

文章编号: 0253-2239(2003)07-0892-5

Yb³⁺ 掺杂浓度对 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺 SiO₂-Al₂O₃-La₂O₃ 玻璃光谱性质的影响

戴能利 杨建虎 戴世勋 胡丽丽 张德宝 李顺光

(中国科学院上海光学精密研究所, 上海 201800)

摘要: 测量了不同 Yb³⁺ 离子掺杂浓度下, Er³⁺/Yb³⁺ 共掺 SiO₂-Al₂O₃-La₂O₃ 玻璃的吸收光谱、荧光光谱和 Yb³⁺ 离子²F_{5/2}的能级寿命,应用迈克康伯(McCumber)理论计算了 Er³⁺ 的受激发射截面 σ_{emi} , 讨论了 Yb³⁺ 离子浓度对其自身吸收性质、Er³⁺ 离子发光性质,以及 Yb³⁺ → Er³⁺ 能量传递效率(η)的影响,初步探明该基质玻璃中 Yb³⁺ 离子掺杂数浓度的最佳范围为 $3.94 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 至 $5.92 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,在此掺杂范围内, Yb³⁺ 离子的最大吸收系数为 9.8 cm^{-1} , Er³⁺ 的峰值发射截面和 Yb³⁺ → Er³⁺ 能量传递效率(η)分别为 $0.64 \times 10^{-24} \text{ m}^2$ 和 92%。

关键词: 硅酸盐玻璃; Er³⁺/Yb³⁺ 共掺; 稀土掺杂浓度; 光谱性质; 能量传递

中图分类号: O433.4 文献标识码: A

1 引 言

近年来,在 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺石英光纤中,对 Yb³⁺ 离子作敏化剂可大大提高其 980 nm 抽运光吸收效率的研究广受关注^[1,2]。同时,包层抽运激光器借助于双包层光纤在通信、医药、工业、军事等领域已有广泛应用^[3,4]。这两种技术的结合出现在 2001 年世界光纤通信会议(OFC2001)上,当时曾报道 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺双包层光纤激光器在 1530 nm 取得了 50% 的斜率效率和 16.8 W 的单模激光输出^[5]。这一技术为实现光通信中拉曼放大技术、长距离通讯技术的商业化提供了非常好的应用前景。

目前用于包层抽运的光纤放大器或光纤激光器的双包层光纤基本上都是石英基质的。但石英基质的双包层光纤存在以下几个不足之处^[1,3]: 1) 稀土离子在石英基质中掺杂浓度较低[质量分数 $n(\text{R}) < 2\%$]。由于稀土离子在石英基质中易发生团簇效应,引起荧光寿命急剧降低,故只能在石英中掺杂低浓度的稀土离子,这样会导致双包层光纤对抽运光吸收效率较低,以至于光纤必须很长才能对抽运光充分吸收。但所用光纤越长,其损耗也越大,降低光纤的增益值; 2) 稀土离子在石英基质中的增益较小。这主要是因为稀土离子在石英基质中的受激发射截面较低; 3) 石英基质的双包层光纤成分可调范围很

小。它主要在纯石英基质上外加少量其他元素(例如: P, Ge 等)来改变折射率,成分调整范围较窄; 4) 石英基质的双包层光纤制备工艺复杂,成本较高。这主要是因为石英基质的双包层光纤预制棒是采用内部沉积法(例如: MCVD, 即改进的化学气相沉积法; PCVD, 即等离子激活的化学气相沉积法)制备的,沉积过程复杂,设备要求昂贵,拉丝温度较高。本文选择 SiO₂ 摩尔分数为 0.65 的 SiO₂-Al₂O₃-La₂O₃ 硅酸盐玻璃系统,该系统具有以下优点: 稀土离子溶解度高、物理化学性质稳定、成分可调范围大,可用传统的管棒法(rod-in-tube)制作预制棒^[6]。本文具体研究了该系统下不同 Yb³⁺ 离子掺杂浓度对其吸收特性、Er³⁺ 发光特性以及 Yb³⁺ → Er³⁺ 能量传递效率 η 的影响,探讨最佳的 Yb³⁺ 离子掺杂浓度范围,旨在为今后以这种玻璃组分作光纤芯料的增益特性提供基本的参考数据。

