展宽^[6]。

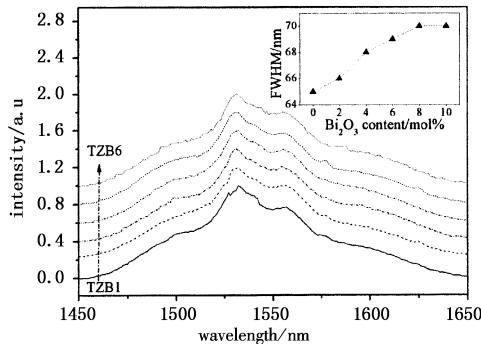


图 2 掺 Er^{3+} TZB1 玻璃归一化荧光谱线

Fig. 2 the normalized emission spectra of Er^{3+} - doped TZB glasses

根据 McCumber 理论^[7], $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁的受激发射截面可以根据 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 跃的吸收截面来求得, 其表示式为:

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \exp[(\varepsilon - h\nu)/kT] \quad (2)$$

式中, ε 是与温度有关的激发能量; K 是波尔兹曼常数; T 是样品温度; h 是普朗克常数; σ_a 是 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 跃迁的吸收截面, 可由式(1)求出。

图 3 为通过式(1)和式(2)计算得到 TZB6 玻璃中 Er^{3+} 吸收截面 σ_a 、受激发射截面 σ_e 曲线。 Er^{3+} 在 TZB 玻璃样品中的吸收峰值截面和受激发射峰值截面如表 1 中所示。如图中所示, 受激发射截面与吸收截面有同一变化趋势, 随着 Bi_2O_3 的增加而单调增加, 在 TZB6 玻璃中达到最大值 $8.57 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 。

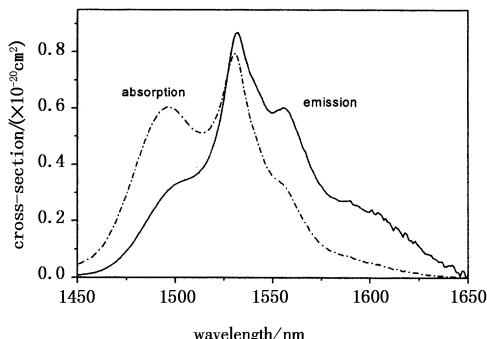


图 3 Er^{3+} 离子在 TZB6 玻璃中的吸收和发射截面以及差别曲线

Fig. 3 the absorption cross-section, stimulated emission cross-section and difference curve of Er^{3+} ions in TZB6 glass

为了实现宽带增益放大, 荧光半高宽(FWHM)宽和受激发射截面(σ_e)大对于光纤放大器实现宽带放大非常有益。光纤放大器的增益带宽特性可以用 $\text{FWHM} \times \sigma_e^{\text{peak}}$ 乘积大小衡量, 两者乘积越大, 增益带宽特性越好^[8]。 Er^{3+} 在不同基质玻璃中的光谱性质如表 2 中所示, Er^{3+} 离子在 TZB 玻璃中酸盐有较大的带宽和较高发射截面, 其 $\text{FWHM} \times \sigma_e^{\text{peak}}$ 乘积远大于硅酸盐、磷酸盐和锗酸盐玻璃, 略低于铋硼酸盐玻璃, 说明硒锌铋酸盐玻璃是一种理想宽带掺 Er^{3+} 光纤放大器的候选基质材料。

表 2 Er^{3+} 离子在不同基质玻璃中的折射率、荧光半高宽和受激发射截面

Tab. 2 the refractive index n , FWHM and the peak of stimulated cross-section σ_e^{peak} in different glass hosts

Glass hosts	n	FWHM /nm	σ_e^{peak} /($\times 10^{20} \text{ cm}^2$)	$\text{FWHM} \times \sigma_e^{\text{peak}}$ /($\times 10^{20} \text{ cm}^2 \cdot \text{nm}$)
Germanate ^[9]	1.625	53	0.57	30.21
Silicate ^[10]	1.585	40	0.55	22.00
Phosphate ^[11]	1.569	37	0.64	23.68
TZB5	2.050	70	0.72	49.40

