

EDWA 用基础玻璃的光谱特性研究

李玮楠 邹快盛 沈华 陆敏 相里斌

(中国科学院西安光学精密机械研究所,瞬态光学技术国家重点实验室,西安 710068)

摘要 制备了掺 Er^{3+} 和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的可用于 EDWA(掺铒波导放大器)的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃. 吸收光谱特性表明:不同掺杂 Er_2O_3 浓度基础玻璃峰位置基本相同,但玻璃在相同波长处的吸收率随着 Er_2O_3 浓度的增加而增大;光敏剂 Yb_2O_3 的加入明显增大了样品在 978 nm 处的吸收面积;荧光光谱特性表明:随着 Er_2O_3 浓度的增加玻璃在 1536 nm 处的荧光半高宽(FWHM)由 80 nm 减小到 40 nm,从而确定本体系的 Er_2O_3 掺杂浓度为 0.2 mol% 左右较好.

关键词 EDWA;硅酸盐玻璃;吸收光谱;荧光光谱;上转换效率

中图分类号 TQ171.73 **文献标识码** A

0 引言

近几年来,红外激光器、上转换激光器和光放大器发展迅速. 一些三价的稀土离子如 Er^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} 等掺杂在玻璃基质中^[1,2],可制成有源光器件. 其中 Er^{3+} 最受青睐,使用最为广泛. 室温下工作的掺 Er^{3+} 离子的波导激光器和上转换激光器已经研制成功^[3,4].

目前,氧化物玻璃基质中磷酸盐和硅酸盐系统是制作波导放大器和激光器的最为重要的两大玻璃体系^[5-8]. 虽然磷酸盐玻璃声子能量较小,能够实现较高的上转换效率,但是磷酸盐在熔炼玻璃过程中易挥发,化学性能和热性能均不稳定,不利于用已经成熟的离子交换工艺来制作以玻璃为基体的 EDWA. 尽管硅酸盐玻璃的声子能量较大,但其稳定的化学性能和热性能已经引起研究人员的广泛关注.

本文采用 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系制备掺 Er^{3+} 和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺玻璃. 对不同掺杂浓度玻璃的光谱特性进行研究,结果表明该体系适合制作 EDWA 用基础玻璃,并确定了该体系较佳的 Er^{3+} 掺杂浓度.

1 实验

1.1 配方设计

EDWA 用基础玻璃属于折射率渐变材料,除满足光学玻璃的要求,还要求:1)在长时间热扩散条件下不析晶和失透;2)在离子交换工艺中对熔盐具有抗侵蚀性,即要求玻璃应有高的化学稳定性和热稳定性. $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃具有这方面的性能. 按配方(mol%) $70\text{SiO}_2/10\text{Na}_2\text{O}/5\text{B}_2\text{O}_3/(15-x)\text{MO}/x\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$) 配制原料. 原料中

SiO_2 、 H_3BO_3 、 NaCO_3 、 MO 为分析纯,纯度大于 99.5%. Er_2O_3 和 Yb_2O_3 的纯度是 99.99%,两者的比例为 $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3=1:5$. 基础玻璃中含有较高的碱金属氧化物含量(Na_2O)是为了得到较大的折射率差(Δn); MO 的加入是为了调整玻璃的熔制性能和光学性能(MO 是碱土金属氧化物);另外,为提高玻璃的抗析晶性能和化学稳定性,实验中加入了少量的 Al_2O_3 . 这是因为 1) Al_2O_3 在玻璃中能够连接由于碱金属氧化物产生的非桥氧而使玻璃结构骨架完善;2) Al_2O_3 的加入利于 Er^{3+} 离子分布均匀,减少原子间的非辐射交叉弛豫和能量转换.

