

Er³⁺/Yb³⁺ 共掺碲钨酸盐玻璃的 光谱性质和热稳定性的研究^{*}

沈 祥[†] 聂秋华 徐铁峰 高 媛

(宁波大学信息科学与工程学院, 宁波 315211)

(2004 年 8 月 4 日收到, 2004 年 9 月 14 日收到修改稿)

制备了 Er³⁺ 和 Yb³⁺ 共掺的碲钨酸盐玻璃样品 65TeO₂-25WO₃-10R_mO_n(R_mO_n = PbO, BaO)(65+x)TeO₂-(25-x)WO₃-10La₂O₃(x = 0.5, 1.0), (60+x)TeO₂-(30-x)WO₃-10Bi₂O₃(x = 0.5, 1.0). 测试了玻璃样品的吸收光谱、荧光光谱、能级寿命及热稳定性能. 结果表明除含 Bi₂O₃ 的碲钨酸盐玻璃外, 其余玻璃样品均没出现析晶开始温度(T_x), 说明碲钨酸盐是一种适合于光纤控制的玻璃基质材料. 应用 Judd-Ofelt 理论计算了强度参数 Ω₂(t = 2, 4, 6), 研究表明 Ω₂ 在碲钨酸盐玻璃中主要受到 Er-O 键的共价性的影响, 而 Er³⁺ 离子周围配位场的非对称性影响可以忽略. 测得了 Er³⁺ 在 1.5 μm 发射谱的荧光半高宽(FWHM = 71—77 nm)和 Er³⁺ 的 ⁴I_{13/2} 能级寿命(τ_m = 3—3.4 ms). 应用 McCumber 理论计算了 Er³⁺ 在 1.5 μm 处的受激发射截面(σ_{peak} = 0.68—1.03 × 10⁻²⁰ cm²). 比较了 Er³⁺ 在不同玻璃基质里的 1.5 μm 荧光带宽和发射截面, 研究结果表明碲钨酸盐玻璃是一种制备宽带光纤放大器的理想基质材料.

关键词: 碲钨酸盐玻璃, Er³⁺ 和 Yb³⁺ 共掺, 光谱性质, 热稳定性

PACC: 7855 A255R, 7840

1. 引 言

近年来, 随着通信业务的发展, 对通信容量的需求日益增长. 如何提高掺铒光纤放大器(EDFA)在波分复用系统(WDM)中平坦放大的信道数已成为光通信领域研究的热点^[1-4]. 目前, 许多工作都围绕着寻求新的光纤放大材料, 如磷酸盐^[5]、氟磷酸盐^[6]、氟化物^[7]和碲酸盐玻璃^[4], 使光纤放大器增益带宽性能突破传统的石英 EDFA 的限制. Er³⁺ 掺杂的碲酸盐玻璃在光通信 1.5 μm 窗口处具有较大的发射截面和较宽的荧光半高宽, 因此碲酸盐玻璃作为宽带掺铒光纤放大器理想的基质材料引起广泛关注. 另外, 碲酸盐玻璃具有较宽的红外透过区、抗腐蚀性能好等优点^[8]. 但与石英玻璃相比, 碲酸盐玻璃的热稳定性较差^[9], 对制作预制棒和拉制光纤带来了很大困难, 严重限制了其实际应用.

掺铒光纤放大器通常采用 1480 nm 或 980 nm 的

激光二极管(LD)抽运. 同 1480 nm LD 相比, 采用 980 nm LD 抽运具有抽运功率高, 噪声数值低和抽运源成本低等优点, 故通常采用 980 nm LD 作为 Er³⁺ 离子 1.5 μm 发射的抽运源, 但 Er³⁺ 在 980 nm 附近吸收较弱, 抽运效率不高. Yb³⁺ 离子在 980 nm 处存在着很强的吸收, 并且由于 Yb³⁺ 离子是一个简单的两能级结构, 不存在浓度淬灭效应. Yb³⁺ 的发射(²F_{5/2} → ²F_{7/2})与 Er³⁺ 的吸收(⁴I_{13/2} ← ⁴I_{15/2})在光谱上存在着很大的重叠, 使从 Yb³⁺ 到 Er³⁺ 有很较高的能量传递效率(见图 1)^[10], 因此, 引入 Yb³⁺ 来敏化 Er³⁺ 将大大提高 Er³⁺ 对 980 nm 抽运光的吸收.

