

Pr³⁺ /Yb³⁺ 共掺 ZBLAN 玻璃吸收与 发光特性的研究*

黄大海¹ 李承芳¹ 钟家桢²

(武汉大学¹ 物理系,² 红外材料研究所 武汉 430072)

提要 制备了几种掺杂不同 Pr³⁺ /Yb³⁺ 浓度的 ZBLAN 玻璃,测定了玻璃的吸收光谱。由 Judd-Ofelt 理论研究了不同浓度的玻璃的发光性质,并研究了 Pr³⁺ 与 Yb³⁺ 的能量交换速率。结果表明, Yb³⁺ 的引入增强了 Pr³⁺ 的泵浦,起到了很好的敏化作用。

关键词 Pr³⁺ /Yb³⁺ 共掺, ZBLAN 玻璃, 光谱, 能量交换

近来,稀土离子掺杂的氟化物玻璃及其光纤作为一种新的光学材料在光纤通信方面取得了很大的成功,特别是掺铒光纤放大器在 1.55 μm 窗口成功地用于实际线路后,Pr³⁺ 离子在 1.3 μm 的发光特性也日益受到了重视,掺 Pr³⁺ 的氟化物玻璃的光谱特性已有研究^[1]。但是由于 Pr³⁺ 离子在 ¹G₄ 能级的吸收很弱,且很难得到 ¹G₄ 能级的最佳泵浦波长(1.017 μm),另外由于 Pr³⁺ 离子最佳浓度一般不超过 1×10⁻³^[2],使得输出光强受到很大限制。根据离子-离子能量相互交换的原理,我们考虑采用 Yb³⁺ 离子做敏化剂,用 980 nm 光源泵浦 Yb³⁺ 离子的 ²F_{5/2} 能级,然后通过它与 Pr³⁺ 离子的 ¹G₄ 能级发生能量交换从而达到泵浦 ¹G₄ 的目的。本文对制备的几种不同掺 Pr³⁺ /Yb³⁺ 浓度的 ZBLAN(氟锆酸盐)玻璃的吸收光谱与其发光特性进行了研究。

1 实 验

1.1 分别制备了五种不同掺杂浓度的 ZBLAN 玻璃,其中 Pr³⁺ 离子的重量浓度分别为 1×10⁻³, 2×10⁻³, 3×10⁻³, 4×10⁻³, 5×10⁻³。Yb³⁺ 离子的浓度均是 Pr³⁺ 的 10 倍。

1.2 采用 UV-3400 型分光光度计测量了玻璃在 400~2600 nm 波段范围的吸收光谱。所得的吸收谱如图 1 所示。

2 理论基础

由 Judd-Ofelt 理论^[3],在忽略磁偶极跃迁的情况下,光谱线强度 S_{ed} 为

$$S_{ed} = e^2(\Omega_2 \| U^{(2)} \|^2 + \Omega_4 \| U^{(4)} \|^2 + \Omega_6 \| U^{(6)} \|^2) \quad (1)$$

