

文章编号: 0258-7025(2005)01-0110-05

铒掺杂钠铝硅玻璃成分对其 光谱性质的影响

张德宝^{1,2}, 陈宝玉^{1,2}, 柳祝平¹, 李顺光¹, 胡丽丽¹

(¹ 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800; ² 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 研究了 Na₂O 含量对 Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ (NAS)玻璃的光谱性质的影响。利用 Judd-Ofelt(J-O)理论和吸收光谱计算了 Er³⁺ 掺杂的铝硅酸盐玻璃的 Ω_t 参数、自发辐射几率和自发辐射寿命,分析了 Ω_t 参数与 Na₂O 含量的关系以及吸收截面,Er³⁺ 离子 ⁴I_{13/2} 能级的自发辐射几率和荧光半峰全宽(FWHM)等性质的关系。随 Na₂O 含量的增加,J-O 参数 Ω_t ($t=2,4,6$)减小,Er³⁺ 离子 1533 nm 的吸收截面和荧光半峰全宽,Er³⁺ 离子 ⁴I_{13/2} 能级的自发辐射几率也减小,而 Er³⁺ 离子的荧光寿命增大。

关键词 材料;氧化钠;铝硅酸盐;激光玻璃;光谱性质;Judd-Ofelt 理论

中图分类号 TQ 171.73⁺5 **文献标识码** A

Effects of Composition on Spectroscopic Properties of Er³⁺-doped Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ Glasses

ZHANG De-bao^{1,2}, CHEN Bao-yu^{1,2}, LIU Zhu-ping¹, LI Shun-guang¹, HU Li-li¹

(¹ Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

(² Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract The effects of Na₂O contents on spectroscopic properties of Er³⁺-doped Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ glasses were studied in this paper. The Ω_t parameters, radiative transition probability, and radiative lifetime of the Er³⁺-doped sodium aluminosilicate glasses were calculated by the Judd-Ofelt (J-O) theory and absorption spectra. Then the relationship between Ω_t parameters and Na₂O contents, and the effect of Na₂O contents on absorption cross section, and the spontaneous emission probability of the ⁴I_{13/2} level of Er³⁺, and the full width at half maximum(FWHM) of 1.53 μ m were analysed.

Key words materials; sodium oxide; aluminosilicate; laser glasses; spectroscopic properties; Judd-Ofelt theory

1 引 言

铒离子掺杂的玻璃近年来一直受到极大的关注^[1,2]。由于 Er³⁺ 的光谱特性,能级 ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} 的荧光波长为 1.53 μ m 左右,刚好在通信的第三窗口,可以用于光通信中的光放大器,如掺铒光纤放大器(EDFA)^[3~5],同时 1.53 μ m 左右的激光波长对人眼是安全的,因此也可以用于对人眼安全的激光光源^[6,7],如测距仪等。在光通信中期望波分复用(WDM)的带宽大,增益平坦,这通常通过掺杂 Al

和 P 来实现^[8]。在铝硅酸盐玻璃中,得到了较大的荧光半峰全宽(FWHM)和较平坦的波形^[9],但是由于其熔化温度较高、工艺操作困难,需要降低其熔化温度,简化操作,以便于进一步提高玻璃的质量。

本文主要讨论在铝硅酸盐玻璃中碱金属氧化物 Na₂O 含量对铒掺杂钠铝硅酸盐光谱性质的影响。

2 实 验

不同 Na₂O 含量钠铝硅玻璃样品在干燥空气中

收稿日期:2003-07-21;收到修改稿日期:2003-12-22

作者简介:张德宝(1976—),男,山东新泰人,中国科学院上海光学精密机械研究所博士研究生,主要从事掺铒硅酸盐激光玻璃光谱性质的研究。E-mail:zhangdebao@163.net

用石英坩埚熔化。玻璃样品的组成为 $(90 - x)$ $(0.7\text{SiO}_2 \cdot 0.3\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot 8.2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 0.6\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 0.2\text{Yb}_2\text{O}_3$ (mol-%)。按比例精确称量 100 g 玻璃样品原料,充分研磨混合均匀后加入坩埚,在 $1450 \sim 1550^\circ\text{C}$ 熔化 3 h。取出玻璃熔液迅速倒入预热的铁模中成型,然后把样品放入电阻炉中在 T_g 温度(玻璃转变温度)保温 4 h 再以一定降温速率冷却至室温。

