

文章编号: 1002-2082(2004)03-0009-02

# 碲酸盐玻璃中稀土离子发光寿命的研究

谷彤昭, 朱茂华, 曹望和

(大连海事大学 数理系, 辽宁 大连 116026)

**摘要:** 掺稀土碲酸盐玻璃是宽带光纤放大器的一种非常重要的材料, 具有传送区域宽、玻璃稳定性好等特点。讨论了在 980 nm 光泵浦的条件下, 碲酸盐玻璃中稀土离子  $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$  的发光寿命。在发光寿命的测量中, 采用 100 MHz 数字示波器来监测荧光的衰减, 并将测得的衰减数据经最小二乘法拟合算得发光寿命。

**关键词:** 碲酸盐玻璃; 发光寿命; 能量转移

**中图分类号:** O613.6; TQ171.1<sup>+</sup>12

**文献标识码:** A

## Study on Radiative Lifetimes of Rare Earth Ions in Tellurite Glasses

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

(Department of Mathematics and Physics, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

**Abstract:** Tellurite glass doped rare earth is a kind of important material used in fabricating broadband fiber amplifiers. It has the properties of wide transmission region, good stability and so on. We discussed the radiative lifetimes of rare earth ions ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ) in tellurite glasses while the diode-pumped laser is at 980 nm. We selected a 100 MHz digital oscilloscope to monitor the fluorescence decay in the radiative lifetime measurement and calculated the radiative lifetime with the decay data obtained from the oscilloscope through the fitting calculation of the least square method.

**Keywords:** tellurite glass; radiative lifetime; energy transfer

### 引言

在光通信领域中, 掺稀土碲酸盐光纤放大器已成为宽带光放大器的一种非常具有竞争力的产品。碲酸盐玻璃具有传送区域宽、玻璃稳定性良好、稀土可溶性高、腐蚀速率慢和氧化物玻璃中最低的声子能量等特点。同传统的  $\text{SiO}_2$  基质玻璃相比, 由于碲酸盐玻璃对稀土的可溶性较好, 可掺杂较大的浓度而不引起离子团簇, 因此对研究高效掺稀土放大器有着非常重要的意义。

### 1 发光寿命的测量

稀土掺杂碲酸盐玻璃基质是由  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  制备而成, 其摩尔组份为 75%  $\text{TeO}_2$ , 20%  $\text{ZnO}$  和 5%  $\text{Na}_2\text{O}$ 。这个组份可看成是碲酸盐玻璃的

典型代表。用计算机控制的单色仪来测量半导体激光泵浦的 800~1 600 nm 的荧光光谱, 半导体激光器发出的 980 nm 的连续光经分光镜分光后再由锁相放大器放大。对于发光寿命的测量, 我们使用了 100 MHz 数字示波器来监测荧光的衰减, 示波器的信号来自光电二极管输出的随时间变化的信号。为获得脉宽 5  $\mu\text{s}$  的 980 nm 脉冲光, 我们采用了相同的半导体激光器, 而脉冲信号则由电压信号控制的半导体激光调制盒产生。由数字示波器测量的衰减数据经最小二乘法拟合算得发光寿命。

### 2 $\text{Er}^{3+}$ 的发光寿命

对于掺  $\text{Er}^{3+}$  光纤放大器而言, 传统的泵浦光使用 980 nm 或 1 480 nm 的吸收带。由于从基态到

收稿日期: 2003-04-18

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

$^4I_{13/2}$ 簇的跃迁有相对大的吸收截面,因此对高功率掺Er<sup>3+</sup>光纤放大器的设计者来说,1480 nm的泵浦是有利的。但在1480 nm泵浦的情况下,泵浦系统不能提供充分的粒子数反转和高信噪比,所以,为了获得具有宽带增益、高功率输出和高信噪比的放大器,需要高效的980 nm光泵浦。然而,据报道,980 nm泵浦的掺Er<sup>3+</sup>硝酸盐光纤放大器的小信号增益明显小于用功率相对低的1480 nm泵浦的小信号增益,其原因可能是所用材料限制了向 $^4I_{13/2}$ 能级的粒子数供给。但是,无论何种原因降低了粒子数的供给,由非辐射能量转移引起的粒子数供给速率的提高都将成为提高掺Er<sup>3+</sup>硝酸盐放大器泵浦效率的有效方法。因此,我们需要一种能在 $^4I_{11/2}$ 和 $^4I_{13/2}$ 之间大约3000 cm<sup>-1</sup>的能隙中产生谐振的有效粒子。Ce<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>和Tb<sup>3+</sup>等几种稀土离子是可供选择的共掺离子,因为它们的电子跃迁能量大约与 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 跃迁能量相当。初步实验证实,所有这些稀土离子都明显缩短了 $^4I_{11/2}$ 能级的寿命,然而Eu<sup>3+</sup>和Tb<sup>3+</sup>同时也倒空了 $^4I_{13/2}$ 能级。考虑到稀土离子不应有倒空 $^4I_{13/2}$ 能级的能量转移,选择Ce<sup>3+</sup>作为共掺离子较为合适。4f结构的Ce<sup>3+</sup>仅含有两个能级,其能隙与Er<sup>3+</sup>: $^4I_{11/2}$ 和 $^4I_{13/2}$ 之间的能隙差别不大。