其中 $\Omega(t=2,4,6)$ 为唯像参数,矩阵元 $U^{(t)}(t=2,4,6)$ 对基质不敏感,在计算中采用文献[4]的数据。

* 国家自然科学基金资助项目。

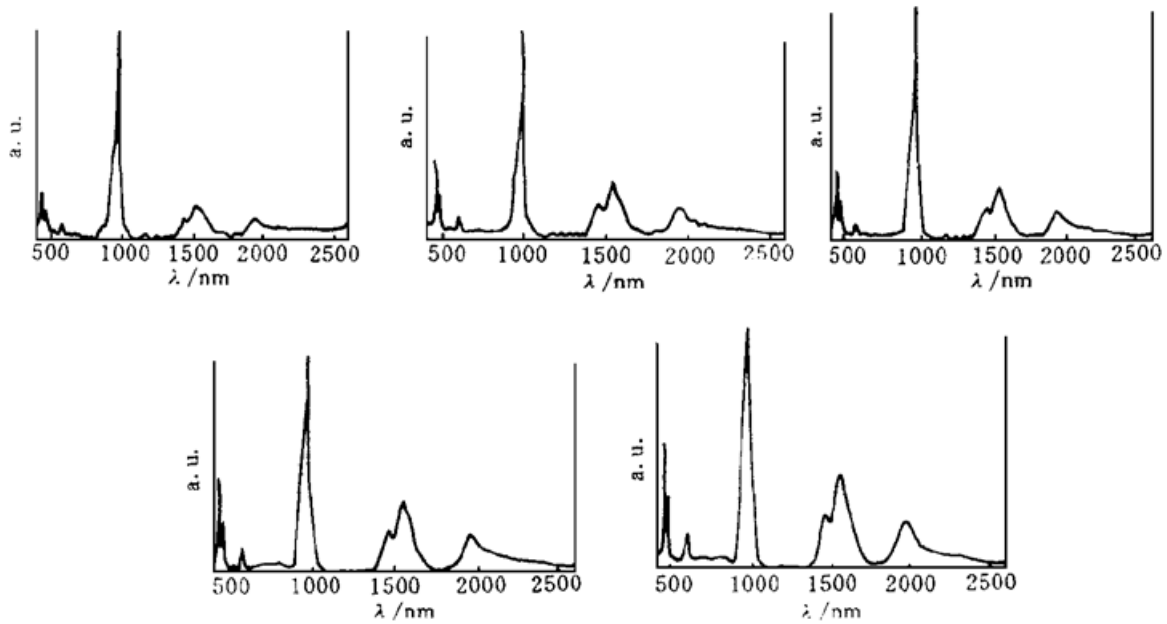


图 1 Pr³⁺/Yb³⁺ 吸收谱

Fig. 1 Absorption spectrum of Pr³⁺/Yb³⁺-codoped fluoride glasses

电偶极矩吸收强度的积分满足以下关系

$$\int k(\lambda) d\lambda = \rho \frac{8\pi^3 e^2 \bar{\lambda}}{3hc(2J + 1)} \frac{1}{n} \frac{(n^2 + 2)^2}{9} S_{ed} \tag{2}$$

其中, $K(\lambda)$ 为在 λ 处的吸收系数, ρ 为 Pr³⁺ 离子浓度, $\bar{\lambda}$ 为吸收带的平均波长, $n = n(\bar{\lambda})$ 为玻璃在 $\bar{\lambda}$ 处的折射率, $(n^2 + 2)^2/9$ 是个修正因子。根据吸收谱所测的吸收强度, 由(2) 式通过最小二乘法可以求出 Pr³⁺ 的 Ω_A 。由于 Pr³⁺ 离子在¹G₄ 能级的吸收很弱(其 $\|U^{(4)}\|$ 比其他能级要小一个数量级^[4]), 加之所掺杂的 Yb³⁺ 离子浓度很大, 在 1000 μm 左右的吸收可近似认为全部是 Yb³⁺ 离子的吸收。因此本文并没有分别从 Pr³⁺ 的吸收谱和 Yb³⁺ 的吸收谱中求出 Pr³⁺ 的 Ω_A 和 Yb³⁺ 的 Ω_S , 而直接从共掺玻璃的吸收谱中求得。而且由于共掺所引起的能量传递干扰, 分开求得的 Ω_A 和 Ω_S 与共掺时的并不一样。所以本文用单粒子的 Judd-Ofelt 理论直接计算得到共掺条件下 Pr³⁺ 的 Ω_A 。对于 Yb³⁺ 并不需要单独知道其 Ω_S 而只需要知道 $\sum \Omega_S \langle J_S \| U^{(4)} \| J_S' \rangle^2$ 的值, 所以只需通过吸收谱求出 Yb³⁺ 在²F_{5/2}-²F_{7/2} 的 S_{ed} 即可。