1.2 制备工艺

采用高温熔融工艺制备玻璃,其优点在于适合制备大尺寸的玻璃材料. 原料混合均匀后分别加入 500 mL 的石英坩埚中,将坩埚置于 1200℃ 由硅碳棒加热的电炉中熔化 3 h,在 1450℃ 用铂金叶浆搅拌玻璃液 4 h,经均化后将玻璃液浇铸在事先预热的模具上(模具温度为 450℃),然后置于退火炉内进行精密退火至室温取出. 玻璃经切割、研磨、抛光两大面加工成 10 mm × 10 mm × 5 mm 的样品. 样品在测量方向符合条纹度 1C 和无肉眼可见的气泡,两通光面抛光光洁度 $B=IV$,平面度 $N=3$,局部平面度 $\Delta N=0$,平行度 $\leq 2'$,其余各面细磨.

1.3 光谱测试

光谱测试在常温下进行. 样品吸收光谱用 Lambda 900 UV/VIS/NIR Spectrometer 测定, Coherent FAP System 980nm 半导体激光器为激发源, ADVNTEST Q8344A optical Spectrum Analyzer 测定玻璃的荧光光谱.

2 结果与讨论

2.1 Er^{3+} 和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 玻璃吸收光谱特性分析

测量不同掺铒浓度的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃

300 ~ 2000 nm 的吸收光谱. 在这个范围内共观察到 12 个吸收峰, 见图 1. 它们分别对应从 Er^{3+} 离子基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 到 $^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$, $^4\text{F}_{3/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{G}_{11/2}$, $^4\text{G}_{9/2}$ 的吸收跃迁, 吸收中心波长分别为 1536 nm, 978 nm, 800 nm, 651 nm, 541 nm, 519 nm, 488 nm, 458 nm, 441 nm, 408 nm, 378 nm, 365 nm. 可能是由于玻璃基质基本没有变化, 使得稀土离子的配位场基本不变, 所以除了峰强度和位置的微小变化, 不同 Er^{3+} 离子浓度玻璃的吸收光谱特征基本相同. 图 2 是 Er^{3+} 在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃体系中的能级图. 表 1 表明不同掺杂 Er_2O_3 浓度的玻璃在相同波长处的透过率随着 Er^{3+} 离子浓度的增加反而减小. 这主要是因为玻璃中 Er^{3+} 离子浓度升高, 受激发的 Er^{3+} 离子增多, 从而增大了吸收率.

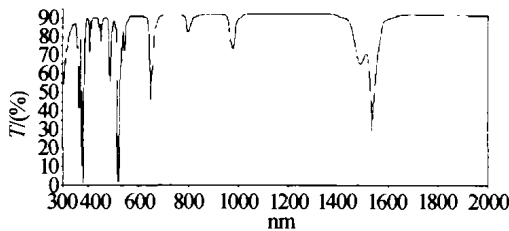


图 1 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃透过率
Fig. 1 T% of $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass (0.4 mol% Er_2O_3)

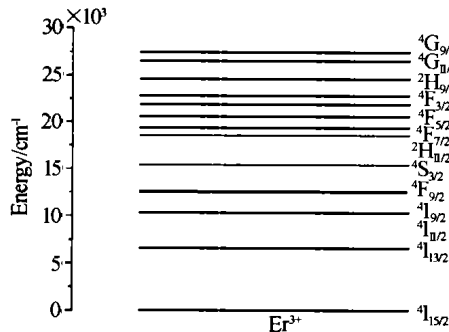


图 2 Er^{3+} 在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃中的能级图
Fig. 2 Energy Levels of Er^{3+} (0.4 mol% Er_2O_3) in $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass

表 1 玻璃透过率

GS-ES	ν/cm^{-1}	0.2 mol% Er_2O_3 T%	0.4 mol% Er_2O_3 T%	0.6 mol% Er_2O_3 T%
$^4\text{I}_{15/2}-^4\text{I}_{13/2}$	6510	65.901	49.811	35.187
$^4\text{I}_{15/2}-^4\text{I}_{11/2}$	10256	84.548	79.029	72.998
$^4\text{I}_{15/2}-^4\text{I}_{9/2}$	12500	87.546	85.000	83.014
$^4\text{I}_{15/2}-^4\text{F}_{9/2}$	15361	75.976	64.295	53.457
$^4\text{I}_{15/2}-^4\text{S}_{3/2}$	19268	25.436	8.281	2.357

