

# 掺铒铋酸盐玻璃的光谱性质和热稳定性研究\*

杨建虎 戴世勋 温 磊 柳祝平 胡丽丽 姜中宏

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(2002 年 4 月 11 日收到, 2002 年 6 月 26 日收到修改稿)

测试了铋酸盐玻璃  $(85-x)\text{Bi}_2\text{O}_3-(10+x)\text{B}_2\text{O}_3-5\text{Na}_2\text{O}$  ( $x=0.5, 10, 15, 20, 25 \text{ mol}\%$ ) 中  $\text{Er}^{3+}$  离子的吸收光谱、荧光光谱、荧光寿命及热稳定性. 应用 Judd-Ofelt 理论计算了铋酸盐玻璃中  $\text{Er}^{3+}$  离子的强度参数 ( $\Omega_2=(3.52-3.86)\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4=(1.38-1.52)\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_6=(0.93-1.17)\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ), 应用 McCumber 理论计算了  $\text{Er}^{3+}$  离子的受激发射截面 ( $\sigma_e=(7.0-9.5)\times 10^{-21} \text{ cm}^2$ ) 及  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4\text{I}_{13/2}\rightarrow^4\text{I}_{15/2}$  发射谱的荧光半高宽 (FWHM = 57—79nm), 测得了  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4\text{I}_{13/2}$  能级荧光寿命 ( $\tau_m=2.65-1.59 \text{ ms}$ ), 分析了玻璃的热稳定性. 研究了  $\text{Er}^{3+}$  离子各种光谱参数对成分的依赖性, 发现随着玻璃中  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量的增加, 强度参数  $\Omega_i$  ( $i=2, 4, 6$ )、荧光半高宽 (FWHM)、热稳定性均相应增加, 而测得的荧光寿命却减小. 比较了不同基质玻璃中  $\text{Er}^{3+}$  离子的光谱特性, 结果表明掺铒铋酸盐玻璃更适合于掺  $\text{Er}^{3+}$  光纤放大器实现宽带和高增益放大.

关键词: 铋酸盐玻璃, 光谱性质, 成分依赖性,  $\text{Er}^{3+}$  离子

PACC: 7855, 4255R, 7840

## 1. 引 言

随着计算机网络及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. 传统的石英掺铒光纤放大器由于其较窄的放大带宽 ( $\sim 30 \text{ nm}$ ) 已不能满足这种需求<sup>[1,2]</sup>. 许多研究者就如何扩大硅质 EDFA 的放大带宽进行了许多研究<sup>[3-7]</sup>, 但不能从根本上解决石英基质 EDF 增益的带宽限制. 因此, 寻找一种新型的光纤放大器用掺铒光纤基质材料以实现宽带和高增益放大非常关键. 近年来, 研究人员把精力集中于磷酸盐玻璃<sup>[8,9]</sup>、氟磷酸盐玻璃<sup>[10]</sup>、氟化物玻璃<sup>[11]</sup>、碲酸盐玻璃<sup>[12-14]</sup>以及含铋基质玻璃<sup>[15-17]</sup>等. 掺铒碲酸盐玻璃在光通讯第三窗口  $1.55 \mu\text{m}$  处具有较大的受激发射截面 ( $\sigma_e=7.5\times 10^{-21} \text{ cm}^2$ ) 和较宽的荧光半高宽 (FWHM = 65nm), 是光纤放大器实现宽带放大较为吸引人的基质材料<sup>[18]</sup>, 但其较差的玻璃热稳定性<sup>[12]</sup>、严重的上转换发光性质<sup>[19]</sup>以及原料价格的昂贵使其很难得到实用化. Tanabe 等人报道了一种含铋基质玻璃, 显示了较好的光学性能<sup>[15]</sup>. 本文研究了一种新型的

掺铒铋酸盐玻璃, 分析了其吸收和荧光光谱性质及热稳定性. 应用 Judd-Ofelt 理论计算了强度参数  $\Omega_i$  ( $i=2, 4, 6$ ), 应用 McCumber 理论计算了受激发射截面, 研究了  $\text{Er}^{3+}$  离子各种光谱参数随玻璃成分变化的情况. 比较了  $\text{Er}^{3+}$  离子在不同基质玻璃中的光谱特性, 研究表明铋酸盐玻璃具有更好的光学性能, 更有利于光纤放大器实现宽带和高增益放大.

## 2. 实 验

### 2.1. 样品制备

玻璃组成为  $(85-x)\text{Bi}_2\text{O}_3-(10+x)\text{B}_2\text{O}_3-5\text{Na}_2\text{O}$  ( $x=0.5, 10, 15, 20, 25 \text{ mol}\%$ ), 根据  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量由小到大, 依次命名为 YB1, YB2, YB3, YB4, YB5, YB6. 样品制备所需原料均为分析纯, 分别以  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的形式引入.  $\text{Er}^{3+}$  离子掺杂浓度为  $0.5 \text{ mol}\%$ , 以高纯  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (99.99%) 引入. 称取混合料 50g, 充分混合, 搅拌均匀, 放入铂金坩埚中于  $800-900^\circ\text{C}$  的硅碳棒电炉中加热 1h, 将熔融液倒入预热的铁模中, 成型后移入  $350^\circ\text{C}$  高温的退火炉中退火,

\* 国家自然科学基金(批准号 60207006)资助的课题.

