

文章编号: 0258-7025(2003)03-0267-04

# Ce<sup>3+</sup> 离子对掺 Er<sup>3+</sup> 碲酸盐玻璃 光谱性质的影响

杨建虎, 戴世勋, 胡丽丽, 姜中宏, 李顺光

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘要** 研究了 Ce<sup>3+</sup> 对掺 Er 碲酸盐玻璃荧光光谱性质的影响, 比较了不同的 Ce<sup>3+</sup> 掺杂浓度下 Er<sup>3+</sup> 离子荧光发光强度的变化, 分析了 Ce<sup>3+</sup> 离子对 Er<sup>3+</sup> 离子作用的原理, 应用经典方程计算了 Er<sup>3+</sup> 离子 <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 能级的荧光寿命及其变化。

**关键词** 碲酸盐玻璃; 光谱性质; 经典方程; Ce<sup>3+</sup> 离子; Er<sup>3+</sup> 离子

**中图分类号** TQ 171.73<sup>+</sup>5; O 433.5 **文献标识码** A

## Influence of Ce<sup>3+</sup> Ion on the Spectroscopic Properties of Er<sup>3+</sup> -doped Tellurite Glass

YANG Jian-hu, DAI Shi-xun, HU Li-li, JIANG Zhong-hong, LI Shun-guang

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

**Abstract** The influence of Ce<sup>3+</sup> ions on the spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup> doped tellurite glass was investigated in this work. It is found that the fluorescent intensity of <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> level of Er<sup>3+</sup> ion is enhanced, stimulated emission cross section and FWHM of fluorescent peak are increased and upconversion intensity under 980 nm excitation is greatly suppressed in Er<sup>3+</sup> doped tellurite glass. This affect is due to energy cross relaxation from <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> level of Er<sup>3+</sup> to <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> level of Ce<sup>3+</sup>. Through empirical equation calculation, it is found that the lifetime of <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> level of Er<sup>3+</sup> is greatly decreased by Ce<sup>3+</sup> co-doping, while the lifetime decrease of <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> is very small.

**Key words** tellurite glass; spectroscopy; empirical equation; Ce<sup>3+</sup> ion; Er<sup>3+</sup> ion

### 1 引言

掺 Er<sup>3+</sup> 碲酸盐玻璃在光第三通讯窗口 1.55 μm 处有较大的受激发射截面和较宽的发射线宽, 因此, 碲酸盐玻璃是提高波分复用系统(WDM) 1.55 μm 放大波段传输容量的较为吸引人的基质材料<sup>[1,2]</sup>。碲酸盐玻璃具有较宽的红外透过区、较好的玻璃稳定性和抗腐蚀性能、较低的声子能量(≈ 750 cm<sup>-1</sup>)和较高的折射率<sup>[2]</sup>。较低的声子能量降低了 Er<sup>3+</sup> 的无辐射跃迁几率, 使得提高 Er<sup>3+</sup> 离子 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级荧光寿命成为可能。但是, 使用 980 nm 抽运时, 较低的声子能量也限制了 Er<sup>3+</sup> 离子 <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 能级与 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级之间的跃迁, Er<sup>3+</sup> 离子在 <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 能

级上具有较长的寿命(≈ 200 μs)<sup>[3]</sup>, 所以 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级上的粒子数积累受到影响。Er<sup>3+</sup> 离子 <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 能级上较长的荧光寿命使 Er<sup>3+</sup> 离子非常容易产生上转换及激发态吸收现象<sup>[4]</sup>, 这对于光纤放大器来说是十分有害的。为减小上转换作用的影响, 一种解决办法是应用 1480 nm 进行抽运<sup>[5]</sup>, 但是 1480 nm 抽运不能得到较好的信噪比和充分的粒子数反转。为了实现宽带、高功率以及低噪声放大, 应该使用 980 nm 抽运。因此, 如何降低 <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 能级上的寿命, 降低上转换, 增加 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级上的反转粒子数, 使掺 Er<sup>3+</sup> 碲酸盐玻璃得到实际的应用, 提高 WDM 系统的传输容量, 是目前研究中的热点和难点。本文研