Pr³⁺ 离子从 j 能级到 j' 能级的自发辐射跃迁几率 A , 荧光分支比 β 及激发态 J 能级的寿命满足以下关系

$$A(j, j') = \frac{64\pi^4 v^3}{3hc^3(2J + 1)} \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \sum_{\iota=2,4,6} \Omega_{\iota} (4f^n j \| U^{(\iota)} \| 4f^n j')^2 \tag{3}$$

$$\beta = \frac{A(j, j')}{\sum_j A(j, j')} \tag{4}$$

$$\tau_0 = \left[\sum_j A(j, j') \right]^{-1} \tag{5}$$

Kushida 利用 Judd-Ofelt 理论计算所得电偶极矩-电偶极矩、电偶极矩-电四极矩、电四极矩-电四极矩的转换速率分别为^[5]

$$\overline{p_{SA}^{dd}} = \frac{1}{(2J_S + 1)(2J_A + 1)} \left[\frac{2}{3} \right] \left[\frac{2\pi}{\hbar} \right] \left[\frac{e^2}{R^3} \right]^2 \left[\sum_i \Omega_{Si} \int_S \| U^{(i)} \| J_S' \rangle^2 \right] \left[\sum_i \Omega_{Ai} \int_A \| U^{(i)} \| J_A' \rangle^2 \right] \overline{S} \tag{6}$$

$$\overline{p_{SA}^{dq}} = \frac{1}{(2J_S + 1)(2J_A + 1)} \left[\frac{2\pi}{\hbar} \right] \left[\frac{e^2}{R^4} \right]^2 \left[\sum_i \Omega_{Si} \int_S \| U^{(i)} \| J_S' \rangle^2 \right] \left[4f | r_A^2 | 4f \rangle^2 \int \| C^{(2)} \| f \rangle^2 \int_A \| U^{(2)} \| J_A' \rangle^2 \right] \overline{S} \tag{7}$$

$$\overline{p_{SA}^{qq}} = \frac{1}{(2J_S + 1)(2J_A + 1)} \left[\frac{14}{5} \right] \left[\frac{2\pi}{\hbar} \right] \left[\frac{e^2}{R^5} \right]^2 \left[4f | r_S^2 | 4f \rangle^2 \right] \left[4f | r_A^2 | 4f \rangle^2 \int \| C^{(2)} \| f \rangle^4 \int_S \| U^{(2)} \| J_S' \rangle^2 \int_A \| U^{(2)} \| J_S' \rangle^2 \right] \overline{S} \tag{8}$$

其中 S 代表施主离子, A 代表受主离子。 $4f | r^2 | 4f \rangle$ 为径向积分, $\overline{S} = 10^{-3} \text{cm}^{-1}$ 为重叠积分^[6],

R 为离子间的距离, $R = \sqrt{\frac{1}{N_{Yb} + N_{Pr}}}$, 其中 N_{Yb} 和 N_{Pr} 分别为 Yb 和 Pr 的粒子数, $k \| C^{(2)} \| l' \rangle = (-1)^l [(2l + 1)(2l' + 1)]^{1/2} \begin{bmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ 。

3 实验结果

3.1 所测的吸收谱如图 1。

3.2 拟合的 Pr^{3+} 的 Ω_A 值如表 1 所示。

表 1 不同掺杂浓度的 Ω_A 值 ($\times 10^{-20} \text{cm}^2$)

Table 1 Values of $\Omega_A (\times 10^{-20} \text{cm}^2)$ by fitting diferent energy levels

concentration	Ω_{21}	Ω_{41}	Ω_{61}
1×10^{-3}	4.2	4.9	5.8
2×10^{-3}	2.8	4.8	5.7
3×10^{-3}	1.9	5.0	5.1
4×10^{-3}	1.2	6.4	5.0
5×10^{-3}	1.3	5.8	5.1