退火速度为  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . 其中样品一部分加工成  $20\text{mm} \times 10\text{mm} \times 3\text{mm}$  大小进行吸收光谱测试, 一部分加工成斜边为  $3\text{cm}$ , 锐角为  $15^{\circ}$  的直角三角形进行折射率测试, 为了避免荧光俘获效应, 一部分加工成  $3\text{mm} \times 3\text{mm} \times 1\text{mm}$  大小进行荧光光谱和荧光寿命测试.

## 2.2. 性能测试

折射率测试采用最小偏向法,  $n_d$  通过公式  $n_d = \sin(0.5(\delta_{\min} + \alpha)) / \sin(0.5\alpha)$  计算, 其中  $\delta_{\min}$  为  $587.6\text{nm}$  处测得的最小偏向角,  $\alpha$  为三角形棱镜的锐角, 这里  $\alpha = 15^{\circ}$ .

密度测试采用排水失重法, 纯水为浸没液体. 实验测得样品  $(85-x)\text{Bi}_2\text{O}_3-(10+x)\text{B}_2\text{O}_3-5\text{Na}_2\text{O}$  ( $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25 \text{ mol}\%$ ) 的折射率、密度及  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度如表 1 所示.

表 1 玻璃  $(85-x)\text{Bi}_2\text{O}_3-(10+x)\text{B}_2\text{O}_3-5\text{Na}_2\text{O}$  ( $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25 \text{ mol}\%$ ) 的折射率、密度及  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度

玻璃	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	折射率	$\text{Er}^{3+}$ 浓度 ( $10^{20} \text{ ion}/\text{cm}^3$ )
YB1	6.978	2.145	1.34
YB2	6.758	2.112	1.39
YB3	6.518	2.072	1.44
YB4	6.234	2.030	1.50
YB5	5.995	1.990	1.55
YB6	5.648	1.945	1.59

吸收光谱测定应用 PERKIN-ELMER-LANBDA 900UV/VIS/NIR 型分光光度计, 测量范围为  $350-1700\text{nm}$ , 测量波长步长为  $0.5\text{nm}$ . 荧光光谱应用法国 J-Y 公司产 TIA550 型荧光光谱仪测量,  $970\text{nmLD}$  作为抽运源.  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4\text{I}_{13/2}$  能级荧光寿命可以直接由 HP546800B100-MHz 型示波器读出.

热稳定性测试采用差热分析法 (DTA), 温度范围为  $300-750^{\circ}\text{C}$ , 升温速度为  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

所有测试均在室温下进行.

## 3. 结果和讨论

### 3.1. 吸收光谱和 Judd-Ofelt 理论分析

图 1 为  $\text{Er}^{3+}$  离子在玻璃  $(85-x)\text{Bi}_2\text{O}_3-(10+x)\text{B}_2\text{O}_3-5\text{Na}_2\text{O}$  ( $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25 \text{ mol}\%$ ) 中的吸收

光谱. 每一个吸收峰值均由  $\text{Er}^{3+}$  离子激发态能级标示. 随着  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量由  $10\text{mol}\%$  增加到  $35\text{mol}\%$ ,  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4\text{I}_{13/2}$  能级吸收峰值波长由  $1531\text{nm}$  降低至  $1526\text{nm}$  而  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  跃迁的积分吸收截面由  $5.96 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$  增加至  $7.03 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ , 如图 2. 样品的紫外吸收截止波长也随  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量增加向长波方向移动. 由于  $\text{Er}^{3+}$  离子的能级结构基本上不随玻璃成分的变化而变化, 这里只给出了  $\text{Er}^{3+}$  离子在玻璃  $60\text{Bi}_2\text{O}_3-35\text{B}_2\text{O}_3-5\text{Na}_2\text{O}$  中的能级图, 如图 3.

Judd-Ofelt 理论<sup>[20, 21]</sup> 常用来计算稀土离子在不

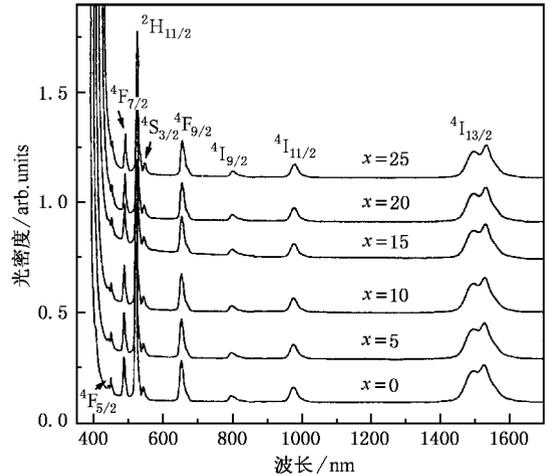


图 1 玻璃  $(85-x)\text{Bi}_2\text{O}_3-(10+x)\text{B}_2\text{O}_3-5\text{Na}_2\text{O}$  ( $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25 \text{ mol}\%$ ) 中  $\text{Er}^{3+}$  离子的吸收光谱