收稿日期: 2002-01-14; 收到修改稿日期: 2002-03-13

基金项目: 国家自然科学基金(No. 60207006)和上海市光科技项目(022261046)资助项目。

作者简介: 杨建虎(1977.10-), 男, 在读博士生。E-mail: yangjianhu@263.net

究了  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  共掺磷酸盐玻璃的光谱性质,解释了  $\text{Ce}^{3+}$  离子对  $\text{Er}^{3+}$  的光谱特性参数的影响,为改善掺  $\text{Er}^{3+}$  磷酸盐玻璃的光谱特性提供了一种新思路、新方法。

## 2 理论分析

光通讯中用掺  $\text{Er}^{3+}$  光纤是应用  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  间的跃迁以实现  $1.55 \mu\text{m}$  波段的信号放大。为了实现充分的粒子数反转,一般采用  $980 \text{ nm}$  的抽运源将基态  $^4I_{15/2}$  能级上的粒子激发到第二激发态  $^4I_{11/2}$  能级,然后通过  $^4I_{11/2}$  与  $^4I_{13/2}$  能级之间的无辐射跃迁,将粒子转移到  $^4I_{13/2}$  能级上,  $^4I_{11/2}$  与  $^4I_{13/2}$  能级之间的能量差约为  $3600 \text{ cm}^{-1}$ ,随着玻璃网络形成体声子能量的降低,两能级间的跃迁需要的声子阶数就会增大,使  $^4I_{13/2}$  能级上的粒子数积累变得更为困难<sup>[3]</sup>。磷酸盐玻璃的声子能量约为  $750 \text{ cm}^{-1}$ ,其声子阶数约为 5,因此  $^4I_{11/2}$  到  $^4I_{13/2}$  间的无辐射跃迁几率较小,不利于  $^4I_{13/2}$  能级上粒子数的积累。两能级之间的跃迁几率可以通过选择合适的中介离子得到提高<sup>[6]</sup>。几种稀土离子如  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  等被认为是合适的中介离子,因为它们各自的电子跃迁能级与  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  跃迁的能级间距相近,但是  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  离子在降低  $^4I_{11/2}$  能级寿命的同时,也降低了  $^4I_{13/2}$  能级的寿命<sup>[3]</sup>,因此,研究的眼光主要集中在  $\text{Ce}^{3+}$  离子上。Simondr Teisseire 等<sup>[3]</sup>研究了掺  $\text{Er}^{3+}$  铝硅酸盐玻璃中掺杂  $\text{Ce}^{3+}$  离子可以提高  $^4I_{13/2}$  能级的寿命。磷酸盐玻璃具有较硅酸盐玻璃更低的声子能量和更长的  $^4I_{11/2}$  能级寿命,因此磷酸盐玻璃中掺杂合适的  $\text{Ce}^{3+}$  离子,降低  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4I_{11/2}$  能级的寿命是可行的。表 1 所示为几种不同玻璃的声子能量和  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4I_{11/2}$  能级寿命的比较。

表 1 不同玻璃的声子能量和  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4I_{11/2}$  能级寿命的比较

Table 1 Comparisons of phono energies of various glasses and lifetimes of  $^4I_{11/2}$  level of  $\text{Er}^{3+}$

Glass	Phono energy / $\text{cm}^{-1}$	Lifetime of $\text{Er}^{3+}$ $^4I_{11/2}$ level/ $\mu\text{s}$
Phosphate <sup>[7]</sup>	1200	2.8
Al/Silicate <sup>[3]</sup>	1100	10
Aluminate <sup>[8]</sup>	780	130
Tellurite <sup>[4]</sup>	750	200

