

文章编号: 1001-3806(2005)02-0162-03

掺 Er^{3+} 碲铌酸盐玻璃的发光特性研究

谷彤昭, 朱茂华, 夏 天, 曹望和
(大连海事大学 光电子技术研究所, 大连 116026)

摘要: 以 TeO_2 , Nb_2O_5 , ZnO , Na_2O 为基质原料制备了掺铒碲铌酸盐玻璃, 差热分析表明, Nb_2O_5 的加入可以明显提高碲铌酸盐玻璃的热稳定性。同时应用 McCumber 原理计算的结果显示, 摩尔分数为 4% 的 Nb_2O_5 的加入可使碲铌酸盐玻璃在 $1.53\mu\text{m}$ 处的受激发射截面提高 8%, 其峰值达 $8.9 \times 10^{-21} \text{cm}^2$, 而受激发射截面的有效带宽几乎不变。

关键词: 碲铌酸盐玻璃; 光谱特性; 吸收截面; 发射截面

中图分类号: TQ171.1+12.0433.5 文献标识码: A

Spectroscopic properties of Er^{3+} doped niobate-tellurite glasses

GU Tong-zhao, ZHU Mao-hua, XIA Tian, CAO Wang-he

(Optoelectronic Technology Institute, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

Abstract Er^{3+} doped niobate-tellurite glasses (EDTNb) are prepared, whose host compositions are TeO_2 , Nb_2O_5 , ZnO and Na_2O . The differential thermal analysis (DTA) curves of the glasses show that the thermal stability of EDTNb glasses against crystallization increases due to the introduction of 4% Nb_2O_5 . The measured absorption spectra are analyzed by McCumber theories in order to obtain the spectroscopic properties of the glasses. It is found that the peak stimulated emission cross section of EDTNb glasses is $8.9 \times 10^{-21} \text{cm}^2$, which is 8% larger than that of tellurite glasses.

Key words niobate-tellurite glass; spectroscopic properties; absorption cross section; emission cross section

引 言

为了提高波分复用系统的传输能力, $1.5\mu\text{m}$ 掺铒光纤放大器和激光器的研究现已成为光通讯网络系统中的关键内容。为了获得带宽宽、增益平坦的光纤放大器, Er^{3+} 掺杂基质是非常重要的。碲铌酸盐玻璃融合了宽的传送区域 ($0.35\mu\text{m} \sim 6\mu\text{m}$)、良好的玻璃稳定性、高的稀土可溶性、慢的腐蚀速率以及氧化物玻璃中最低的声子能和高的折射率等特性, 已成为光电子应用领域中的重要光学材料^[1]。作为掺铒光纤放大器和激光器的基质, 碲铌酸盐玻璃不仅可掺杂较大浓度的 Er^{3+} 离子, 而且在 $1.5\mu\text{m}$ 波长处展示了宽的平坦增益带, 使光纤放大器的放大性能一直延伸到 L 波带, 这是硅酸盐玻璃和磷酸盐玻璃所不能比拟的。另外, 稀土离子的受激发射截面与基质有关, 因此, 可以预料重金属氧化物 Nb_2O_5 的加入必然会对碲铌酸盐玻璃的发光性能产生影响, 同时还可提高碲铌酸盐玻璃的转变温

度, 使其在高强度光的照射下不至于受到损害, 提高玻璃的热稳定性^[2]。作者讨论了以 TeO_2 , Nb_2O_5 为主要成分的掺铒碲铌酸盐玻璃的光谱特性, 并用 McCumber 原理对其受激发射截面等光谱特性参数进行了计算。

1 实验及测量

以 TeO_2 , ZnO , Na_2CO_3 , Nb_2O_5 和 Er_2O_3 为原料制备了掺铒碲铌酸盐玻璃 (EDTNb), 其中药品 TeO_2 , Nb_2O_5 和 Er_2O_3 为光谱纯, ZnO , Na_2CO_3 为分析纯。用于此项研究的掺铒碲铌酸盐玻璃的摩尔分数分别为: 71% (TeO_2), 4% (Nb_2O_5), 20% (ZnO), 5% (Na_2O), 为了便于比较, 同时也制备了摩尔分数分别为 75% (TeO_2), 20% (ZnO), 5% (Na_2O) 的碲铌酸盐玻璃 (EDT), 两种玻璃中 Er_2O_3 的质量分数均为 1%。实验中分别称量 20g 的批料, 经研磨混合均匀后, 放入陶瓷坩埚内, 在 850°C 的炉中熔化 30min, 然后将玻璃熔液注入预热的铜模具中, 并分别在 380°C 和 290°C 下退火 2h 再以 $10^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度降至室温。退火后的玻璃被切割、抛光成 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的待测样品。实验中用计算机控制的单色仪和 InGaAs 光电探测器测量由 976nm 半导体激光器抽运的荧光光谱, 双光束光谱仪测量样品的吸收光谱。用差热分析仪测量样品的转变温度和晶化温度, 测量中升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (10374011)

