

文章编号: 0258-7025(2006)07-0914-04

掺 Eu^{3+} 聚合物光纤的团簇现象

冯卓宏¹, 郑志强¹, 刘志高¹, 黄抒洁¹, 刘 璟¹, 李小燕¹, 明 海²

(¹ 福建师范大学物理与光电信息科技学院, 福建 福州 350007; ² 中国科学技术大学物理系, 安徽 合肥 230026)

摘要 用热聚合法制备了掺 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ 螯合物的聚合物光纤, 建立了团簇化铕离子相互作用模型, 以此为基础研究该掺杂聚合物光纤的团簇现象。利用速率方程理论, 结合光纤的抽运光透射率实验, 得到所研究光纤中团簇化铕离子浓度。掺铕质量分数为 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5%, 1% 的聚合物光纤中团簇化铕离子的浓度分别为 0.045, 0.07, 0.07, 0.07, 0.07, 0.08。因此, 该掺杂聚合物光纤的团簇化铕离子浓度较低且基本不随掺杂浓度的增加而增加, 铕离子之间的团簇化现象不明显。

关键词 材料; 团簇; 掺杂聚合物光纤; 速率方程

中图分类号 TN 253 **文献标识码** A

Clusters in Eu-Doped Polymer Optical Fibers

FENG Zhuo-hong¹, ZHENG Zhi-qiang¹, LIU Zhi-gao¹,
HUANG Shu-jie¹, LIU Jing¹, LI Xiao-yan¹, MING Hai²

(¹ School of Physics and Optoelectronics Technology, Fujian Normal University, Fuzhou, Fujian 350007, China)
² Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China)

Abstract $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ -doped polymer optical fibers (POFs) were prepared by thermal polymerization. The cross relaxation model of clustering Eu^{3+} ions was described, and the clusters in this kind of fibers were studied based on the above model. The percentages of clustering ions in different fibers were obtained by the rate equation combining with fiber transmission experiment. While concentrations in these fibers are 0.1 wt.-%, 0.2 wt.-%, 0.3 wt.-%, 0.4 wt.-%, 0.5 wt.-% and 1 wt.-%, the percentages of clustering ions are 0.045, 0.07, 0.07, 0.07, 0.07 and 0.08, respectively. The result shows that this kind of fibers has low percentage of clustering ions. With the increasing of Eu^{3+} concentration, the percentage of clustering ions almost not increases, the clustering of Eu^{3+} ions is not obvious.

Key words materials; clusters; doped polymer optical fibers; rate equation

1 引 言

稀土掺杂光纤的研究一直广受关注, 稀土掺杂光纤中的团簇现象也逐渐引起了各方面的关注^[1,2]。其原因主要在于光纤器件的性能强烈依赖稀土掺杂的浓度, 掺杂光纤中的团簇现象会影响光纤器件的性能, 当光纤的掺杂浓度增加到一定的程度, 掺杂的稀土离子间距缩小, 离子间由于电子云重叠而聚集, 相互传递能量, 产生无辐射弛豫, 即出现

团簇现象, 造成亚稳态离子反转率的降低, 对激光放大有很大的破坏作用。聚合物光纤相对于石英光纤有着许多优越性, 其价格相对便宜、材质柔软、芯径大、连接方便、质量轻等特点, 在短距离通信以及光纤传感等方面有重要的应用价值。近年来人们不仅在聚合物光纤通信方面取得较大的进展^[3~5], 而且在功能掺杂聚合物光纤方面做了很多工作^[6~8]。

本文研究了掺 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ 螯合物的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 聚合物光纤的团簇现象。

收稿日期: 2005-10-31; 收到修改稿日期: 2006-03-01

基金项目: 福建省自然科学基金 (A0510014), 福建省教育厅科技项目 (JB03151, JB04246) 资助课题。

作者简介: 冯卓宏 (1982—), 男, 福建泉州人, 福建师范大学硕士研究生, 主要从事信息光学方面的研究。E-mail: Feng.zh.h@163.com