将退火后的玻璃样品切割、研磨、抛光成 $20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的薄片测量折射率、吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命。

样品的折射率用 V 棱镜折射仪测量。红外吸收光谱测量在 Hitachi 270-50 红外光谱仪上完成,可见吸收光谱用 PerkinElmer Lambda 900 分光光度仪测定。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、荧光光谱及上转换荧光。荧光寿命由 Hitachi 100 M 示波器读出,荧光光谱和上转换荧光实验用 JY Spex TriAx 550 完成。

3 结 果

3.1 吸收光谱和荧光光谱

图 1 是 Er^{3+} 掺杂的 Na-Al-Si 玻璃的吸收光谱。样品的厚度大约为 3 mm , Er^{3+} 离子浓度都在 $(2 \sim 3) \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 范围内。从 $300 \sim 1800 \text{ nm}$ 观察到的吸收峰除 976 nm 为 Yb^{3+} 的能级 $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 的吸收外,其余全是 Er^{3+} 从基态 $^4I_{15/2}$ 到 $4f^N$ 壳层内激发态的电子跃迁引起的吸收。图 2 是利用样品厚度和 Er^{3+} 离子浓度对吸收光谱的光密度归一化得到的各个玻璃样品的吸收截面,随 Na_2O 含量的增加,

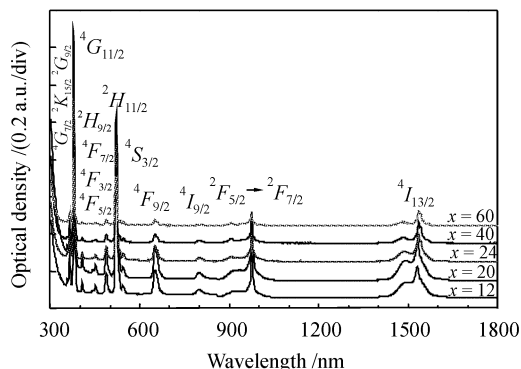


图 1 掺 Er^{3+} 的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃在 $300 \sim 1800 \text{ nm}$ 的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of Er^{3+} -doped $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses in $300 \sim 1800 \text{ nm}$

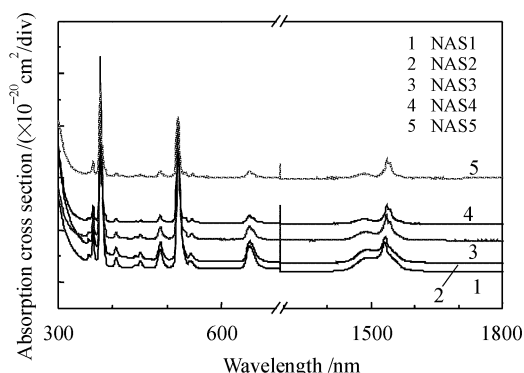


图 2 掺 Er^{3+} 的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃的吸收截面
Fig. 2 Absorption cross section spectra of Er^{3+} -doped $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses

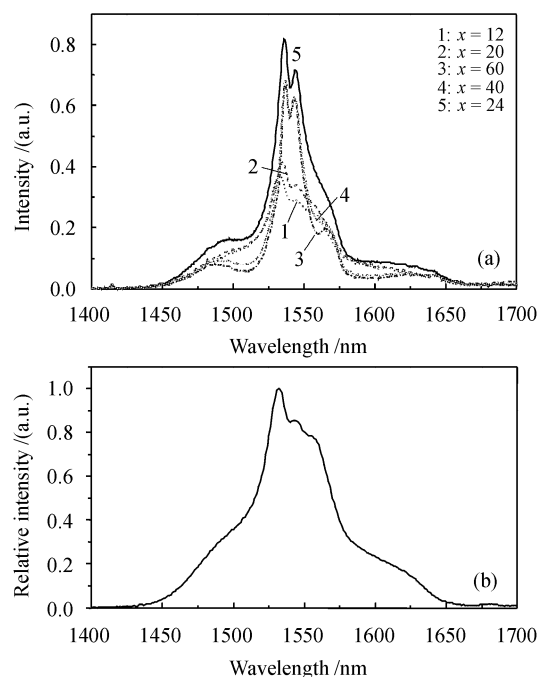


图 3 Er^{3+} 离子在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃(a)和 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃(b)中的荧光光谱

