

文章编号: 0258-7025(2002)Supplement-0453-03

## 掺铒玻璃光谱和上转换性质研究

张德宝 柳祝平 胡丽丽 祁长鸿 姜中宏

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**提要** 研究了较高  $\text{Er}^{3+}$  浓度下, 掺铒铝硅酸盐和掺铒磷酸盐玻璃的光谱性质和上转换荧光性质随  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度的变化规律, 为选择掺铒平面光波导放大器的工作物质提供了参数。

**关键词** 掺铒玻璃, 光谱性质, 上转换, 荧光性质

**中图分类号** TQ171.73<sup>+</sup>5 **文献标识码** A

### Spectroscopic and Upconversion Properties of $\text{Er}^{3+}$ -Doped Aluminosilicate and Phosphate Glasses

ZHANG De-bao LIU Zhu-ping HU Li-li QI Chang-hong JIANG Zhong-hong

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

**Abstract** The spectroscopic and upconversion properties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped aluminosilicate and phosphate glasses were studied in this work. High erbium ion concentration ranging from  $(1.5 \sim 3.6) \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  was used in these two glasses.  $\text{Yb}^{3+}$  [ $(0 \sim 3.6) \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ] ions were co-doped in these glasses. It is found that the emission properties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped aluminosilicate glass is greatly affected by OH group at high erbium concentration. More than 6ms fluorescent lifetime can be achieved in  $\text{Er}^{3+}$ -doped aluminosilicate glass at  $3.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$   $\text{Er}^{3+}$  ion concentration after water removing process, and as broad as 60 nm FWHM can be achieved in this glass. Intensities of emission and upconversion fluorescence of both glasses increase with the increase of  $\text{Yb}^{3+}$  ion concentrations. Compared with  $\text{Er}^{3+}$ -doped aluminosilicate glass,  $\text{Er}^{3+}$ -doped phosphate glass has higher emission cross section and narrow FWHM (35 ~ 40 nm), long fluorescent lifetime (7 ms) and low upconversion fluorescent intensity. With the increase of  $\text{Yb}^{3+}$  concentration,  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (525 nm) fluorescent intensity becomes stronger,  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (545 nm) emission weakens in either of the glasses.

**Key words** Er-doped glass, spectroscopic property, upconversion, fluorescent property

## 1 引言

掺铒磷酸盐和硅酸盐玻璃在平面光波导和高稀土浓度掺杂 EDFA 器件方面均有重要应用前景, 高稀土掺杂浓度是这类器件的特征<sup>[1~3]</sup>。磷酸盐玻璃由于对稀土离子溶解度高, 稀土在其中不易发生荧光淬灭、上转换强度较弱等优点, 是这类器件的首选基质材料。掺铒硅铝酸盐玻璃具有荧光半高宽大, 机械强度高, 玻璃转变温度高等特征, 适宜用作宽带平面光波导器件和特种主导光纤。本工作通过对掺铒磷酸盐和硅铝酸盐玻璃光谱性质的研究, 探索氧化铒含量、 $\text{Yb}^{3+}$  敏化剂含量、玻璃组成对吸收截面、荧光性质、荧光寿命、上转换荧光特性的影响规律, 旨在通过研究优化这两类玻璃的组成, 为掺铒磷酸盐和硅铝酸盐玻璃在平面光波导等高铒浓度掺杂的 EDFA 器件中的应用提供了重要参考。

## 2 实验部分

掺铒硅铝酸盐玻璃的熔制是在 1680℃ 的硅钼棒电炉中进行的, 将配好的粉料放入石英陶瓷坩埚中, 在 1680℃ 保温 3~4 h 后浇注在预热好的铁模上, 进退火炉退火。掺铒磷酸盐玻璃的融化是在 1300℃ 的硅钼棒电炉中进行, 将配好的粉料放入透明石英坩埚, 经过 0.5 h 保温后, 进行除水处理, 稍作澄清即可浇出放入退火炉中。将玻璃加工成 15 mm × 10 mm × 5 mm 的尺寸, 用于测量光谱性质。为减少样品中的荧光再吸收, 上转换荧光测试样品的尺寸为 15 mm × 10 mm × 1 mm。吸收光谱用 Perkin Elmer Lambda 900 分光光谱仪测定, 用 974 nm, 2 W 的 InGaAs 半导体激光器作为激发源测量样品的荧光寿命、荧光光谱和上转换荧光。荧光寿命经 PbS 探测器通过 Hitachi 100M 示波器读出, 荧光光谱用 InGaAs 接收器, JY

