

文章编号: 1000-7032(2009)01-0047-04

铒激活重掺杂银硼酸盐玻璃光谱性质

杨艳民¹, 杨志平¹, 张沧生³, 李盼来¹, 李旭¹, 陈宝玖^{2*}

(1. 河北大学物理科学与技术学院 发光与显示研究所, 河北 保定 071002;

2. 大连海事大学 物理系, 辽宁 大连 116026; 3. 河北大学 计算中心, 河北 保定 071002)

摘要: 制备了铒激活的重掺杂银硼酸盐玻璃样品, 测量了该样品的吸收光谱、X 射线衍射谱。研究表明样品中没有金属银簇或金属银纳米粒子存在。应用 Judd-Ofelt 理论计算了该玻璃中的 Er^{3+} 离子的 J-O 参数, 计算了辐射跃迁几率、辐射跃迁寿命及 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的量子效率。发现银引入到硼酸盐玻璃后, 降低了基质的声子能量, 提高了基质的折射率, 增加了 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{13/2}$ 量子效率和发射截面积, 从而增强了 $1.5 \mu\text{m}$ 光发射。同时该玻璃样品 $1.5 \mu\text{m}$ 光发射有较宽的半峰全宽, 约为 80 nm , 但量子效率仍然较低。

关键词: 银; Judd-Ofelt 理论; 量子效率; $1.5 \mu\text{m}$ 光发射

中图分类号: O482.31

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引 言

Er^{3+} 激活玻璃材料的 $1.5 \mu\text{m}$ 辐射对眼睛安全, 并且是第三代光通信窗口, 因而广泛应用于光通讯、医疗和军事等领域^[1~12]。随着计算机网络和数据传输业务的飞速发展, 长距离传输系统对提高数据传输容量的需求日益增长, 传统 Er^{3+} 激活的硅基光纤放大器由于其带宽的限制而不能满足这种需求。因此人们努力寻找一种新型具有宽带和高增益的稀土激活光纤基质材料。 Er^{3+} 激活硼酸盐玻璃在 $1.5 \mu\text{m}$ 处也有较宽的光谱半峰全宽, 并且热稳定性较好, 但其中的 Er^{3+} 的量子效率和增益低, 因此改善其增益性能和提高其量子效率是使其实用化的关键。含重金属氧化物的玻璃材料一般都具有较高的折射率和较低的声子能量。根据辐射跃迁理论我们知道能级辐射跃迁几率、发射截面都随折射率增加而增大。较低的声子能量可以降低多声子无辐射跃迁几率, 提高发射能级的量子效率, 因此, 利用重金属氧化物玻璃材料实现高效率红外发光具有一定优势。目前, 研究比较多的重金属氧化物玻璃材料主要含有氧化碲、氧化铋、氧化铌和氧化钨^[1~12]。研究表明, 含重金属氧化物的玻璃材料不仅可能提高发光的

强度, 而且还可能提高发射谱线的半高全宽, 可作为 Er^{3+} 激活光纤放大器的候选基质。本文研究了 Er^{3+} 激活重掺杂银的硼酸盐玻璃的光谱性质, 计算了 Er^{3+} 的 Judd-Ofelt 强度参数, 估算了 $^4\text{I}_{13/2}$ 的量子效率, 得到了 Er^{3+} 激活重掺杂银的硼酸盐玻璃发射光谱和荧光半峰全宽。

2 实 验

把 AgNO_3 、 B_2O_3 、 ZnO 和 Na_2CO_3 按照一定配比(精度 0.001 g) 称量, 放入玛瑙研钵进行充分研磨后, 放入刚玉坩埚内, 然后移入高温炉。 Na_2CO_3 在较高温度分解时迅速释放出二氧化碳, 为了使其有效分解为 Na_2O , 原料在炉温升到 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时要恒温 30 min , 然后加热到 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, 恒温 60 min 后, 从炉中取出坩埚将熔体倒在经预热的铜模具上成型, 再移入炉中退火 4 h , 退火温度根据玻璃转化温度确定。最后, 样品经打磨抛光制成厚度为 2 mm 的样品。

吸收光谱用 Shmandzu\UV\3101PC 型分光光度仪测量, 扫描范围是 $400 \sim 1800 \text{ nm}$ 。发射光谱和荧光衰减曲线的测量中采用 Sunlite EX OPO 的脉冲激光激发, 由配有半导体探测器的 TRIAX-550 单色仪分光, 数据由一台 PC 机采集处理。折

收稿日期: 2008-11-25; 修订日期: 2008-12-24

基金项目: 河北省科学技术发展基金资助项目(51215103b)

作者简介: 杨艳民(1972-), 男, 内蒙古赤峰人, 博士研究生, 主要从事稀土掺杂玻璃材料的研究。

*: 通讯联系人; E-mail: chenmbj@sohu.com

射率用法国 JY 公司生产的 UVISEL SPME 型椭圆偏振仪测量。

3 结果与讨论

表 1 给出了玻璃样品的编号、组成、密度和摩尔体积。从表中数据可以看出,随着 AgNO_3 的含量的增加,样品的密度增加,而摩尔体积减小。实验发现原料中 AgNO_3 的含量超过 30% 时,样品中开始有银的单质析出,形成银颗粒。低于此含量时随着 AgNO_3 的含量的增加玻璃开始变成褐色。根据我们以前的工作和文献报道^[13-15],在硼酸盐玻璃中引入少量的硝酸银经过退火后会形成银纳米粒子,吸收光谱中 400 nm 附近出现银纳米粒子表面等离子体吸收。经过实验我们发现在硼酸盐玻璃中引入的硝酸银的含量超过 2% 后,通过退火不再出现银纳米粒子表面等离子体吸收,如图 1 所示。这说明银离子是均匀分散在玻璃中的。

表 1 玻璃样品的成分比例、密度和摩尔体积

Table 1 The composition, density and molar volume of glasses samples

Glass samples	AgNO_3 (%)	B_2O_3 (%)	ZnO (%)	Na_2CO_3 (%)	Density (g/cm^3)	Mole volume (cm^3/mol)
AB0	0	80	10	10	2.32	30.3
AB10	10	70	10	10	2.76	27.8
AB20	20	60	10	10	2.93	27.6
AB30	30	50	10	10	3.18	27.2

图 2 给出了 Er^{3+} 激活重掺杂银的玻璃样品吸收带边随银离子含量的变化。可见随着 AgNO_3 的含量的增加吸收边发生红移,同时玻璃的颜色也随银的含量增加颜色逐渐加深。

图 2 玻璃样品的光学带隙

Fig. 2 The optical band gap of glasses samples

根据 J-O 理论我们计算了 Er^{3+} 激活银玻璃样品的 Judd-Ofelt 强度参数。图 3 给出了样品的光

为了进一步验证这一结论,我们对所有的玻璃样品进行了 XRD 分析,没有银/氧化银的特征峰。这进一步说明没有金属银簇存在,银以离子态均匀分布在玻璃基质中。

图 1 Er^{3+} 激活含有低浓度和高浓度银的硼酸盐玻璃样品的吸收谱

Fig. 1 Absorption spectra for Er^{3+} doped borate glasses samples with high and low content of Ag^+

学跃迁强度参数与原材料中 AgNO_3 含量的关系。由图可见随着 AgNO_3 含量的增加 Ω_2 和 Ω_4/Ω_6 的比值减小。为了验证大量银的引入对玻璃样品中 Er^{3+} 的 1.5 μm 光发射的影响。图 4 给出了所有样品的发射光谱和发射截面光谱。从图中可以看

图 3 Er^{3+} 的 J-O 参数随硝酸银含量变化

Fig. 3 Dependence of Judd-Ofelt parameters of Er^{3+} on the content of silver nitrate

图4 重掺杂银硼酸盐玻璃样品中 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的发射光谱(a)和发射截面(b)

Fig. 4 The emission spectra (a) and emission cross-sections (b) of Er^{3+} $^4\text{I}_{13/2}$ level

到随着硝酸银含量的增加 $1.5 \mu\text{m}$ 光发射增强, 发射截面积增加, 半峰全宽没有明显变化。

为了计算玻璃样品的量子效率, 我们测试了样品的 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级寿命, 如图5。可以看到随着硝酸银含量的增加 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级寿命增加, 这是由于重金属银的引入可能降低基质声子能量, 减少 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级无辐射弛豫速率。根据能级量子效率公式 $\eta = \tau/\tau_a$ (其中 τ 是测试寿命, τ_a 是辐射寿命, τ_a 可以利用 Judd-Ofelt 参数计算获得。表2给出了 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的辐射寿命 τ_a 、测试寿命 τ 和 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级量子效率。可见随着引入 AgNO_3 的含量

图5 重掺杂银硼酸盐玻璃样品中 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级寿命

Fig. 5 The fluorescence decays of $^4\text{I}_{13/2}$ for borate glass samples containing Ag ions

表2 Er^{3+} 激活重掺杂银硼酸盐玻璃 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级辐射跃迁寿命、荧光寿命和量子效率

Table 2 The radiative and luminescent lifetimes, the quantum efficiencies for Er^{3+} doped borate glass samples containing silver ions

Glass sample	AB0	AB10	AB20	AB30
τ (ms)	0.24	0.39	0.44	0.45
τ_a (ms)	11.7	4.97	4.69	4.34
$\eta\%$	2.0	7.8	9.4	10.4

的增加, $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的辐射寿命 τ_a 减小, 测试寿命 τ 增加, 因而 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的量子效率增加。

4 结 论

制备了重掺杂银硼酸盐玻璃样品, Ag^+ 最高掺杂浓度能达到30%。银在玻璃中均匀分布, 没有形成银簇。重金属银的引入降低了硼酸盐玻璃基质的声子能量, 提高了基质中 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级量子效率、发射截面, 并且玻璃样品 $1.5 \mu\text{m}$ 光发射具有约80 nm的半峰全宽。

参 考 文 献:

- [1] Li Jiacheng, Hu Hefang, Li Shunguang, et al. Energy transfer and frequency upconversion luminescence of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped tungsten-tellurite glasses [J]. *J. Chin. Ceramic Society* (硅酸盐学报), 2003, **31**(10):1003-1006 (in Chinese).
- [2] Li Jiacheng, Hu Hefang, Li Shunguang, et al. Emission properties of Er^{3+} -doped TeO_2 - WO_3 - ZnO glasses [J]. *J. Chin. Ceramic Society* (硅酸盐学报), 2004, **32**(8):959-969 (in Chinese).
- [3] Li Jiacheng, Hu Hefang, Li Shunguang, et al. Spectroscopic properties of Er^{3+} -doped TeO_2 - WO_3 - ZnO - ZnF_2 glasses [J]. *J. Rare Earths*, 2004, **22**(3):344-347.
- [4] Jaba N, Kanoun A, Mejrri H, et al. Infrared to visible up-conversion study for erbium-doped zinc tellurite glasses [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2000, **12**(20):4523-4534.
- [5] Chen D D, Liu Y H, Zhang Q Y, et al. Thermal stability and spectroscopic properties of Er^{3+} -doped niobium tellurite

- glasses for broadband amplifiers [J]. *Materials Chem. and Phys.*, 2005, **90**(1):78-82.
- [6] Lin Hai, Meredith Gerald, Jiang Shibin, *et al.* Optical transitions and visible upconversion in Er^{3+} doped niobic tellurite glass [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(1):186-191.
- [7] Wang Jiwei, Song Hongwei, Xia Haiping, *et al.* Properties of local structure surrounding Eu ion doped niobate-silicate glasses [J]. *J. Chin. Rare Earth Society* (中国稀土学报), 2003, **21**(2):222-225 (in Chinese).
- [8] Yang Jianhu, Dai Shixun, Wen Lei, *et al.* spectroscopic properties of erbium-doped bismuth-based glass [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(11):1382-1386.
- [9] Zhao C, Yang G F, Zhang Q Y, *et al.* Spectroscopic properties of GeO_2 - and Nb_2O_5 -modified tellurite glasses doped with Er^{3+} [J]. *J. Alloys and Compounds*, 2008, **461**(1-2):617-622.
- [10] Yang Jianhu, Dai Shixun, Wen Lei, *et al.* Mixed heavy metal effect on emission properties of Er^{3+} -doped borosilicate glasses [J]. *Opt. Lett.*, 2003, **28**(5):294-295.
- [11] Ma Hongping, Xu Shiqing, Jiang Zhonghong. Spectroscopic properties of Er^{3+} doped heavy metal oxyfluoride bismuth silicate glasses [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2004, **53**(5):1378-1383.
- [12] Nie Qiuhua, Lu Longjun, Dai Shixun, *et al.* Investigation of thermal stability and spectroscopic properties in Er^{3+} doped bismuth-boron-germanium glasses [J]. *Phys. B*, 2007, **392**(1-2):195-199.
- [13] Yang Yanmin, Chen Baojiu, Wang Cheng. Effect of silver particles on spectroscopic of rare earth in glasses [J]. *J. Chin. Rare Earth Society* (中国稀土学报), 2008, **26**(2):213-216 (in Chinese).
- [14] Hayakawa T, Selvan S T, Nogami M. Field enhancement effect of small Ag particles on the fluorescence from Eu^{3+} -doped SiO_2 glass [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(11):1513-1515.
- [15] Strohhofer C, Polman A. Silver as a sensitizer for erbium [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(8):1414-1416.

Spectroscopic Properties of Er^{3+} Doped Borate Glass Containing More Silver

YANG Yan-min¹, YANG Zhi-ping¹, ZHANG Fan-sheng³, LI Pan-lai¹, LI Xu¹, CHEN Bao-jiu²

(1. College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China;

2. Department of Physics, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China; 3. Computing Centre, Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract: Recently, most of interest in luminescent rare-earth ions have concentrated on one species: trivalent erbium, in particular its emission band around 1.5 μm . Because the 1.5 μm is the wavelength for telecommunications, and trivalent erbium's emission band around 1.53 μm offered several advantages including the capability to produce gain at many different wavelengths simultaneously—a key requirement for wavelength division multiplexing (WDM). As for all amplifiers, broad emission cross sections are essential. Er^{3+} -doped borate glass has broad emission cross-section. However, the high phonon energy prevents it from application for Er^{3+} -doped fibre amplifier. In this paper, Er^{3+} -doped borate glass containing high Ag^+ contents was synthesized and their absorption spectra were measured. The results showed that no metal silver cluster exists in the glass and silver element was equably distributed into the glass as silver ions. Judd-Ofelt parameters, radiative lifetimes as well as the quantum efficiency were calculated. It is found that introducing high content of Ag^+ into Er^{3+} doped borate glass leads to an enhancement of the refractive index and reduces the phonon energy in glass host. As a result, the quantum efficiency and emission cross-sections increase, and the 1.5 μm emission intensity increases. Meanwhile, Er^{3+} -doped borate glass containing high content of Ag^+ shows the broad full width at half maximum (FWHM) of about 80 nm.

Key words: silver; judd-ofelt parameters; quantum efficiency; 1.5 μm light emission