3.3 测得的 $\sum_i \Omega_{Si} \int_S \| U^{(i)} \| J_S' \rangle^2$ 值如表 2 所示。

表 2 $\sum_i \Omega_{Si} \int_S \| U^{(i)} \| J_S' \rangle^2 (\times 10^{-20} \text{cm}^2)$ 的测量值

Table 2 Measured values of $\sum_i \Omega_{Si} \int_S \| U^{(i)} \| J_S' \rangle^2 (\times 10^{-20} \text{cm}^2)$

concentration	$\sum_i \Omega_{Si} \int_S \ U^{(i)} \ J_S' \rangle^2$
1×10^{-3}	3.26
2×10^{-3}	2.89
3×10^{-3}	3.18
4×10^{-3}	2.79
5×10^{-3}	3.16

3.4 测得的 $A(j, j')$ 值如表 3 所示。

表 3 不同掺杂浓度的 $A(j, j')$ 值 (s^{-1})
 Table 3 Calculated spontaneous emission probabilities of different glasses (s^{-1})

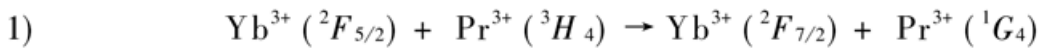
	1×10^{-3}	2×10^{-3}	3×10^{-3}	4×10^{-3}	5×10^{-3}
${}^3H_5-{}^3H_4$	10.00	9.53	8.68	8.97	8.87
${}^3H_6-{}^3H_5$	8.99	8.59	7.85	8.16	8.05
${}^3H_6-{}^3H_4$	13.18	12.95	11.89	12.30	12.23
${}^3F_2-{}^3H_6$	0.50	0.49	0.44	0.44	0.44
${}^3F_2-{}^3H_5$	62.77	61.63	57.64	61.81	60.47
${}^3F_2-{}^3H_4$	290.10	244.08	217.07	229.08	218.22
${}^3F_3-{}^3F_2$	0.26	0.23	0.23	0.27	0.25
${}^3F_3-{}^3H_6$	21.46	21.08	19.60	20.80	20.45
${}^3F_3-{}^3H_5$	111.94	88.34	75.54	76.71	72.97
${}^3F_3-{}^3H_4$	522.00	504.97	469.62	501.76	490.30
${}^3F_4-{}^3F_3$	0.68×10^{-2}	0.62×10^{-2}	0.61×10^{-2}	0.60×10^{-2}	0.61×10^{-2}
${}^3F_4-{}^3F_2$	0.69	0.68	0.61	0.60	0.61
${}^3F_4-{}^3H_6$	37.57	33.37	30.26	32.17	30.95
${}^3F_4-{}^3H_5$	125.67	122.10	114.81	124.95	121.19
${}^3F_4-{}^3H_4$	252.44	246.33	222.60	223.72	225.22
${}^1G_4-{}^3F_4$	16.36	15.48	14.13	14.73	14.49
${}^1G_4-{}^3F_3$	2.67	2.59	2.33	2.31	2.34
${}^1G_4-{}^3F_2$	2.24	2.19	2.21	2.70	2.50
${}^1G_4-{}^3H_6$	118.82	105.90	95.50	100.27	97.05
${}^1G_4-{}^3H_5$	271.06	261.65	237.70	242.82	242.07
${}^1G_4-{}^3H_4$	23.26	22.26	20.37	21.22	20.93
${}^1D_2-{}^1G_4$	377.21	288.21	225.86	192.08	194.91
${}^1D_2-{}^3F_4$	1026.80	697.38	481.98	317.19	341.25
${}^1D_2-{}^3F_3$	106.83	84.52	72.48	73.90	70.23
${}^1D_2-{}^3F_2$	330.81	311.54	314.84	391.26	356.61
${}^1D_2-{}^3H_6$	317.42	311.04	319.62	401.12	366.49
${}^1D_2-{}^3H_5$	16.35	16.02	16.27	20.05	18.46
${}^1D_2-{}^3H_4$	803.04	782.91	722.31	757.16	747.42
${}^3P_0-{}^1D_2$	59.12	39.41	26.74	16.89	18.30
${}^3P_0-{}^1G_4$	609.01	596.58	621.44	795.44	720.87
${}^3P_0-{}^3F_4$	3530.06	3458.01	3602.10	4610.68	4187.43
${}^3P_0-{}^3F_3$	0	0	0	0	0
${}^3P_0-{}^3F_2$	10438.10	6958.75	4722.01	2982.32	3230.83
${}^3P_0-{}^3H_6$	4192.22	4119.94	3686.26	3613.98	3686.26
${}^3P_0-{}^3H_5$	0	0	0	0	0
${}^3P_0-{}^3H_4$	16629.70	16290.30	16969.10	21720.40	19684.20
${}^3P_1-{}^3P_0$	0	0	0	0	0
${}^3P_1-{}^1D_2$	19.25	12.83	8.71	5.50	5.98
${}^3P_1-{}^1G_4$	328.78	322.07	335.49	429.42	389.17
${}^3P_1-{}^3F_4$	3117.83	3054.20	3181.46	4072.21	3690.49
${}^3P_1-{}^3F_3$	8106.25	6129.53	4983.80	4681.38	4535.36
${}^3P_1-{}^3F_2$	3549.02	2366.02	1605.51	1014.01	1098.51