为了改善碲酸盐玻璃的热稳定性和提高抽运效率, 本工作提出了 Er³⁺ 和 Yb³⁺ 共掺的碲钨酸盐玻璃系统. 分析了样品的吸收和荧光光谱性质及热稳定性能. 应用 Judd-Ofelt(JO)理论计算了强度参数 Ω₂(t = 2, 4, 6), 并分析了 Ω₂ 对玻璃成分的依赖关系. 应用 McCumber 理论计算了 1.5 μm 波段的发射截面.

^{*} 国家自然科学基金(批准号 60272034)、浙江省自然科学基金(批准号 601011)和宁波市科技局重点博士基金(批准号 02J20101-01)资助的课题.

[†] E-mail: shenxiang_nbu@hotmail.com

比较了 Er^{3+} 在不同玻璃基质里的 $1.5 \mu\text{m}$ 荧光带宽和发射截面,讨论了碲钨酸盐玻璃作为宽带光纤放大器基质材料的可能性.

2. 实 验

2.1. 样品的制备

表 1 列出了玻璃的编号及相应组成情况,各组成中均外掺 1 wt% 的 Er_2O_3 和 5 wt% Yb_2O_3 ,其中 TeO_2 , WO_3 , La_2O_3 , Bi_2O_3 , BaO , PbO 的纯度都为 99.99%,选取原料 20 g,混匀后,放入 Al_2O_3 坩锅中于 $800\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ 硅碳棒电炉中熔制 30—40 min,然后将熔融态的液体倒入到预先加热的铁模中,置于退火炉中退火,退火温度为 $380\text{--}420\text{ }^\circ\text{C}$,先保温 2—3 h,然后以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度降至室温.将退火后的玻璃样品磨制成 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 两大面抛光的玻璃样品,用于光谱性质测试.

表 1 碲钨酸盐玻璃成分,密度 ρ ,折射率 n , Er^{3+} 离子浓度 N_e , Yb^{3+} 离子浓度 N_y 以及 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级寿命 τ_m ,所有的玻璃样品都外掺了 1wt% 的 Er_2O_3 和 5 wt% Yb_2O_3

玻璃 编号	玻璃成分 (mol. %)	ρ / (g/cm^3)	n	N_e / (10^{20} m^{-3})	N_y / (10^{20} cm^{-3})	τ_m /ms
La-1	65TeO ₂ -25WO ₃ -10La ₂ O ₃	6.30	2.05	1.98	4.81	3.4
La-2	70TeO ₂ -20WO ₃ -10 La ₂ O ₃	6.42	1.98	2.02	4.91	3.2
La-3	75TeO ₂ -15WO ₃ -10 La ₂ O ₃	6.28	1.99	1.98	4.80	3.0
Bi-1	60TeO ₂ -30WO ₃ -10Bi ₂ O ₃	6.70	2.32	2.11	5.12	3.3
Bi-2	65TeO ₂ -25WO ₃ -10Bi ₂ O ₃	6.66	2.28	2.10	5.09	3.2
Bi-3	70TeO ₂ -20WO ₃ -10Bi ₂ O ₃	6.75	2.29	2.12	5.16	3.0
Ba-1	65TeO ₂ -25WO ₃ -10BaO	6.20	2.08	1.95	4.74	3.3
Pb-1	65TeO ₂ -25WO ₃ -10PbO	6.42	1.98	2.02	4.90	3.2

2.2. 性能测试

采用排水称量法测玻璃密度;用最小偏向法测玻璃折射率;折射率、密度以及 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 离子浓度如表 1 所示.吸收光谱用 Perkin-Elmer-Lambda 900UV/VIS/NIR 型分光光度仪测试,测量范围为 $400\text{--}1700\text{ nm}$,荧光谱由法国 J-Y 公司的 TIA550 型荧光光谱仪测试,用 970 nm 的 LD 作为激发源; Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级寿命应用 970 nm LD 激发源,寿命直接由示波器读出;热稳定性测试采用差热分析法(DTA),温度范围为 $200\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$,升温速度为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.红外吸收谱采用 Thermo Nicolet 公司的 nexus

470 型光谱仪测量,测量范围为 $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.所有测试均在室温下进行.