由于  $\text{Er}^{3+}$  离子在  $980 \text{ nm}$  处的吸收峰较小,为了提高  $980 \text{ nm}$  的抽运效率,通常掺杂一定量的  $\text{Yb}^{3+}$  离子,通过  $\text{Yb}^{3+}$  离子与  $\text{Er}^{3+}$  离子之间的共振能量转移,来达到提高抽运效率的目的。 $\text{Yb}^{3+}$  离子与  $\text{Er}^{3+}$  离子以及  $\text{Er}^{3+}$  离子与  $\text{Ce}^{3+}$  离子之间的能量转移原理如图 1 所示。根据图 1,希望借助  $\text{Ce}^{3+}$  离子  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  能级间的跃迁加速  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4I_{11/2}$  能级上的粒子到  $^4I_{13/2}$  能级的迁移,提高  $^4I_{13/2}$  能级的反转粒子数。

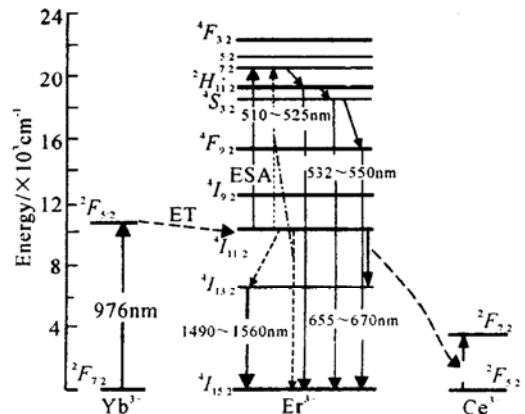


图 1  $\text{Yb}^{3+}$  与  $\text{Er}^{3+}$  及  $\text{Er}^{3+}$  与  $\text{Ce}^{3+}$  离子能级间能量传递原理

Fig. 1 Energy transfer theory of  $\text{Yb}^{3+}$  to  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  to  $\text{Ce}^{3+}$

## 3 实验方法

选取  $75\text{TeO}_2-20\text{ZnO}-5\text{Na}_2\text{O}-x\text{Ce}_2\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.5, 1$ ) 系统作为研究对象,按  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  浓度从小到大依次编号为: YEC0, YEC1, YEC2。各组份原料均采用分析纯  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 。 $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂浓度分别为  $2.14 \times 10^{20} \text{ ions/cm}^3$ ,  $2.14 \times 10^{21} \text{ ions/cm}^3$ 。称取混合料  $20 \text{ g}$ ,充分混合,搅拌均匀,放入铂金坩锅中于  $800 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$  的硅碳棒电炉中熔化  $1 \text{ h}$ ,将熔融液体倒入铁模上,放入马弗炉中进行退火,退火温度为  $300 \sim 320 \text{ }^\circ\text{C}$ ,保温  $2 \text{ h}$  后,以  $5 \text{ }^\circ\text{C/h}$  的速度降温至室温。将退火后的玻璃研磨、抛光,制成  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  的样品。

折射率采用最小偏向法测试;密度采用排水失重法测试;荧光光谱采用法国 J-Y 公司的 TIA550 型荧光光谱仪测试,用  $974 \text{ nm}$  LD 作为激发源,测定了上述样品在相同抽运功率下荧光强度的变化;荧光寿命通过示波器读出。

所有测试均在室温下进行。

## 4 结果与讨论

### 4.1 荧光光谱

图2所示为在相同抽运条件下三种样品在  $1.55 \mu m$  处的荧光光谱,可以看出其荧光强度随  $Ce^{3+}$  离子含量的增加而增强。图3所示为各个样品荧光发射半高宽(FWHM)和峰值发射截面( $\sigma_e$ )的比较,其大小也随  $Ce^{3+}$  含量的增加而略有增加。

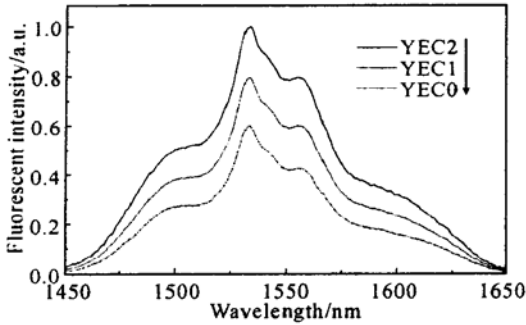


图2 各样品在  $1.55 \mu m$  处荧光强度的比较,激发波长  $\lambda_p = 970 \text{ nm}$

Fig. 2 Comparisons of fluorescent intensities at  $1.55 \mu m$  of various samples, excited at  $970 \text{ nm}$