(续表)

	1×10^{-3}	2×10^{-3}	3×10^{-3}	4×10^{-3}	5×10^{-3}
$-^3H_6$	2643.02	2598.04	2324.56	2278.98	2324.56
$-^3H_5$	9983.72	9788.48	9808.26	11846.67	10999.50
$-^3H_4$	5786.24	5668.26	5904.43	7557.67	6849.14
$^1I_6-^3P_0$	0.45×10^{-3}	0.45×10^{-3}	0.40×10^{-3}	0.39×10^{-3}	0.40×10^{-3}
$-^1D_2$	151.50	148.85	134.75	135.45	136.54
$-^1G_4$	3396.23	3239.99	3139.16	3630.79	3417.62
$-^3F_4$	2341.73	2253.78	2169.18	2417.41	2345.18
$-^3F_3$	10.64	10.45	9.72	10.31	10.14
$-^3F_2$	143.36	140.84	128.56	131.45	131.45
$-^3H_6$	88.78	83.05	80.19	93.00	87.13
$-^3H_5$	18.92	18.07	16.52	17.18	16.95
$-^3H_4$	587.04	558.78	542.47	630.14	591.81
$^3P_2-^3P_1$	1.40	0.93	0.63	0.40	0.43
$-^1I_6$	0.74	0.73	0.67	0.68	0.68
$-^3P_0$	1.99	1.32	0.90	0.57	0.61
$-^1D_2$	27.36	26.69	27.72	35.38	32.08
$-^1G_4$	2393.53	1672.88	1209.01	892.57	926.84
$-^3F_4$	4795.40	3525.42	2755.16	2408.90	2379.60
$-^3F_3$	4752.19	4033.71	3721.03	4180.34	3888.92
$-^3F_2$	3741.81	3567.36	3640.13	4567.42	4155.08
$-^3H_6$	7443.89	7294.64	7476.97	9348.63	8554.79
$-^3H_5$	6351.62	6231.10	6075.66	7019.56	6643.60
$-^3H_4$	4926.59	4838.40	4457.20	4643.64	4603.60

3.5 Yb^{3+} 与 Pr^{3+} 的能量交换速率

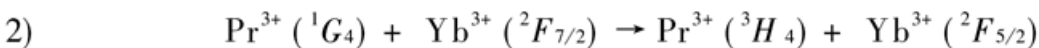
由(6)~(8)式可计算



结果如表 4 所示。

表 4 从 $Yb^{3+} (^2F_{5/2})$ 到 $Pr^{3+} (^3H_4)$ 的能量交换速率(s^{-1})Table 4 Energy transfer rates from $Yb^{3+} (^2F_{5/2})$ to $Pr^{3+} (^3H_4)$ (s^{-1})