作者简介: 谷彤昭 (1962-), 男, 副教授, 主要从事光电子技术应用研究。

E-mail: tzgu62@163.com

收稿日期: 2004-02-16 收到修改稿日期: 2004-04-02

2 结果与讨论

玻璃的转变温度 T_g 及其与玻璃的晶化温度 T_x 的差值 ΔT 常被用来评估玻璃的形成能力和稳定性, 通常为了取得较大的工作范围, 像光纤的拉制或用离子交换法制备光波导器件, 使玻璃能有较高的转变温度和尽可能大的 ΔT 值是人们所希望的。图 1 是样品 EDTNb 和 EDT 玻璃的差热分析曲线。从图中可以看出, 由于 Nb₂O₅ 的加入, 碲玻璃的转变温度从 330°C 上升至 360°C, 而且没有明显的晶化峰出现, 因此 EDTNb 玻璃具有更高的热稳定性。

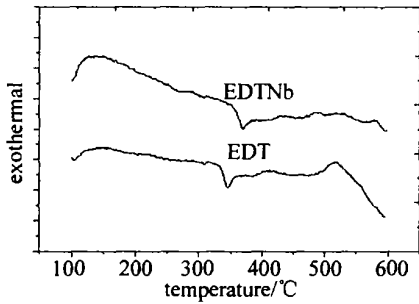


Fig 1 DTA patterns for EDTNb and EDT glasses

荧光发射半高峰宽度和受激发射截面对光纤放大器实现宽带放大非常重要。图 2 中给出了 EDTNb 玻璃在 1.5μm 处的荧光发射谱。从图中看出, EDTNb 玻璃具有较宽的荧光半高峰宽度, 其值约为 76nm, 这对宽带光纤放大器的应用非常有益。

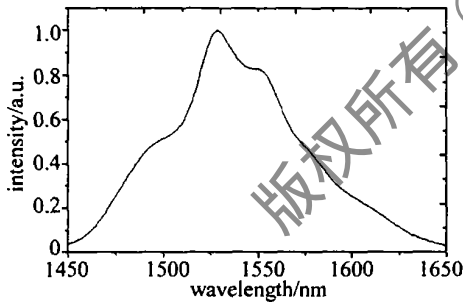


Fig 2 Fluorescence spectrum of Er³⁺ doped EDTNb glass under 976nm excitation

EDTNb 玻璃在 1.5μm 处的发光是由 Er³⁺: ⁴I_{3/2} → ⁴I_{5/2} 能级之间的跃迁产生, 通过对玻璃吸收光谱的测量, 可由下式计算出波长 λ 处的吸收截面:

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{2.303 \log(I_0/I)}{NL} \quad (1)$$

式中, I_0 、 I 分别为入射光强和透射光强, L 为样品的厚度, N 为样品中稀土离子的浓度 (ions/cm³)。根据 M Cumber 原理^[3], ⁴I_{3/2} → ⁴I_{5/2} 跃迁的发射截面可由其吸收截面得到:

$$\sigma_e(\nu) = \sigma_a(\nu) \exp[(\epsilon - h\nu)/kT] \quad (2)$$

式中, $\sigma_a(\nu)$ 、 $\sigma_e(\nu)$ 分别表示吸收和发射截面, ν 是光子的频率, h 、 k 分别为普朗克常数和玻尔兹曼常数, ϵ