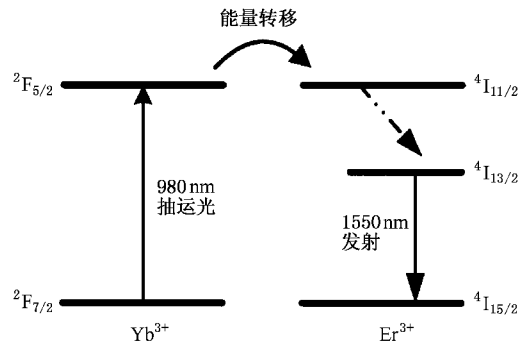


图 1 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 能量传递机理图

3. 结果与讨论

3.1. 玻璃热稳定性

玻璃的热稳定性通常采用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 ΔT ($\Delta T = T_x - T_g$) 大小来衡量^[11]. ΔT 越大,说明玻璃热稳定性越好,光纤拉制工作温度的范围越广.另外 T_g 也是衡量玻璃热稳定性的一个重要指标. T_g 越大,光纤对外部环境或高功率信号传输对光纤的热损伤的影响越小^[12].

表 2 给出了玻璃样品的 T_g , T_x 以及 ΔT 数值.除了含 Bi_2O_3 的碲钨酸盐玻璃外,其余玻璃样品均没出现析晶开始温度 (T_x),这与 Kosuge^[13] 研究的 $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-K}_2\text{O}$ 系统和 Feng^[14] 研究的 Yb^{3+} 掺杂 $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 系统的热稳定性有着类似的结果,说明碲钨酸盐玻璃有很好的抗析晶能力,适合于光

表 2 碲钨酸盐玻璃样品的玻璃转变温度 (T_g),玻璃的析晶开始温度 (T_x) 以及它们之间的差值 ΔT ($\Delta T = T_x - T_g$)

玻璃	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_x/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$
La-1	454	/	∞
La-2	442	/	∞
La-3	440	/	∞
Bi-1	410	510	100
Bi-2	400	513	113
Bi-3	420	506	86
Ba-1	426	/	∞
Pb-1	417	/	∞

纤的拉制,而且碲钨酸盐玻璃样品有较大的 T_g ($>400^\circ\text{C}$),其值约为 $\text{TeO}_2\text{-PbO}$ ($T_g = 289^\circ\text{C}$)^[4]系统的1.5倍,说明引入 WO_3 增强了玻璃网络结构的紧密性,提高了碲钨酸盐玻璃的稳定性^[13].

3.2. 吸收光谱和 Judd-Ofelt 理论分析

图2为 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的碲钨酸盐中的吸收光谱,每个吸收峰值均由 Er^{3+} 或 Yb^{3+} 离子激发态能级标示.由于 Er^{3+} 在 980 nm ($^4\text{I}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) 处的吸收相对于 Yb^{3+} ($^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$) 的吸收弱,其峰值吸收截面约为 Yb^{3+} 离子的 $1/10$;并且 Yb^{3+} 离子有着更宽的吸收范围($860\text{--}1060\text{ nm}$)^[15].因此可认为 980 nm 附近都是 Yb^{3+} 离子的吸收.从图2可以看出 Yb^{3+} 离子在 980 nm 处有很强的吸收,稀土离子跃迁的吸收截面定义为^[15]

$$\sigma_{\text{abs}}(\lambda) = \frac{2.303 \log(I_0/I)}{NL}, \quad (1)$$

式中 $\log(I_0/I)$ 是玻璃吸收光密度, N 为单位体积的稀土离子掺杂浓度(单位为 ions/cm^3), L 是样品的厚度(单位为 cm).积分吸收截面定义为^[3,4]

$$\Sigma_{\text{abs}} = \int \sigma_{\text{abs}}(\lambda) d\lambda = \int \frac{2.303 \log(I_0/I)}{NL} d\lambda. \quad (2)$$

在含 La_2O_3 的碲钨酸盐中,随着 WO_3 含量由 $15\text{ mol}\%$ 增加到 $25\text{ mol}\%$, Er^{3+} 在 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ ($^4\text{I}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$) 波段的积分吸收截面由 $7.48 \times 10^{-19}\text{ cm}^2$ 减小至 $5.59 \times 10^{-19}\text{ cm}^2$,而 Yb^{3+} 在 980 nm ($^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$) 波段的积分吸收截面由 $9.40 \times 10^{-19}\text{ cm}^2$ 增加至 $12.59 \times 10^{-19}\text{ cm}^2$,如图3.在含 Bi_2O_3 的碲钨酸盐中也有类似的规律.

Judd-Ofelt 理论^[16,17]常用来分析稀土离子在不同基质中光谱性质.三个强度参数 Ω_t ($t=2,4,6$) 可以通过实验测得的吸收光谱和最小二乘法获得^[18,19]. Yb^{3+} 只有 $^2\text{F}_{5/2}$ 吸收峰,没有足够的数来拟合 Ω_t ,因此对于 Yb^{3+} 离子不能直接通过 JO 理论来分析其光谱性质.而对于 Er^{3+} 离子,选择了5个只涉及到电偶极跃迁的吸收峰($^4\text{F}_{7/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$) 来做相应的计算.计算结果如表3.从表3数据可见,随着玻璃中 WO_3 含量增加, Ω_t 单调减小,其中 Ω_2 减小幅度最大.以往的研究表明, Ω_2 与玻璃结构和配位场的非对称性密切相关^[19,20].稀土离子周围配位场的非对称性增加会导致 Ω_2 值变大.另外, Er-O 键的共价性对 Ω_2 也会产生影响^[21,22]. Er-O

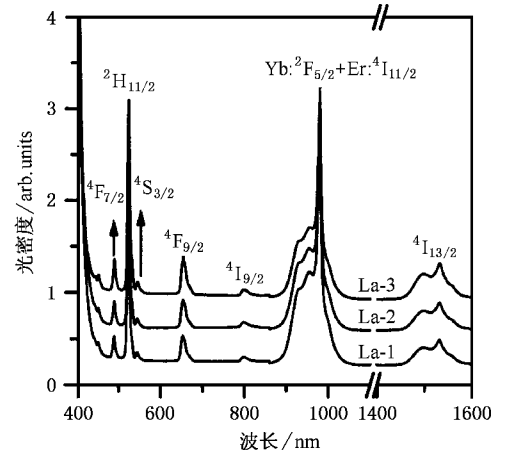


图2 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的碲钨酸盐玻璃的吸收光谱

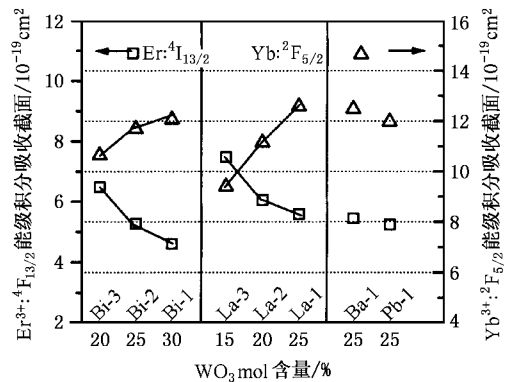


图3 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{5/2}$ 跃迁和 Yb^{3+} 的 $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ 跃迁的积分吸收截面随 WO_3 含量的变化

键的共价性越强, Ω_2 值就越大.在所研究的碲钨酸盐玻璃中, Ω_2 主要由 Er-O 键的共价键性决定.配位场非对称性的影响可以忽略.可以通过以下两点来说明:1) W-O 键比 Te-O 键的共价键性强^[13],当玻璃结构中 WO_3 含量增加,玻璃中倾向于与 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 W^{6+} 离子配位,因此 Er-O 键的共价性减弱, Ω_2 值相应减小.2) 从碲钨酸盐玻璃的结构分析可知^[23] 随着 WO_3 含量的增加, WO_3 的两种网络结构体 WO_4 和 WO_6 逐渐参与玻璃网络结构,由于跟 Er^{3+} 离子配位的结构体 (TeO_4 , TeO_3 , TeO_{3+1} , WO_4 , WO_6) 的增多,导致 Er^{3+} 离子周围配位场非对称性增加.另外,由于稀土离子的相似性,所以 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 离子周围具有相似的配位场环境.关于 Yb^{3+} 离子光谱性质的一些研究表明^[24], Yb^{3+} 的 $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ 跃迁

的积分吸收截面主要受到了 Yb^{3+} 离子周围配位场的非对称性影响. 从图 3 可知, Yb^{3+} 的 ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ 的积分吸收截面随着 WO_3 含量的增加而增大, 证实了 Yb^{3+} 离子周围配位场非对称性增加. 因此 Er^{3+} 离子周围配位场非对称性也增加. 这与计算的 Ω_2 值减小相矛盾. 说明 Ω_2 在所研究的碲钨酸盐玻璃中由 Er-O 键的共价键性决定. Ω_6 跟玻璃基质的刚性有关^[25], 而 Ω_4 由确定 Ω_2 和 Ω_6 的一些因素决定^[21]. 随着 WO_3 含量的增加, Ω_2 和 Ω_6 单调减小, 所以 Ω_4 也相应地减小.

表 3 Er^{3+} 离子在碲钨酸盐中的 Judd-Ofelt 强度参数, 以及拟合误差 $\delta_{r.m.s} = [\sum (S_c - S_m)^2 / \sum S_m^2]^{1/2}$ ^[19], 其中 S_m, S_c 为实验谱线强度和计算谱线强度

玻璃	WO_3 含量 (mol%)	Ω_2 / 10^{-20}cm^2	Ω_4 / 10^{-20}cm^2	Ω_6 / 10^{-20}cm^2	$\delta_{r.m.s}$ /%
La-3	15	8.90	2.47	1.23	0.65
La-2	20	7.93	2.18	0.97	0.41
La-1	25	6.73	1.79	0.88	0.04
Bi-3	20	6.06	1.57	0.95	1.37
Bi-2	25	4.67	1.32	0.75	1.23
Bi-1	30	3.91	0.90	0.64	1.77
Pb-1	25	6.48	1.71	0.95	1.02
Ba-1	25	6.99	1.42	1.13	1.77

根据 JO 理论, 稀土离子的积分吸收截面跟电偶极子的谱线强度成正比, 可表示为 $\int \sigma_{\text{abs}}(\lambda) d\lambda \sim S_{\text{ed}}$ ^[20]; 而 S_{ed} 又可以表示成

$$S_{\text{ed}}(J \rightarrow J') = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} | \langle S, L, J \| U^{(\lambda)} \| S', L', J' \rangle |^2 \quad (3)$$

其中 $| \langle S, L, J \| U^{(\lambda)} \| S', L', J' \rangle |$ 为约化矩阵元, 其值基本上不随基质而变化^[26]. 因此, 积分吸收截面只跟三个强度参数 Ω_{λ} 有关. 从表 3 可知, 随着 WO_3 含量的增加, Ω_{λ} 单调减小, 所以 Er^{3+} 离子在 $1.5 \mu\text{m}$ 波段的积分吸收截面也相应地减小.

3.3. 荧光谱和发射截面

图 4 为 Er^{3+} 离子在 La-3 玻璃中用 970 nm LD 激发下的荧光光谱, 荧光主峰位于 1531 nm, 在 1554 nm 处存在一个次峰. Er^{3+} 离子在碲钨酸盐玻璃的发射谱非常宽, FWHM 值可以达到 75 nm. 其可能原因为碲钨酸盐玻璃中存在着多种不同的结构体, 使 Er^{3+}

离子的 ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 发射产生了非均匀展宽.

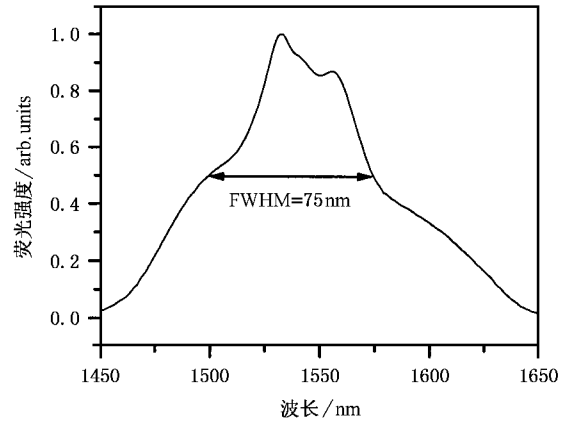


图 4 970nm LD 激发下 Er^{3+} 离子在 La-3 玻璃样品中的归一化荧光强度

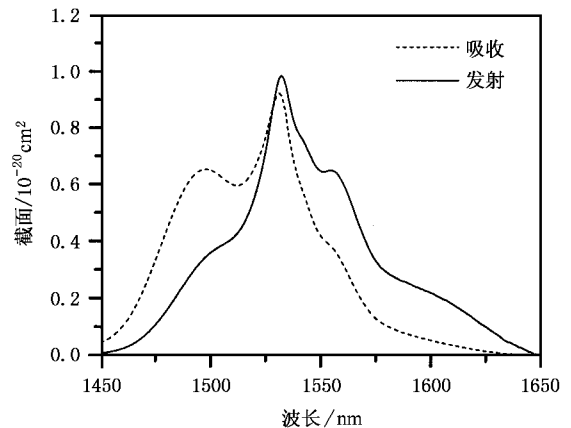


图 5 Er^{3+} 在 La-3 玻璃样品中的吸收截面和由 McCumber 理论计算的发射截面

根据 McCumber 理论^[27], Er^{3+} 离子的 ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁的受激发射截面可以根据吸收截面求得, 其表示式为

