

EDWA 基质玻璃中 Er³⁺ 的光谱参数计算*

李玮楠 邹快盛 赵卫 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 对制备的不同掺杂 Er³⁺ 浓度的硅酸盐玻璃, 测定了吸收光谱和荧光光谱. 根据玻璃的光谱特性计算了玻璃吸收面积并确定出体系的最佳掺杂 Er₂O₃ 浓度为 0.2 左右. 根据 Judd-Ofelt 理论拟合出光谱强度参数 $\Omega_\lambda (\lambda = 2, 4, 6)$; 结果分析表明: 随着 Er³⁺ 离子浓度的增加, 光谱强度参数 Ω_2 在增大, Ω_6 在减小, 说明玻璃的共价性能增强, Er-O 共价性增强.

关键词 Judd-Ofelt 理论; 硅酸盐玻璃; 吸收面积; 光谱强度参数

中图分类号 TN244 **文献标识码** A

0 引言

工作在 1550 nm 光通信波段的掺铒波导放大器 (EDWA) 是继掺铒光纤放大器 (EDFA)、半导体光放大器 (SOA) 研制成功以来的又一种具有发展前途的光放大器. 由于 EDWA 具有制造成本低、单位长度增益高、结构紧凑、尺寸小巧且易与任何损耗器件集成在一起等优点, 将在未来的全光通信领域发挥重大的作用.

Judd-Ofelt 理论^[1,2] 已被广泛用于计算各种稀土元素掺杂玻璃体系的光谱参数^[3-5]. 硅酸盐玻璃是最为常用的玻璃系统, 具有化学稳定性好、机械强度高优点. 本文采用 Judd-Ofelt 理论对制备的掺杂不同 Er³⁺ 浓度 Na₂O-B₂O₃-SiO₂ 基质玻璃的光谱参数进行了计算. 由吸收光谱、荧光光谱和玻璃吸收面积判断出体系的最佳掺杂 Er₂O₃ 浓度范围, 拟合出光谱强度参数 $\Omega_\lambda (\lambda = 2, 4, 6)$, 并对拟合结果进行了分析比较.

1 实验

用化学纯试剂制备掺 Er³⁺ 的硅酸盐体系玻璃, 其中 Er₂O₃ 的纯度为 99.99%. 玻璃组分摩尔百分比为 75SiO₂/10Na₂O/10B₂O₃/2.5Al₂O₃/2.5MO, Er₂O₃ 浓度分别为 x = 0.2, 0.4, 0.6, MO 为 ZnO、BaO、ZrO₂. 分别称取配料 400 克装入 1300℃ 由硅碳棒加热的电炉中熔化 3 h, 然后置于 400℃ 退火炉中进行精密退火至室温. 样品抛光、研磨后测其折射率、密度、吸收光谱和荧光光谱. 折射率采用 V 棱镜法测试, 密度采用排水失重法. 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 半导体激光器作为激发源, ADVNTEST Q8344A optical Spectrum Analyzer 测定玻璃的荧光光谱. 所制玻璃样品的标号分别表示为 S1, S2, S3.

2 光谱性质

2.1 吸收面积的计算

三个配方玻璃的密度、折射率和 Er³⁺ 浓度 (ion · cm⁻³) 如表 1 所示. 图 1 为玻璃 (Er₂O₃ 浓度为 0.2) 的

表 1 玻璃密度、折射率和 Er³⁺ 浓度及吸收面积

样品	密度 / (g · cm ⁻³)	折射率	Er ³⁺ / (ion · cm ⁻³)	σ_{abs} / (10 ⁻²¹ cm ²)
S1	2.718	1.541	1.223 × 10 ²⁰	6.61
S2	2.725	1.547	2.419 × 10 ²⁰	5.73
S3	2.736	1.553	3.566 × 10 ²⁰	5.61

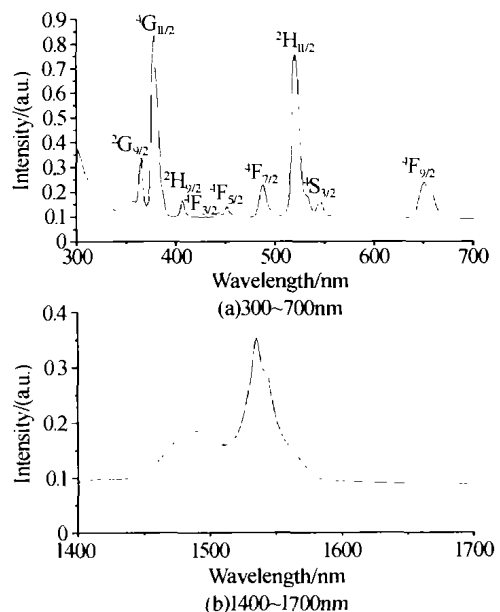


图 1 玻璃的吸收光谱 (300 ~ 1700nm)

Fig. 1 Absorption Spectrum of glasses from 300nm to 1700nm 在 300 ~ 1700 nm 吸收光谱. 同样的玻璃基质使得三个样品的吸收峰位置基本没有发生变化, 但吸收面积变化较大, 见表 1. 吸收面积的表达式为^[6]

*陕西省自然科学基金资助项目 (编号: 2003F18)
Tel: 029-8472107-8601 Email: liweinan100@sina.com.cn
收稿日期: 2003-10-23

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{2.303 I_0 / I}{N_0 l} \quad (1)$$

I_0 为入射光强度; I 为出射光强度; N_0 为掺杂 Er³⁺ 离子浓度 (ion · cm⁻³); l 为样品厚度 (cm).

Er³⁺ 离子浓度计算式为

$$N_0 = \frac{\text{Er}_2\text{O}_3 W_i \% \rho N_A}{M_{\text{Er}_2\text{O}_3}} \times 2 \quad (2)$$

$W_i \%$ 为 Er₂O₃ 的重量百分比; ρ 为样品的密度 (g · cm⁻³); N_A 为阿佛加德罗常数 6.022 × 10²³ mol⁻¹; $M_{\text{Er}_2\text{O}_3}$ 为 Er₂O₃ 的分子量.

2.2 光谱参数的计算

稀土离子的光辐射主要是电偶极跃迁. 自由稀土离子的 4f 内壳层跃迁由于不涉及宇称的改变, 因而是禁戒的. 但是在配位场中, 由于结构网络振动和配位场位能展开中奇宇称部分, 使 4f 和 5d 混杂而消除了一定的禁戒, 因而可以产生辐射跃迁.

从吸收光谱按下式可计算得到实验振子强度 p_{exp} ^[7]

$$p_{\text{exp}} = \frac{mc^2}{\pi e^2 N_0 \lambda^2} \int k(\lambda) d\lambda \quad (3)$$

式中 m, e 为电子质量和电荷; c 为光速; λ 为谱线中心波长; $k(\lambda)$ 为样品在波长 λ 上的吸收系数 (cm⁻¹). 由吸收光谱可以确定该积分, 从而确定 Er³⁺ 的各吸收跃迁振子强度. 对 Er³⁺ 离子某些能级的磁偶极跃迁是很重要的, 如 ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} 跃迁^[8]. 所以实验振子强度应是电偶极跃迁振子强度 p_{ed} 与

磁偶极跃迁振子强度 p_{md} 的和, 即

$$p_{\text{exp}} = p_{\text{ed}} + p_{\text{md}} \quad (4)$$

根据 Judd-Ofelt^[1,2] 理论, 量子态 $|[aSL]J\rangle$ 到 $|[a'S'L']J'\rangle$ 电偶极跃迁的振子强度 (或称为计算振子强度 p_{cal}) 表达式为

$$p_{\text{ed}} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} | \langle 4f^N [aSL]J \| U^{\lambda} \| 4f^N [a'S'L']J' \rangle |^2 \quad (5)$$

式中 h 为普朗克常数; n 为样品的折射率; Ω_{λ} ($\lambda = 2, 4, 6$) 为光谱强度参数, 它取决于配位场的性质.

$\| U^{\lambda} \|$ 为二次约化矩阵元, 基本上不随基质变化, Er³⁺ 离子其值见文献^[8]. 对满足跃迁选择定则 $\Delta S = \Delta L = 0, \Delta J = 0, \pm 1 (0 \rightarrow 0)$ 的磁偶极跃迁振子强度的表达式^[9] 为

$$p_{\text{md}} = \frac{hn}{6mc(2J+1)\lambda} | \langle 4f^N [aSL] J \| L + 2S \| 4f^N [a'S'L'] J' \rangle |^2 \quad (6)$$

式中 $\| L + 2S \|$ 为算符 $L + 2S$ 的约化矩阵元. $\langle 4f^N [aSL]J \| L + 2S \| 4f^N [a'S'L']J' \rangle$ 为矩阵元, 其计算见文献^[9].

根据样品的吸收光谱和式(1)~(6)可计算出玻璃的吸收振子强度, 由最小二乘法拟合曲线得出光谱强度参数 $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$. 均方根偏差 $\delta_{\text{rms}} = [\Sigma(p_{\text{exp}} - p_{\text{cal}})^2 / (p - q)]^{1/2}$, p 为跃迁数目, q 为所要计算的参数数目. 表 2 给出了三个实验样品 S1, S2, S3 中 Er³⁺ 的吸收跃迁和实验振子强度及计算振子强度.

表 2 Er³⁺ 的吸收跃迁和振子强度

$J \rightarrow J'$	ν/cm^{-1}	S1		S2		S3	
		$p_{\text{exp}}/10^{-8}$	$p_{\text{cal}}/10^{-8}$	$p_{\text{exp}}/10^{-8}$	$p_{\text{cal}}/10^{-8}$	$p_{\text{exp}}/10^{-8}$	$p_{\text{cal}}/10^{-8}$
⁴ I _{15/2} → ⁴ I _{13/2}	6510	19.74	11.83 (p_{ed}) 6.91 (p_{md})	10.21	7.23 (p_{ed}) 2.34 (p_{md})	6.77	5.47 (p_{ed}) 1.38 (p_{md})
→ ⁴ I _{11/2}	10267	8.28	8.04	2.61	2.47	1.65	1.34
→ ⁴ I _{9/2}	12500	4.02	3.46	0.68	0.54	0.94	1.12
→ ⁴ F _{9/2}	15361	24.89	23.12	5.02	5.13	3.64	3.57
→ ⁴ S _{3/2}	18315	7.78	7.43	1.94	2.31	0.97	0.61
→ ² H _{11/2}	19268	140.91	148.23	22.59	21.46	18.06	18.43
→ ⁴ F _{7/2}	20534	22.80	22.31	6.43	6.87	3.37	3.12
→ ⁴ F _{5/2}	22124	5.72	4.86	1.36	0.97	1.12	1.31
→ ² H _{9/2}	24570	5.83	5.47	3.49	3.41	3.27	3.08
→ ⁴ G _{11/2}	26525	163.98	167.25	59.58	58.64	29.52	30.20
→ ² G _{9/2}	27453	20.83	21.64	4.88	5.01	6.56	6.14
$\Omega_2/10^{-20} \text{cm}^2$		3.55		3.62		4.31	
$\Omega_4/10^{-20} \text{cm}^2$		1.78		1.23		1.01	
$\Omega_6/10^{-20} \text{cm}^2$		1.17		0.74		0.36	
δ_{rms}		3.4 × 10 ⁻⁹		7.5 × 10 ⁻⁹		4.4 × 10 ⁻⁹	

2.3 结果分析

玻璃的吸收面积随着 Er³⁺ 离子浓度的增加在减小, 见表 1. 荧光半高宽随着 Er³⁺ 离子浓度的增

加也在减小, 由 80 nm 减小到 40 nm, 如图 2. 当单位体积内 Er³⁺ 离子数增加时, 相邻 Er³⁺ 离子间间距缩短, 加剧了离子相互作用, 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 $^4I_{13/2}$ 的寿命缩短,从而降低了荧光半高宽和抽运光效率.而光放大器的增益带宽主要由荧光光谱的宽度和受激发射截面的大小决定,所以从上述分析可知玻璃中最佳掺杂 Er_2O_3 浓度为 0.2 左右.

从表 2 可以看出,随着 Er^{3+} 离子浓度的增加, Ω_2 在增大, Ω_6 在减小,表明玻璃的共价性能增强,Er-O 共价性增强.因为 Ω_2 与玻璃结构和配位场的

对称性、有序性有密切关系,而 Ω_6 的大小与玻璃中 Er-O 键共价性强弱有关^[10]. 在相同的玻璃基质中, Er^{3+} 离子浓度越大,各个 Er^{3+} 离子周围环境的对称性就会趋向一致,所以 Ω_2 越大,玻璃的共价性能越强,反之,玻璃的离子性能越强;Er-O 共价性越强, Ω_6 越小,反之, Ω_6 越大. δ_{rms} 在误差范围之内,表明 p_{exp} 与 p_{cal} 偏差很小,说明实验值与计算值相符.这对以后的实验工作具有很大的指导意义.

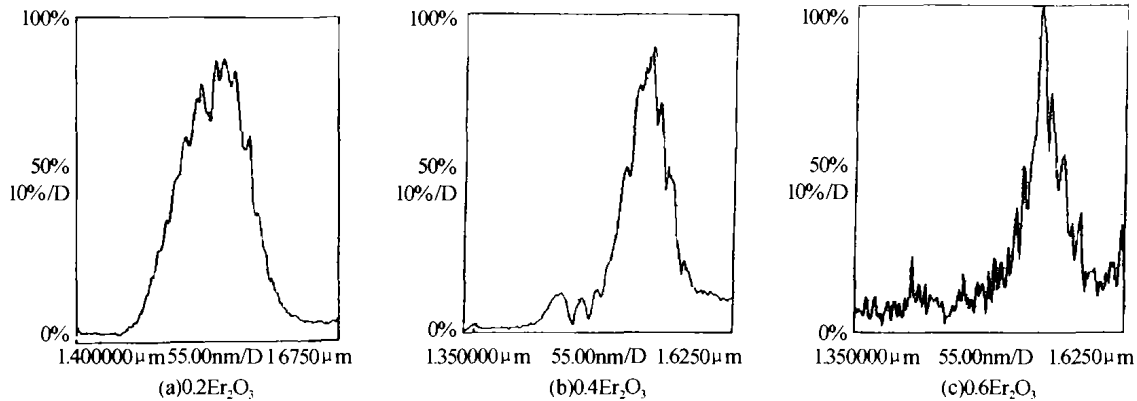


图 2 不同掺杂浓度 Er_2O_3 度玻璃的荧光光谱

Fig. 2 Fluorescence spectrum of different dopant

3 结论

1) 随着 Er^{3+} 离子浓度的增加,玻璃的吸收面积由 $6.61 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 减小到 $5.61 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$; 荧光半高宽由 80 nm 减小到 40 nm,说明高的 Er^{3+} 离子浓度引起了浓度猝灭,从而确定玻璃中最佳掺杂 Er_2O_3 浓度为 0.2 左右.

2) 随着 Er^{3+} 离子浓度的增加,光谱强度参数 Ω_2 在增大, Ω_6 在减小,表明玻璃的共价性能增强,Er-O 共价性增强.

参考文献

- Judd B R. Optical absorption intensities in rare-earth ions. *Phys Rev*, 1962, **127**(3): 750 ~ 761
- Ofelt G S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *J Chem Phys*, 1962, **37**(3): 511 ~ 520
- Luciana Reyes pires Kassab, Lilia Coronato Courrol, et al. Spectroscopic properties of lead fluoborate glasses codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} . *J Opt Soc Am B*, 2002, **19**(12): 2921 ~ 2926
- 杨建虎,戴世勋,温磊,等. 掺铒铋酸盐玻璃的光谱性质研究. *光子学报*, 2002, **31**(11): 1382 ~ 1386
- Yang J H, Dai S X, Wen L. *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(11): 1382 ~ 1386
- 郑海兴,吴光照,干福熹. 氟化物、氟磷酸盐和磷酸盐玻璃中 Er^{3+} 离子的发光研究. *物理学报*, 1985, **34**(12): 1582 ~ 1594
- Zheng H X, Wu G Z, Gan F X. *Acta Phys Sin*, 1985, **34**(12): 1582 ~ 1594
- Gan Fuxi. *Optical Glass*. Beijing: Science Press of China, 1982. 178 ~ 179 (in Chinese)
- Krupke W F. Radiative transition probabilities within the $4f^3$ ground configuration of Nd:YAG. *IEEE J Quant Elect*, 1971, **QE-7**(4): 153
- Weber M J. Probabilities for radiative and nonradiative decay of Er^{3+} in LaF_3 . *Phys Rev*, 1967, **157**(2): 262 ~ 272
- Cranall W T. Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} and Yb^{3+} . *J Chem Phys*, 1965, **42**(11): 3797 ~ 3806
- Zou X, Izumintani T. Spectroscopic properties and mechanisms of excited state absorption and energy transfer upconversion for Er^{3+} -doped glasses. *J Non-Cryst Solids*, 1993, **162**(5): 68 ~ 80

Luminescence of Er^{3+} -Doped Ions in EDWA Glasses

Li Weinan, Zou Kuaisheng, Zhao Wei, Lu Min, Xiangli Bin

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

Received date: 2003-10-23

Abstract Er^{3+} -Doped silicate glasses were fabricated. Absorption spectra and emission spectra of the glasses were measured. The better Er_2O_3 concentration was about 0.2. The Judd-Ofelt parameters Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$) of the glasses were calculated and Ω_2, Ω_6 were analyzed.

Keywords Judd-Ofelt; Silicate glasses; Absorption cross section; Spectra parameters



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.