是一个与温度有关的常量, 它可由 M N ISCALCO 和 QU M BY 提供的方法计算^[4]。图 3 中给出了 EDTNb

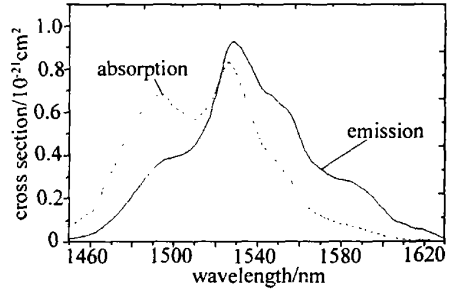


Fig 3 Absorption and stimulate emission cross sections of Er³⁺ in EDTNb glass calculated by M Cumber theory

玻璃在 1.5μm 附近的受激发射截面谱, 其峰值波长在 1.53μm 处, 峰值受激发射截面为 $\sigma_e(\lambda) = 8.9 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, 这个值略大于 EDT 玻璃的 $8.24 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 的值。另外, 掺 Er³⁺ 玻璃在 1.53μm 附近的受激发射截面的有效带宽可由定义式 $\Delta\lambda = \int \sigma_e(\lambda) d\lambda / \sigma_{\text{peak}}$ 来计算^[5]。式中 σ_{peak} 是峰值受激发射截面。计算得到 EDTNb 玻璃和 EDT 玻璃在 1.53μm 附近的有效带宽分别为 65.7nm 和 65.8nm。因此可以看到, 摩尔分数为 4% 的 Nb₂O₅ 的加入可使碲酸盐玻璃在 1.53μm 处的受激发射截面提高 8%, 但对有效带宽的影响不大。与磷酸盐和硅酸盐玻璃相比, 碲酸盐玻璃具有较低的声子能量。当用 976nm 的光抽运时, Er³⁺ 离子由基态 ⁴I_{5/2} 能级跃迁至 ⁴I_{1/2} 能级, 而 ⁴I_{1/2} 与 ⁴I_{3/2} 能级间的能隙约为 3700cm⁻¹, 这就需要 4~5 个声子才能使 Er³⁺ 离子由 ⁴I_{1/2} 能级无辐射跃迁至 ⁴I_{3/2} 能级, 使得碲酸盐玻璃中 Er³⁺ 离子 ⁴I_{1/2} 能级具有较长的荧光寿命, 因此掺 Er³⁺ 碲酸盐玻璃较易产生上转换发光。图 4 中给出了 EDTNb 玻璃上转换荧光光谱图。图中 533nm 和 552nm 附近的绿色发光是分别由 ²H_{11/2} → ⁴I_{5/2} 和 ⁴S_{3/2} → ⁴I_{5/2} 间的跃迁产生的, 其过程如图 4 中的插图所示。669nm 的 ⁴F_{9/2} → ⁴I_{5/2} 间的跃迁发光在 EDTNb 玻璃中极其微弱几乎无法观察到。上转

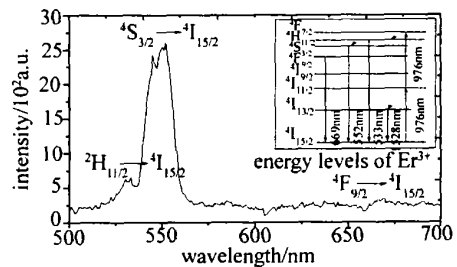


Fig 4 Upconversion spectrum of Er³⁺ doped EDTNb glass

换现象不仅降低了抽运的量子效率, 而且严重影响介质的增益及噪声特性, 如在玻璃中掺杂适量的 Ce³⁺ 便可大大地减少其产生^[6]。图 5 是无 Ce³⁺ 掺杂以及分别掺杂质量分数为 0.5% 和 1.0% Ce³⁺ 的掺碲碲酸盐

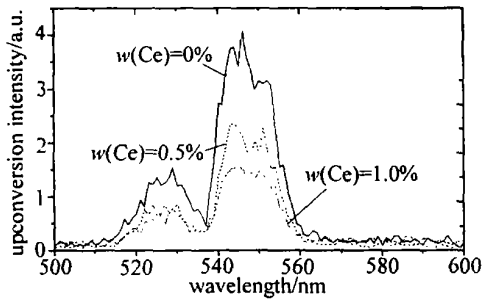


Fig 5 Comparison of upconversion intensities of various samples

玻璃上转换发光图。从图中可以看出,在相同抽运条件下,随着 Ce^{3+} 的离子浓度的增加,上转换发光强度逐渐减弱。因此, Ce^{3+} 离子的加入为 Er^{3+} 离子 $^4I_{1/2} \rightarrow ^4I_{3/2}$ 的跃迁提供了通道,从而缩短粒子在 $^4I_{1/2}$ 能级上的寿命,增加激光上能级 $^4I_{3/2}$ 的集居数,提高了 976nm 抽运的效率。