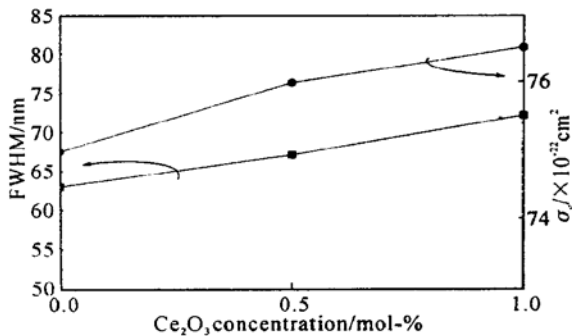


图3 各样品在  $1.55 \mu m$  发射处 FWHM (■) 和峰值发射截面  $\sigma_e$  (●) 的比较

Fig. 3 Comparisons of FWHM (■) and peak emission cross section  $\sigma_e$  (●) at  $1.55 \mu m$  of various samples

图4所示为在相同抽运条件下各种样品上转换光谱发光强度的变化,随  $Ce^{3+}$  浓度的增加,上转换发光强度逐渐变弱。在测试过程中用肉眼也观察到了同样的变化,不含  $Ce^{3+}$  的样品,上转换发光较强,而含  $Ce^{3+}$  的样品,上转换发光明显变弱。

### 4.2 荧光寿命

图5所示为各种样品中  $Er^{3+}$  离子  $^4I_{13/2}$  及  $^4I_{11/2}$  能级荧光寿命随  $Ce^{3+}$  离子含量的变化关系,  $Er^{3+}$  离子  $^4I_{13/2}$  能级的寿命可直接根据示波器读出。为了提高抽运效率,样品中掺杂了一定量的

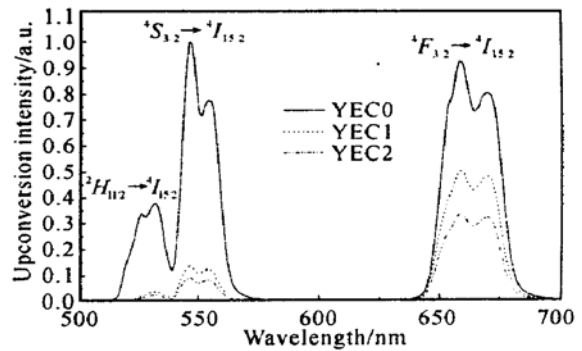


图4 各样品上转换发光强度的比较,激发波长  $\lambda_p = 970 \text{ nm}$

Fig. 4 Comparisons of upconversion intensities of various samples, excited at  $970 \text{ nm}$

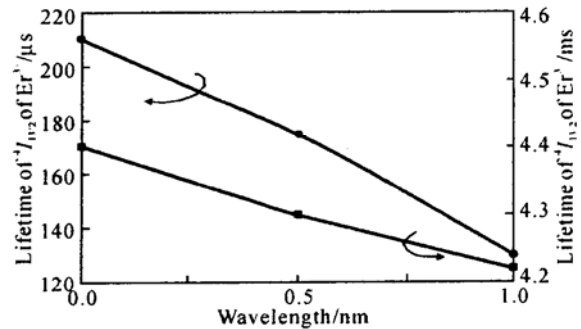


图5  $Er^{3+}$  离子  $^4I_{11/2}$  (●) 和  $^4I_{13/2}$  (■) 能级寿命随  $Ce^{3+}$  含量的变化

Fig. 5 Variations of lifetimes of  $Er^{3+}$  ion  $^4I_{11/2}$  (●) and  $^4I_{13/2}$  (■) levels with  $Ce^{3+}$  concentration