导师简介: 郑志强 (1963—), 男, 福建师范大学教授, 博士, 主要从事信息光学研究。E-mail: zqzheng@fjnu.edu.cn

以团簇化离子相互作用模型为基础, 建立团簇化离子的速率方程理论。结合抽运光透射率实验得到了 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ 掺杂的聚合物光纤中团簇化铕离子浓度, 从而进一步分析了该掺杂聚合物光纤不同浓度情况下的团簇现象。

2 团簇离子相互作用模型

图 1 是掺 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ 螯合物的聚合物光纤中团簇化铕离子的相互作用示意图。抽运光把基态离子激发到 5D_2 后, 由于 5D_2 能级的寿命较短, 离子无辐射地弛豫到亚稳态 5D_0 , 处于亚稳态的团簇化离子相互传递能量, 离子 A 把能量传递给离子 B 后无辐射地弛豫到 7F_2 , 而离子 B 先往上跃迁至 5F_1 , 而后向下无辐射地弛豫回到亚稳态 5D_0 。团簇化离子的相互作用, 造成 5D_0 能级的离子数急剧下降。

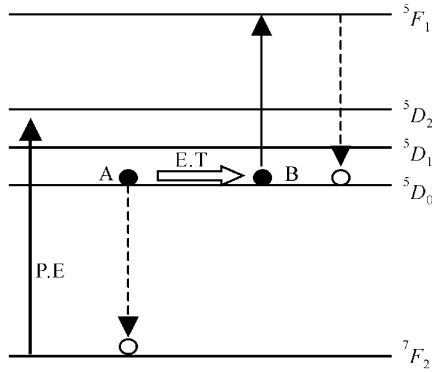


图 1 Eu^{3+} 离子相互作用示意图

Fig. 1 Cross relaxation process for Eu^{3+} ions

假设: 1) 单一团簇对中只包含两个离子; 2) 不同团簇的离子之间不存在相互作用, 这是因为不同团簇的离子之间相互作用相对于同一团簇内离子之间的作用并不明显; 3) 所有的团簇对有相同的离子数目; 4) 所有离子(包含形成团簇的离子以及非团簇离子)的激发态寿命是相同的。由此, 根据图 1 可以得到团簇离子的速率方程

$$\frac{dN_c^0}{dt} = -2\omega_p N_c^0 + \frac{N_c^1}{\tau_{\text{rad}}} + 2\frac{N_c^2}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{N_c^2}{\tau}, \quad (1)$$

$$\frac{dN_c^1}{dt} = \frac{N_c^2}{\tau} + 2\frac{N_c^2}{\tau_{\text{rad}}} + 2\omega_p N_c^0 - \omega_p N_c^1 - \frac{N_c^1}{\tau_{\text{rad}}}, \quad (2)$$

$$\frac{dN_c^2}{dt} = -2\frac{N_c^2}{\tau_{\text{rad}}} - \frac{N_c^2}{\tau} + \omega_p N_c^1, \quad (3)$$

$$\frac{dN_n^e}{dt} = -\frac{N_n^e}{\tau_{\text{rad}}} + \omega_p N_n^g, \quad (4)$$

$$\frac{dp}{dz} = -\sigma_p N_g p, \quad (5)$$

N_c^2, N_c^1, N_c^0 分别为两个离子都处于亚稳态的团簇对、一个离子处于亚稳态的团簇对和两个离子都处于基态的团簇对的数目。 N_n^e, N_n^g 表示非团簇离子分别处于激发态和基态的离子数目, τ_c 表示交叉弛豫的时间(团簇离子相互作用的时间), τ_{rad} 表示 Eu^{3+} 离子处于激发态的辐射寿命, ω_p 为抽运概率, p 为抽运功率, σ_p 为有效吸收截面。总离子数 N_{tot} , 团簇的离子对总数 N_c , 激发态的离子总数 N_e 以及基态的离子总数 N_g 分别为

$$N_{\text{tot}} = N_e + N_g, \quad (6)$$

$$N_c = N_c^2 + N_c^1 + N_c^0, \quad (7)$$

$$N_e = 2N_c^2 + N_c^1 + N_n^e, \quad (8)$$

$$N_g = 2N_c^0 + N_c^1 + N_n^g =$$

$$\frac{N_{\text{tot}}}{\omega_p + \omega_{\text{rad}}} \left(\omega_{\text{rad}} + \rho \frac{\omega_p \omega_c}{\omega_c + 2\omega_p + \omega_p^2 / \omega_{\text{rad}} + \omega_{\text{rad}}} \right), \quad (9)$$