3.3 能级寿命及量子效率

$\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2}$ 能级寿命和量子效率也是 EDFA 的两个重要参数, 它直接关系到 EDFA 的泵浦性能^[3]。根据文献[12]可知, $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁的自发辐射几率 A_{rad} 定义为:

$$A_{\text{rad}} = \frac{(2J' + 1)8\pi cn^2}{(2J + 1)\bar{\lambda}^4} \times \int \sigma_a(\lambda) d\lambda \quad (3)$$

其中, J 和 J' 分别为初末态总角动量量子数; n 为玻璃基质的折射率; c 为光速; $\bar{\lambda}$ 为谱线中心波长; $\int \sigma_a(\lambda) d\lambda$ 为 Er^{3+} 的积分吸收截面。TZB 玻璃样品中 Er^{3+} 自发辐射几率 A_{rad} 如表 1 最后一列所示, 随着 Bi_2O_3 含量的增加而单调增加。

而自发辐射寿命 τ_{rad} 与自发辐射几率 A_{rad} 成倒数关系, 自发辐射寿命 τ_{rad} 与测得的 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级寿命 τ_m 的关系如式(4)所示, Er^{3+} 离子荧光量子效率 η 则由 τ_m 和 τ_{rad} 共同决定^[12], 如式(5)所示。

$$\tau_m^{-1} = \tau_{\text{rad}}^{-1} + W_{\text{Mp}} + W_{\text{ET}} + \dots \quad (4)$$

$$\eta = \frac{\tau_m}{\tau_{\text{rad}}} \times 100\% \quad (5)$$

式(4)中, W_{Mp} 为多声子弛豫速率; W_{ET} 为 Er^{3+} 离子之间的能量转换效率。 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的辐射寿命 τ_{rad} 和测量能级寿命 τ_m 以及量子效率 η 的关系示于图 4。可见, 随着 Bi_2O_3 含量的增加, τ_{rad} 单调减小, τ_m 和 η 都是先增大后减小, 在 Bi_2O_3 含量为 6 mol% 达到最优值。分析其原因可能为以下二个方面: 如式(3)~(5)中所示, 随着玻璃样品中高折射率和低声子能量 Bi_2O_3 含量增加: ①积分吸收截面和玻璃基质折射率不断增加, 使得 A_{rad} 增加和 $\tau_{\text{rad}}, \tau_m$ 减小; ②玻璃基质声子能量降低, 多声子弛豫速率减小, 使得 τ_m 增加。量子效率则是 τ_{rad} 和 τ_m 共同作用的结果。

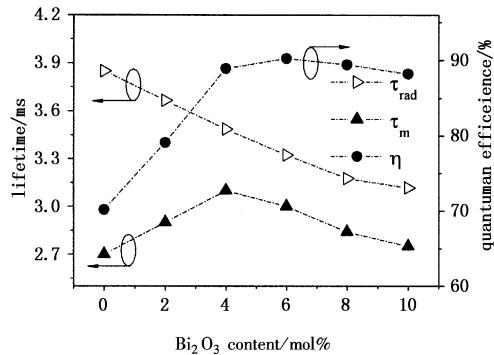


图 4 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级寿命以及量子效率随 TZB 玻璃变化规律

Fig. 4 compositional dependence of lifetime of $^4\text{I}_{13/2}$ level and quantum efficiency of Er^{3+} ions in TZB glasses

4 结 论

测试和分析了掺铒硒锌铋酸盐玻璃的各项光谱

性质,应用McCumber理论计算了 Er^{3+} 受激发射截面。讨论和分析了 Bi_2O_3 含量对玻璃样品物理性质和光谱性质的影响。研究发现,随着 Bi_2O_3 含量的增加,玻璃的密度和折射率逐渐增长,FWHM和受激发射截面也不断增加, ${}^4\text{I}_{13/2}$ 能级寿命和量子效率则先增大后减小,在6mol%达到最优值。比较了 Er^{3+} 离子在不同基质玻璃中的FWHM和受激发射截面,结果表明TZB玻璃系统具有较好的带宽特性,是一种制备宽带光纤放大器潜在的候选基质材料。

参考文献:

