

文章编号: 0258-7025(2003)Supplement-0094-03

掺铒凝胶玻璃的荧光特性研究

李毅刚, 刘丽英, 侯占佳, 徐雷*, 王文澄

(复旦大学信息学院光科学与工程系先进光子学材料与器件国家重点实验室, 上海 200433)

摘要 用溶胶-凝胶方法合成了掺铒含量为 5×10^{-3} (Er/Si 摩尔比) 的二氧化硅凝胶玻璃。研究了不同温度条件下用四氯化碳除水处理的效果。结果表明在 900 °C 下, 四氯化碳可以很好地去除样品中的羟基, 而且荧光寿命与样品中水的含量表现出明显的关联性。经过处理的样品在室温下使用 978 nm 激光抽运, 测得 1550 nm 的荧光寿命大于 6 ms。

关键词 材料科学; 掺铒凝胶玻璃; 溶胶-凝胶; 四氯化碳; 荧光寿命

中图分类号 TQ171.71*8

文献标识码 A

Investigation on the Fluorescence Properties of Er-doped Sol-gel Silica Glasses

LI Yi-gang, LIU Li-ying, HOU Zhan-jia, XU Lei, WANG Wen-cheng

(State Key Lab for Advanced Photonic Materials and Devices, Department of Optical Science & Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract Er-doped silica glasses (5×10^{-3} Er/Si mol) were prepared by sol-gel method. Gel samples underwent dehydration in carbon tetrachloride environment. It shows that carbon tetrachloride can remove hydroxyl group effectively, as a result, $I_{132} - I_{152}$ fluorescence lifetime rises quickly. It is also found that fluorescence lifetime is strongly dependent on OH^- concentration. For samples annealed in carbon tetrachloride at 900 °C, fluorescence lifetime as long as 6ms was reached.

Key words material science; Er-doped sol-gel glasses; sol-gel; carbon tetrachloride; fluorescence lifetime

1 引言

掺铒二氧化硅玻璃材料一直是光通信领域关注的对象, 具有很强的应用前景。人们希望制造出低成本、集成度高的光放大元器件, 可以在几厘米的长度里实现可观增益, 因此要求材料中含有很高的铒离子浓度。溶胶-凝胶法是一种用化学手段在较低温度下制备玻璃材料的方法。它具有制备工艺简单, 掺杂浓度高, 均匀性好, 易于控制, 成本低廉, 容易制备成膜等优点, 因而得到广泛重视^[1]。

溶胶-凝胶方法反应原理决定了成品干凝胶孔内不可避免地残留有大量的 OH^- , 这造成了两个严重后果。一是羟基是铒离子发光的强淬灭剂; 因此这样的材料荧光效率极低, 根本无法使用^[2]。二是含有大量 OH^- 的干凝胶无法在高温下致密化成真正

的玻璃材料。当在高温下(800 °C以上)致密化过程开始时, 这些小孔坍塌闭合, 同时 OH^- 也两两聚合脱出一个水分子。结果就有大量的水气被封闭在材料内受热膨胀, 最终使材料变形粉碎(被称为 foaming problem)^[2]。这个缺陷成为溶胶-凝胶方法制备掺铒玻璃材料与器件的重要障碍。因此“除水”, 即去除干凝胶中的残余水分子和 OH^- 就成为制备掺铒玻璃材料与器件的关键问题。

在本文中, 采用溶胶-凝胶方法合成掺铒二氧化硅凝胶玻璃, 用四氯化碳处理去除材料中残留的水份和羟基以求获得高的荧光转换效率。结果表明, 经四氯化碳气氛退火处理的样品残余 OH^- 含量少, 铒的 1550 nm 荧光强度高, 荧光寿命达到 6 ms。

基金项目: 上海市科委基金, 教育部博士点基金和重点实验室高访基金资助课题。

作者简介: 李毅刚(1978-), 男, 上海人, 复旦大学信息学院光科学与工程系博士生。研究方向为掺铒玻璃光放大材料与器件。

* 通讯联系人: E-mail: leixu@fudan.ac.cn

2 样品制备

配制正硅酸乙酯/硝酸铈/硝酸铈的溶液, 经油浴水解。约 4~6 周后凝胶即完全干燥。把干燥的凝胶块缓慢加热(1 °C/min)至 800 °C 再慢慢降到室温便形成粉红色的透明干凝胶。