ρ 为团簇化铕离子数百分比。团簇间交叉弛豫的概率 ω_c , 抽运概率 ω_p 和团簇化铕离子百分比 ρ 分别为

$$\omega_c = 1/\tau_c, \quad (10)$$

$$\omega_p = \rho \sigma_p / h\nu_p A_{\text{eff}}, \quad (11)$$

$$\rho = N_c / N_{\text{tot}}, \quad (12)$$

式中 ν_p 为抽运光频率, A_{eff} 为有效模场面积。由(5), (9) 式进行积分换算, 并限定其长度 Z , 可以知道掺杂光纤中的团簇化铕离子百分比 ρ 与光纤的透射率 $T = p_o / p_i$ 呈反比的趋势, p_o 为出射功率, p_i 为抽运功率; 对于不同的 ρ 值, 可以得到透射率 T 与 p_i 的关系。

3 实验及结果分析

用商用的 Eu_2O_3 , 浓硝酸和二苯甲酰甲烷(DBM)合成含结晶水的稀土二苯甲酰甲烷配合物 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 然后用无水乙醇溶解一定量的 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 1,10-邻菲罗啉(Phen)的混合物, 得到淡黄色粉末状固体。烘干, 用质量比 2:1 丙酮/石油醚混合液重结晶, 烘干则可得稀土二苯甲酰甲烷-邻菲罗啉三元螯合物 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ 。接着称取一定量的 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ 溶于 15 mL 甲基丙烯酸甲酯(MMA)的溶剂中, 加入 0.02 g 的偶氮二异丁腈(引发剂)和 30~35 L 的正丁基硫醇(链转移剂)。将上述溶液注入直径为 10 mm 的聚四氟乙烯(Teflon)管, 在 6.06×10^5 Pa 下加压聚合。至此掺铕聚合物光纤(POF)预制棒制成。将聚合物预制棒放入拉丝机的炉子中加热到约 180 $^{\circ}\text{C}$ 开始拉丝, 该

光纤的包层折射率为1.411,芯层折射率为1.496,数值孔径为0.49.把掺铈质量浓度为0.1%~1%的掺铈聚合物光纤预制棒拉制成光纤,对两个端面进行抛光,作为待测样品。

图2中曲线b为淡黄色晶体Eu(DBM)₃Phen的广角X射线衍射(XRD)图,曲线b中尖锐的较规则的周期性衍射峰说明Eu(DBM)₃Phen是晶体结构;图2中曲线a是Eu(DBM)₃Phen掺杂PMMA(Eu(DBM)₃Phen-PMMA)的X射线衍射图,a中没有了尖锐的衍射峰,取而代之的是两个宽化的衍射峰。由于Eu(DBM)₃Phen-PMMA的和纯的PMMA的X射线衍射图的图形基本相同,峰值位置也基本相同^[9],因此可以推论出,Eu(DBM)₃Phen-PMMA的X射线衍射图基本是PMMA本体衍射的结果,Eu(DBM)₃Phen在PMMA本体中没有单独成相,两者形成固体溶液^[10]。

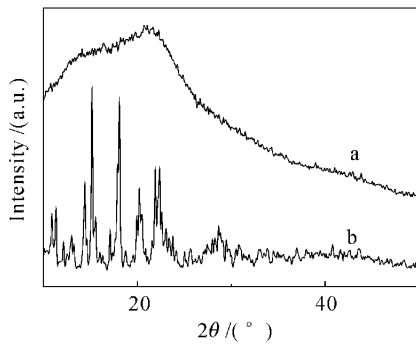


图2 Eu(DBM)₃Phen-PMMA(曲线a)和Eu(DBM)₃Phen(曲线b)的X射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of Eu(DBM)₃Phen-PMMA (curve a) and Eu(DBM)₃Phen (curve b)