$Yb^{3+}$ , 由于  $Yb^{3+}$  离子  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  的发射与  $Er^{3+}$  离子  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  的发射重叠较为严重,所以无法直接测出  $Er^{3+}$  离子  $^4I_{11/2}$  能级的寿命,这里采用文献[9]的方法对  $Er^{3+}$  离子  $^4I_{11/2}$  能级的寿命( $\tau_3$ )用下式进行计算

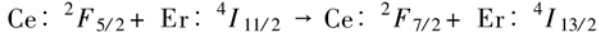
$$\tau_3^{-1} = \tau_{R3}^{-1} + K$$

$\tau_{R3}$  表示  $Er^{3+}$  离子  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  能级跃迁的辐射寿命,可由 Judd-Ofelt 理论根据吸收光谱数据计算,其大小基本上不受  $Ce^{3+}$  离子掺杂的影响。 $K$  表示  $^4I_{11/2}$  到  $^4I_{13/2}$  能级跃迁的无辐射跃迁几率,根据经典方程<sup>[9]</sup>,可以表示为

$$K = K_0 + 160N_{Ce} + 46N_{Ce}^2$$

其中  $K_0$  为不掺杂  $Ce^{3+}$  离子时  $^4I_{11/2}$  能级的无辐射跃迁几率,采用文献[9]中的数据,  $N_{Ce}$  为  $Ce^{3+}$  离子的浓度,该公式在  $Ce^{3+}$  浓度较小的范围内是适用的。可以看出随着  $Ce^{3+}$  浓度的增加,  $^4I_{11/2}$  到  $^4I_{13/2}$  能级间跃迁的无辐射跃迁几率增加,  $^4I_{11/2}$  能级荧光寿命明显变小(降低 38%),而  $^4I_{13/2}$  能级的寿命则

变化较小(降低3%)。这说明  $\text{Ce}^{3+}$  离子  $^2F_{5/2}$  能级与  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4I_{11/2}$  能级间存在较为强烈的交叉弛豫作用,其过程可表示为



而由于能量间的差别,  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4I_{13/2}$  能级与  $\text{Ce}^{3+}$  离子  $^2F_{5/2}$  能级基本上不会发生作用。所以  $\text{Ce}^{3+}$  离子对  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4I_{13/2}$  能级寿命影响不大。因此,  $\text{Ce}^{3+}$  离子的加入增加了  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4I_{13/2}$  能级上的粒子数积累,使  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  间跃迁的发光强度增加,同时也使荧光半高宽(FWHM)和峰值受激发射截面有所增加(如图3所示)。

### 4.3 能量转移效率

$\text{Er}^{3+}$  离子  $^4I_{11/2}$  与  $\text{Ce}^{3+}$  离子  $^2F_{5/2}$  之间的能量转移效率可由下式计算<sup>[6]</sup>

$$Q_{980}^q = 1 - W_{980}^0 / W_{980}^q$$

其中  $W_{980}^0$ ,  $W_{980}^q$  分别表示  $\text{Ce}^{3+}$  离子浓度为 0 和  $N_q$  时  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4I_{11/2}$  能级上粒子的跃迁几率。同样的道理,只要将  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4I_{11/2}$  能级离子的跃迁几率换为  $^4I_{13/2}$  能级上粒子的跃迁几率,就可求出  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4I_{13/2}$  能级与  $\text{Ce}^{3+}$  离子  $^2F_{5/2}$  能级间的能量转移效率,其结果如图6所示。可见随着  $\text{Ce}^{3+}$  离子浓度的增加,  $\text{Er}^{3+}$  离子与  $\text{Ce}^{3+}$  离子间能量转移效率随之增加,但  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4I_{11/2}$  能级与  $\text{Ce}^{3+}$  离子  $^2F_{5/2}$  能级间能量转移效率远远大于  $^4I_{13/2}$  能级与  $\text{Ce}^{3+}$  离子  $^2F_{5/2}$  能级间的能量转移效率,其差别约为一个数量级。这说明在  $\text{Ce}^{3+}$  含量不大的情况下,  $\text{Ce}^{3+}$  离子的加入主要影响  $\text{Er}^{3+}$  离子的  $^4I_{11/2}$  能级,而对  $^4I_{13/2}$  能级的影响较小。

