

DOI:10.16136/j.joel.2022.07.0822

Er³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺/Pr³⁺共掺碲酸盐玻璃超宽带近红外发光性能研究

陈安民^{1,2,3}, 魏敏², 马飞云², 崔令江², 张鹏^{1,2}, 王传杰^{1,2*}

(1. 威海长和光导科技有限公司 威海市光纤预制棒工程技术研究中心, 山东 威海 264200; 2. 哈尔滨工业大学(威海) 材料科学与工程学院, 山东 威海 264209; 3. 宏安集团有限公司 技术部, 山东 威海 264200)

摘要:采用熔融淬火技术制备了0.2 mol% Er₂O₃、1 mol% Yb₂O₃、0.1 mol% Tm₂O₃和 x mol% Pr₆O₁₁ ($x=0.25, 0.3, 0.35$ 和 0.4)掺杂的65TeO₂-15ZnO-10Na₂O-10WO₃系碲酸盐玻璃,通过X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、差热扫描曲线(differential scanning calorimetry, DSC)对玻璃样品的抗析晶性和热稳定性进行了表征。结果表明,玻璃样品具备良好的抗析晶性,析晶温度和转变温度差值为140℃,具有较好的热稳定性。吸收光谱结果显示,Er³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺/Pr³⁺共掺碲酸盐玻璃在980 nm处有较强的吸收峰,故可以采用980 nm泵浦源对该玻璃样品进行激发。在1200—2000 nm近红外波段范围,玻璃样品存在峰值中心为1.35 μm、1.53 μm和1.8 μm 3个波段发射峰,且3个发射峰的荧光半高宽(full width at half maxima, FWHM)均大于100 nm,其覆盖了光信号传输的E、S、C和C+L 4个波段,大幅度地提高了掺铒光纤放大器(erbium doped fiber amplifier, EDFA)的放大带宽。

关键词:碲酸盐玻璃; 稀土掺杂; 近红外; 能量传递

中图分类号: TQ171 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-0086(2022)07-0752-08

Ultra-wideband near-infrared emission of Er³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺/Pr³⁺ codoped tellurite glass

CHEN Anmin^{1,2,3}, WEI Min², MA Feiyun², CUI Lingjiang², ZHANG Peng^{1,2}, WANG Chuanjie^{1,2*}

(1. Weihai Optical Fiber Preform Engineering Research Center, Weihai Changhe Optical Technology Co., Ltd, Weihai, Shandong 264200, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology at Weihai, Weihai, Shandong 264209, China; 3. Department of Technology, Hong'an Group Co., Ltd, Weihai, Shandong 264200, China)

Abstract: The 65TeO₂-15ZnO-10Na₂O-10WO₃ series tellurite doped with 0.2 mol% Er₂O₃, 1 mol% Yb₂O₃, 0.1 mol% Tm₂O₃, and x mol% Pr₆O₁₁ ($x=0.25, 0.3, 0.35$ and 0.4) are prepared by melt quenching technology. The glass sample is characterized by X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC) curve to characterize the crystallization resistance and thermal stability. The results show that the glass sample has good crystallization resistance, the difference between crystallization temperature and transition temperature is 140℃, and has good thermal stability. The absorption spectrum results show that the Er³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺/Pr³⁺ codoped tellurite glass has a strong absorption peak at 980 nm, so the glass sample can be excited by a 980 nm pump source. In the near-infrared range of 1200—2000 nm, the glass sample has three emission peaks of 1.35 μm, 1.53 μm and 1.8 μm, and the full width at half maxima (FWHM) of the three emission peaks is greater than 100 nm, which covers the four wavebands of E, S, C and C+L for optical signal transmission, and greatly increased the ampli-

* E-mail: cjwang@hitwh.edu.cn

收稿日期: 2021-12-07 修订日期: 2022-01-14

基金项目: 国家自然科学基金(51875126)资助项目

cation bandwidth of erbium doped fiber amplifier (EDFA).

Key words: tellurite glasses; rare earth doping; near-infrared; energy transfer (ET)

1 引言

随着大数据、人工智能、物联网等新一代信息技术的发展,数据通信需求飞速增长,超高速、长距离、大容量光纤通信系统已经成为必然发展趋势^[1]。波分复用技术(wavelength division multiplexing, WDM)因其巨大的带宽资源优势 and 频谱利用率成为扩大传输容量最为成熟的技术^[2]。目前,许多光纤放大器已经应用在 WDM 中,如传统的掺铒光纤放大器(erbium doped fiber amplifier, EDFA)^[3]、掺镨光纤放大器(Pr-doped fiber amplifier, PDFA)^[4,5]以及掺铋光纤放大器(Tm-doped fiber amplifier, TDFA)等^[6]。然而,传统的光纤放大器的增益带宽均小于 100 nm,远不能满足光通信网络传输容量的需求。近年来,为了拓宽光纤放大器的放大带宽,众学者提出将 Nd³⁺、Pr³⁺、Yb³⁺等几种离子共掺来获得不同波段的近红外波段宽带发射,且取得了一定成效。DAN、CHENG 等^[7,8]通过 Pr³⁺/Er³⁺/Yb³⁺、Pr³⁺/Er³⁺共掺的方法得到了在 1 250—1 650 nm 范围内荧光半高宽(full width at half maxima, FWHM)为 300 nm 的近红外宽带发光。此外,玻璃基质作为稀土离子的载体,在一定程度上也决定了光纤放大器的增益带宽,碲酸盐玻璃作为一种声子能量较小,热稳定性和化学稳定性较好的玻璃基质,有成为超宽带光纤放大器的潜质^[9]。

Er³⁺离子单掺碲酸盐玻璃在 980 nm 处的吸收峰较小,泵浦效率不理想。在 Er³⁺离子单掺基

础上,在碲酸盐玻璃样品中引入敏化离子 Yb³⁺离子,可以提高 980 nm 的泵浦效率。Er³⁺/Yb³⁺共掺实现了对 1.5 μm 波段光信号放大,但却不能覆盖 1.3 μm、1.8 μm 波段。而 Pr³⁺离子跃迁可以产生以 1.3 μm 为中心很宽范围内的增益,Tm³⁺离子的发光中心位于 1.8 μm 处。同时在 1.3 μm、1.5 μm 和 1.8 μm 波段起到放大作用的光纤玻璃,对实现光通信系统的扩容升级具有重大意义。因此,本文选择 65TeO₂-15ZnO-10Na₂O-10WO₃系碲酸盐玻璃,通过熔融退火法制备 Er³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺/Pr³⁺共掺碲酸盐玻璃,对其光谱性能进行分析,研究 Er³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺/Pr³⁺离子间的能量传递(energy transfer, ET)问题并确定稀土离子的最佳掺杂浓度。

2 实验

2.1 玻璃样品制备

采用传统熔融退火法制备不同浓度 Pr³⁺离子掺杂的 Er³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺/Pr³⁺共掺 TZNW (TeO₂-ZnO-Na₂O-WO₃)碲酸盐玻璃,制备样品所用的原料纯度均为 99.99%,其具体化学组分配比如表 1 所示。制备时,按上述比例精确称量原料 15 g,并置于玛瑙研钵中混合并研磨,将混合后的原料倒入 35 mL 刚玉坩埚中,并置于 900 ℃ 的硅碳棒电炉中熔融 1 h。之后,将获得的熔体浇注在预热为 350 ℃ 的石墨模具上,并在玻璃化转变温度以下退火 2 h 释放机械应力,然后以 10 ℃/h 的速率缓慢冷却至室温。最后,将所得玻璃样品切割抛光至厚度为 1.5 mm 的玻

表 1 Er³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺/Pr³⁺共掺碲酸盐玻璃样品化学组分比
Tab. 1 The chemical composition ratio of Er³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺/Pr³⁺ codoped tellurite glasses

Sample	Chemical composition ratio/(mol%)							
	TeO ₂	ZnO	Na ₂ O	WO ₃	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁
0.2Er ₂ Yb	65	15	10	10	0.2	2	0	0
0.5Tm	65	15	10	10	0	0	0.5	0
0.3Pr	65	15	10	10	0	0	0	0.3
0.2Er ₂ Yb _{0.1} Tm _{0.25} Pr	65	15	10	10	0.2	2	0.1	0.25
0.2Er ₂ Yb _{0.1} Tm _{0.3} Pr	65	15	10	10	0.2	2	0.1	0.3
0.2Er ₂ Yb _{0.1} Tm _{0.35} Pr	65	15	10	10	0.2	2	0.1	0.35
0.2Er ₂ Yb _{0.1} Tm _{0.4} Pr	65	15	10	10	0.2	2	0.1	0.4

璃片以进行物理和光谱测试。

2.2 分析和测试

采用丹东浩元 DX-2700 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)对玻璃样品抗析晶性进行表征,扫描范围为 10° — 80° 。采用 NETZSCH 公司 STA449F3 型同步热分析仪分析玻璃样品的热稳定性,加热速率为 10 K/min 。采用 inVia-96Q857 型拉曼光谱仪测试玻璃样品的拉曼光谱。采用上海菁华 UV1800PC 型紫外-可见分光光度计测试玻璃样品在 300 — 1100 nm 范围内的吸收光谱。采用英国爱丁堡 FLS980 型荧光光谱仪,以波长为 980 nm 的激光二极管(laser diode, LD)为泵浦源,测量 1000 — 2100 nm 范围内的荧光光谱。

3 结果与讨论

3.1 玻璃结构与稳定性

图 1 为 4 种 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 共掺碲酸盐玻璃样品的 XRD 图谱。结果显示:玻璃样品 XRD 谱图存在 $2\theta=20^{\circ}$ 、 30° 和 50° 3 个弥散峰,没有明显的离散或尖锐的衍射峰,说明被测样品为玻璃态,没有晶体析出。

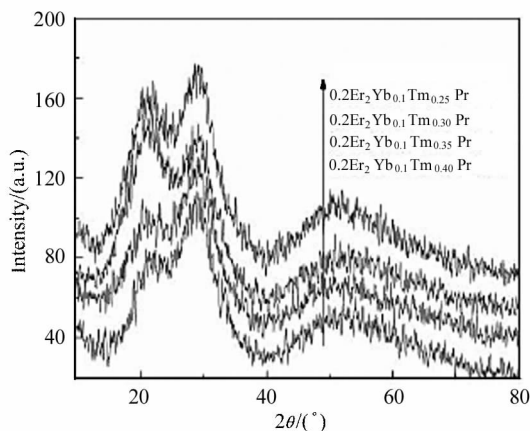


图 1 碲酸盐玻璃样品 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of tellurium glass sample

玻璃材料的热稳定性对于光纤拉丝或器件制备非常重要,其表征参数为 $\Delta T = T_x - T_g$,即玻璃析晶温度(T_x)和转变温度(T_g)的差值。当 ΔT 较大时,光纤的成核和结晶过程受到较强的抑制,且拉丝温度范围较大^[10]。一般来说,差值 ΔT 大于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 就可以满足传统光纤拉丝工艺的要求。 $0.2\text{Er}_2\text{Yb}_{0.1}\text{Tm}_{0.3}\text{Pr}$ 玻璃样品的差热扫描(differential scanning calorimetry, DSC)曲线如图 2 所示。由图 2 可知,被测样品的 ΔT 约为 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$,表明该碲酸盐玻璃具

有较好的热稳定性。

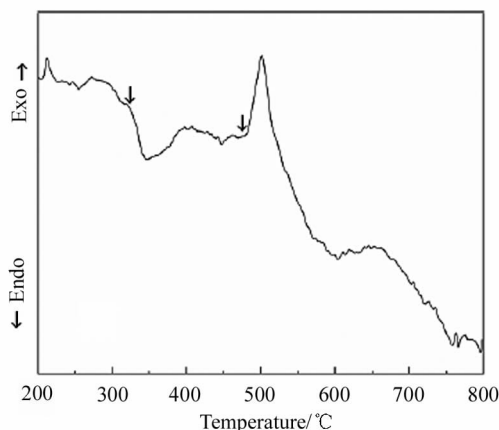


图 2 $0.2\text{Er}_2\text{Yb}_{0.1}\text{Tm}_{0.3}\text{Pr}$ 玻璃样品的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curve of $0.2\text{Er}_2\text{Yb}_{0.1}\text{Tm}_{0.3}\text{Pr}$ glass sample

3.2 玻璃拉曼光谱分析

图 3 为 $0.2\text{Er}_2\text{Yb}_{0.1}\text{Tm}_{0.3}\text{Pr}$ 碲酸盐玻璃样品在 10 — 1200 cm^{-1} 范围内的拉曼光谱,揭示了玻璃基体的振动频率和各结构单元的信息。 65TeO_2 - 15ZnO - $10\text{Na}_2\text{O}$ - 10WO_3 玻璃中的 TeO_2 存在 $[\text{TeO}_{3+1}]$ 三方锥和 $[\text{TeO}_4]$ 双锥两种结构单元, WO_3 使玻璃具有 $[\text{WO}_4]$ 四面体和 $[\text{WO}_6]$ 八面体结构单元。 340 cm^{-1} 波段谱带源于 $[\text{WO}_6]$ 单元中 W-O-W 的伸缩振动, 450 cm^{-1} 处的振动峰表征了由 $[\text{TeO}_4]$ 、 $[\text{TeO}_{3+1}]$ 和 $[\text{TeO}_3]$ 多面体在合成玻璃时形成的 Te-O-Te 或 O-Te-O 键的对称伸缩和弯曲振动^[11]。碲中孤对电子的存在导致了短、长赤道 Te-O 键的形成,因此 690 cm^{-1} 的谱带对应于 $[\text{TeO}_4]$ 双锥单元中短、长 Te-O 键的不对称振动^[12]。 750 cm^{-1} 处产生的谱带源于 $[\text{TeO}_{3+1}]$ 和 $[\text{TeO}_3]$ 结构的 Te 和非桥氧键之间的伸缩振动,而以 910 cm^{-1} 为中心的波段对应着 $[\text{WO}_4]$

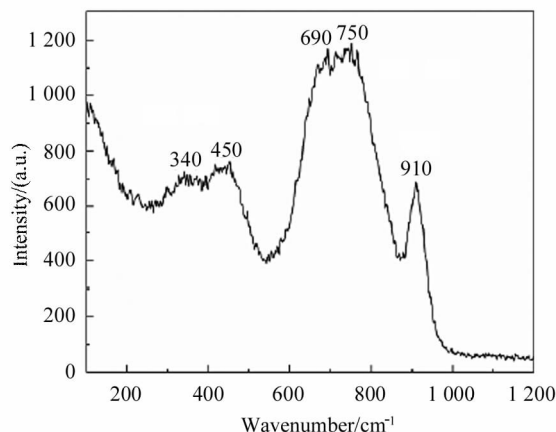


图 3 $0.2\text{Er}_2\text{Yb}_{0.1}\text{Tm}_{0.3}\text{Pr}$ 玻璃样品拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectrum of $0.2\text{Er}_2\text{Yb}_{0.1}\text{Tm}_{0.3}\text{Pr}$ glass sample

和[WO₆]结构单元的W-O或W=O键振动^[13,14],也代表了玻璃样品的最大声子能量。在存在ET的稀土离子掺杂玻璃体系中,适当提高声子能量有利于补偿施主能级与受主能级之间的能量差,从而有望产生较强的荧光发射。

3.3 玻璃吸收光谱分析

图4为0.5Tm、0.3Pr、0.2Er₂Yb和0.2Er₂Yb_{0.1}Tm_{0.3}Pr 4种磷酸盐玻璃样品在350—1100 nm范围内的吸收光谱。

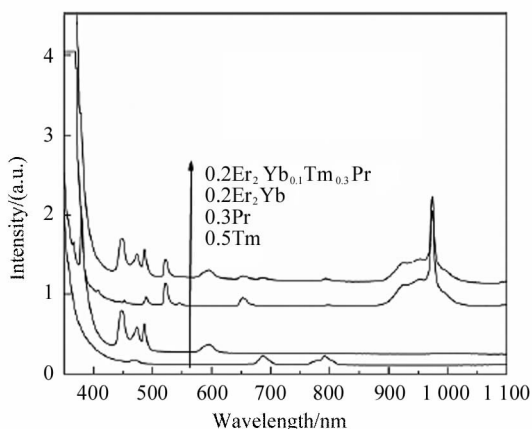


图4 0.5Tm、0.3Pr、0.2Er₂Yb、0.2Er₂Yb_{0.1}Tm_{0.3}Pr 玻璃样品吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectra of 0.5Tm, 0.3Pr, 0.2Er₂Yb, 0.2Er₂Yb_{0.1}Tm_{0.3}Pr glass sample

其中,Tm³⁺离子单掺磷酸盐玻璃在该范围内吸收光谱的吸收中心波长为468 nm、686 nm和792 nm,分别对应于Tm³⁺离子的³H₆→¹G₄、³H₆→³F_{2,3}、³H₆→³H₄能级跃迁。Pr³⁺离子单掺磷酸盐玻璃样品在该范围存在448 nm、473 nm、487 nm和596 nm 4个吸收峰,分别对应着Pr³⁺离子从基态³H₄到³P₂、³P₁、³P₀、¹D₂能级跃迁。0.2Er₂Yb玻璃样品在该波段存在9个典型的Er³⁺离子吸收峰,其吸收中心波长分别为972 nm、798 nm、653 nm、545 nm、522 nm、488 nm、452 nm、407 nm和379 nm,对应着⁴I_{15/2}到⁴I_{11/2}、⁴I_{9/2}、⁴F_{9/2}、⁴S_{3/2}、⁴H_{11/2}、⁴F_{7/2}、⁴F_{5/2}、⁴H_{9/2}和⁴G_{11/2}的吸收跃迁,972 nm处强烈的吸收峰是Yb³⁺离子²F_{7/2}→²F_{5/2}能级跃迁的结果。而0.2Er₂Yb_{0.1}Tm_{0.3}Pr玻璃样品在该范围内的吸收光谱包含了几种稀土离子单独掺杂时的吸收峰,说明掺杂的几种稀土离子都得到了很好的混合及熔化。由于0.2Er₂Yb_{0.1}Tm_{0.3}Pr共掺磷酸盐玻璃在980 nm处有较强的吸收峰,故后续进行发射光谱测试时,采用980 nm泵浦源对该玻璃样品进行

激发。

3.4 玻璃近红外发射光谱及ET

图5为980 nm LD泵浦下的4种不同Pr³⁺掺杂浓度的Er³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺/Pr³⁺共掺TZNW玻璃在1200—2000 nm范围内的荧光发射光谱图。

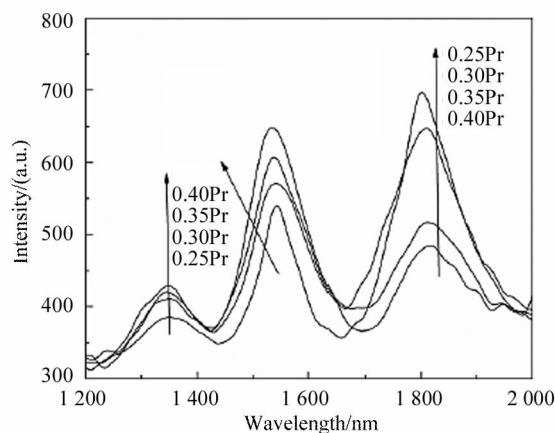


图5 不同浓度Pr³⁺掺杂TZNW样品发射光谱图

Fig. 5 Emission spectra of TZNW samples with different molar concentration of Pr³⁺

从图中可以看出,4种玻璃样品均在1.35 μm、1.53 μm和1.8 μm 3个波段存在发射峰,其中,1.35 μm波段的发射峰对应着Pr³⁺离子¹G₄→³H₅能级跃迁,1.53 μm波段的荧光发射峰对应着Er³⁺离子⁴I_{11/2}→⁴I_{15/2}能级跃迁,1.8 μm波段的发射峰是Tm³⁺离子³F₄→³H₆能级跃迁的结果。此外,随着Pr³⁺掺杂浓度的增加,1.35 μm(¹G₄→³H₅)和1.53 μm(⁴I_{11/2}→⁴I_{15/2})波段的近红外发光强度不断增强,由于玻璃样品中Er³⁺离子的掺杂浓度并未发生改变,说明此时出现了Er³⁺和Pr³⁺离子ET现象。而1.8 μm(³F₄→³H₆)波段的近红外发光与1.35 μm和1.53 μm两处变化规律相反,Pr³⁺掺杂浓度越高,1.8 μm处的近红外发光强度越低,也证明了Tm³⁺和Pr³⁺离子之间存在ET关系。

首先分析Er³⁺、Yb³⁺和Pr³⁺离子之间的ET问题。如图6所示,在980 nm LD的激励下,Er³⁺离子从基态⁴I_{15/2}能级被抽运至⁴I_{11/2}能级(Er³⁺:⁴I_{15/2}+hν→Er³⁺:⁴I_{11/2}),之后跃迁至更高的⁴F_{7/2}能级(Er³⁺:⁴I_{11/2}+hν→Er³⁺:⁴F_{7/2}),或是在Er³⁺/Yb³⁺之间发生ET(Er³⁺:⁴I_{15/2}+Yb³⁺:²F_{5/2}→Er³⁺:⁴I_{11/2}+Yb³⁺:²F_{7/2}、Er³⁺:⁴I_{11/2}+Yb³⁺:²F_{5/2}→Er³⁺:⁴F_{7/2}+Yb³⁺:²F_{7/2}),由于在980 nm处Yb³⁺离子的吸收截面远大于Er³⁺离子,所以上述Er³⁺离子从⁴I_{15/2}跃迁至⁴F_{7/2}能级过程由Er³⁺/Yb³⁺ET起主导作用。

从图4可以看出, Pr^{3+} 离子在 980 nm 处不存在吸收峰, 所以 Pr^{3+} 离子利用 Yb^{3+} 在 980 nm 处有较强的吸收使其进行 ET ($\text{Pr}^{3+} : ^3\text{H}_4 + \text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{5/2} \rightarrow \text{Pr}^{3+} : ^3\text{P}_1 + \text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{7/2}$) 来实现 1.35 μm 波段的近红外发光。激发态 $^3\text{P}_1$ 能级的 Pr^{3+} 离子会迅速无辐射弛豫至 $^3\text{P}_0$ 或 $^1\text{D}_2$ 能级, 其中, $^1\text{D}_2$ 能级的一部分 Pr^{3+} 离子会将能量传递至 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的 Er^{3+} 离子, 发生 ($\text{Pr}^{3+} : ^1\text{D}_2 + \text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{15/2} \rightarrow \text{Pr}^{3+} : ^3\text{H}_4 + \text{Er}^{3+} : ^4\text{F}_{9/2}$) ET1 ET 过程。另一部分 Pr^{3+} 离子会通过无辐射弛豫至 $^1\text{G}_4$ 能级, 之后进行 ET2 ET 过程 ($\text{Pr}^{3+} : ^1\text{G}_4 + \text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{15/2} \rightarrow \text{Pr}^{3+} : ^3\text{H}_4 +$

$\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{11/2}$)。由于 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级的寿命较短, 所以会发生无辐射弛豫迅速跃迁至 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级, 当 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级实现粒子数反转时, 会跃迁至基态 $^4\text{I}_{15/2}$ ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) 并释放 1.53 μm 波段光子。而 $^1\text{G}_4$ 能级的 Pr^{3+} 离子发生 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ 过程并释放 1.35 μm 波段的光子, 此时也会发生 ET3 过程: $\text{Pr}^{3+} : ^1\text{G}_4 + \text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{15/2} \rightarrow \text{Pr}^{3+} : ^3\text{H}_5 + \text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2}$ 。ET1、ET2 和 ET3 ET 过程也能解释为何 Er^{3+} 离子的掺杂浓度不变, 随着 Pr^{3+} 掺杂浓度的增加, 1.53 μm ($^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) 波段的近红外发光强度不断增强。

当 Tm^{3+} 离子浓度不变时, 随着 Pr^{3+} 离子掺杂

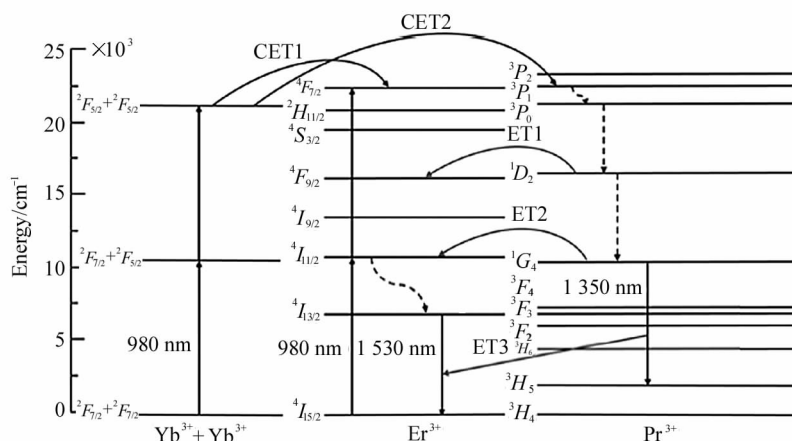
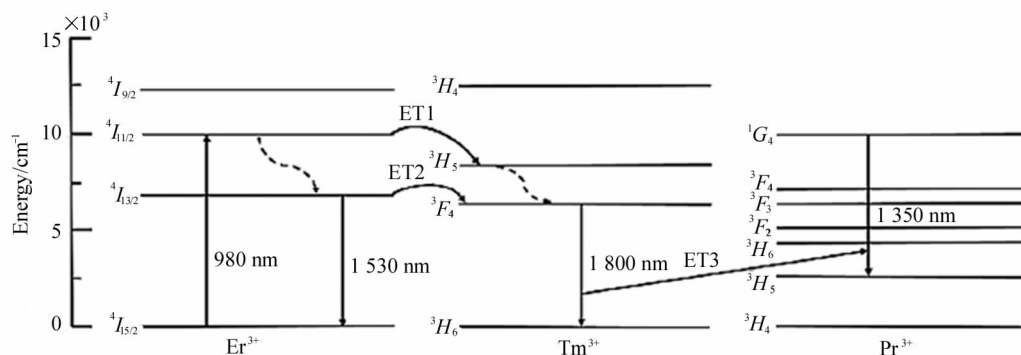


图6 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 离子间的 ET 图

Fig. 6 ET processes between Er^{3+} , Yb^{3+} and Pr^{3+}

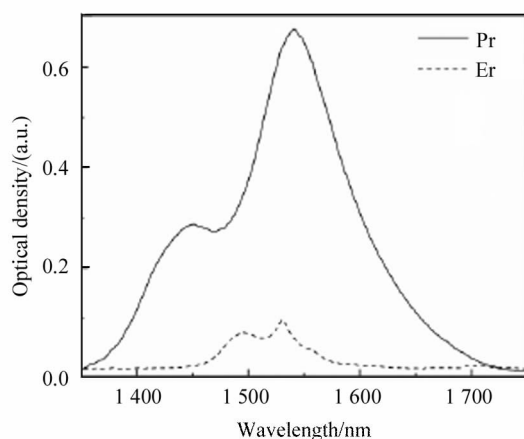
浓度的增加, Tm^{3+} 离子在 1.8 μm 波段的发射峰 ($^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) 强度不断降低, 证明了玻璃样品中 Tm^{3+} 离子和 Pr^{3+} 离子存在 ET 关系。由图4可知, Tm^{3+} 离子在 980 nm 处没有吸收带, 所以 Tm^{3+} 离子是通过 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 离子间 ET 来实现 1.8 μm 波段的近红外发光。图7为 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 离子间 ET 关系图, 首先, Er^{3+} 离子在泵浦源作用下跃迁到 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级, 之后迅速发生无辐射弛豫返回到 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级, 也存在着一部分 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级的粒子发生能量转移 (ET1) 过程: $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{11/2} + \text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_6 \rightarrow \text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{15/2} + \text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_5$, 将能量转移至 $^3\text{H}_5$ 能级的 Tm^{3+} 离子, 发生能量转移后 Tm^{3+} 离子会发生无辐射弛豫到 $^3\text{F}_4$ 能级。而亚稳态 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级上的一部分 Er^{3+} 离子会辐射到基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级并释放 1.5 μm 波段的光子, 另一部分离子则发生能量转移 (ET2): $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2} +$

$\text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_6 \rightarrow \text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{15/2} + \text{Tm}^{3+} : ^3\text{F}_4$, 传递能量给 $^3\text{F}_4$ 能级的 Tm^{3+} 离子, 直至 Tm^{3+} 离子的 $^3\text{F}_4$ 能级与 $^3\text{H}_6$ 能级之间发生粒子数反转, 从 $^3\text{F}_4$ 能级辐射到 $^3\text{H}_6$ 能级并释放 1.8 μm 波段的光子, 与此同时会发生 ET3 ET 过程: $\text{Tm}^{3+} : ^3\text{F}_4 + \text{Pr}^{3+} : ^3\text{H}_5 \rightarrow \text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_6 + \text{Pr}^{3+} : ^1\text{G}_4$, 促进 Pr^{3+} 离子发射出 1.35 μm 波段的荧光, 且当 Pr^{3+} 离子掺杂浓度增加时, 1.35 μm 波段的荧光强度有小幅度增强, 而 Tm^{3+} 离子在 1.8 μm 波段的荧光强度不断下降。可以看出, 当在 TZNW 玻璃中进行 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 4 种稀土离子掺杂, 掺杂浓度为 0.2 Er_2O_3 -1 Y_2O_3 -0.1 Tm_2O_3 -0.3 mol% Pr_6O_{11} 时, 发射谱中 3 个发射峰强度相差较小, 此时得到了峰值中心为 1.35 μm 、1.53 μm 和 1.8 μm , FWHM 分别为 140 nm、106 nm、140 nm 的 3 个发射峰, 覆盖了光信号传输的 E、S、C 和 C+L 4 个波段。

图7 Er³⁺/Tm³⁺/Pr³⁺离子间的ET图Fig. 7 ET processes between Er³⁺, Tm³⁺ and Pr³⁺

3.5 玻璃受激吸收和发射截面及增益系数

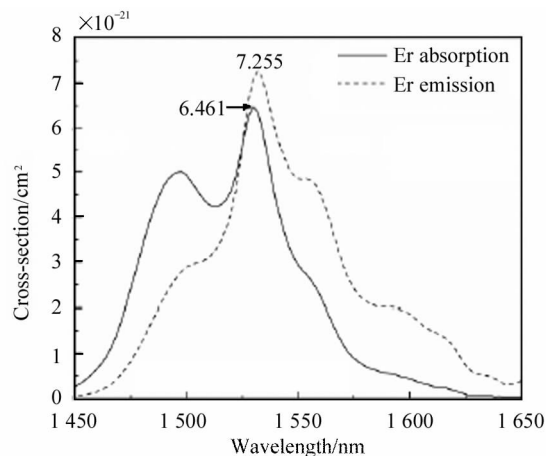
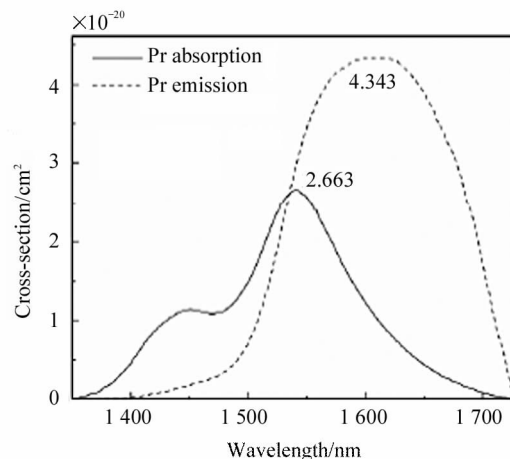
为了进一步表征 TZNW 玻璃样品的增益性能, 可以根据吸收光谱计算玻璃样品中 Er³⁺ 和 Pr³⁺ 离子的受激吸收、受激发射以及增益系数。图 8 为 TZNW-0.2 mol%Er₂O₃ 和 TZNW-0.3 mol%Pr₆O₁₁ 2 种稀土离子单掺样品的在 1350—1750 nm 范围内的吸收光谱。

图8 Er³⁺、Pr³⁺单掺 TZNW 玻璃吸收光谱Fig. 8 Absorption spectra of Er³⁺, Pr³⁺ single-doped TZNW glasses

根据吸收光谱数据, 利用 McCumber 理论可以计算出 Er³⁺ 和 Pr³⁺ 离子的受激吸收截面和受激发射截面, 分别如图 9 和 10 所示。

可以看出, 在 TZNW 玻璃基质中 Er³⁺ 离子 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 能级跃迁受激吸收截面为 $6.461 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 。较大的受激吸收截面说明玻璃样品可以充分利用泵浦源能量, 提高泵浦效率。TZNW 玻璃基质中 Er³⁺ 离子 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 能级跃迁最大受激发射截面为 $7.255 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, TZNW 玻璃中 Er³⁺ 有着大的受激发射截面, 代表其有更好的增益性能。如图 10 所示, 在 TZNW 玻璃基质中 Pr³⁺ 离子 $^1G_4 \rightarrow ^1D_2$ 能级

跃迁受激吸收截面为 $2.663 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$ 跃迁受激发射截面为 $4.343 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 远大于掺 Pr³⁺ 碲酸盐玻璃 (TeO₂-Nb₂O₅-BaO-La₂O₃) 中 Pr³⁺ 离子受激发射截面 ($1.4 \times 10^{-25} \text{ cm}^2$)^[7], 表明 TZNW 碲酸盐玻璃有着很好的增益性能, 在放大带宽具有很大优势。

图9 Er³⁺离子的吸收截面和受激发射截面Fig. 9 The absorption and emission cross-sections of Er³⁺图10 Pr³⁺离子的吸收截面和受激发射截面Fig. 10 The absorption and emission cross-sections of Pr³⁺

增益系数 $g(\lambda)$ 作为评价通信容量的另一关键指标可以由受激吸收截面和受激发射截面计算得出:

$$g(\lambda) = N[\beta\sigma_e - (1-\beta)\sigma_a], \quad (1)$$

式中, λ 为波长(nm), N 为稀土离子掺杂浓度(ions/cm³), β 为亚稳态⁴ $I_{13/2}$ 能级上的 Er^{3+} 离子占总掺杂数的比, σ_e 为稀土离子能级跃迁受激发射截面(cm²), σ_a 为稀土离子能级跃迁的受激吸收截面(cm²)。

图 11 为不同粒子数分布下 Er^{3+} 离子的⁴ $I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 Pr^{3+} 离子¹ $D_2 \rightarrow ^1G_4$ 跃迁增益系数曲线。随着上能级激发态粒子布局 β 的增大, 长波长的增益系数变大, 说明需要更高的泵浦功率才能实现更长波长的发射。可以从 Er^{3+} 离子增益系数曲线看出, 在 1450—1650 nm 范围内, 当 $\beta > 0.4$ 时, 图中出现了明显的正增益, 而实际应用中, 比较容易实现 $\beta = 0.5$ 的粒子数反转分布, 表明玻璃样品在实现近红外发光时有较低的泵浦功率阈值。当 $\beta = 1$ 时, 在波长 1530 nm 处增益系数最大值为 1.588 cm⁻¹, 此值大于 $\text{Nd}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 共掺磷酸盐玻璃(1.55 cm⁻¹)^[15] 的增益系数, 说明该样品玻璃实现 1.5 μm 波段近红外发光时的高增益。与 Er^{3+} 离子⁴ $I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁增益系数曲线类似, 当 $\beta > 0.2$ 时, Pr^{3+} 离子¹ $D_2 \rightarrow ^1G_4$ 跃迁增益系数曲线在 1350—1750 nm 范围内出现正增益; 当 $\beta > 0.4$ 时, Pr^{3+} 近红外光谱平坦, 覆盖了光信号传输的 C+L 波段; 当 $\beta = 1$ 时, 在 1600 nm 处增益系数最大, 最大值为 16.838 cm⁻¹, 表明了掺 Pr^{3+} 离子 TZNW 玻璃在实现近红外宽带发光方面的优势。受激吸收、发射截面和增益系数是反应玻璃光学性能的重要参数, 本文制备的 TZNW 玻璃样品有着较大的受激吸收、发射截面和增益系数, 所以 TZNW 玻璃在获得高效的近红外发光应用方面有很大潜力。

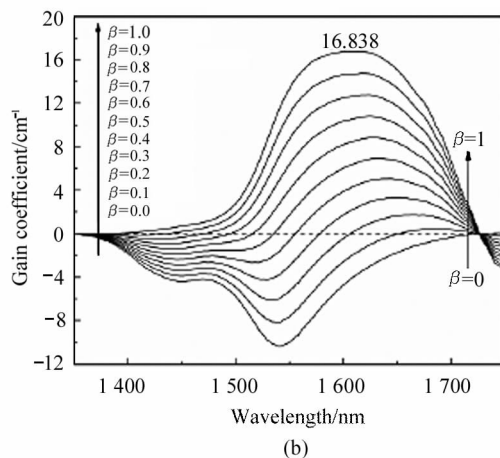
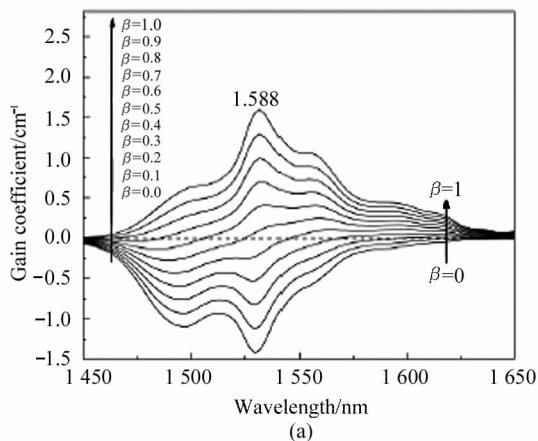


图 11 不同粒子数分布下的增益系数曲线:

(a) ⁴ $I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁; (b) ¹ $D_2 \rightarrow ^1G_4$ 跃迁

Fig. 11 The gain coefficient spectrum of different particle distributions: (a) ⁴ $I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$; (b) ¹ $D_2 \rightarrow ^1G_4$

4 结 论

本文采用熔融退火法制备了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 4 种稀土离子共掺磷酸盐玻璃, 在 980 nm LD 泵浦下, 得到了近红外 3 个波段的宽带发光。其中, 0.2 Er_2O_3 -1 Yb_2O_3 -0.1 Tm_2O_3 -0.3 mol% Pr_6O_{11} 磷酸盐玻璃发射光谱的峰值中心为 1.35 μm 、1.53 μm 和 1.8 μm , FWHM 分别为 140 nm、106 nm、140 nm, 覆盖了光信号传输的 E、S、C 和 C+L 4 个波段。此时, Er^{3+} 离子的受激吸收截面为 $6.461 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, 最大受激发射截面为 $7.255 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, 增益系数为 1.588 cm⁻¹; Pr^{3+} 离子的受激吸收截面为 $2.663 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 最大受激发射截面为 $4.343 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 增益系数为 16.838 cm⁻¹。较大的受激吸收、发射截面和增益系数表明本文制备的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 共掺磷酸盐玻璃在获得高效的近红外发光应用方面有很大潜力。

参考文献:

- [1] GAO B. Application analysis of communication technology in the era of big data[J]. Telecom Power Technology, 2018, 35(8): 153-154.
高蓓. 大数据时代通信技术的运用分析[J]. 通信电源技术, 2018, 35(8): 153-154.
- [2] GUO B. Discussion on the application and development trend of optical fiber communication technology[J]. Digital Technology & Application, 2018, 36(12): 39-40.
郭斌. 光纤通信技术的应用及发展趋势探讨[J]. 数字技术与应用, 2018, 36(12): 39-40.

- [3] TAN F, XU P F, ZHOU D C, et al. 1.53 μm luminescent properties and energy transfer processes of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped bismuth germanate glass laser material[J]. Journal of Luminescence, 2021, 239: 118300.
- [4] KINDRAT I I, PADLYAK B V, LISIECKI R, et al. Effect of silver co-doping on luminescence of the Pr³⁺-doped lithium tetraborate glass[J]. Journal of Luminescence, 2022, 241: 118468.
- [5] LAKSHMINARAYANA G, MEZA-ROCHA A N, SORIANO-ROMERO O, et al. Pr³⁺-doped B₂O₃-Bi₂O₃-ZnO-NaF glasses comprising alkali/mixed alkali oxides for potential warm white light generation, blue laser, and E-+S-+C-optical bands amplification applications[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 13: 2501-2526.
- [6] LAKSHMINARAYANA G, MEZA-ROCHA A N, SORIANO-ROMERO O, et al. Survey of optical and fluorescence traits of Tm³⁺-doped alkali/mixed alkali oxides constituting B₂O₃-BaO-ZnO-LiF glasses for 0.45 μm laser and 1.46 μm fiber amplifier[J]. Results in Physics, 2021, 26: 104343.
- [7] DAN H K, TY N M, NG A V H, et al. Broadband flat near-infrared emission and energy transfer of Pr³⁺-Er³⁺-Yb³⁺ tri-doped niobate tellurite glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2020, 549: 120335.
- [8] CHENG P, ZHOU Y X, SU X, et al. Pr³⁺/Er³⁺ co-doped tellurite glass with ultra-broadband near-infrared fluorescence emission[J]. Journal of Luminescence, 2018, 197: 31-37.
- [9] XIA L Z, ZHANG Y, DING J L, et al. Enhanced ultra-wide NIR fluorescence in tellurite glass doped with Er³⁺-Tm³⁺-Nd³⁺-Ag NPs[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2021, 261: 120075.
- [10] KAUR M, SINGH A, THAKUR V, et al. Thermal, optical and structural properties of Dy³⁺ doped sodium aluminophosphate glasses[J]. Optical Materials, 2016, 53: 181-189.
- [11] SUTHANTHIRAKUMAR P, BASAVAPOORNIMA C, MARI-MUTHU K. Effect of Pr³⁺ ions concentration on the spectroscopic properties of zinc telluro-fluoroborate glasses for laser and optical amplifier applications[J]. Journal of Luminescence, 2017, 187: 392-402.
- [12] LAKSHMINARAYANA G, KAKY K M, BAKI S O, et al. Concentration dependent structural, thermal, and optical features of Pr³⁺-doped multicomponent tellurite glasses[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 686: 769-784.
- [13] MUNHOZ J F, SANTAGNELI S H, OLIVEIRA M, et al. Glasses in the NaPO₃-WO₃-NaF ternary system: preparation, physical properties and structural studies[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2019, 505: 379-389.
- [14] MAHAJAN S K, JAIN R. Structural properties of Ag-Er³⁺ doped tungsten tellurite glass ceramics[J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 21: 1361-1365.
- [15] HOU G N, GAO L J, ZHANG C M, et al. Improvement of ultra-broadband near-infrared emission in Nd³⁺-Er³⁺-Pr³⁺ tri-doped tellurite glasses[J]. Optical Materials, 2021, 111: 110547.

作者简介:

王传杰 (1988—),男,博士,副教授,博士生导师,主要从事光纤材料与器件方面的研究。