图 3(a) 表明掺 Er^{3+} 时, 玻璃在 978 nm 处的吸收面积较小, 而 (b) 加入 Yb_2O_3 后玻璃在 978 nm 处存在一个大的吸收峰. 说明 Er^{3+} 离子浓度较高时, 加入 Yb^{3+} 可以极大的提高玻璃对抽运光的吸收能力. 这是因为 Er^{3+} 离子与 Yb^{3+} 离子之间的能量转换所致, 见图 4. 图中 a 线表示 Yb^{3+} 离子辐射吸收

一个泵浦光子; b 线表示 Yb^{3+} 离子辐射衰减一个泵浦光子; c 线表示 Yb^{3+} 离子自发衰减; d 线表示 Er^{3+} 离子和 Yb^{3+} 离子的能量转换过程, 这一过程相当于间接泵浦 Er^{3+} 离子; e 线表示 Er^{3+} 离子无辐射衰减; f 和 g 线分别表示 Er^{3+} 离子的受激发射和受激吸收; h 线表示 Er^{3+} 离子自发衰减; i 线表示相邻两个 Er^{3+} 离子间的能量上转换过程. 由于 Yb^{3+} 离子 $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ 的发射与 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 的吸收存在着很大的光谱重叠, 以及 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级较短的寿命 (约 ns 量级), $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺又减小了相邻两个 Er^{3+} 离子之间的双粒子能量上转换过程, 从而保证了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 体系中有着很高的正向能量传递效率 ($\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$)^[10]. 因此 Yb_2O_3 的加入增大了玻璃在 978 nm 处的吸收面积.

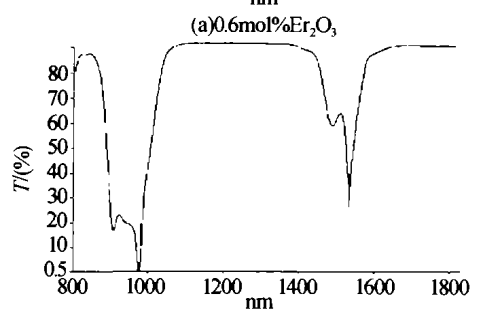
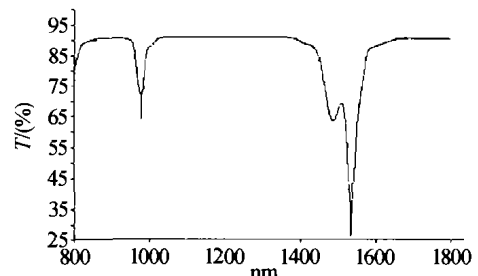


图 3 玻璃在 978 nm 的透过率
Fig. 3 T% of glasses at 978 nm

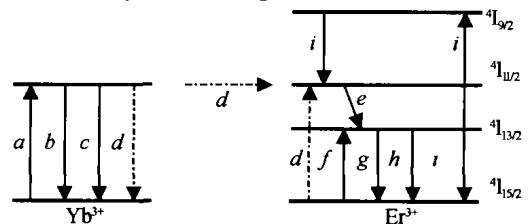


图 4 硅酸盐玻璃中 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 间的能量转换
Fig. 4 Energy transfer (ET) process of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ in silicate glass

2.2 Er^{3+} 和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 玻璃荧光光谱特性分析

图 5 显示了 FWHM 与 Er^{3+} 离子浓度的关系: Er^{3+} 离子浓度不同, 玻璃的 FWHM 不同. 图 (a) 中可看到 Er^{3+} 离子为 0.4 mol% 的玻璃在中心波长为 1536 nm 处的 FWHM 达到 80 nm, 大于一般的硅酸盐玻璃^[9] (FWHM 为 40 nm). 随着 Er^{3+} 离子浓度的增加, FWHM 由 80 nm 减小到 40 nm, 如图 (b), 即使 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺玻璃也不例外, 如图 (c). 我们认为