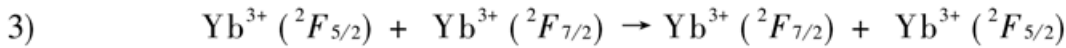
	$\overline{p^{dd}}$	$\overline{p^{dq}}$	$\overline{p^{qq}}$
1×10^{-3}	15.2	4.0	0.45
2×10^{-3}	53.0	23.1	4.7
3×10^{-3}	116.9	72.2	17.5
4×10^{-3}	191.9	138.4	46.5
5×10^{-3}	328.0	276.3	94.5



结果如表 5 所示。

表 5 从 Pr³⁺ (¹G₄) 到 Yb³⁺ (²F_{7/2}) 的能量交换速率(s⁻¹)Table 5 Energy transfer rates from Pr³⁺ (¹G₄) to Yb³⁺ (²F_{7/2}) (s⁻¹)

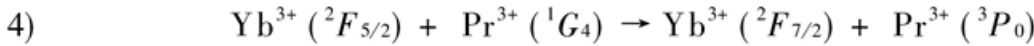
	\overline{p}^{dd}	\overline{p}^{dq}	\overline{p}^{qq}
1×10^{-3}	11.4	1.3	0.34
2×10^{-3}	39.8	8.2	3.6
3×10^{-3}	87.6	21.3	13.1
4×10^{-3}	143.9	48.4	34.9
5×10^{-3}	246.0	81.4	72.8



结果如表 6 所示。

表 6 从 Yb³⁺ (²F_{5/2}) 到 Yb³⁺ (²F_{7/2}) 的能量交换速率(s⁻¹)Table 6 Energy transfer rates from Yb³⁺ (²F_{5/2}) to Yb³⁺ (²F_{7/2}) (s⁻¹)

	\overline{p}^{dd}	\overline{p}^{dq}	\overline{p}^{qq}
1×10^{-3}	455.6	48.2	5.1
2×10^{-3}	1442.5	273.7	51.9
3×10^{-3}	3869.7	869.9	195.6
4×10^{-3}	5230.0	1616.7	499.8
5×10^{-3}	10625.7	3380.4	1075.4



结果如表 7 所示。

表 7 从 Yb³⁺ (²F_{5/2}) 到 Pr³⁺ (¹G₄) 的能量交换速率(s⁻¹)Table 7 Energy transfer rates from Yb³⁺ (²F_{5/2}) to Pr³⁺ (¹G₄) (s⁻¹)

	\overline{p}^{dd}	\overline{p}^{dq}	\overline{p}^{qq}
1×10^{-3}	32.6	0	0
2×10^{-3}	112.8	0	0
3×10^{-3}	285.4	0	0
4×10^{-3}	578.3	0	0
5×10^{-3}	927.6	0	0

5 实验结果分析

1) 从玻璃的制备来看, Yb³⁺ 的引入对玻璃的成玻性能没有影响。

2) 把 Yb³⁺/Pr³⁺ 共掺所得的 Ω_{6A} 和 $A(j, j')$ 与仅掺 Pr³⁺ 的 Ω_6 和 $A(j, j')$ ^[11] 比较可看出, Yb³⁺ 离子的掺杂对 Pr³⁺ 的能级也没有多大影响。

3) 根据 Reisfeld 和 Jorgensen^[7] 的看法, Ω_2 代表共价键的数量, Ω_6 与基质刚性有关。由掺不同 Yb³⁺/Pr³⁺ 的玻璃的 Ω_{6A} 值(表 1) 可知, 随着浓度的增加 Ω_2 变小, 显然这是由于随着离子数增多, 离子间的离子性增强而共价键减弱造成的。而 Ω_6 随浓度变化并无多大改变, 说明基质