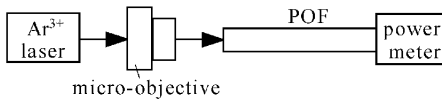


图3 掺铈聚合物光纤透射率测量装置

Fig. 3 Transmission experiment scheme of Eu³⁺-doped polymer optical fiber (POF)

用图3所示的装置测量了掺铈聚合物光纤的透射率。选取长度为30 cm的不同浓度的掺铈聚合物光纤,用光谱物理公司(spectra-physics)的2017型氩离子激光器,选择波长465 nm的激光束由显微物镜耦合进入待测光纤。用光谱物理公司的407A型光功率计测量光纤输入端以及输出端的激光光强。

图4为掺铈聚合物光纤透射率 $T = p_o/p_i$ 随抽运功率变化的关系曲线,其质量浓度分别为0.1%,

0.2%,0.3%,0.4%,0.5%,1%。图中的圆点为实验测量所得到的抽运功率 p_i 与透射率 T 的关系曲线,实线为选取合适的 ρ 值进行数值模拟得到的理论拟合曲线。模拟时选取下列参数: $\sigma_p = 6.02 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, $h\nu_p = 4.28 \times 10^{-19} \text{ J}$, $A_{\text{eff}} = 2.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$, $\tau_{\text{rad}} = 396 \times 10^{-6} \text{ s}$, $\tau_c = 10^{-7} \text{ s}$ 。

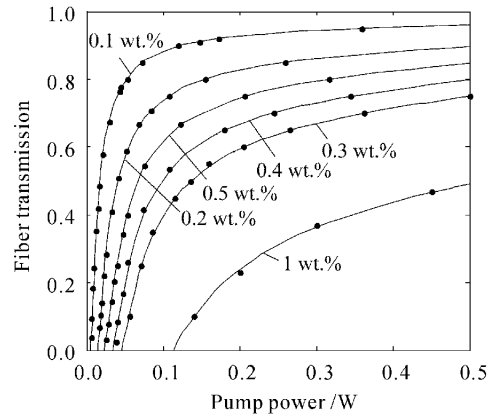


图4 掺铈聚合物光纤透射率 T 随抽运功率 p_i 的变化

Fig. 4 Transmission data of Eu³⁺-doped POF with increase of pump power

通过拟合,得到质量浓度不同的光纤中团簇化铈离子的粒子数浓度分别为0.045,0.07,0.07,0.07,0.07,0.08。可见在掺Eu(DBM)₃Phen的聚合物光纤中,团簇化铈离子浓度基本不随着掺杂浓度的增加而增加,结合文献[1,2,11]可知所得到的团簇化铈离子浓度较低,铈离子之间的团簇化现象不明显。图4中,透射率随着抽运功率的增加而增大,当抽运功率较低时,透射率近似为0,当抽运功率较高时,透射率逐渐达到饱和。同时,随掺杂浓度的升高,光纤的损耗增大,因此光纤的透射率降低。

4 结 论

研究了掺Eu(DBM)₃Phen的聚合物光纤的团簇现象,建立团簇化铈离子的相互作用模型,利用速率方程拟合出透射率随抽运功率的关系曲线,结合光纤的抽运光透射率实验,得到掺铈质量浓度为0.1%,0.2%,0.3%,0.4%,0.5%,1%的聚合物光纤中团簇化铈离子的粒子数浓度分别为0.045,0.07,0.07,0.07,0.07,0.08。因此,掺Eu(DBM)₃Phen螯合物的聚合物光纤中团簇化铈离子浓度较低且基本不随掺杂浓度的增加而增加,铈离子之间的团簇化现象不明显。