Spex Triax 550 光谱仪和锁相放大器放大后测定。上转换荧光用 PMT 接收器接受信号,由 JY Spex Triax 550 光谱仪测试。

### 3 结果和讨论

#### 3.1 掺铈硅酸盐玻璃的吸收光谱和荧光特性

选用同一基体玻璃组成,改变玻璃中  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$  离子浓度,设计了表 1 所示稀土离子含量的掺铈硅酸盐玻璃,以研究玻璃中稀土离子的含量对光谱性质的影响。

表 1 掺铈硅酸盐玻璃的稀土离子浓度和吸收截面  
Table 1  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  ion concentrations and absorption cross section of aluminosilicate glasses

Glass	$\text{Er}^{3+}$ / $10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$\text{Yb}^{3+}$ / $10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$\sigma_{\text{Er}}$ / $\text{pm}^2$	$\sigma_{\text{Yb}}$ / $\text{pm}^2$
S1	1.56	0	0.53	0.18
S2	1.56	1.58	0.61	2.66
S3	2.38	2.37	0.54	2.29
S4	2.97	2.96	0.47	1.79
S5	3.48	0.39	0.48	3.46
S6	3.52	0.79	0.46	1.90
S7	3.55	2.76	0.44	1.89
S8	3.59	3.55	0.54	1.98

表 1 玻璃除 S1 样品单掺铈离子外,其余玻璃均为  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$  双掺。稀土离子  $\text{Yb}^{3+}$  最高为  $3.55 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  含量最高为  $3.59 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , S5 到 S8 样品中  $\text{Er}^{3+}$  基本不变,而  $\text{Yb}^{3+}$  浓度逐渐增加。表 1 还给出了根据吸收光谱计算的  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$  峰值吸收截面。在硅酸盐玻璃中  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$  峰位置分别在 974 nm 和 1532 nm。由于  $\text{Er}^{3+}$  在 974 nm 吸收较弱,所以 S1 玻璃在 974 nm 的吸收截面远小于掺  $\text{Yb}^{3+}$  的其它玻璃。S2 玻璃中  $\text{Yb}^{3+}$  的掺入大大提高了玻璃在 974 nm 的吸收截面。在掺  $\text{Yb}^{3+}$  为  $0.39 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  和  $\text{Er}^{3+}$  为  $3.48 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  的 S5 玻璃中  $\text{Yb}^{3+}$  离子的吸收截面最高。表明在高  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度下,少量的  $\text{Yb}^{3+}$  可以极大地提高玻璃对抽运光的吸收能力。进一步增加  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度,在 974 nm 的吸收截面反而下降。玻璃在 1532 nm 处吸收截面受掺铈含量和掺铈含量两方面的影响。S2 玻璃中  $\text{Er}^{3+}$  吸收截面最大,表明该玻璃中掺  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$  量较合适。随着  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度的增加,玻璃在 1532 nm 的吸收截面反而有所降低。表 1 数据表明掺铈硅酸盐玻璃中 S2 和 S8 具有较好的光谱特性。

我们测试了掺铈硅酸盐玻璃的光谱性质和上转换荧光光谱,结果列在表 2 中。表中  $\sigma_{\text{em}}$  是由

McCumber 公式计算得出<sup>[4]</sup>,表中  $I_S$  和  $I_H/I_S$  分别为 InGaAs 激发光源功率为 710 mW 时,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  上转换荧光强度以及  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  上转换荧光强度与  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  上转换荧光强度的比值。从表 2 可知, S1 到 S4 玻璃中,随着  $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  浓度的增加,上转换荧光增强,  $I_H/I_S$  增大。S5 到 S8 玻璃中上转换荧光强度随  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度增加有所增加,但 S8 玻璃却较弱,这是因为 S8 玻璃中  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$  离子浓度均很高,由于制备玻璃过程没有经过除水处理,红外光谱测试表明该玻璃中 OH 浓度很高,导致了  $\text{Er}^{3+}$  离子的荧光淬灭,荧光寿命只有 2.3 ms,远小于自发辐射寿命  $\tau_{\text{rad}}$  (6.4 ms),所以上转换荧光也较弱。上转换荧光实验结果表明,无论掺铈硅酸盐还是掺铈磷酸盐玻璃,上转换荧光强度与 1.53  $\mu\text{m}$  荧光强度存在线性关系,1.53  $\mu\text{m}$  荧光强度高的玻璃,其上转换荧光也较强。表 2 数据表明,随着掺  $\text{Yb}^{3+}$  浓度的增加,  $I_H/I_S$  增加,这是因为随  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度增加,玻璃内部温度上升幅度增大,从而使得玻璃中  $^2H_{11/2}$  能级的离子数增加,  $I_H$  荧光强度增加<sup>[5]</sup>。