Ce<sup>3+</sup>离子的引入导致了荧光发射谱的变化,即 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁发光强度的减少和 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 跃迁发光强度的增加,这正是我们所希望的。在仅掺Er<sup>3+</sup>的硝酸盐玻璃中, $^4I_{11/2}$ 簇的寿命约为208 μs;当仅掺杂1 mol%的Ce<sup>3+</sup>时,其值可显著地减少,而加入Ce<sup>3+</sup>几乎不影响 $^4I_{13/2}$ 能级的寿命。这意味着Ce<sup>3+</sup>和Er<sup>3+</sup>: $^4I_{13/2}$ 之间的相互作用可忽略。当Ce<sup>3+</sup>的浓度增加到4 mol%时, $^4I_{13/2}$ 簇的寿命也略有减少,所以Ce<sup>3+</sup>浓度的最佳值应保持在4 mol%以下。

### 3 Pr<sup>3+</sup>的发光寿命

对于掺Pr<sup>3+</sup>硝酸盐光纤放大器而言,488 nm

光激发的1.33 μm发光跃迁的相对强度并不强,所以我们通常用980 nm的光作为激发光。峰值在1.33 μm处的带宽约为100 nm,在基质石英玻璃和硝酸盐玻璃中不能观察到这个波长的跃迁,这是因为多声子驰豫跃迁依赖于跨跃能隙的声子数目。基质石英玻璃和硝酸盐玻璃中声子能量分别为1100 cm<sup>-1</sup>和1200 cm<sup>-1</sup>,而 $^1G_4$ 能级到下一个最低能级 $^3F_4$ 之间的能隙约为3100 cm<sup>-1</sup>,所以 $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ 跃迁容易被三个声子的产生所猝灭。在硝酸盐玻璃中声子能量为738 cm<sup>-1</sup>,这样从 $^1G_4$ 能级到较低能级的非辐射驰豫大大减少,因为跃过3100 cm<sup>-1</sup>的能隙需要5个声子,这对延长 $^1G_4$ 能级的发光寿命非常有利。运用Judd-Oflet理论可计算出一些重要的光辐射特性,发光寿命为

$$\tau_{ad} = \left\{ \sum_{S',L',J'} A[(S,L)J : (S',L')J'] \right\}^{-1} = A_{total}^{-1}$$

其中

$$A[(S,L)J : (S',L')J'] = \frac{64\pi^4 e^2 n}{3h(2J+1)\lambda^3} \left[ \frac{(n^2+2)^2}{9} \right] \times \sum_{l=2,4,6} \Omega_l [(S,L)J \parallel U^{(l)} \parallel (S',L')J']^2$$

式中, $h$ 为普朗克常数; $e$ 为电子的电量; $n$ 为折射率; $\lambda$ 为跃迁的平均波长; $J$ 为初态的总角动量;而元量 $\parallel U^{(l)} \parallel$ 是由中间耦合近似计算的单位张量算符矩阵元。对0.5 wt%的掺Pr<sup>3+</sup>硝酸盐玻璃中 $^1G_4$ 能级发光寿命的测量值大约为24 μs,因此辐射量子效率约为 $\eta = \tau_{meas} / \tau_{rad} = 2.6\%$ 。

#### 参考文献:

- [1] N M Souza Neto, *et al.* Er<sup>3+</sup> environment in TeO<sub>2</sub>-ZnO-Na<sub>2</sub>O glasses [J]. J Non-Cryst Solids, 2002, 304:195-199.
- [2] Setsuhisa Tanabe, *et al.* Excited energy migration and fluorescence decay in Yb-doped and Yb/Pr-codoped tellurite glasses [J]. Opt Mater, 1999, (12):35-40.