的刚性与掺杂的离子浓度没什么关系。

4) 通过 $A(j, j')$ 的值(表 3) 可看出, 随浓度的增大, 各个 $A(j, j')$ 都逐渐减小但变化范围不大(仅 3P_2 除外。这是因为其吸收带已接近 $4f^{N-1}d$ 电子组态, 不能满足 Judd-Ofelt 理论要求不同电子组态间的能量差要远大于跃迁能的假设), 这也说明了以往单纯掺 Pr^{3+} 的离子浓度不能超过 1×10^{-3} 的原因, 因为超过 1×10^{-3} 后发光特性反而减弱。但是当我们引入了 Yb^{3+} 离子以后, Yb^{3+} 与 Pr^{3+} 的能量交换速率随浓度的增加几乎是成倍增加(表 4), 这样可以提高 1G_4 能级的泵浦速率从而补偿由增加浓度造成的吸收减弱, 使得增加 Pr^{3+} 的浓度成为可能, 因而可以增加激光上能级数目, 从而增强 $1.3 \mu\text{m}$ 输出光的强度。另外可发现, $A(j, j')$ 的值大多数在 3×10^{-3} 处有最小值, 超过 3×10^{-3} 后其值又有所上升, 所以玻璃的掺杂浓度取值选择大于 3×10^{-3} 是可行的。

5) 由表 7 可以看到, Pr^{3+} 激光上能级的上转换吸收速率很大, 有较强的泵浦能量上转换效应, 这对放大器来说是不利的, 但对上转换激光器是有利的。

总之, $\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 共掺的 ZBLAN 玻璃是一种有很好发展前景的新型玻璃材料, Yb^{3+} 的引入起到了两个方面的作用: (1) 把泵浦光源从 $1.017 \mu\text{m}$ 移至 $0.98 \mu\text{m}$, (2) 使得 Pr^{3+} 的粒子数可以增加至 3×10^{-3} , 而以往不能超过 1×10^{-3} [2]。

致谢 感谢武汉大学红外材料研究所全体老师, 武汉大学理学院王琳老师及阮昊的帮助和支持。

参 考 文 献

- 1 M. Eyal, E. Greenberg, R. Reisfeld. Spectroscopy of praseodymium (III) in zirconium fluoride glass. *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **117**(2): 108~ 114
- 2 Y. Ohishi, T. Kanamori, T. Nishi *et al.*. Concentration effect on gain of Pr^{3+} -doped fluoride fiber for $1.3 \mu\text{m}$ amplification. *IEEE Photon. Tech. Lett.*, 1992, **4**(12): 1338~ 1341
- 3 B. R. Judd. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Phys. Rev.*, 1962, **127**: 750; G. S. Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**: 511~ 523
- 4 W. J. Weber. Spontaneous emission probabilities and quantum efficiencies for excited states of Pr^{3+} in LaF_3 . *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**(10): 4774~ 4780
- 5 T. Kushida. Energy transfer and cooperative optical transitions in rare-earth doped inorganic materials. Transition probability calculation. *J. Phys. Soc. of Japan*, 1973, **34**(5): 1318~ 1326
- 6 R. Reisfeld. Lasers and Excited States of Rare Earths. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1977. 162
- 7 C. K. Jorgensen, R. Reisfeld. Judd-Ofelt parameters and chemical bonding. *J. Less-Common Met.*, 1983, **93**(1): 107~ 112

The Spectroscopic and Fluorescent Properties of $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped ZBLAN Glass

Huang Dahai¹ Li Chengfang¹ Zhong Jiacheng²

(¹Physics Department, ²Infrared Material Institute, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract Different concentrations of $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped ZBLAN glasses were made. The absorption spectra were measured. The fluorescent properties were calculated by using the Judd-Ofelt theory. The energy transfer rates between Pr^{3+} and Yb^{3+} were calculated. It is shown that the use of Yb^{3+} intensifies the absorption of Pr^{3+} .

Key words $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped, ZBLAN glass, spectrum, energy transfer