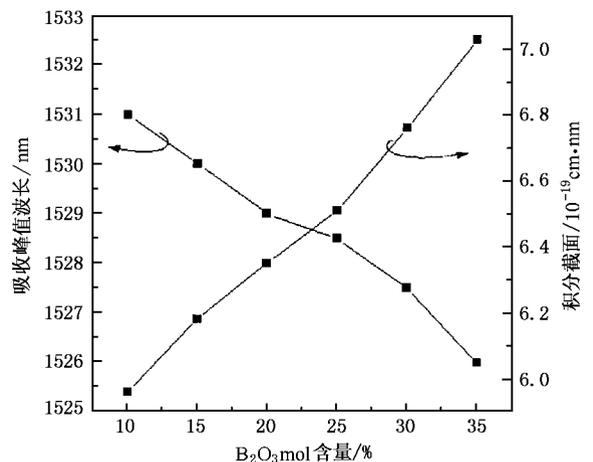


图 2 玻璃  $(85-x)\text{Bi}_2\text{O}_3-(10+x)\text{B}_2\text{O}_3-5\text{Na}_2\text{O}$  ( $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25 \text{ mol}\%$ ) 中  $\text{Er}^{3+}$  离子吸收峰值波长和积分吸收截面随成分的变化

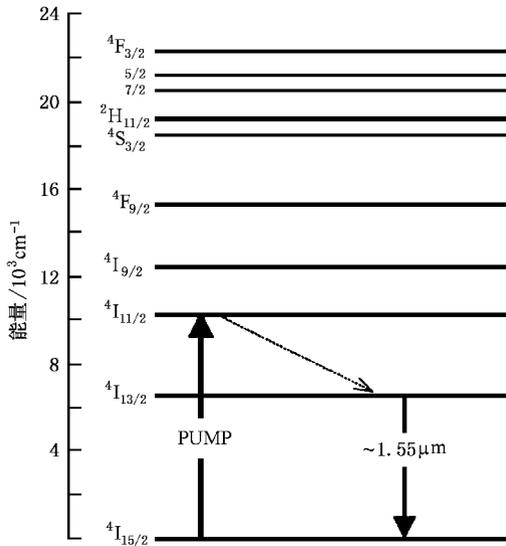


图3 玻璃  $60\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}35\text{B}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O}$  中  $\text{Er}^{3+}$  离子的能级图

同基质中的光谱参数如强度参数  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ )、自发辐射跃迁概率、荧光分支比、辐射寿命等。 $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ) 常用来分析玻璃基质的对称性、稀土离子与阴离子键 ( $\text{R}-\text{O}$ ) 的共价性等<sup>[22]</sup>。 $\Omega_2$ 、 $\Omega_4$  和  $\Omega_6$  大小可以根据实验测得的吸收光谱通过最小二乘法获得<sup>[22, 23]</sup>。图4为玻璃  $(85-x)\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}(10+x)\text{B}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O}$  ( $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25 \text{ mol}\%$ ) 中  $\text{Er}^{3+}$  离子强度参数  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ) 随成分变化的情况。三个强度参数  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ) 均随  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量增加而单调增加。根据 Tanabe 等人<sup>[24]</sup> 的研究,  $\Omega_2$  与玻璃基质的对称性有关, 对玻璃成分的变化最敏感, 而  $\Omega_6$  则与稀土离子与阴离子氧键的共价性有关, 并随共价性的增强而减小<sup>[25]</sup>。稀土离子与阴离子氧的共价性与稀土离子周围的配位环境有关, 这可以通过玻璃成分或结构的调整来控制<sup>[10]</sup>。 $\text{B}_2\text{O}_3$  是一种玻璃形成体, 当玻璃中加入  $\text{B}_2\text{O}_3$  以后, 硼离子将与三个或四个氧离子配位。随  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量的增加, 玻璃中倾向于与  $\text{Er}^{3+}$  离子配位的非桥氧数量将减小, 更多的氧离子将与玻璃形成体  $\text{B}^{3+}$  离子配位, 因此  $\text{Er}-\text{O}$  键的共价性减弱,  $\Omega_6$  值相应增加。表2为不同基质玻璃中  $\text{Er}^{3+}$  离子强度参数  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ) 的比较, 可以看出除了氟磷酸盐玻璃外, 铋酸盐玻璃中  $\Omega_6$  值大于其他玻璃基质中的值, 说明  $\text{Er}-\text{O}$  键在铋酸盐玻璃中具有较弱的共价性。

根据电负性理论<sup>[28]</sup>, 阴阳离子间电负性差值越小, 阴阳离子键共价性越强。Bi, B, O 的电负性值分

别为 1.8, 2.0 和 3.5, Bi—O 键和 B—O 键的电负性差值分别为 1.7 和 1.5, 因此 B—O 键的共价性强于 Bi—O 键的共价性。随着玻璃中  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量的增加, B—O 键对稀土离子周围的配位环境的影响越来越明显,  $\text{Er}-\text{O}$  键共价性变弱,  $\Omega_6$  值相应增加。

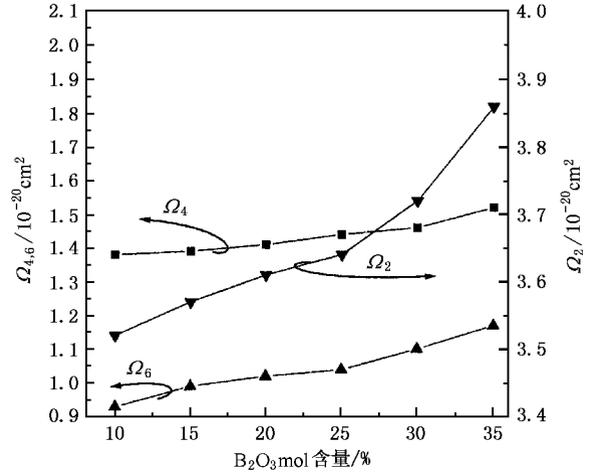


图4 玻璃  $(85-x)\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}(10+x)\text{B}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O}$  ( $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25 \text{ mol}\%$ ) 中  $\text{Er}^{3+}$  离子强度参数  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ) 随成分的变化

表2 不同基质玻璃中  $\text{Er}^{3+}$  离子强度参数的比较

玻璃	$\Omega_2 / (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 / (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_6 / (10^{-20} \text{ cm}^2)$
磷酸盐 <sup>[26]</sup>	4.70	1.00	0.55
锆酸盐 <sup>[26]</sup>	5.81	0.85	0.28
氟磷酸盐 <sup>[26]</sup>	2.91	1.63	1.26
硅酸盐 <sup>[26]</sup>	4.23	1.04	0.61
碲酸盐 <sup>[27]</sup>	4.74	1.62	0.64
YB6	3.86	1.52	1.17

对于满足选择定则  $\Delta S = \Delta L = 0$ ,  $\Delta J = 0, \pm 1$  的跃迁, 除了电偶极跃迁以外, 还存在磁偶极跃迁的贡献<sup>[20, 21]</sup>。为了获得带宽宽且平坦的发射谱, 提高电偶极跃迁的相对比例是非常有效的<sup>[24]</sup>。磁偶极跃迁的谱线强度  $S_{\text{md}}$  与基质材料或配位场的性质无关, 是一个常数, 而电偶极跃迁  $S_{\text{ed}}$  则是玻璃成分和配位场的函数。根据 Judd-Ofelt 理论,  $\text{Er}^{3+}$  离子  $4\text{I}_{13/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$  发射电偶极跃迁谱线强度可以表示为<sup>[29]</sup>

$$S_{\text{ed}}[4\text{I}_{13/2}; 4\text{I}_{15/2}] = 0.0188\Omega_2 + 0.1176\Omega_4 + 1.4617\Omega_6,$$

其中强度参数  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ) 前的系数是单位张量运算的约化矩阵元, 与玻璃基质无关, 这里采用了文献<sup>[29]</sup> 的数据。通过调整玻璃成分, 可使  $S_{\text{ed}}$  在一定范围内变化。表3为玻璃  $(85-x)\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}(10+x)\text{B}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O}$  ( $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25 \text{ mol}\%$ ) 中  $\text{Er}^{3+}$  离

子 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 发射电偶极跃迁和磁偶极跃迁谱线强度及其比值.表4为不同玻璃基质中 $Er^{3+}$ 离子 $S_{ed}/(S_{ed} + S_{md})$ 的比较.

表3 玻璃 $(85-x)Bi_2O_3-(10+x)B_2O_3-5Na_2O(x=0,5,10,15,20,25\text{ mol}\%)$ 中 $Er^{3+}$ 离子 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 发射的电偶极跃迁和磁偶极跃迁谱线强度

玻璃	$S_{ed}$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$S_{md}$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$(S_{ed} + S_{md})$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\frac{S_{ed}}{(S_{ed} + S_{md})}$
YB1	2.82		3.54	0.797
YB2	2.93		3.65	0.803
YB3	3.01	0.72	3.73	0.807
YB4	3.09		3.81	0.811
YB5	3.20		3.92	0.816
YB6	3.33		4.05	0.822

表4 不同基质玻璃中 $Er^{3+}$ 离子 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 发射 $S_{ed}/(S_{ed} + S_{md})$ 的比较

玻璃	YB6	碲酸盐 <sup>[27]</sup>	氟化物 <sup>[26]</sup>	硅酸盐 <sup>[26]</sup>	磷酸盐 <sup>[26]</sup>	锗酸盐 <sup>[30]</sup>
$S_{ed}/(S_{ed} + S_{md})$	0.822	0.810	0.683	0.675	0.652	0.568

可以看出,铋酸盐玻璃中具有较其他基质玻璃如碲酸盐玻璃、磷酸盐玻璃、硅酸盐玻璃、锗酸盐玻璃及氟化物玻璃大的 $S_{ed}/(S_{ed} + S_{md})$ 比值,可以预测铋酸盐玻璃中 $Er^{3+}$ 离子更有可能实现宽带放大.

### 3.2. 荧光光谱和发射截面

图5为玻璃 $(85-x)Bi_2O_3-(10+x)B_2O_3-5Na_2O(x=0,5,10,15,20,25\text{ mol}\%)$ 中 $Er^{3+}$ 离子 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁的荧光发射谱. $Er^{3+}$ 离子在该玻璃中的发射谱非常宽,并随成分中 $B_2O_3$ 含量的增加而逐渐变宽,这说明 $B_2O_3$ 的加入使得 $Er^{3+}$ 离子周围配位环境的变化增大,导致 $Er^{3+}$ 离子荧光发射谱的非均匀加宽增大.图6为 $Er^{3+}$ 离子荧光FWHM随玻璃成分的变化.随着 $B_2O_3$ 含量由10mol%增加到35mol%,FWHM由57nm增加到79nm.表5为不同基质玻璃中对应于 $Er^{3+}$ 离子 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 发射的FWHM比较,可见 $Er^{3+}$ 离子在铋酸盐玻璃中具有较大的FWHM值,这对于光纤放大器实现宽带放大非常有益.

表5 不同基质玻璃中 $Er^{3+}$ 离子受激发射截面( $\sigma_s^{peak}$ )和荧光FWHM的比较

玻璃	YB4	碲酸盐 <sup>[27]</sup>	硅酸盐 <sup>[27]</sup>	磷酸盐 <sup>[8]</sup>	锗酸盐 <sup>[31]</sup>
折射率	2.030	2.019	1.585	1.569	1.625
$\sigma_e^{peak}/10^{-21} \text{ cm}^2$	8.0	7.5	5.5	6.4	5.68
FWHM/nm	75	65	40	37	53
$\sigma_e \times \text{FWHM}$	600	487.5	220	236.8	301

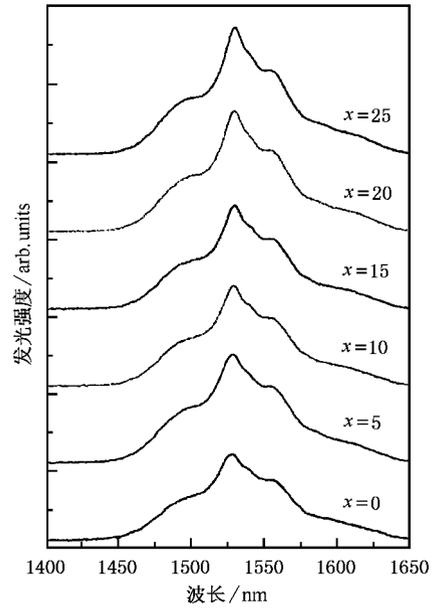


图5 玻璃 $(85-x)Bi_2O_3-(10+x)B_2O_3-5Na_2O(x=0,5,10,15,20,25\text{ mol}\%)$ 中 $Er^{3+}$ 离子 $1.55\mu\text{m}$ 处的发射光谱

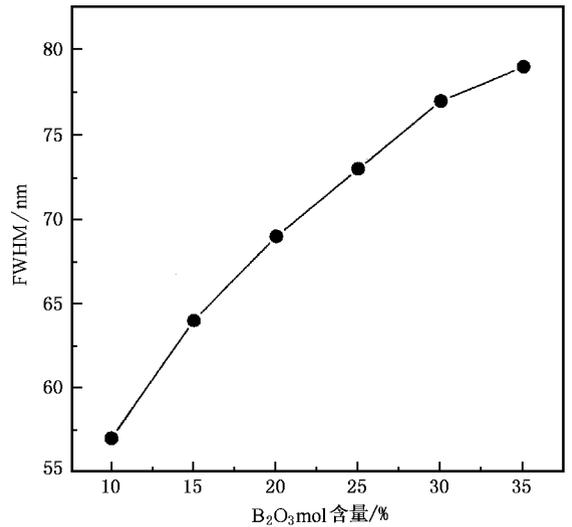


图6 玻璃 $(85-x)Bi_2O_3-(10+x)B_2O_3-5Na_2O(x=0,5,10,15,20,25\text{ mol}\%)$ 中 $Er^{3+}$ 离子 $1.55\mu\text{m}$ 处荧光FWHM随成分的变化

根据 McCumber 理论<sup>[32]</sup>, $Er^{3+}$ 离子 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁的受激发射截面可以根据吸收截面求得,其表示式为

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

式中 $h$ 为普朗克常数, $k$ 为波尔兹曼常数, $\epsilon$ 为温度 $T$ 下将一个 $Er^{3+}$ 离子从基态 $^4I_{15/2}$ 激发到 $^4I_{13/2}$ 能级所需要的自由能.吸收截面 $\sigma_a$ 和自由能 $\epsilon$ 可以分别由吸收光谱和文献<sup>[33]</sup>的方法求得.图7为玻璃

60Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-35B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5Na<sub>2</sub>O 中 Er<sup>3+</sup> 离子的吸收截面及计算得到的受激发射截面. 表 5 为不同基质玻璃中 Er<sup>3+</sup> 离子受激发射截面( $\sigma_e$ )的比较, 可见铋酸盐玻璃中有较大值. 受激发射截面与玻璃的折射率成正比, 铋酸盐玻璃具有比其他基质玻璃大的折射率, 因此 Er<sup>3+</sup> 离子具有较大的受激发射截面.

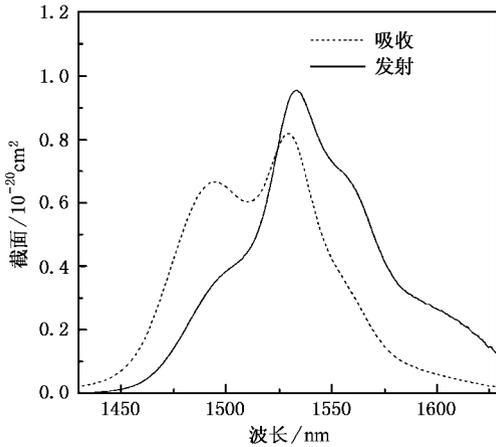


图 7 玻璃 60Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-35B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5Na<sub>2</sub>O 中 Er<sup>3+</sup> 离子的吸收截面和由 McCumber 理论计算的发射截面

受激发射截面( $\sigma_e$ )和荧光 FWHM 对于光纤放大器实现宽带和高增益放大非常重要. 光纤放大器的带宽特性可以用 FWHM  $\times$   $\sigma_e$  的乘积来衡量, 乘积越大, 说明带宽特性越好. 不同基质玻璃中 Er<sup>3+</sup> 离子 1.55 $\mu$ m 发射 FWHM  $\times$   $\sigma_e$  乘积的比较如表 5 所示, 铋酸盐玻璃中具有较大的 FWHM  $\times$   $\sigma_e$  值, 说明其带宽特性较好.

### 3.3. Er<sup>3+</sup> 离子<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>能级荧光寿命

图 8 为玻璃(85 - x)Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(10 + x)B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5Na<sub>2</sub>O ( $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25$  mol%) 中 Er<sup>3+</sup> 离子<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>能级荧光寿命随 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量变化的情况. 随着 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量由 10mol% 增加到 35mol%, 荧光寿命相应的由 2.65ms 减小至 1.59ms. 与其他基质玻璃相比, 铋酸盐玻璃中 Er<sup>3+</sup> 离子的荧光寿命偏低. 可能的原因是: 1) 铋酸盐玻璃相对较高的折射率. 根据 Judd-Ofelt 理论计算得到 Er<sup>3+</sup> 的辐射寿命随玻璃基质折射率的增加而减小, 因此测得的荧光寿命也相应减小. 2) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 较高的声子能量( $\sim 1400\text{cm}^{-1}$ )使得玻璃中无辐射跃迁概率较大, 荧光寿命降低. 3) OH<sup>-</sup> 的影响. 由于 Er<sup>3+</sup> 离子 1.55 $\mu$ m 发射谱与 OH<sup>-</sup> 吸收峰有较大幅度的重叠, OH<sup>-</sup> 的存在也使荧光寿命降低. 已

有作者研究了锆酸盐玻璃<sup>[34]</sup>及磷酸盐玻璃<sup>[35]</sup>中 OH<sup>-</sup> 对 Er<sup>3+</sup> 离子寿命的影响. 在我们的实验中, 并没有采取除 OH<sup>-</sup> 措施.

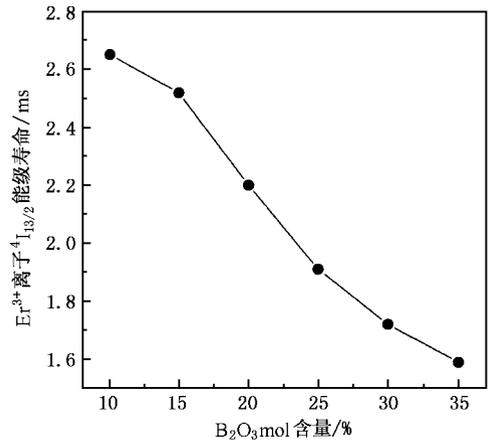


图 8 玻璃(85 - x)Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(10 + x)B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5Na<sub>2</sub>O ( $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25$  mol%) 中 Er<sup>3+</sup> 离子<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>能级荧光寿命随成分的变化

### 3.4. 玻璃的热稳定性

差热分析方法应用于本研究进行玻璃的热稳定性测试. 玻璃的析晶开始温度( $T_x$ )和玻璃转变温度( $T_g$ )之间的差值  $\Delta T$  ( $\Delta T = T_x - T_g$ ) 是一个非常重要的参数, 可以用来分析玻璃的热稳定性和光纤拉制特性.  $\Delta T = T_x - T_g$  越大, 说明玻璃稳定性越好, 越有利于预制棒制作和光纤拉制<sup>[36]</sup>. 表 6 为玻璃(85 - x)Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(10 + x)B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5Na<sub>2</sub>O ( $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25$  mol%) 的  $T_x$ ,  $T_g$  及  $\Delta T$  随成分变化的情况(图 9), 可见除样品 YB3 外, 随着 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加, 它们的大小也相应增加. 这可能是由于随玻璃中 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入 [BO<sub>3</sub>] 结构单元增强了玻璃的网络结构, 从而增强了玻璃的形成能力, 提高了热稳定性.

表 6 玻璃(85 - x)Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(10 + x)B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5Na<sub>2</sub>O ( $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25$  mol%) 中的  $T_g$ ,  $T_x$  及  $\Delta T = T_x - T_g$  随成分的变化

玻璃	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量(mol%)	$T_g$ /°C	$T_x$ /°C	$T_x - T_g$ /°C
YB1	10	415	534	119
YB2	15	415	557	142
YB3	20	410	552	142
YB4	25	425	574	149
YB5	30	430	585	155
YB6	35	435	605	170
磷酸盐 <sup>[27]</sup>		325	415	90

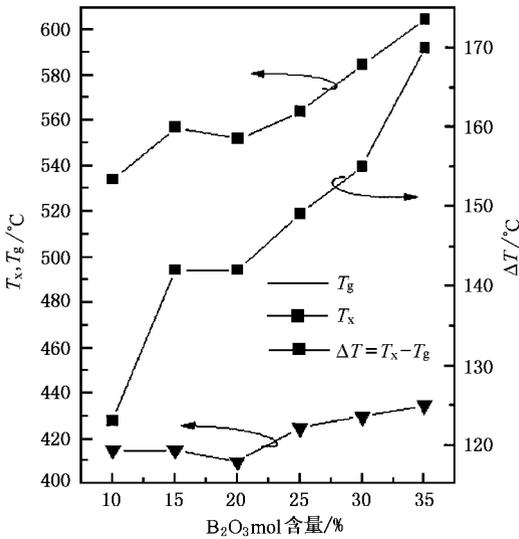


图9 玻璃 $(85-x)\text{Bi}_2\text{O}_3-(10+x)\text{B}_2\text{O}_3-5\text{Na}_2\text{O}$  ( $x=0, 5, 10, 15, 20, 25 \text{ mol}\%$ ) 的  $T_g$ ,  $T_x$  及  $\Delta T$  随成分的变化

## 4. 结 论

测量并分析了玻璃 $(85-x)\text{Bi}_2\text{O}_3-(10+x)\text{B}_2\text{O}_3-5\text{Na}_2\text{O}$  ( $x=0, 5, 10, 15, 20, 25 \text{ mol}\%$ ) 中  $\text{Er}^{3+}$  离子的吸收光谱性质. 随  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量由  $10 \text{ mol}\%$  增加到  $35 \text{ mol}\%$   $\text{Er}^{3+}$  离子 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  的吸收峰值波长由  $1531 \text{ nm}$  降至  $1526 \text{ nm}$ , 积分吸收截面由  $5.96 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$  增加至  $7.03 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ , 紫外吸收截止波长也向长波方向移动.

应用 Judd-Ofelt 计算了玻璃的强度参数  $\Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ ). 随着  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量的增加,  $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$  分别由  $3.52 \times 10^{-20} \text{ cm}^2, 1.38 \times 10^{-20} \text{ cm}^2, 0.93 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  增加到  $3.86 \times 10^{-20} \text{ cm}^2, 1.52 \times 10^{-20} \text{ cm}^2, 1.17 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ . 除了氟磷酸盐玻璃以外, 铋酸盐玻璃中的  $\Omega_6$  值均大于其他基质玻璃中的值, 说明铋酸盐玻璃中  $\text{Er}-\text{O}$  键存在较弱的共价性. 分析比较了不同基质玻璃中  $\text{Er}^{3+}$  离子 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  发射的电偶极跃迁和磁偶极跃迁谱线强度的大小, 铋酸盐玻璃中存在较高的  $S_{\text{ed}}$  ( $S_{\text{ed}} + S_{\text{md}}$ ) 值, 说明掺铒铋酸盐玻璃更有可能实现宽带且平坦发射.

应用 McCumber 理论计算了  $\text{Er}^{3+}$  离子 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  跃迁的受激发射截面 ( $\sigma_e = (7.0-9.5) \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ ), 测量了  $\text{Er}^{3+}$  离子 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  发射谱的荧光 FWHM =  $57-79 \text{ nm}$ . 与其他基质玻璃相比, 铋酸盐玻璃中  $\text{Er}^{3+}$  离子具有较大的  $\text{FWHM} \times \sigma_e$ , 说明其带宽特性较好.

测量了  $\text{Er}^{3+}$  离子 $^4\text{I}_{13/2}$  能级的荧光寿命. 随着  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量由  $10 \text{ mol}\%$  增加到  $35 \text{ mol}\%$ ,  $\text{Er}^{3+}$  离子荧光寿命由  $2.65 \text{ ms}$  降至  $1.59 \text{ ms}$ . 与其他基质玻璃相比, 铋酸盐中  $\text{Er}^{3+}$  离子 $^4\text{I}_{13/2}$  能级寿命偏低, 这可能与铋酸盐玻璃较高的折射率、 $\text{B}_2\text{O}_3$  较高的声子能量以及  $\text{OH}^-$  的存在有关.

应用差热分析法分析了玻璃的热稳定性能. 随着  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量的增加,  $\Delta T = T_x - T_g$  相应增大, 说明玻璃变的更加稳定, 更有利于预制棒制作和光纤拉制.

- [ 1 ] Ainslie B J, Craig-ryan S P, Davey S T et al 1990 *IEE Proc. J. Special Issue on optical amplifiers for communication*.
- [ 2 ] Atkins C G, Massicott J F, Armitage J P et al 1989 *Electron Lett.* **25** 910
- [ 3 ] Barro M R X, Nykolak G, DiGiovanni D J et al 1996 *IEEE Photo. Tech. Lett.* **8** 761
- [ 4 ] Liang J J, Wang Y Q, Chen W D et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1386 [ in Chinese ] 梁建军、王永谦、陈维德等 2000 物理学报 **49** 1386 ]
- [ 5 ] Buxens A, Poulsen H N, Clausen A T et al 2000 *Electron. Lett.* **36** 821
- [ 6 ] Lu Y B, Chu P L 2000 *IEEE Photo. Tech. Lett.* **12** 1616
- [ 7 ] Mahdi M A, Mahamd F R, Poopalan P et al 2000 *IEEE Photo. Tech. Lett.* **12** 1468
- [ 8 ] Jiang S, Luo T, Hwang B C et al 2000 *J. Non-Cryst Solids.* **263&264** 364
- [ 9 ] Hwang B C, Jiang S, Luo T et al 2001 *IEEE. Photo. Tech. Lett.* **13** 197
- [ 10 ] Tanabe S, Yoshii S, Hirao K et al 1992 *Physic Rev. B* **45** 4620
- [ 11 ] Feng Y, Hao Z, Chen X B et al 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 2454 [ in Chinese ] 冯 衍、郝 昭、陈晓波等 1997 物理学报 **46** 2454 ]
- [ 12 ] Wang J S, Vogel E M, Snitzer E 1994 *Optical Materials.* **3** 187
- [ 13 ] Feng X, Tanabe S, Hanada T 2001 *J. Am. Ceram. Soc.* **84** 165
- [ 14 ] Mori A, Kobayashi K, Yamada M 1998 *Electron Lett.* **34** 887
- [ 15 ] Tanabe S, Sugimoto N, Ito S et al 2000 *J. Non-Cryst Solids.* **87&89** 670
- [ 16 ] Kuroiwa Y, Sugimoto N, Ochiai K et al 2001 *OFC '01*, Tu15-1
- [ 17 ] Choi Y G, Kim K H, Heo J 1999 *J. Am. Ceram. Soc.* **82** 2762
- [ 18 ] Mori A, Ohishi Y, Sudo S 1997 *Electron Lett.* **33** 863
- [ 19 ] Nii H, Ozaki K, Ferren M et al 1998 *J. Lumin.* **76&77** 116
- [ 20 ] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [ 21 ] Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511

- [ 22 ] Tanabe S ,Ohyagi T ,Soga N *et al* 1992 *Phys Rev . B* **46** 3305
- [ 23 ] Takebe H ,Nageno Y ,Morinaga K 1995 *J. Am. Ceram. Soc.* **78** 1161
- [ 24 ] Tanabe S 1999 *J. Non-Cryst. Solids* . **259** 1
- [ 25 ] Tanabe S 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 8451
- [ 26 ] Zou X ,Jzunitani T 1993 *J. Non-Cryst. Solids* . **162** 68
- [ 27 ] Yang J H ,Dai S X ,Li S G *et al* *Acta Optica Sinica* ( to be published )  
( in Chinese ) 杨建虎、戴世勋、李顺光等 光学学报,即将发表 ]
- [ 28 ] Pauling L 1929 *J. Am. Chem. Soc.* **51** 1010
- [ 29 ] Weber M J 1967 *Phys. Rev.* **157** 262
- [ 30 ] Porque J ,Jiang S ,Hwang B C *et al* 2000 *Proc of SPIE* . **3942** 60
- [ 31 ] Lin H ,Pun E Y B ,Man S Q *et al* 2001 *J. Opt. Soc. Am. B* **18** 602
- [ 32 ] McCumber D E 1964 *Phys. Rev.* **134** A299
- [ 33 ] Miniscalco W J ,Quimby R S 1991 *Optics Lett.* **16** 258
- [ 34 ] Feng X ,Tanabe S ,Hanada T 2001 *J. Non-Cryst Solids* . **281** 48
- [ 35 ] Liu Z P ,Dai S X ,Qi C H *et al* 2001 *Acta Photonica Sinica* . **30** 1413 in Chinese ] 柳祝平、戴世勋、祁长鸿等 2001 光子学报 **30** 1413 ]
- [ 36 ] Drexhage M G ,El-Bayoumi O H ,Moynihan C T *et al* 1982 *J. Am. Ceram. Soc.* **65** 168

## Spectroscopic properties and thermal stability of a new erbium-doped bismuth-based glass<sup>\*</sup>

Yang Jian-Hu Dai Shi-Xun Wen Lei Liu Zhu-Ping Hu Li-Li Jiang Zhong-Hong  
( Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics ,Chinese Academy of Sciences ,Shanghai 201800 ,China )

( Received 11 April 2002 ; revised manuscript received 26 June 2002 )

### Abstract

The absorption spectra ,emission spectra and thermal stability of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $(85-x)\text{Bi}_2\text{O}_3-(10+x)\text{B}_2\text{O}_3-5\text{Na}_2\text{O}$  ( $x=0, 5, 10, 15, 20, 25$  mol%) glasses were investigated in this work. The  $\Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ ) ( $\Omega_2=(3.52-3.86)\times 10^{-20}\text{cm}^2$ ,  $\Omega_4=(1.38-1.52)\times 10^{-20}\text{cm}^2$ ,  $\Omega_6=(0.93-1.17)\times 10^{-20}\text{cm}^2$ ) parameters were calculated by Judd-Ofelt theory. The stimulated emission cross sections ( $\sigma_e=(7.0-9.5)\times 10^{-21}\text{cm}^2$ ) of the  $\text{Er}^{3+}$  ion  ${}^4\text{I}_{13/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{15/2}$  transition were calculated using the McCumber theory. The FWHM (FWHM = 57—79nm) of the  ${}^4\text{I}_{13/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{15/2}$  emission and lifetimes of  ${}^4\text{I}_{13/2}$  level ( $\tau_m=2.65-1.59\text{ms}$ ) of  $\text{Er}^{3+}$  ions were measured. The thermal stability of the glasses were analyzed. The compositional dependence of optical parameters of  $\text{Er}^{3+}$  ions were studied ,with the increases of  $\text{B}_2\text{O}_3$  content in the glass. The parameters  $\Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ ), FWHM and temperature difference of  $\Delta T=T_x-T_g$  increase monotonically ,while the measured lifetime decreases. The optical properties of  $\text{Er}^{3+}$  in different glass hosts were compared. The results show that our  $\text{Er}^{3+}$ -doped bismuth-based glass is much more beneficial for optical amplifier to realize broadband and high gain amplification.

**Keywords** : Bismuth-based glass , spectroscopy , compositional dependence ,  $\text{Er}^{3+}$  ion

**PACC** : 7855 , 4255R , 7840

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60207006).