2 实 验

2.1 样品制备

选取的硅酸盐玻璃的摩尔分数组成为
 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Er}_2\text{O}_3):n(\text{Yb}_2\text{O}_3):n(\text{La}_2\text{O}_3) =$
 $0.65:0.25:0.001:x:(0.099-x)$,
其中 x 依次取 0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020。按照 Yb³⁺ 离子浓度由小到大依次标记为 SAY1, SAY2, SAY3, SAY4, SAY5。实验所用原料中 SiO₂, Al₂O₃, La₂O₃ 均为分析纯,纯度大于 99.9%, 稀土氧化物

E-mail: dainl2002@yahoo.com.cn

收稿日期: 2002-06-07; 收到修改稿日期: 2002-08-12

Er₂O₃, Yb₂O₃ 的纯度大于 99.99%。按照上述配比精确称取总量为 200 g 的玻璃配合料,混合均匀后倒进石英坩埚内,置于 1600~1650 °C 硅钼棒高温炉,在 1680 °C 保温 180 min 后于 500 °C 铸铁模具上浇注成型,成型好的玻璃放入退火炉在玻璃转变点退火,退火后的玻璃加工成 20 mm×10 mm×5 mm 两大面抛光的试样,并将试样的其中一角磨成直角。

2.2 性能检测

用排水法测量玻璃的比重;用 V 棱镜法测试折射率;用 Perkin Elmer Lambda900 型光谱仪测试吸收光谱;用输出功率 500 mW,波长 976 nm 的 InGaAs 半导体二激管作为抽运光源测试玻璃的荧光光谱;Yb³⁺ 的荧光寿命用示波器根据荧光衰减曲线测得。

3 理论基础

玻璃中稀土离子浓度(cm⁻³)通过下式计算:

$$N_0 = \frac{dn(R_2O_3)}{M_w} \times 2, \quad (1)$$

式中 d 、 $n(R_2O_3)$ 、 M_w , 分别表示玻璃试样密度、掺杂稀土的摩尔分数和试样的平均分子量。通过对试样吸收光谱的测量,用(2)式、(3)式分别计算稀土离子的吸收系数和吸收截面^[8]:

$$\alpha = 2.303 \lg(I_0/I)/L, \quad (2)$$

$$\sigma_{\text{abs}} = 2.303 \lg(I_0/I)/(N_0 L), \quad (3)$$

式中 I_0 为入射到样品的初始光强; I 为透过厚度为 L 样品后的光强; L 为样品厚度,单位为 cm; N_0 为样品中稀土离子浓度(单位为 cm⁻³)。

Table 1 Refractive index n_d , peak absorption coefficient α_p , peak absorption cross section σ_{abs} and integrated absorption cross section Σ_{abs} (at 976 nm) of Er³⁺/Yb³⁺ codoped glasses at various Yb³⁺ ion concentrations

Sample	SAY1	SAY2	SAY3	SAY4	SAY5
$N(\text{Er}^{3+}) / (10^{19} \text{ cm}^{-3})$	3.98	3.96	3.93	3.94	3.89
$N(\text{Yb}^{3+}) / (10^{20} \text{ cm}^{-3})$	0	1.98	3.94	5.92	7.68
n_d	1.6164	1.6156	1.6138	1.6155	1.6148
$\alpha_p / \text{cm}^{-1}$	0.1	4.1	7.4	9.5	9.3
$\sigma_{\text{abs}} / \text{pm}^2$	0.24	2.06	1.87	1.65	1.20
$\Sigma_{\text{abs}} / (10^4 \text{ pm}^3)$	0.48	3.5	3.2	3.1	2.6

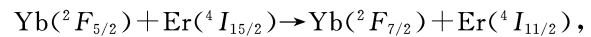
其中图 1 反映波长-吸收截面的关系,可以看出:随着 Yb³⁺ 离子浓度增加,峰值吸收波长位置在 976 nm 附近,其变化很小。图 2 反映不同 Yb³⁺ 掺杂浓度下吸收系数(α_p)、峰值吸收截面(σ_{abs})的变化。可以看出:不掺 Yb³⁺ 离子作为敏化剂的试样,

Er³⁺ 的受激发射截面根据迈克康伯理论计算,表达式如下^[9]:

$$\sigma_{\text{emi}}(\nu) = \sigma_{\text{abs}}(\nu) \exp[(\epsilon - h\nu)/kT], \quad (4)$$

式中 σ_{emi} 、 σ_{abs} 分别为试样的发射截面和吸收截面, ν 是光子频率, h 为普朗克常量, k 是玻尔兹曼常量, ϵ 是与温度有关的激发能量,通常由吸收光谱的峰值波长所对应的光子能量来决定^[9]。