采用四氯化碳高温去水是制备纯二氧化硅凝胶玻璃的一种方法^[2]。本实验中我们采用同样的方法处理掺铈的凝胶玻璃。把干燥凝胶样品放入石英管中, 将氧气通过装有四氯化碳的洗气瓶从一端通入石英管中, 然后高温烧灼。主要是利用高温下 OH⁻ 可以和四氯化碳反应生成氯化氢逃逸。

实验中对 700 °C 不加四氯化碳, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C 加四氯化碳五种条件处理的掺铈凝胶玻璃样品的吸收谱、荧光谱和荧光寿命做了测量, 并测量了光谱和寿命随样品退火后放置时间的变化。

样品的吸收谱采用 Shimadzu UV-3101PC 紫外-可见-近红外分光光度计测量, 测量范围为 1300~2500 nm。

样品的光致荧光由一 978 nm 的半导体激光器抽运激发, 激发功率 250 mW。光斑经凸透镜聚焦在样品上, 产生的荧光被一个 10× 显微物镜收集进 900 μm 芯径的粗光纤, 送入 AQ6315 光谱分析仪。

荧光寿命的测量方法是将抽运光用斩波器调制为方波, 经显微物镜收集后的荧光通过一块截止波长在 1200 nm 的滤色片由 ThorLabs DET410 InGaAs PIN 探测器探测, 信号经放大后送入 Tektronix TDS 3032 数字示波器得到荧光强度随时间衰减的曲线, 经 e 指数拟合后可以得到样品的荧光寿命。测量系统的时间响应为 100 μs, 在本实验中基本不对测量结果产生影响。

3 实验结果与讨论

图 1 是测量得到的典型荧光光谱, 对应于铈离子 I_{132} 到 I_{152} 能级之间的跃迁。图 2 是经不同条件处理的样品荧光寿命随样品放置时间的关系。从图中可以看到经 600 °C 四氯化碳处理后的样品的荧光寿命已经比 700 °C 不加四氯化碳处理的样品的寿命长, 但在 700 °C 或 700 °C 以下处理后的样品, 不论是否加四氯

化碳, 在放置 8 h 后, 都会因吸收空气中水份而使荧光寿命大大下降。而 800 °C 经四氯化碳去水后处理后的样品的荧光寿命随放置时间的变化明显变缓。用 900 °C 加四氯化碳处理后的样品放置 100 h 仍没有看到寿命的明显降低, 荧光寿命超过 6 ms, 基本达到熔融法烧结玻璃制成的掺铈玻璃的荧光寿命。

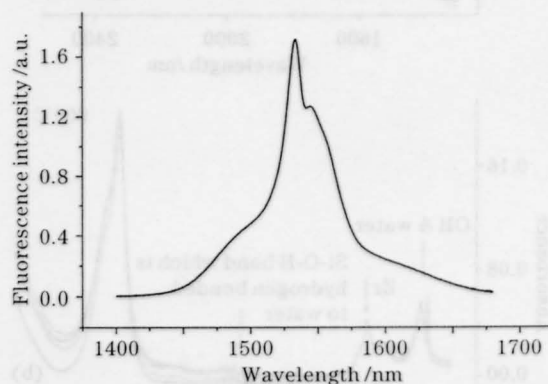


图 1 光致荧光谱

Fig.1 The PL spectrum

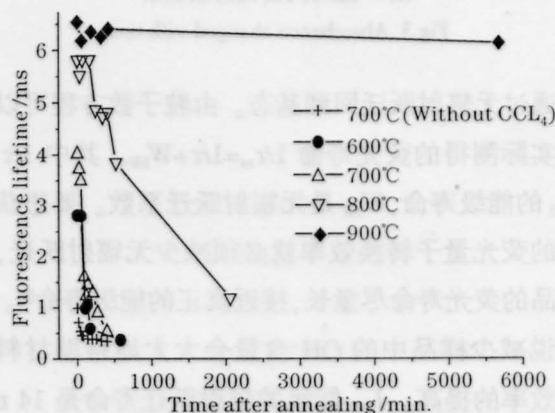


图 2 荧光寿命随样品处理温度的变化

Fig.2 The change of the fluorescence lifetime with the dehydration temperature

图 3(a) 是 700 °C 没有四氯化碳情况下处理的样品吸收光谱随放置时间的变化。可以看到 OH⁻ 及水分子吸收峰绝对值较高且随时间很快上升。作为对照, 图 3(b) 是 900 °C 使用四氯化碳处理后样品的吸收光谱随放置时间的变化。可以看到 1900 nm 处 OH⁻ 的吸收峰基本消失, 其他与 OH⁻ 有关的吸收峰绝对值明显减小, 而且自始至终吸收谱几乎没有变化。