表 2 掺铈硅酸盐玻璃的受激发射截面、荧光寿命和上转换荧光参数

Table 2 Cross section of stimulated emission, fluorescent lifetime upconversion fluorescence parameters of erbium aluminosilicate glasses

Glass	$\sigma_{\text{em}}$ / $\text{pm}^2$	$\tau_{\text{rad}}$ / $\text{ms}$	$\tau_{\text{f}}$ / $\text{ms}$	$\eta$	$I_S$	$I_H/I_S$
S1	0.58	7.0	5.1	73%	0.01	0.66
S2	0.67	6.2	5.2	84%	0.75	0.79
S3	0.59	7.0	5.2	74%	1.03	0.82
S4	0.52	7.4	5.7	77%	1.39	1.18
S5	0.53	7.5	5.5	73%	0.12	0.47
S6	0.51	7.6	5.0	66%	0.22	0.58
S7	0.48	7.2	5.6	77%	1.20	1.03
S8	0.59	6.4	2.3	36%	0.64	1.16

表 2 玻璃均没有经过除水处理。实验中发现含  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度较低时,OH 基团的存在对掺铈硅酸盐玻璃荧光寿命影响不大,但是当  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度较高时(S5~S8 样品),玻璃中 OH 含量对荧光寿命有很大影响。实测表明经过除水处理的 S6 玻璃荧光寿命可以达到 6 ms 以上。由于受玻璃中 OH 含量影响,表 2 中列出的量子效率  $\eta$  比较低。荧光光谱的测试结果表明掺铈硅酸盐玻璃荧光半高宽约为 60 nm,比掺铈磷酸盐玻璃(约为 40 nm)明显要高。这表明掺铈硅酸盐玻璃较适合宽带放大器应用。

### 3.2 掺钕磷酸盐玻璃的吸收光谱和荧光特性

我们选择了含  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{R}_2\text{O}$  (碱土金属氧化物)、 $\text{MO}$  (碱金属氧化物)、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$  的磷酸盐玻璃 P1~P6, 其中 P1~P3 含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量较高 (大于 10mol%), P4~P6 含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量较低 (小于 6mol%)。各玻璃中  $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  有所不同, 具体的  $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度和它们的吸收截面见表 3。这些玻璃的  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度基本不变, 而从 P1 到 P3, 或 P4 到 P6, 玻璃中的  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度逐渐减少。在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量高的 P1、P2 和 P3 玻璃中,  $\text{Er}^{3+}$  离子的吸收截面变化不大, P2 玻璃的吸收截面略高。但在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量低的 P4、P5 和 P6 玻璃中,  $\text{Er}^{3+}$  离子的吸收截面随  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度而变化, 在较低和较高的  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度下,  $\text{Er}^{3+}$  离子吸收截面均较高。 $\text{Yb}^{3+}$  离子的吸收截面表现出与掺钕硅铝酸盐玻璃一样的特性, 即随着  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度增加, 974 nm 的吸收截面降低。表明  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度高时单位稀土离子对吸收截面的贡献减弱。

表 3  $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  共掺磷酸盐玻璃的稀土离子浓度和吸收截面

Table 3  $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  ion concentrations and absorption cross section of phosphate glasses

Glass	$\text{Er}^{3+}$ / $10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$\text{Yb}^{3+}$ / $10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$\sigma_{\text{Er}}$ / $\text{pm}^2$	$\sigma_{\text{Yb}}$ / $\text{pm}^2$
P1	1.55	10.3	0.53	0.78
P2	1.54	5.17	0.56	1.07
P3	1.55	2.58	0.54	1.24
P4	1.54	10.3	0.67	0.91
P5	1.54	5.13	0.57	1.10
P6	1.54	2.56	0.69	1.30