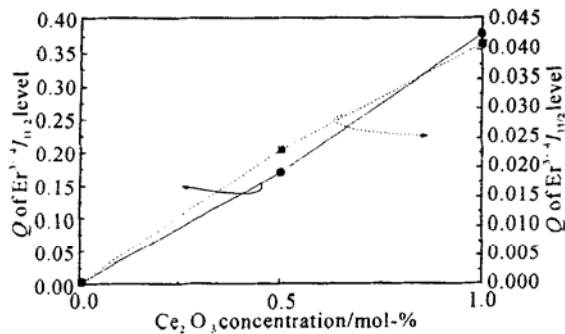


图6  $\text{Er}^{3+}$  离子与  $\text{Ce}^{3+}$  离子能级间的能量转移效率

Fig. 6 Energy transfer efficiency between  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$

## 5 结 论

掺  $\text{Er}^{3+}$  硝酸盐玻璃中加入适量的  $\text{Ce}^{3+}$  离子,通过  $\text{Ce}^{3+}$  离子  $^2F_{5/2}$  能级与  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4I_{11/2}$  能级间的交叉弛豫作用,可增加  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4I_{11/2}$  到  $^4I_{13/2}$  能级无辐射跃迁的几率,提高  $1.55 \mu\text{m}$  的发光强度,减弱上转换荧光强度。同时峰值发射截面 ( $\sigma_e$ ) 及荧光半高宽(FWHM)也有一定程度的增加,说明适量  $\text{Ce}^{3+}$  离子可以有效降低上转换荧光强度,改善  $1.55 \mu\text{m}$  发光的光谱特性。

## 参 考 文 献

- 1 L. Le Neindre, S. Jiang, B.-C. Hwang *et al.*. Effect of relative alkali content on absorption linewidth in erbium-doped tellurite glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, **255**: 97~ 102
- 2 J. S. Wang, E. M. Vogel, E. Snitzer. Tellurite glass: A new candidate for fiber devices [J]. *Optical Materials*, 1994, **3**(3): 187~ 203
- 3 B. Simondi-Teisseire, B. Viana, D. Vivien *et al.*.  $\text{Yb}^{3+}$  to  $\text{Er}^{3+}$  energy transfer and rate-equations formalism in the eye safe laser material  $\text{Yb}: \text{Er}: \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  [J]. *Optical Materials*, 1996, **6**(4): 267~ 274
- 4 Y. Hu, S. Jiang, G. Sorbello, *et al.*. Cooperative upconversion in a new high Er-doped tellurite glass [C]. *SPIE*, 2001, **4282**: 57~ 69
- 5 W. J. Miniscalco. Erbium-doped glasses for fiber amplifiers at 1500 nm [J]. *J. Lightwave. Technology*, 1991, **9**(2): 234~ 250
- 6 C. Strohhofer, A. Polman. Enhancement of  $\text{Er}^{3+}$   $^4I_{13/2}$  population in  $\text{Y}_2\text{O}_3$  by energy transfer to  $\text{Ce}^{3+}$  [J]. *Optical Materials*, 2001, **17**(4): 445~ 451
- 7 D. L. Veasey, D. S. Funk, P. M. Peters *et al.*.  $\text{Yb}/\text{Er}$ -codoped and  $\text{Yb}$ -doped waveguide lasers in phosphate glass [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, **263& 264**: 369~ 381
- 8 X. Zou, T. Izumitani. Spectroscopic properties and mechanisms of excited state absorption and energy transfer upconversion for  $\text{Er}^{3+}$ -doped glasses [J]. *J. Non-cryst. Solids*, 1993, **162**: 68~ 80
- 9 Z. Meng, T. Yoshimura, Y. Nakata *et al.*. Improvement of fluorescence characteristics of  $\text{Er}^{3+}$ -doped fluoride glass by  $\text{Ce}^{3+}$  codoping [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38** (Part 2, 12A): L1409~ L1411