荧光寿命是表征样品量子转换效率的一个很重要的指标。根据现有理论, OH⁻ 振动的泛频与铈离子激发态能级 I_{132} 近共振, 使处于该激发态的布居

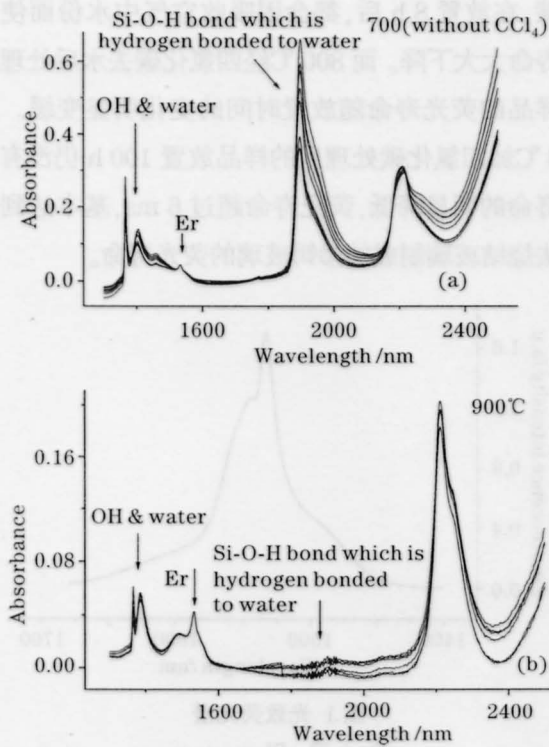


图3 随时间变化的吸收谱
Fig.3 Absorbance changed with time

数通过无辐射跃迁回到基态。由粒子数方程可以知道实际测得的荧光寿命 $1/\tau_m = 1/\tau + W_{NR}$ 。其中 $1/\tau$ 是 I_{132} 的能级寿命, W_{NR} 是无辐射跃迁系数。要想获得高的荧光量子转换效率就必须减少无辐射跃迁,使样品的荧光寿命尽量长,接近真正的能级寿命^[9]。所以说减少样品中的 OH 含量会大大地帮助材料量子效率的提高。 I_{132} 能级的辐射跃迁寿命是 14 ms,

实验得到的实际寿命为 6 ms, 荧光效率接近 50%。

我们认为 900 °C 处理后样品的良好表现是由于干凝胶至少已半致密化为玻璃材料,大部分小孔闭合的结果。在实验中,依照本文方法制作的干凝胶如果不经四氯化碳的处理,最高只能承受 800 °C 左右的温度,该温度是致密化的起始温度。当温度继续升高大部分样品就会出现“foaming problem”成为陶瓷粉末。这与前文所述相吻合。

4 结 论

用溶胶-凝胶方法制备了掺铒二氧化硅凝胶玻璃,研究了不同温度条件下用四氯化碳除水处理的效果,得到掺铒二氧化硅凝胶玻璃的荧光寿命可达 6 ms。我们认为使用四氯化碳去水是溶胶-凝胶法制备掺铒二氧化硅玻璃材料的一个重要手段,效果显著。

参 考 文 献

- 1 X. Orignac, D. Barbier, X. M. Du. Sol-gel silica/titania-on-silicon Er/Yb-doped waveguides for optical amplification at 1.5 μm[J]. *Opt. Mat.*, 1999, 12: 1-18
- 2 L. L. Hench, J. K. West. The Sol-Gel Process[J]. *Chem. Rev.*, 1990, 90: 33-72
- 3 Z. Pan, S. H. Morgan. Optical transitions of Er³⁺ in lead-tellurium-germanate glasses [J]. *J. Luminescence*, 1997, 75: 301-308