在 976 nm 波长抽运光条件下,Er³⁺/Yb³⁺ 体系玻璃中存在 Yb³⁺ → Er³⁺ 的能量传递(ET),即



能量传递效率 η 大小直接影响 Er³⁺ 的发光特性。能量传递效率 η 可表示为^[10]

$$\eta = 1 - \tau_{\text{Yb}} / \tau_{\text{Yb}}^0, \quad (5)$$

式中 τ_{Yb} 和 τ_{Yb}^0 分别表示掺有 Er³⁺ 离子和未掺 Er³⁺ 时 Yb³⁺ 离子²F_{5/2} 能级寿命。

4 结果与讨论

4.1 不同 Yb³⁺ 离子浓度对其自身吸收的影响

试样的折射率 n_d 和(1)式~(3)式计算的 Er³⁺, Yb³⁺ 掺杂浓度、976 nm 吸收峰的:吸收系数 α_p , 吸收截面 σ_{abs} 以及积分吸收截面 Σ_{abs} 列于表 1。表 1 显示从 SAY1 到 SAY5,不同 Yb³⁺ 掺杂浓度试样的 Er³⁺ 离子浓度、折射率 n_d 变化范围很小,说明基质玻璃比较均匀。在 976 nm 时的吸收系数 α_p 、吸收截面 σ_{abs} 以及积分吸收截面 Σ_{abs} 都在随不同 Yb³⁺ 掺杂浓度而变化。通过图 1、图 2 给出了不同 Yb³⁺ 掺杂浓度对其吸收特性变化的影响。

Er³⁺ 在 976 nm 吸收较弱,其峰值吸收截面,吸收系数分别为 0.48 pm² (1 pm² = 10⁻²⁰ cm²) 和 0.1 cm⁻¹, 大大低于共掺样品的吸收截面和吸收系数。在共掺样品中,随着 Yb³⁺ 离子浓度增加,其吸收系数单调增加,但在 Yb³⁺ 浓度为 5.92×10²⁰ cm⁻³ 时

达到峰值后出现吸收饱和现象,即吸收系数基本不随 Yb^{3+} 掺杂浓度增加而增加。从文献[11,12]中知道:玻璃中 Yb^{3+} 离子峰值吸收波长位置与 Yb^{3+} 离子斯塔克能级分裂有关,主要受基质玻璃组成影响。在基质玻璃化学组成相同时, Yb^{3+} 能级分裂相同,峰值吸收波长相同。因此图 1 所示峰值波长位置变化很小。由于 SAY1~SAY5 玻璃基质组分相同,因而 Yb^{3+} 掺杂浓度是影响其吸收特性的主要因素。在 Yb^{3+} 离子浓度较低时,随着 Yb^{3+} 离子浓度增加其吸收截面也增加,但是 Yb^{3+} 离子浓度太高会使 Yb^{3+} 离子间距缩短,引起 Yb^{3+} 离子的团簇效应,降低 Yb^{3+} 离子吸收特性。从以上分析可知: Yb^{3+} 离子浓度在 $(3.94 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \sim 5.92 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3})$ 范围内,其吸收系数和吸收截面有较好值。

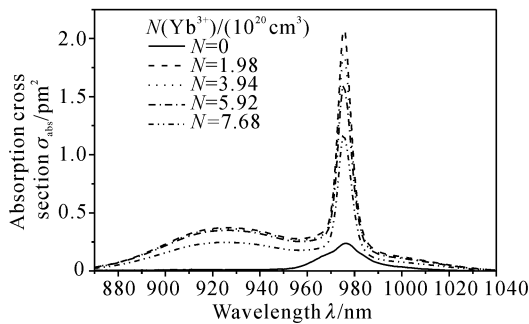


Fig.1 The absorption cross section of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped glasses at various Yb^{3+} ions concentrations

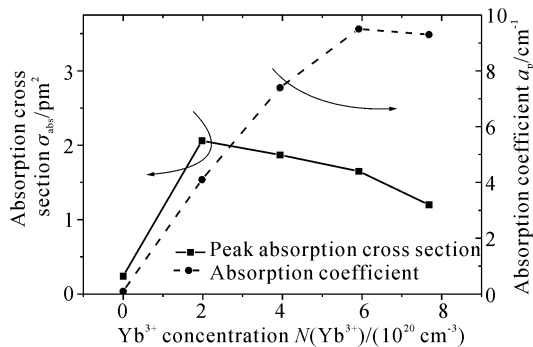


Fig.2 The absorption coefficient, absorption cross section and integrated absorption cross section of different Yb^{3+} ion concentration samples