是 Er^{3+} 离子浓度过大发生猝灭现象造成了 FWHM 的减小. 根据电偶极子之间的相互作用原理, 交叉弛豫几率与两跃迁能量间的能级差成正比, 与相邻两激活离子间距离的六次方成反比. 所以当 Er^{3+} 离子的浓度增大时, 单位体积内的 Er^{3+} 离子数增加, 相邻 Er^{3+} 离子之间距离减小, 所引起的粒子间交叉弛豫和能量转换较为明显, 造成其亚稳态能级 $^4\text{I}_{13/2}$ 的寿命缩短. 再加上 Er^{3+} 离子和 Yb^{3+} 离子之间的能量上转移: 一个 Yb^{3+} 基态粒子吸收一个泵浦光子, 跃迁到 $^2\text{F}_{5/2}$ 态; 处于 $^2\text{F}_{5/2}$ 态的 Yb^{3+} 粒子, 与

处于基态的 Er^{3+} 粒子发生能量转移, Yb^{3+} 跃迁到基态, Er^{3+} 跃迁到激发态 $^4\text{I}_{11/2}$; 处于 $^4\text{I}_{11/2}$ 态的 Er^{3+} 可再与 Yb^{3+} 的激发态粒子发生能量上转移, Er^{3+} 跃迁到 $^4\text{F}_{7/2}$ 态; Er^{3+} 的 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级寿命很短, Er^{3+} 通过多声子无辐射跃迁到 $^4\text{S}_{3/2}$, 再由 $^4\text{S}_{3/2}$ 态向基态跃迁; 处于 $^4\text{S}_{3/2}$ 态 Er^{3+} 还可以通过多声子无辐射跃迁到 $^4\text{F}_{9/2}$ 态, 然后再跃迁到基态; 还有其他各种跃迁. 这些都减少了 $^4\text{I}_{11/2}$ 态向 $^4\text{I}_{15/2}$ 态跃迁的粒子数. 从这一点说明最佳的掺 Er_2O_3 浓度是 0.2 mol%.

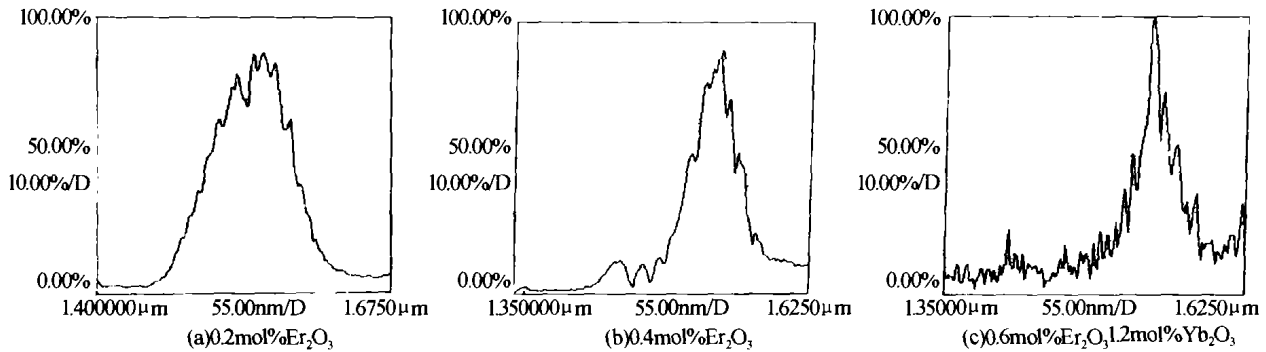


图 5 不同掺杂浓度玻璃的荧光光谱

Fig. 5 Fluorescence spectrum of different dopant

3 结论

1) 采用高温熔融法制备了掺 Er^{3+} 和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃材料.