Fig. 3 Fluorescent spectra of Er^{3+} in $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (a) and $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (b) glasses

每个跃迁的吸收截面都在减小。

全部样品的近红外荧光光谱如图 3(a) 所示。在 $1.54 \mu\text{m}$ 附近的发射峰是由 Er^{3+} 的第一激发态 ($^4I_{13/2}$) 到基态 ($^4I_{15/2}$) 的跃迁引起的。与没有引入 Na_2O 的铝硅酸盐玻璃的荧光光谱图 3(b)^[9] 相比,除在 1540 nm 附近的主峰外,分别在 1480 nm 附近和 1630 nm 附近有两个边带, M. A. Marcus 等在通过离子植入制备的 Er-Na 共掺硅酸盐玻璃中已经观察到这个特征^[10]。这两个边带随着 Na_2O 含量的增加而越来越明显。当 Na_2O 摩尔分数含量增

加到 20%, 1544 nm 有一次峰略微鼓起, 继续增加到摩尔分数 24% 后, 这一次峰明显增强。从表 1 可以看出, 荧光半峰全宽随 Na₂O 的增加而明显降低。

表 1 Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ 玻璃中 Er³⁺ 离子的光谱性质

Table 2 Spectroscopic properties of Er³⁺ in Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ glasses

Sample	A_{rad} /s ⁻¹	τ_{rad} /ms	τ /ms	η /%	FWHM /nm
NAS1	107.97	9.26	4.6	49.67	45.5
NAS2	100.77	9.92	4.7	47.36	43.0
NAS3	76.91	13.00	8.0	61.53	27.5
NAS4	54.64	18.30	8.6	46.99	20.5
NAS5	50.96	19.62	10.6	54.02	18.5

3.2 Ω_t 参数和量子效率

根据 J-O 理论^[11~13], 在晶体场的作用下, 使稀土离子 4*f* 和 5*d* 混杂而消除了一定的自由离子的禁戒, 因而可产生电偶极跃迁。SLJ → S'L'J' 跃迁电偶极振子强度为

$$P_{\text{ed}}(J, J') = \frac{8\pi^2 e^2 m \nu_g}{3h(2J+1)e^2 n(\lambda)^2} \chi_{\text{ed}} S_{\text{ed}}(J, J'), \quad (1)$$

式中 m, e, h 分别为电子的质量、电量和普朗克常数; ν_g 为能级跃迁平均频率; $n(\lambda)$ 表示随波长变化的折射率; $\chi_{\text{ed}} = n(n^2 + 2)^2/9$; S_{ed} 为电偶极谱线强度

$$S_{\text{ed}}(J, J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t | \langle f^N J \| U^{(t)} \| f^N J' \rangle |^2, \quad (2)$$

式中 $\| U^{(t)} \|$ 二次约化矩阵元是与基质材料无关的常数。稀土各离子的约化矩阵元可从相关文献中查得^[13]。 Ω_t ($t = 2, 4, 6$) 是三个 J-O 强度参数, 与量子数 J 无关, 而与基质材料有关。

各跃迁的振子强度可由实验得到的吸收光谱计算

$$P_{\text{exp}}(J, J') = \frac{mc^2}{\pi e^2 N} \int \frac{k(\lambda) d\lambda}{\lambda^2}, \quad (3)$$

式中 $k(\lambda), N$ 分别为吸收系数和样品中的离子浓度。

由 $P_{\text{exp}} = P_{\text{ed}}$, 通过最小二乘法进行拟合可得到三个 J-O 参数 Ω_t ($t = 2, 4, 6$)。线性回归的可靠性用均方根偏差 δ_{rms} 表示

$$\delta_{\text{rms}} = \left[\frac{\sum (S_c - S_m)^2}{\sum S_m^2} \right]^{1/2},$$

式中 S_c 和 S_m 分别是计算和测得的谱线强度, Σ 表示对所有可能的下能级求和。

从初始简并态到终了简并态的自发辐射跃迁几率为

$$A(J, J') = \frac{64\pi^4 e^2 \nu^3}{3hc^3 (2J+1)} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{\text{ed}} + n^3 S_{\text{md}} \right], \quad (4)$$

式中 ν 为能级跃迁的平均频率。由于荧光能级弛豫通常包括几个低能级的跃迁, 故定义总自发辐射跃迁几率为

$$A_t(J) = \sum_j A(J, J'). \quad (5)$$

某能级的辐射寿命可由 $\frac{1}{\tau_R} = A_t$ 得出。量子效率

率为 $\eta = \frac{\tau}{\tau_R}$, τ 为测得的荧光寿命。

拟合得到的 Ω_t 参数如表 2 所示, 与玻璃成分的关系见图 4。 Ω_t 参数都随着 Na₂O 含量的增加而减小, Ω_2 随成分变化的趋势明显大于 Ω_4 和 Ω_6 。Er³⁺ 离子 ⁴I_{13/2} 能级自发辐射寿命和荧光寿命也随 Na₂O 含量的增加而增加, 量子效率除 NAS3 达到 60% 外, 其余均为 50% 左右。

表 2 玻璃样品的折射率, Er³⁺ 离子浓度和 Ω_t 参数

Table 2 Values of n_d , N_{Er} , and Ω_t parameters of glass samples

Sample	[Na ₂ O] mole percent /%	Na/Al	n_d	N_{Er} /($\times 10^{20}$ cm ⁻³)	Ω_2	Ω_4 /($\times 10^{-20}$ cm ²)	Ω_6	δ_{rms} /%
NAS1	12	0.51	1.5483	2.195	6.98	1.62	0.97	0.96
NAS2	20	0.95	1.5476	3.038	5.16	1.40	0.89	1.36
NAS3	24	1.21	1.5650	2.324	4.80	0.95	0.51	0.28
NAS4	40	2.67	1.5397	2.298	3.25	0.52	0.26	2.20
NAS5	60	6.67	1.5238	1.638	2.96	0.47	0.24	1.39

4 讨 论

随着玻璃中 Na₂O 含量的增加, Si—O—Si 链被

打断, 非桥氧离子增多, 玻璃的网络结构变得松散。但玻璃中开始时 (NAS1, NAS2, Na/Al < 1) 较多的 Al³⁺ 离子, 可以与非桥氧离子结合生成 Al—O—Si

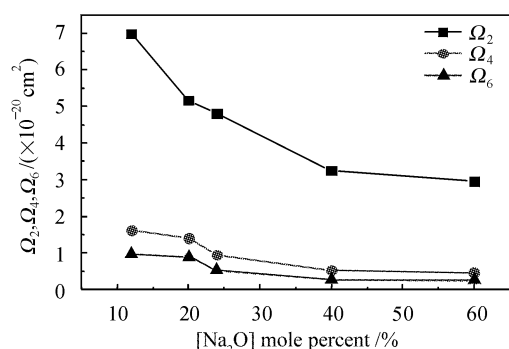


图4 掺Er³⁺的Na₂O-Al₂O₃-SiO₂玻璃中Ω_t参数和Na₂O含量的关系

Fig. 4 Dependence of Ω_t parameters on Na₂O content in Er³⁺-doped Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ glasses

键,使Al³⁺离子进入玻璃网络形成四配位的[AlO₄]³⁻四面体和六配位的[AlO₆]³⁻八面体。非桥氧离子趋向于同[AlO₆]³⁻八面体中Al³⁺周围的Er³⁺离子配位^[14]。这种稀土离子局域结构非对称的改变可能是Ω₂随Na₂O含量增加而减小的原因。随着Na₂O含量的进一步增加,Al含量的减少(NAS4,NAS5,Na/Al>>1),尽管非桥氧离子也在增加,但与Er³⁺离子配位的非桥氧可能已基本饱和,所以Ω₂随Na₂O含量增加而减小的趋势也大大降低。另一方面,荧光光谱结构随Na₂O含量的变化也说明了Er³⁺在玻璃中局域环境的变化。

带负电荷的[AlO₄]⁻四面体与Na⁺平衡保持电中性。Si-O⁻中的非桥氧离子提供电子的能力与Si-O-Si或Al-O-Si中的桥氧离子不同,导致配位场的变化可能是Ω₄,Ω₆随Na₂O含量变化的原因^[15]。H. Takebe等^[16]认为Ω₆参数随Er-O键共价性的增加或者非桥氧离子比例的增加而减小。在图4中,Ω₆参数随Na₂O含量的增加而减小,是因为非桥氧随Na₂O含量的增加而增加。

Er³⁺的⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2}跃迁总角动量等于1,因此磁偶极跃迁对该跃迁也有贡献,在硅酸盐玻璃中可达到30%,Er³⁺在硅酸盐玻璃的1.53 μm发光具有较窄带宽也与此有关。磁偶极跃迁的强度与配位场无关,但电偶极跃迁的强度却与配位场有关^[11]。由式(2)可得到

$$S_{ed}[\text{}^4I_{13/2}, \text{}^4I_{15/2}] = 0.0188\Omega_2 + 0.01176\Omega_4 + 1.4617\Omega_6。$$

从上式可以看出,在1.53 μm跃迁的三个约化矩阵元中,⟨⁴I_{13/2} || U⁽⁶⁾ || ⁴I_{15/2}⟩远大于⟨⁴I_{13/2} || U⁽²⁾ || ⁴I_{15/2}⟩和⟨⁴I_{13/2} || U⁽⁴⁾ || ⁴I_{15/2}⟩,因此

电偶极跃迁谱线强度主要依赖于Ω₆。Na₂O含量增加后Ω₆减小,电偶极跃迁减小而磁偶极跃迁基本不变,电偶极跃迁在⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2}跃迁中所占的比例下降,从而发光的带宽也减小。图5所示为荧光半峰全宽与Ω₆的依赖关系。由式(4)可同理解释Er³⁺离子⁴I_{13/2}自发辐射几率A_{rad}和吸收截面随Na₂O含量的增加而减小的原因。另一方面,Na₂O含量增加后,玻璃的网络结构变得松散,Er³⁺受玻璃刚性网络结构的影响变小,溶解度变大,团簇减少,浓度淬灭效应减少,荧光寿命增大。

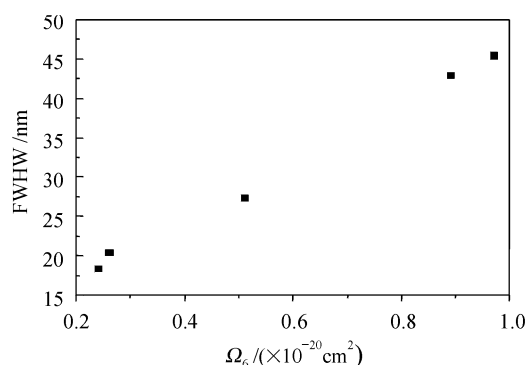


图5 Er³⁺离子1.53 μm的荧光半峰全宽和Ω₆参数的关系

Fig. 5 Relationship between full width at half maximum (FWHM) of 1.53 μm emission spectra and Ω₆ parameters in Er³⁺-doped Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ glasses

5 结 论

掺Er³⁺的Na₂O-Al₂O₃-SiO₂玻璃中,随Na₂O含量的增加,玻璃中非桥氧离子增加造成玻璃结构及Er³⁺离子配位场的变化,导致J-O参数Ω_t(t=2,4,6)减小。由于Ω₆的减少,Er³⁺离子1533 nm的吸收截面和荧光半峰全宽,Er³⁺离子⁴I_{13/2}能级的自发辐射几率也随Na₂O含量的增加而减小,由于玻璃网络结构随Na₂O含量的增加而疏松,降低了Er³⁺离子1533 nm发光的浓度淬灭效应,增加了Er³⁺离子的荧光寿命。

参 考 文 献

- 1 P. Laporta, S. Taccheo, S. Longhi *et al.*. Erbium-ytterbium microlasers: optical properties and lasing characteristics [J]. *Opt. Mater.*, 1999, **11**(2-3):269~288
- 2 M. L. Baesso, A. C. Bento, L. C. M. Miranda *et al.*. Rare-earth doped low silica calcium aluminosilicate glasses for near and mid infrared applications [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, **276**(1-3):8~18
- 3 A. Polman. Exciting erbium-doped planar optical amplifier materials [C]. *SPIE*, 2000, **3942**:2~11

- 4 James S. Wilkinson, Martin Hempstead. Advanced materials for fibre and waveguide amplifiers [J]. *Current Opinion in Solid State & Mater. Sci.*, 1997, **2**(2):194~199
- 5 Tang Pingsheng, Liu Xiaoming, Liu Dan *et al.*. Experimental study of two-stage erbium doped fiber amplifiers pumped by 980 nm and 1480 nm LD [J]. *Chinese J. Lasers*, 1997, **A24**(9):797~801
唐平生,刘小明,刘丹等. 980 nm 和 1480 nm LD 混合泵浦两段级联掺铒光纤放大器实验研究[J]. *中国激光*, 1997, **A24**(9):797~801
- 6 V. Boutchenkov, I. Kuchma, A. Levoshkin *et al.*. High efficiency diode-pumped Q-switched Yb:Er:Glass lasers [J]. *Opt. Commun.*, 2000, **177**:383~388
- 7 E. Tanguy, C. Larat, J. P. Pocholle. Modelling of the erbium - ytterbium laser [J]. *Opt. Commun.*, 1998, **153**:172~183
- 8 K. Thyagarajan, Jagneet Kaur. A novel design of an intrinsically gain flattened erbium doped fiber [J]. *Opt. Commun.*, 2000, **183**:407~413
- 9 Zhang Debao, Dai Nengli, Qi Changhong *et al.*. Spectroscopic and upconversion fluorescence properties of Er³⁺-doped aluminosilicate glasses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(4):505~510
- 张德宝,戴能利,祁长鸿等. 掺铒铝硅酸盐玻璃光谱和上转换荧光性质研究[J]. *光学学报*, 2003, **23**(4):505~510
- 10 Matthew A. Marcus, Albert Polman. Local structure around Er in silica and sodium silicate glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1991, **136**(3):260~265
- 11 B. R. Judd. Optical absorption intensities of rare-earth ions [J]. *Phys. Rev.*, 1962, **127**(3):750~761
- 12 G. S. Ofelt. Intensities of crystal spectra rare-earth ions [J]. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**(3):511~518
- 13 M. J. Weber. Probabilities for radiative and nonradiative decay of Er³⁺ in LaF₃ [J]. *Phys. Rev.*, 1967, **157**(2):262~272
- 14 S. Tanabe. Optical transitions of rare earth ions for amplifiers: how the local structure works in glass [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, **259**(1-3):1~9
- 15 S. Tanabe, T. Ohyagi, N. Soga *et al.*. Compositional dependence of Judd-Ofelt parameters of Er³⁺ ions in alkali-metal borate glasses [J]. *Phys. Rev. B*, 1992, **42**(6):3305~3310
- 16 Hiromichi Takabe, Yoshikazu Nageno, Kenji Morinaga. Effect of network modifier on spontaneous emission probabilities of Er³⁺ in oxide glasses [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **77**(8):2132~2136



征 订 启 事

《光学手册》

顾问:龚祖同 主编:李景镇 陕西科学技术出版社 16开 1541页 定价:100.00元

本手册是我国编写的第一本基础性大型光学手册。全书有2700多个公式,1400余幅插图和400多个数据表格,230万字。手册包括25个光学分科(辐射度学和光度学,色度学,光谱学,光源,成像光学,信息光学,量子光学,统计光学,分子光学,非线性光学,光的偏振,光学薄膜和滤光片,纤维光学和变折射光学,集成光学,视觉光学,大气光学,海洋光学,高速摄影和光子学,显微物镜和目镜,光学调制器,热探测器和光电探测器,感光材料,光学计量仪器,光学材料,光学工艺学),5个附录,2个索引。由20多位光学专家编撰完成,在编写过程中得到了龚祖同、王大珩、侯洵、薛鸣球等著名光学专家的指导和帮助,保证了该手册的编写质量和权威性。资料丰富,表达方式详略得当,是“一本兼顾光学工作者和非光学科技工作者的参考书”(引自王大珩院士为本书的题词)。

《第十六届全国激光会议论文集》

第十六届全国激光学术会议于2003年10月19~22日在上海举行,会议论文集由《中国激光》编辑部出版。本论文集共收录论文173篇,600多页。定价为每册100元,光盘版为每张50元。

论文集较全面地反映了近年来我国激光科学技术研究、应用和产业化的最新成果,显示了激光科学技术对国家863计划、重大项目、国家基金和产业发展等方面的重要作用与贡献。

《第八届国际光电子和光通信学术会议(OECC'2003)论文集》

第八届国际光电子和光通信学术会议于2003年10月13~16日在上海举行,会议论文集由《光学学报》编辑部出版。本论文集共收录论文436篇,800多页,分上下两册。定价为每套100元,光盘版为每张50元。

对该论文集 OECC 会议节目委员会的评价是:质量之高,可与国际上知名的优秀论文集媲美。

如需购买,请与光学期刊联合编辑部葛晓红联系。

电话:021-69918428,021-69918011,请从邮局汇款

地址:上海800-211信箱,光学期刊联合编辑部 邮编:201800