参 考 文 献

- 1 E. Delevaque, T. Georges, M. Monerie *et al.*. Modeling of pair-induced quenching in erbium-doped silicate fibers [J]. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 1995, **5**(11):73~75
- 2 J. L. Wagener, P. F. Wysocki, M. J. F. Digonnet *et al.*. Effects of concentration and clusters in erbium-doped fiber lasers [J]. *Opt. Lett.*, 1993, **18**(23):2014~2016
- 3 T. Ishigure, E. Nihei, S. Yamazaki *et al.*. 2.5-Gbit/s 100 m data-transmission using graded-index polymer optical-fiber and high-speed laser-diode at 650nm wavelength [J]. *Electron. Lett.*, 1995, **31**(6):467~469
- 4 Giorgio Giaratta, Whitney White, Mark Wegmuller *et al.*. High-speed (11Gbit/s) data transmission using perfluorinated graded-index polymer optical fibers for short interconnects (< 100 m) [J]. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 2000, **12**(3):347~349
- 5 Yongsheng Zhang, Hui Ma, Tao Zhang *et al.*. Technical study of visible light wavelength division multiplexing using polymer optical fiber [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2005, **3**(10):577~578
- 6 Zhiqiang Zheng, Hao Liang, Hai Ming *et al.*. Rhodamine 6G-doped polymer optical fiber amplifiers [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2004, **2**(2):67~68
- 7 H. Ming, Z. C. Liang, K. Lin *et al.*. Basic spectroscopy performance of Nd^{3+} and rhodamine B doped polymer fibers [J]. *Chinese J. Lasers*, 1999, **B8**(5):449~453
- 8 Q. J. Zhang, P. Wang, X. F. Sun *et al.*. Amplified spontaneous emission of an Nd-doped poly(methylmethacrylate) optical fiber at ambient temperature [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(4):407~409
- 9 Zhou Guien. XRD of Polymer [M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 1989. 135
周贵恩. 聚合物 X 射线衍射[M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 1989. 135
- 10 Qijin Zhang, Hai Ming, Yan Zhai. A novel unclad Nd^{3+} -doped polymer optical fiber [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, **62**(6):887~892
- 11 Zhiqiang Zheng, Hai Ming, Xiaohong Sun *et al.*. Study of Eu (DBM)3phen-doped optical polymer waveguides [J]. *J. Opt. Am. B*, 2005, **22**(4):820~824

欢迎成为《中国光学期刊网》企业会员

为进一步提高服务水平,中国光学期刊网从 2006 年起在信息服务上实行会员制度,凡光电子、激光、光通信等相关的企业均可申请成为中国光学期刊网的企业会员,中国光学期刊网将为企业会员提供优质超值的专业服务。

一、会员企业享受的服务包括:

- 1) 企业名称在中国光学期刊网首页的“会员企业”栏目中出现,并链接到企业自己的网址。
- 2) 会员企业可获赠光学类期刊一份,全年 12 册,请在《中国激光》、《光学学报》、《激光与光电子学进展》和 *Chinese Optics Letters* 中任选一种。
- 3) 可免费在本站“特别推荐”栏目发布文字信息(含广告) 10 条,每篇不过 2000 字。
- 4) 如在中国光学期刊网发布广告,可享受广告报价的 80% 优惠。
- 5) 优先或免费参加光学期刊网组织的各类学术和业务活动。
- 6) 可免费阅读本网站期刊全文 300 篇次。

二、会员义务:

1. 注册时向中国光学期刊网递交企业真实信息。
2. 每年交纳会员费 2800 元,会员资格从交费之日起计算,一年内有效。
3. 不得将中国光学期刊网提供给会员的信息转给第三方使用。
4. 尊重并保护本网及论文作者的知识产权。
5. 在本网发布信息必须遵守中华人民共和国相关法律法规。

三、成为企业会员的步骤:

- ① 注册成为中国光学期刊网的一般用户,也可以直接填写广告投放申请表,说明您的意向。
- ② 来信至 mail@opticsjournal.net 告知您已经注册成功。并请告知选择何种期刊及收刊地址、联系人。
- ③ 银行汇款 2800 元至下列帐户:
开户行:工商银行上海嘉定支行营业部 户 名:中国科学院上海光学精密机械研究所
帐 号:1001700809026400195
- ④ 联系人:郑继承; 电话:021-69918253; Email:expert@mail.siom.ac.cn