2) 吸收光谱表明, 除了峰强度和位置的微小变化外, 不同 Er^{3+} 离子浓度玻璃的光谱特征基本相同, 但随着 Er^{3+} 离子浓度的增加, 玻璃在相同波长处的吸收率增大; 敏化剂 Yb_2O_3 的加入明显增大了样品在 975 nm 处的吸收面积.

3) 荧光光谱特性表明, 随着 Er^{3+} 离子浓度的增加, 玻璃的 FWHM 由 80 nm 减小到 40 nm, 从而可以确定掺 Er_2O_3 浓度在 0.2 mol% 左右较好, 此时 FWHM 达到 80 nm, 适合做光波导放大玻璃材料.

在玻璃制备及样品光谱测试中得到了瞿佑山、刘永胜老师和瞬态光学技术国家重点实验室的程光华、杨玲珍同志的大力帮助, 在此表示真挚的感谢.

参考文献

1 Bjarklev A. in: Optical Fiber Amplifiers: Design and System Application. Artech House Boston London, 1993, 32 (12):

784 ~ 794

- 2 Higuchi H, Takahashi M, Kawamoto Y, et al. *J Appl Phys*, 1998, **83** (19): 1236 ~ 1243
- 3 Roman J E, Camy P, Hempstead M, et al. *Electron Lett*, 1995, **31** (4): 1345 ~ 1347
- 4 Whiteley T J, Millar C A, Wyatt R, et al. *Electron Lett*, 1991, **27** (2): 1785 ~ 1789
- 5 Veasey D L, Funk D S, Sanford N A, et al. *Appl Phys Lett*, 1999, **74** (6): 789 ~ 792
- 6 Ohtsuki T, Peyghambarian N, Honkanen S, et al. *J Appl Phys*, 1995, **78** (5): 3617 ~ 3620
- 7 Jiang S, Luo T, Huang B, et al. *Opt Eng*, 1998, **37** (8): 3282 ~ 3290
- 8 Hattori K, Kitagawa T, Oguma M, et al. *J Appl Phys*, 1996, **80** (4): 5301 ~ 5307
- 9 Judd B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Phys Rev*, 1962, **127** (3): 750 ~ 761
- 10 Gapontsev V P, Mtisin S M, Isineev A A, et al. Erbium glass lasers and their applications. *OPT & Laser Technol*, 1989, **14** (4): 189 ~ 196

Investigation on Spectrum Characteristic of Basic Glass Applied to EDWA

Li Weinan, Zou Kuaiheng, Shen Hua, Lu Min, Xiangli Bin

*State Key Laboratory of Transient Optics Technology, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics,
The Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710068*

Received date: 2003-05-20

Abstract Silicate glasses doped Er^{3+} and codoped $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ were fabricated, which were applied to EDWA (Erbium-doped Optical Glass Waveguide Amplifiers). Absorption spectra properties show that peak position of glass doped with different Er_2O_3 concentration are basically same, however, $T\%$ of the same wavelength is different; $A\%$ is increasing with the increasing of Er_2O_3 concentration; a larger absorption cross section is observed because of adding Yb_2O_3 as sensitizer. Analysis of fluorescence spectra shows that full width at half maximum (FWHM) was reduced from 80 nm to 40 nm with the increasing of doped Er_2O_3 concentration. Therefore, the better doped concentration of Er_2O_3 was about 0.2 mol%.

Keywords EDWA; Silicate glass; Absorption spectra; Fluorescence spectra; Upconversion efficiency



Li Weinan was born in Xinjiang in 1976. She obtained her bachelor's degree in nonorganic-nonmetal material in Science and Technology University of Xi'an in 1999. During pursuing M. S. degree, she is now a Ph. D. candidate in optical functional material, especially in optical amplification, in Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics.