

## 掺铒氟化物玻璃 ZBLALip 光谱性质和 Judd-Ofelt 理论分析

石梦静<sup>1</sup>, 蔡添志<sup>1</sup>, 张 磊<sup>1</sup>, 马 乐<sup>1</sup>, 刘 月<sup>2</sup>, 蔡志平<sup>2</sup>, 许惠英<sup>2</sup>

(1. 厦门大学 物理系, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学 电子工程系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 测量了常温下  $\text{Er}^{3+}$  离子在氟化物玻璃 ZBLALip 中的吸收光谱和荧光寿命, 应用 Judd-Ofelt 理论计算了  $\text{Er}^{3+}$  离子的谱线强度、自发辐射几率  $A$ 、荧光分支比  $\beta$  和辐射寿命  $\tau_{\text{rad}}$  等光谱参量, 并拟合了相应的强度参数  $\Omega_t$  ( $t=2,4,6$ ), 分别为  $\Omega_2=2.80 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4=0.95 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_6=0.94 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ; 利用 McCumber 理论计算了能级  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  跃迁的受激发射截面  $\sigma_{\text{em}}$ ; 通过计算发现, 该材料的量子效率较高, 达到 90%, 可成为新的激光材料, 为控制高 Q 值的光学介质微球腔提供了参考。

**关键词:** 光谱性质; 铒离子; Judd-Ofelt 理论**中图分类号:** O433.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2276(2007)增(激光)-0410-05Spectroscopic properties and Judd-Ofelt theory analysis of  $\text{Er}^{3+}$  doped ZBLALip based glassesSHI Meng-jing<sup>1</sup>, CAI Tian-zhi<sup>1</sup>, ZHANG Lei<sup>1</sup>, MA Le<sup>1</sup>, LIU Yue<sup>2</sup>, CAI Zhi-ping<sup>2</sup>, XU Hui-ying<sup>2</sup>

(1. Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Department of Electronic Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** A new fluoride glass composition revealing a high stability, with a weak nucleation tendency, has been studied. The Judd-Ofelt intensity parameter  $\Omega_t$  ( $t=2,4,6$ ) of a novel  $\text{Er}^{3+}$  doped ZBLALip based glasses deriving from the absorption spectra were acquired as follows:  $\Omega_2=2.80 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4=0.95 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_6=0.94 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ . McCumber theory was used to calculate the stimulated emission cross section of  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  transition, the result was  $4.2 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ . In addition, the lifetime of the  $^4\text{I}_{13/2}$  level of  $\text{Er}^{3+}$  ions was 9.2 ms, and the quantum efficiency was 90%. The novel  $\text{Er}^{3+}$  doped glasses can be used in fabricating high Q quality factor dielectric microcavities.

**Key words:** Spectroscopic properties;  $\text{Er}^{3+}$  doped; Judd-Ofelt theory

## 0 引言

在玻璃和晶体材料中,  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  能级跃迁所产生的 1.5  $\mu\text{m}$  激光正对应光纤低损耗的第 3 通信窗口, 在大气中穿透力极强, 且处于人眼

安全波段, 应用前景广阔, 得到广泛的研究<sup>[1]</sup>。氟化物玻璃具有声子能量小的特点, 可以减少多声子发射概率, 提高稀土离子能级间的发射效率。实验采用的氟化物玻璃 ZBLALip 组分为  $51\text{ZrF}_4-16\text{BaF}_2-5\text{LaF}_3-3\text{AlF}_3-20\text{LiF}-5\text{PbF}_2$ , 与其他氟

**收稿日期:** 2007-05-10**基金项目:** 福建省基金(A0310004)**作者简介:** 石梦静 (1983-), 女, 福建福州人, 硕士生, 主要从事光谱和固体激光器方面的研究。Email: ibigfacecat@gmail.com**通讯作者:** 许惠英, Email: xuhy@xmu.edu.cn

化物玻璃相比,由于其玻璃性质稳定,易与稀土离子结合,具有更高的可塑性,可用来拉制光纤,制作高 Q 值的微球腔<sup>[2]</sup>。文中测量了 ZBLALip 中  $\text{Er}^{3+}$  的吸收光谱,用 Judd-Ofelt 理论得到了  $\text{Er}^{3+}$  离子在 ZBLALip 玻璃中的光谱参数。

## 1 实验

本实验所用样品为掺钕浓度 2 mol% 的 ZBLALip 玻璃。利用北京卓立汉光的 SAC-2 光谱分析仪测量了范围 350 ~ 1 700 nm 的吸收光谱。采用荧光衰减的方法测量了  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4\text{I}_{13/2}$  能级的荧光寿命。用信号发生器生成振幅为 3 V 的方波调制 974 nm 半导体激光器,所产生的脉冲激光泵浦样品。 $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4\text{I}_{13/2}$  能级的荧光寿命由示波器获得。所有测量均在室温下进行。

## 2 结果和讨论

### 2.1 吸收光谱

图 1 为  $\text{Er}:\text{ZBLALip}$  的吸收光谱,在 300 ~ 1 700 nm 区域可观察到 11 个吸收峰,分别对应从  $\text{Er}^{3+}$  基态到  $^4\text{I}_{13/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$ ,  $^4\text{I}_{9/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{F}_{7/2}$ ,  $^4\text{F}_{5/2}$ ,  $^2\text{H}_{9/2}$ ,  $^4\text{G}_{11/2}$  以及  $^4\text{G}_{9/2}$  和  $^2\text{K}_{15/2}$  的吸收跃迁,吸收中心波长分别为 1 532、972、801、650、540、521、486、449、405、379、363 nm。

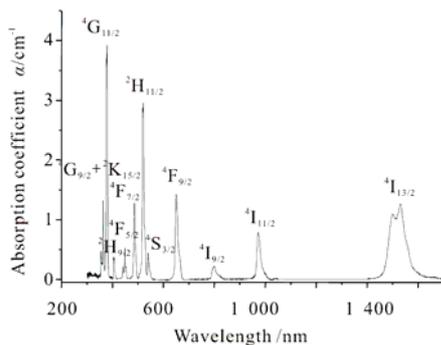


图 1  $\text{Er}^{3+}$  在 ZBLALip 中的吸收光谱

Fig.1 Absorption spectrum of  $\text{Er}^{3+}$  in ZBLALip

### 2.2 Judd-Ofelt 理论分析

稀土离子在不同基质中的光谱参数如强度参数  $\Omega_t$  ( $t=2,4,6$ )、自发辐射几率  $A$ 、荧光分支比  $\beta$  和辐射寿命  $\tau_{\text{rad}}$  等常用 Judd-Ofelt 理论进行计算<sup>[7-8]</sup>。稀

土离子从初态  $| (S, L) J \rangle$  到终态  $| (S', L') J' \rangle$  能级间跃迁的实验振子强度  $S_{\text{meas}}$ , 可根据吸收光谱由公式 (1) 求得:

$$S_{\text{meas}}(J \rightarrow J') = \frac{3ch(2J+1)}{8\pi^3 \lambda_m e^2 N_0} \left[ \frac{9n}{(n^2+2)^2} \right] \int \alpha(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

式中:  $S, L, J$  和  $S', L', J'$  分别为初态和末态的自旋量子数、轨道量子数和总角动量量子数;  $n$  为玻璃基质的折射率;  $N_0$  为稀土离子粒子数浓度;  $\lambda_m$  为谱线的中心波长;  $\alpha(\lambda)$  为吸收系数;  $c$  为光速;  $e$  为电子电量;  $h$  为普朗克常量。根据 J-O 理论模型, 计算振子强度  $S_{\text{cal}}$  可表示成:

$$S_{\text{cal}}(J \rightarrow J') = S_{\text{ed}}(J \rightarrow J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle (S, L) J \| U^{(t)}(S', L') J' \rangle \right|^2 \quad (2)$$

式中:  $S_{\text{ed}}$  为电偶极跃迁振子强度;  $\Omega_t$  为强度参数, 取决于基质材料的配位特性;  $\langle (S, L) J \| U^{(t)}(S', L') J' \rangle$  为约化矩阵元, 其值基本不随基质变化, 文中采用文献<sup>[3]</sup>中的数据。实验振子强度包含电偶极跃迁和磁偶极跃迁振子强度, 从实验振子强度减去磁偶极跃迁振子强度所得到的电偶极跃迁振子强度与计算振子强度相等。磁偶极跃迁振子强度  $S_{\text{md}}$  常被忽略, 因为一般情况下它与电偶极跃迁相比很小<sup>[4]</sup>。但对于满足跃迁选择定则  $S = L = 0$ ,  $J = 0, \pm 1$  的两个能级, 则必须考虑磁偶极子的作用,  $S_{\text{md}}$  可表示成:

$$S_{\text{md}}(J \rightarrow J') = \frac{1}{4m^2 c^2} \left| \langle (S, L) J \| L + 2S \| (S', L') J' \rangle \right|^2 \quad (3)$$

由公式 (1) ~ (3), 利用最小二乘法拟合出相应的  $\Omega_t$  ( $t=2,4,6$ )。  $\text{Er}^{3+}$  在 ZBLALip 中从基态  $^4\text{I}_{15/2}$  到激发态能级的跃迁计算振子强度、实验振子强度以及强度参数  $\Omega_t$  ( $t=2,4,6$ ), 如表 1 所示。

拟合的误差可以用均方根偏差来表示<sup>[4]</sup>:

$$\delta_{\text{rms}} = \left[ (q-p)^{-1} \sum (S_{\text{meas}} - S_{\text{cal}})^2 \right]^{1/2} \quad (4)$$

式中:  $p$  和  $q$  分别为跃迁的数目和所要确定的参数的个数。文中得到的  $\delta_{\text{rms}}$  较小, 说明 J-O 理论在计

算稀土离子光谱性能方面的适用性。Er<sup>3+</sup>在各种基质玻璃中的 J-O 强度参数  $\Omega_i$  如表 2 所示。

**表1 Er<sup>3+</sup>在ZBLALip中的吸收振子强度**  
Tab.1 Absorption oscillator strengths of Er<sup>3+</sup> in ZBLALip glasses

Transition	Wavelength $\lambda$ / nm	Intensity ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	
		$S_{\text{meas}}$	$S_{\text{cal}}$
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>			
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	1 532	1.571 7	1.511 7
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	972	0.429 8	0.450 8
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	801	0.173 8	0.173 9
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	650	0.938 1	0.942 7
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	540	0.205 1	0.207 8
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>	486	0.646 3	0.728 6
<sup>4</sup> F <sub>5/2</sub>	449	0.227 5	0.209 8
<sup>2</sup> H <sub>9/2</sub>	405	0.250 2	0.230 0
<sup>4</sup> G <sub>9/2+2</sub> K <sub>5/2</sub>	363	0.390 8	0.345 6
	$\Omega_2=2.80 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4=0.95 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$	
	$\Omega_6=0.94 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$	$\delta_{\text{rms}}=4.76 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$	

**表2 几种玻璃中Er<sup>3+</sup>的强度参量**  
Tab.2 Intensity parameters  $\Omega_i$  of Er<sup>3+</sup> in different glasses<sup>[6]</sup>

Glass	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$
Aluminate	5.60	1.60	0.61
Gemanate	5.81	0.85	0.28
Silicate	4.23	1.04	0.61
Tellurite	4.74	1.62	0.64
Fluorophosphate	2.91	1.63	1.26
Fluoroindate	2.17	2.31	0.89
ZBLAN <sup>[10]</sup>	2.68	1.04	1.06

根据稀土光谱理论<sup>[5]</sup>,  $\Omega_2$  与稀土离子的超敏跃迁有关。玻璃结构中稀土离子的极化和不对称环境对超敏跃迁有显著的影响: 玻璃结构的不对称性和稀土离子的极化性越高, 相应的超敏跃迁也越强,

$\Omega_2$  也越大, 玻璃基质的共价性越强。 $\Omega_6$  随玻璃结构中 Er - O 或是 Er - F 的离子性的增大而增大<sup>[4]</sup>。由表 2 看出, 氟化物玻璃的  $\Omega_6$  值比较大, 这是因为氟离子的电负性高于氧离子, 与金属离子形成的化合键中离子性成分比较高。自发辐射几率  $A$ 、荧光分支比  $\beta$  和辐射寿命  $\tau$ <sup>[9]</sup> 的值如表 3 所示。

$$A(J \rightarrow J') = A_{\text{ed}} + A_{\text{md}} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h\lambda^3 (2J+1)} \left[ \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{\text{ed}} + n^3 S_{\text{md}} \right] \quad (5)$$

$$\tau = \frac{1}{\sum A(J \rightarrow J')} \quad (6)$$

$$\beta(J \rightarrow J') = \frac{A(J \rightarrow J')}{\sum A(J \rightarrow J')} = A(J \rightarrow J')\tau \quad (7)$$

从表 3 可看出 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>、<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 和 <sup>4</sup>I<sub>19/2</sub> 能级的寿命较长, 说明粒子在这些激发态上有较大的停留几率。另外, <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 和 <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 两个能级的吸收都在红外区, 这对于实现 Er<sup>3+</sup> 从红外到可见的上转换是有利的。

### 2.3 荧光特性

受激发射截面  $\sigma_{\text{em}}$  和荧光寿命  $\tau$  是评估激光玻璃激光性能的重要参量。 $\sigma_{\text{em}}$  越大越易出激光;  $\tau$  越长, 粒子在该能级上停留的时间越长, 越容易实现粒子数反转。根据 McCumber<sup>[9]</sup> 理论, <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 的跃迁发射截面可由相应的吸收截面得到:

$$\sigma_{\text{em}}(\nu) = \sigma_{\text{abs}}(\nu) (Z_l / Z_u) \exp[(E_{z_l} - h\nu) / kT] \quad (8)$$

式中:  $Z_l / Z_u$  为分配系数;  $E_{z_l}$  为零线能量, 对应 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 和 <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的最低 Stark 能量差, 相当于  $hc / \lambda_p$ ,  $\lambda_p$  为吸收峰波长;  $k$  是波尔兹曼常数;  $\sigma_{\text{abs}}(\nu)$  由吸收光谱得到。<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 的吸收截面  $\sigma_{\text{abs}}$  和发射截面  $\sigma_{\text{em}}$  如图 2 所示, 从图中可看出 Er<sup>3+</sup> 在 ZBLALip 中的主吸收峰位于 1 532 nm, 次吸收峰位于 1 501 nm 处, 吸收范围较宽, 为 1 450 ~ 1 700 nm 左右。其峰值的受激发射截面为  $4.2 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 。

**表3 ZBLALip玻璃中Er<sup>3+</sup>的自发辐射几率、荧光分之比和荧光寿命**  
**Tab.3 Predicted spontaneous radiation transitions rates *A*, fluorescent branch radio  $\beta$  and radiative lifetimes  $\tau$  of Er<sup>3+</sup> in ZBLALip glasses**

Transition	Wavenumber /cm <sup>-1</sup>	<i>A</i> <sub>ed</sub> /s <sup>-1</sup>	<i>A</i> <sub>md</sub> /s <sup>-1</sup>	$\beta$	$\tau$ /ms
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	6 530	64.17	34.25	1	10.2
<sup>04</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	10 245	87.30		0.805	9.2
	<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	3 713	9.66	0.195	
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	12 480	73.78		0.686	9.3
	<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	5 968	31.01	0.289	
	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	2 255	0.47	1.95	
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	15 330	754.05		0.908	1.2
	<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	8 799	35.29	0.042	
	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	5 086	39.59	0.048	
	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	2 831	1.87	0.002	
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	18 400	734.87		0.678	0.92
	<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	11 852	294.82	0.272	
	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	8 130	21.16	0.019	
	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	5 866	33.74	0.031	
<sup>4</sup> H <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	19 200	3 598			< 0.278
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	20 520	1 987			< 0.503

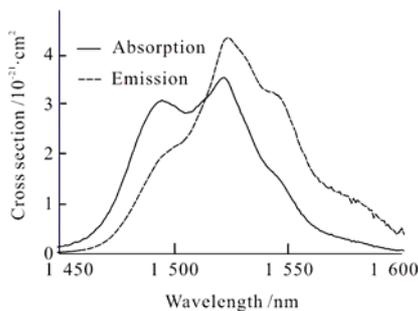


图2 Er<sup>3+</sup> 在 ZBLALip 中的吸收截面和受激发射截面  
 Fig.2 Er<sup>3+</sup> absorption spectra and stimulated emission cross-section in ZBLALip

$\tau_{exp}$  为 9.2 ms。由表 3 可得  $\tau_{cal}$  为 10.2 ms, 常温下 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 的量子效率  $\eta$  为 90%。

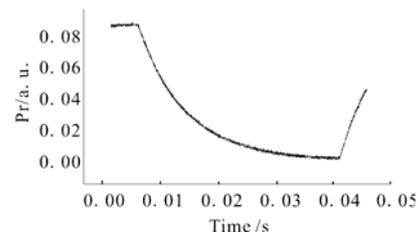


图3 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的跃迁衰减曲线  
 Fig.3 Curve of transitions decay for <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>

在稀土发光材料中辐射跃迁量子效率  $\eta$  可写为：

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{cal}} \quad (10)$$

式中： $\tau_{exp}$  是实验测得的寿命； $\tau_{cal}$  是用  $\Omega$  参数计算得到的辐射跃迁寿命。图 3 为 974 nm 激光激发下 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 跃迁衰减曲线。用单指数衰减函数对实验曲线拟合，得到 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 跃迁衰减的时间常数

### 3 结 论

应用 J-O 理论计算 ZBLALip 玻璃中 Er<sup>3+</sup> 离子光谱参量，并拟合了相应的强度参数  $\Omega_i$ ，分别为  $\Omega_2=2.80 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ， $\Omega_4=0.95 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ， $\Omega_6=0.94 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。利用 McCumber 理论计算了能级 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 跃迁的受激发射截面  $\sigma_{em}$ 。测量了样品在 974 nm LD 激

发下  ${}^4I_{13/2}$   ${}^4I_{15/2}$  的跃迁衰减曲线, 荧光寿命为 9.2 ms, 量子效率达 90%, 可成为新型的激光基质材料。考虑到浓度猝灭效应的影响<sup>[2]</sup>, 在拉制高 Q 值的光学微球腔时可采用低掺杂浓度的样品。

#### 参考文献：

- [1] PHILIPPS J F, TOPFER T, EBENDORFF-HEIDEPRIEM H, et al. Spectroscopic and lasing properties of  $\text{Er}^{3+}$ :  $\text{Yb}^{3+}$  doped fluoride phosphate glasses [J]. Appl Physics B, 2001, 72: 399-405.
- [2] MORTIER M, GOLDNER P, FERON P, et al. New fluoride glasses for laser applications [J]. Non-Cryst Solids, 2003, 326&327:505-509.
- [3] SARDAR D K, GRUBER J B, Bahram Zandi, et al. Judd-Ofelt analysis of the  $\text{Er}^{3+}$  ( $4F^1$ ) absorption intensities in phosphate glass:  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  [J]. J Appl Phys, 2003, 93(4): 2041-2046.
- [4] TANABE S. Optical transitions of rare earth ions for amplifiers: how the local structure works in glass [J]. J Non-Cryst Solids, 1999, 259:1-9.
- [5] 张思远, 毕宪章. 稀土光谱理论[M]. 长春: 科技出版社, 1991.
- [6] ZOU X, IZUNITANI T. Spectroscopic properties and mechanisms of excited state absorption and energy transfer upconversion for  $\text{Er}^{3+}$ -doped glasses [J]. J Non-Cryst Solids, 1993, 162: 68-80.
- [7] JUDD B R. Optical absorption intensities of rare earth ions [J]. Phys Rev, 1962, 127: 750.
- [8] OFELT G S. Intensities of crystal spectra of rare earth ions [J]. J Chem Phys, 1962, 37: 511.
- [9] MCCUMBER D E. Theory of phonon-terminated optical masers [J]. Phys Rev, 1964, 134: A299-A306.
- [10] FLOREZ A, MESSADDEQ Y, MALTA O L, et al. Violet and blue upconversion emission from erbium doped ZBLAN fibers with red diode laser pumping [J]. J Alloys Comp, 1995, 227: 135-140.