表 4 掺钕磷酸盐玻璃的受激发射截面、荧光寿命和上转换荧光参数

Table 4 Cross section of stimulated emission, fluorescent lifetime and upconversion fluorescent parameters of erbium phosphate glasses

Glass	$\sigma_{\text{em}}$ / $\text{pm}^2$	$\tau_{\text{rad}}$ / $\text{ms}$	$\tau_{\text{f}}$ / $\text{ms}$	$\eta$	$I_{\text{S}}$	$I_{\text{H}}/I_{\text{S}}$
P1	0.58	10.2	7.0	69%	0.69	2.23
P2	0.62	7.2	6.9	96%	0.16	1.23
P3	0.59	10.0	7.8	78%	0.07	0.86
P4	0.74	9.8	6.9	70%	0.47	2.49
P5	0.63	11.0	6.0	55%	0.19	1.38
P6	0.76	9.2	7.0	76%	0.05	0.91

根据掺钕磷酸盐玻璃的荧光光谱和上转换荧光测试的结果, 得出表 4 所示光谱数据。与掺钕硅酸盐相比, 掺钕磷酸盐玻璃荧光寿命较长, 受激发射截

面较大, 上转换荧光较弱, 表明掺钕磷酸盐玻璃作为激光和放大器工作物质的优点。与掺钕硅酸盐玻璃一样, 随  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度增加, 玻璃的  $I_{\text{H}}/I_{\text{S}}$  也增加, 原因同上。表 4 玻璃都经过了除水处理, 其 OH 含量都较低, 但量子效率也不是很高, 有可能与荧光寿命的测试误差有关。在钕离子浓度相同的情况下, 上转换荧光强弱主要受玻璃中  $\text{Yb}^{3+}$  含量影响,  $\text{Yb}^{3+}$  浓度越高, 上转换荧光越强。

## 4 结 论

本文研究了掺钕铝硅酸盐和磷酸盐玻璃的光谱性质和荧光上转换特性, 结果表明掺钕硅铝酸盐玻璃具有较大的荧光半高宽和较强的荧光上转换, 在钕离子浓度较低时, 玻璃中 OH 基团对荧光寿命影响不大, 在掺钕浓度较高时, 荧光寿命受 OH 基团的影响很大。在较高钕离子掺杂浓度下, 经过除水处理该玻璃荧光寿命可达 6 ms 以上。掺钕磷酸盐玻璃的荧光半高宽明显小于掺钕硅铝酸盐玻璃, 在相同的钕离子浓度下, 掺钕磷酸盐玻璃表现出上转换荧光强度较弱。磷酸盐玻璃中钕离子荧光寿命受 OH 基团的影响很大, 经过除水的掺钕磷酸盐玻璃荧光寿命可达 7 ms 以上。两种玻璃中共掺  $\text{Yb}^{3+}$  均能明显提高玻璃的荧光强度, 但同时玻璃上转换荧光也增强。随着掺钕浓度的增加, 玻璃内部温度升高,  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (525 nm) 上转换荧光峰高于  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (545 nm) 的荧光峰。单掺钕离子时的荧光上转换强度均低于共掺钕离子时的上转换荧光强度。单掺钕离子的磷酸盐玻璃中上转换荧光强度明显低于硅铝酸盐玻璃。这些结果为掺钕平面光波导器件的设计提供了重要参数。

## 参 考 文 献

- 1 A. Polman. Exciting erbium doped planar optical amplifier materials. *Proc. SPIE*, 2000, **3942**:2~11
- 2 Y. C. Yan, A. J. Faber, H. de Waal. Erbium doped phosphate glass waveguide on silicon with 4.1 dg/cm gain at 1.535  $\mu\text{m}$ . *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(20):2922~2924
- 3 S. Pelli, M. Brenci, M. Fossi *et al.*. Optical and spectroscopic characterization of Er/Yb-activated planar waveguides. *Proc. SPIE*, 2000, **3942**:139~145
- 4 柳祝平, 戴世勋, 胡丽丽 等.  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$  共掺磷酸盐钕玻璃光谱性质研究. *中国激光*, 2001, **A28**(5):467~470
- 5 M. P. Hehlen, N. J. Cockroft, T. R. Gosnell. Spectroscopic properties of  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  doped soda lime silicate and aluminosilicate glasses. *Phys. Rev. B*, 1997, **56**(15):9302~9318