- [1] Ohishi Y, Mori A, Yamada M, et al. Gain characteristics of tellurite based erbium doped fiber amplifiers for 1.5 μm broadband amplification [J]. Opt. Lett., 1998, 23(4): 274–276.
- [2] 陈力,李顺光,温磊,等. 铬镱铒共掺磷酸盐玻璃光谱和激光性质研究[J]. 激光与红外,2006,36(8):648–650.
- [3] Wang J S, Vogel E M, Snitzer E, et al. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices[J]. Opt. Mater., 1994, 3(4): 187–203.
- [4] Yang J, Dai S, et al. Spectroscopic properties & thermal stability of Er^{3+} doped bismuth based glasses for optical amplifier[J]. J. Appl. Phys., 2003, 93(3): 977–983.
- [5] Dai S X, et al. Effect of hydroxyl groups on nonradiative decay of $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ transition in zinc tellurite glasses[J]. Materials Letters, 2005, 59(18): 2333–2336.
- [6] Yang J H, Dai S X, Dai N L, et al. Effect of Bi_2O_3 on the spectroscopic properties of erbium-doped bismuth silicate glasses [J]. J. Opt. Soc. Am. B., 2003, 20(5): 810–815.
- [7] McCumber D E. Theory of phonon-terminated optical masers[J]. Phys. Rev., 1964, 134(2A): A299–A306.
- [8] 沈祥,聂秋华,徐铁峰,等. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺碲钨酸盐玻璃的光谱性质和热稳定性的研究[J]. 物理学报,2005,54(5):2379–2384.
- [9] Lin H, Pun E, Man S Q, et al. Optical transitions and frequency upconversion of Er^{3+} ions in $\text{Na}_2\text{O}\text{-Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ glass [J]. J. Opt. Soc. Am. B, 2001, 18(5): 602–609.
- [10] Zou X L, Izumitani T. Spectroscopic properties and mechanisms of excited state absorption and energy transfer upconversion for Er^{3+} -doped glasses [J]. J. Non-Cryst. Solids, 1993, 162(1–2): 68–80.
- [11] Jiang S B, Luo T, et al. Er^{3+} -doped phosphate glasses for fiber amplifiers with high gain per unit length [J]. J. Non-Cryst. Solids, 2000, 263–264: 364–368.
- [12] Feng X, Tanabe S, Hanada T. Spectroscopic properties and thermal stability of Er^{3+} doped germanotellurite glasses for broadband fiber amplifiers [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2001, 84(1): 165–171.

(上接第836页)

长由平面光栅单色仪测量,得到波长与能量分布图^[4],如图6所示。

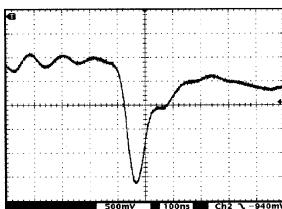


图5 10P(20)谱线输出脉冲
横格每格100ms,
纵格每格100mV

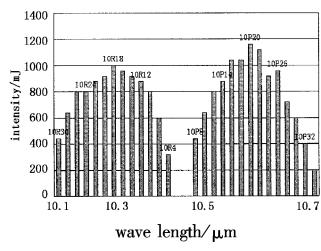


图6 调谐谱线波长与
能量分布(多模)

4 结论

本文介绍了一种小型化高能输出的TEA CO_2 激光器,由于增加了电极间距,增加了放电体积,提高了激光的输出能量。采用火花阵列放电预电离方式,保证了放电的稳定性。在气压为 $5.32 \times 10^4 \text{ Pa}$,电压为12kV条件下,自由振荡输出可达到2.5J,10P(20)谱线多模能量可达1.2J。在高能输出的条件

下,利用单片机控制的步进电机驱动传动旋转光栅进行调谐,实现了多条谱线的输出。此小型化TEA CO_2 激光器由于输出能量高,输出谱线较多,在民用、军事应用以及教育科研等方面都有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] 吴谨,万重怡,刘世明,等. 小型TEA CO_2 激光器的温度特性[J]. 激光技术,2002,26(6):409–410,424.
- [2] 程永强,谭荣清,陈静,等. 光栅选线TEA CO_2 激光快速调谐技术研究[J]. 激光与红外,2006,36(4):250–253.
- [3] 张莉莉,任德明,胡孝勇,等. 一种新型TEA CO_2 激光器的实验研究[J]. 光学技术,2006,32(1):131–133.
- [4] Gerand J Ernst. Uniform-field electrodes with minimum width[J]. Opt. Commun., 1984, 49(4): 275–277.
- [5] 曲彦臣,胡孝勇,刘逢梅,等. 快速调谐小型TEA CO_2 激光器的实验研究[J]. 激光与红外,2000,30(3):160–163.