4.2 Yb^{3+} 离子浓度对 Er^{3+} 离子发光的影响

图 3 是 Er^{3+} 在样品 SAY3 的吸收光谱,应用迈克康伯理论计算的 Er^{3+} 离子发射截面,及实验测得的荧光光谱。从图中看出:计算的发射截面曲线与实测的荧光光谱曲线有较好的一致性。

表 2 给出不同 Yb^{3+} 掺杂浓度时 Er^{3+} 的发光性质的影响。随着 Yb^{3+} 离子浓度增加, Er^{3+} 的荧光寿

命无明显变化。

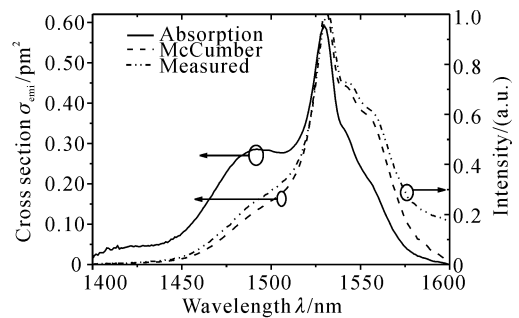


Fig.3 The absorption cross section, stimulated emission cross section of Er^{3+} by McCumber theory and measured fluorescence spectroscopy of Er^{3+}

Table 2 The absorption cross section, stimulated cross section and fluorescence lifetime of Er^{3+} at different Yb^{3+} ions concentrations $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped glasses

Sample	SAY1	SAY2	SAY3	SAY4	SAY5
$N(\text{Yb}^{3+})/(10^{20} \text{ cm}^{-3})$	0	1.98	3.94	5.92	7.68
$\sigma_{\text{abs}}/\text{pm}^2$ (1530 nm)	0.51	0.54	0.58	0.56	0.45
$\sigma_{\text{emi}}/\text{pm}^2$ (1530 nm)	0.56	0.59	0.64	0.60	0.49
$\tau(^4 I_{13/2})/\text{ms}$	6.0	6.0	6.4	5.6	6.5

图 4 显示不同 Yb^{3+} 掺杂浓度对 Er^{3+} 离子受激发射截面的影响。从图中看出: Er^{3+} 发射的峰值波长几乎没有变化;峰值受激发射截面随着 Yb^{3+} 浓度递增先增加,当 Yb^{3+} 离子浓度为 $3.94 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 达到最大值 $\sigma_{\text{emi}} = 0.64 \text{ pm}^2$,然后在 Yb^{3+} 浓度为 $7.68 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, Er^{3+} 的受激发射截面减小到 $\sigma_{\text{emi}} = 0.49 \text{ pm}^2$ 。在 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺体系玻璃中, Er^{3+} 的发射截面受下面因素影响^[13,14]:玻璃折射率, Er^{3+} 周围晶体配位场结构,以及 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 的能量传递效率。本研究的玻璃组成和工艺均没有改变,因此 Yb^{3+} 离子掺杂浓度的变化是影响 Er^{3+} 离子发射的主要原因。

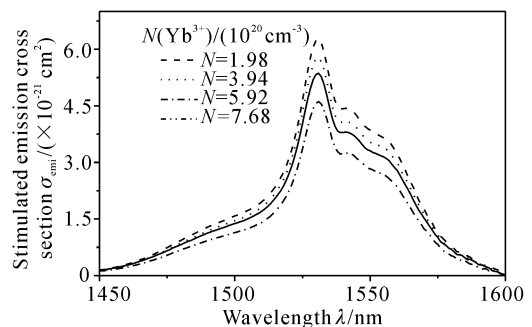


Fig.4 The stimulated emission cross section of Er^{3+} in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped samples

4.3 Yb³⁺ 离子浓度对 Yb³⁺ → Er³⁺ 的能量传递效率的影响

通过计算 SAY2, SAY3, SAY4, SAY5 试样中 Yb³⁺ → Er³⁺ 的能量传递效率可以很好解释图 4 中的现象。应用(4)式计算的 Yb³⁺ → Er³⁺ 能量传递效率列于表 3。

Table 3 The Yb³⁺ concentration dependence of the efficiency of energy transmission η