3 结 论

分别以 Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , ZnO , Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 , ZnO , Nb_2O_5 为基质制备了掺铒碲酸盐玻璃 (EDTNb) 和碲酸盐玻璃 (EDT), 差热分析表明, EDTNb 玻璃具有更高的热稳定性。应用 Mc Cumber 原理, 根据 EDTNb 玻

璃和 EDT 玻璃的吸收谱研究了两种玻璃的光谱特性。结果表明, EDTNb 玻璃在 1.53 μ m 处的峰值受激发射截面为 $8.9 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, 大于 EDT 玻璃的值, 而其受激发射截面的有效带宽为 65.7nm, 与 EDT 玻璃的值几乎相同。因此, Nb_2O_5 的加入可明显改善碲酸盐玻璃的热稳定性, 并使其在 1.53 μ m 处的受激发射截面大约提高 8%。

参 考 文 献

- [1] WANG J S, VOGEL E M, SNIZER E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices [J]. *Opt Mater*, 1994, 3(4): 187~203
- [2] KOLOBKOVA E V, LIPOVSKII A A, MONTETOC J *et al*. Formation and modelling of optically waveguiding structures in a high concentration Er-doped phosphate glass [J]. *J Phys*, 1999, D32: 9~12
- [3] McCUMBER D E. Theory of phonon-terminated optical masers [J]. *Phys Rev*, 1964, A134(2): 299~306
- [4] MINSCALCO W J, QUIMBY R S. General procedure for the analysis of Er^{3+} cross sections [J]. *Opt Lett*, 1991, 16(4): 258~260
- [5] ROLLI R, MONTAGNA M. Erbium-doped tellurite glasses with high quantum efficiency and broad-band stimulated emission cross section at 1.5 μ m [J]. *Opt Mater*, 2003, 21(4): 743~748
- [6] CHOI Y G, LIM D S, KIM K H *et al*. Enhanced $^4I_{1/2} \rightarrow ^4I_{3/2}$ transition rate in Er^{3+}/Ce^{3+} -codoped tellurite glasses [J]. *Electron Lett*, 1999, 35(20): 1765~1767
- [7] WANG J S, VOGEL E M, SNIZER E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices [J]. *SPIE*, 1985, 541: 70~88
- [8] LIU D T H, JOHNSTON A R. Theory of radiation induced absorption in optical fibers [J]. *Opt Lett*, 1994, 19(8): 548~550
- [9] FRIEBELE E J, GINGERICH M E, GRISCOM D L. Survivability of optical fibers in space [J]. *SPIE*, 1993, 1791: 177~188
- [10] OTTMAN. Radiation effects data on commercially available optical fiber: database summary [A]. Radiation Effects Data Workshop [C]. Phoenix: IEEE, 2002. 24~31
- [11] 王家龙. 太阳耀斑的分类 [J]. *天文学进展*, 1994, 12(1): 11~19
- [12] OHKIKI, TAKAKURA T, TSUNETAS. General aspects of hard X-ray flares observed by Hinotori: gradual burst and impulsive burst [J]. *Solar Physics*, 1983, 86: 301~312
- [13] OTTMAN, FRIEDBERG P. Technology validation of optical fiber cables for space flight environments [J]. *SPIE*, 2000, 4216: 206~217

(上接第 149 页)

中光纤损耗提供了一种可行的理论计算方法。当然, 也由前面的分析可知, 这种计算方法是对于恢复特性比较明显的光纤才有用, 比如说掺 Ge 的光纤, 掺 P 的光纤计算起来就要出错了。不过在实际辐照环境中, 一般不使用掺 P 的光纤, 所以推出的理论模型还是很有意义的。

参 考 文 献

- [1] PFEFFER R L. Damage center formation in SiO_2 thin films by fast electron irradiation [J]. *J Appl Phys*, 1985, 57: 5176~5180
- [2] FRIEBELE E J, LONG K J, ASKINS C G. Overview of radiation