Sample	SAY2	SAY3	SAY4	SAY5
$N(\text{Yb}^{3+}) / (10^{20} \text{ cm}^{-3})$	1.98	3.94	5.92	7.68
$\tau_{\text{Yb}} / \mu\text{s}$	120	50	80	170
$\tau_{\text{Yb}}^0 / \mu\text{s}$	670	650	650	640
$\eta / \%$	82	92	88	74

表 3 中所示 Yb³⁺ → Er³⁺ 的能量传递效率受 Yb³⁺ 掺杂浓度影响的变化规律与 Er³⁺ 离子的发射截面变化规律吻合, 当 η 达到 92% 时其发射截面也最大。这种现象可以用图 5 所示 Er³⁺/Yb³⁺ 系统能级图给出解释: 由于 Er³⁺ 的 $4I_{11/2}$ 能级与 Yb³⁺ 的 $^2F_{5/2}$ 能级重叠, 使 Yb³⁺ 的 $^2F_{5/2}$ 能级和 Er³⁺ 的 $4I_{11/2}$ 能级同时存在能量的正向传递和反向传递^[15], 图示分别为 ET₁ 和 ET₂。当 Yb³⁺ 离子浓度在某一范围内增加时, Yb³⁺ 离子与 Er³⁺ 离子的间距缩短, ET₁ 和 ET₂ 同时增加, 但 ET₁ 比 ET₂ 增加的速率快, 因此表现出 Er³⁺ 的发射截面增大。当 Yb³⁺ 离子浓度增加到一定程度后, 反向能量传递速率 ET₂ 比正向能量传递速率 ET₁ 增加快, 使 Er³⁺ 的发射截面降低。所以 Yb³⁺ 掺杂存在一个最佳浓度使 Er³⁺ 的受激发射截面最大。在本工作的体系中, Yb³⁺ 离子最佳掺杂浓度范围为 $3.94 \times 10^{20} \sim 5.92 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。

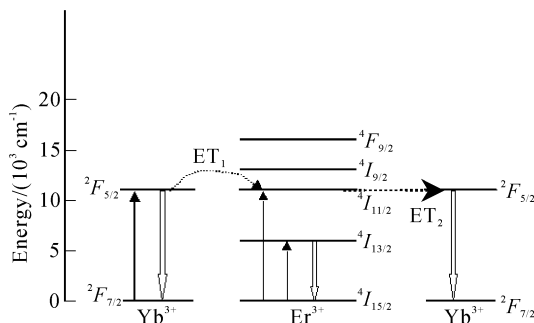


Fig. 5 The energy transmission of Yb³⁺ → Er³⁺

结论 通过对 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺 SiO₂-Al₂O₃-La₂O₃ 玻璃中不同 Yb³⁺ 离子掺杂浓度对其吸收特性、Er³⁺ 发光特性影响的研究, 确定了本基质玻璃系统中最佳的

Yb³⁺ 离子浓度范围为 $(3.94 \sim 5.92) \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。在 Yb³⁺ 离子最佳的掺杂范围内, 其吸收系数最大为 9.5 cm^{-1} , 吸收截面最大为 $1.87 \times 10^{-24} \text{ m}^2$, Yb³⁺ → Er³⁺ 的能量传递效率 η 最高为 92%, Er³⁺ 的最大受激发射截面为 $0.64 \times 10^{-24} \text{ m}^2$ 。

参 考 文 献

- 1 Townsend J E, Barnes W L, Jedrzejewski K P. Yb³⁺ sensitised Er³⁺ doped silica optical fibre with ultrahigh transfer efficiency and gain. *Electron. Lett.*, 1991, **27** (21):1958~1959
- 2 Cheo P K, King G G. Clad-pumped Yb:Er codoped fiber lasers. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 2001, **13**(3):188~190
- 3 Kurkov A S, Laptev A Yu, Dianov E M *et al.*. Yb³⁺-doped double-clad fibers and lasers. *Proc. SPIE*, 2000, **4083**:118~126
- 4 Dominic V, MacCormack S, Waarts R *et al.*. 110 W fiber Laser. *Electron. Lett.*, 1999, **35**(14):1158~1160
- 5 Alam S U, Turner P W, Grudinnin A B *et al.*. High-power cladding pumped erbium-ytterbium co-doped fiber laser. *Optics Fiber Conference 2001 (OFC2001)*, Anaheim 2001. 3.17~22, Tu14-1
- 6 Hehlen M P, Cockroft N J, Gosnell T R *et al.*. Uniform upconversion in high-concentration Er³⁺-doped soda lime silicate and aluminosilicate glasses. *Opt. Lett.*, 1997, **22** (11):772~774
- 7 Bedö S, Üthy W L, Weber H P. The effective absorption coefficient in double-clad fibers. *Opt. Commun.*, 1993, **99** (5,6):331~335
- 8 Gan Fuxi. *Optical Glass*. Beijing: Science Press of China, 1982. 178~179 (in Chinese)
- 9 McCumber D E. Theory of photo-terminated optical masers. *Phys. Rev.*, 1964, **134**(2A):A299~A306
- 10 Hwang B C, Jiang S, Lao T *et al.*. Characterization of cooperative upconversion and energy transfer of Er³⁺ and Yb³⁺/Er³⁺ doped phosphate glasses. *Proc. SPIE*, 1999, **3622**:10~18
- 11 Jiang Chun, Liu Hua, Zeng Qingji *et al.*. Stark energy split characteristics of ytterbium ion in glasses. *Proc. SPIE*, 2000, **3942**:312~317
- 12 Zhann Jiaxin, Qi Changhong, Lin Fengying *et al.*. Spectroscopic and physical properties of Yb³⁺-doped silicate glasses. *Acta Optica Sinica (光学学报)*, 2000, **20**(6):852~858 (in Chinese)
- 13 Lu K, Dutta N K. Spectroscopic properties of Yb-doped silica glass. *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**(2):576~581
- 14 Shoichi Sudo. *Optical Fiber Amplifiers: Materials, Devices, and Applications*. Boston, London: Artech House Inc, 1997. 77~85
- 15 Christof S, Albert P. Relationship between gain and Yb³⁺ concentration in Er³⁺-Yb³⁺ doped waveguide amplifiers. *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**(9):4314~4320

Effect of Yb³⁺ Ion Concentration on Spectroscopic Properties of Er³⁺/Yb³⁺-Codoped SiO₂-Al₂O₃-La₂O₃ Glass

Dai Nengli Yang Jianhu Dai Shixun Hu Lili Zhang Debao Li Shunguang
(Shanghai Institute for Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(Received 7 June 2002; revised 12 August 2002)

Abstract: Absorption spectra, emission spectra and fluorescence time of ${}^2F_{5/2}$ energy level of Yb³⁺ with different Yb³⁺ ions concentration Er³⁺/Yb³⁺ codoped SiO₂-Al₂O₃-La₂O₃ glasses have been measured. The effect of Yb³⁺ ions concentrations on the absorption characteristics of Yb³⁺, stimulated emission spectra characteristics of Er³⁺, and the energy transfer efficiency from Yb³⁺ to Er³⁺ have been discussed. The result show that the optimal range of Yb³⁺ ions concentration in this glass are from 3.94 to 5.92×10²⁰ cm⁻³. In the optimal range of Yb³⁺ ions concentrations, the maxim absorption coefficient of Yb³⁺ is 9.8 cm⁻¹, the highest stimulated cross section of Er³⁺ and the energy transfer coefficient η from Yb³⁺ to Er³⁺ are 0.64 pm² and 92% respectively.

Key words: silicate-based glass; Er³⁺/Yb³⁺ codoped; spectroscopic property; energy transfer

《光学学报》重要通告

为了加快稿件的处理速度,促进期刊的电子化、网络化,本刊从2003年5月1日起一律采用电子邮件(E-mail)方式投稿。单位证明原件通过传统邮件方式寄过来。

未曾给《光学学报》编辑部留过电子邮件地址的《光学学报》审稿专家,请尽快把你们的电子邮件地址发给本刊编辑部,以便实行电子邮件方式审稿。

本刊的主网站是 <http://gxxb.chinajournal.net.cn>。网站上的“本刊动态”栏有以下内容,敬请广大作者、读者、审稿专家等各方面人士留意:

本刊最新的征稿简则——《光学学报》征稿简则(2003年6月1日版);

《光学学报》清样发送预告(每月刊登一次);

《光学学报》2002年22卷第6~12期,2003年23卷第1期~近期的目录(这对查找、阅读、引用《光学学报》近期的文章时是很方便的);

科技论文写作方面的信息;

以及其他紧急信息都可从本刊动态及时获得。

电 话:021-69918011, 69918428

E-mail:gxxb@mail.shcnc.ac.cn

传 真:021-69918011

《光学学报》编辑部

2003年6月10日