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \exp[(\epsilon - h\nu)/kT], \quad (3)$$

式中 ϵ 是与温度有关的激发能量, 其物理意义是保持温度不变, 把一个 Er^{3+} 离子从基态 ${}^4\text{I}_{15/2}$ 激发到能级 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 所需要的自由能, 用文献^[28]的方法计算, K 是波尔兹曼常数, T 是样品温度, h 是普朗克常数, $\sigma_a(\lambda)$ 是 Er^{3+} 的 ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ 跃迁的吸收截面, 可以由 (1) 式求出. 一般认为, 受激发射截面和玻璃的折射率成正比 ($\sigma \sim (n^2 + 2)^2/n$)^[8], 碲钨酸盐玻璃具有高的折射率, 因此可以预测 Er^{3+} 离子在碲钨酸盐玻璃具有大的发射截面. 图 5 为 La-3 玻璃中 Er^{3+} 离子的吸收截面及计算得到的受激发射截面, 其峰值发射

截面 σ_{peak} 为 $0.98 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.

为了实现宽带增益放大, 荧光半高宽和受激发射截面大对光放大器是非常有益的. 光放大器的增益带宽主要由荧光光谱的宽度和受激发射截面的大小的乘积决定^[29]. 图 6 为 Er^{3+} 在不同基质玻璃下其 FWHM 和 σ_{peak} 的分布图. 可以看出, Er^{3+} 在碲钨酸盐玻璃有着宽的带宽和大的发射截面, 其 $\text{FWHM} \times \sigma_{\text{peak}}$ 远大于 Er^{3+} 在钨酸盐、碲酸盐、磷酸盐和硅酸盐玻璃中的值, 说明碲钨酸盐玻璃是一种制备宽带掺 Er^{3+} 光纤放大器的理想基质材料.

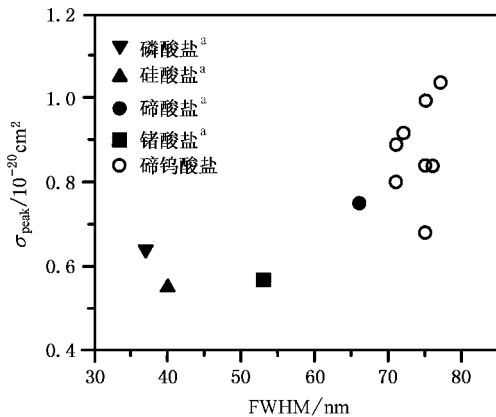


图 6 Er^{3+} 在不同基质中的 FWHM 和 σ_{peak} 的分布图 (a 文献 [29])

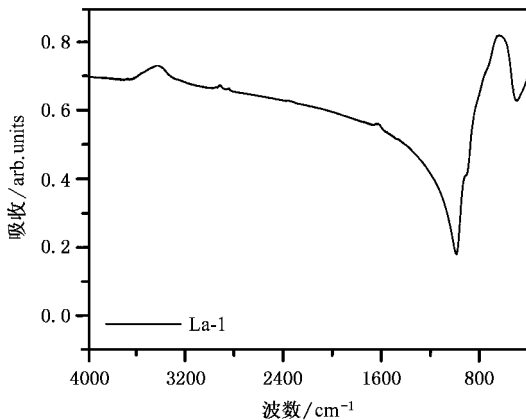


图 7 玻璃样品 la-1 的 FT-IR 吸收谱线

3.4. Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级荧光寿命

Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级荧光寿命也是 EDFA 的一个

重要参数, $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的荧光寿命越长, 达到高粒子数反转所需抽运能量越小^[29]. 表 1 最后一列给出了 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级在碲钨酸盐玻璃中的荧光寿命 τ_m . 其值与 Er^{3+} 在其他碲酸盐玻璃中相近: $\text{TeO}_2\text{-PbF}_2$ (~ 3.25)^[41], $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ (~ 3.17)^[31] 和 $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ (~ 2.98)^[31]. 许多研究认为^[30, 31], OH^- 的存在使 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级寿命减小的一个重要原因. Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁频率约为 6500 cm^{-1} , OH^- 在频率 3600 cm^{-1} 附近有很强的吸收振动, 因此只需两个 OH^- 声子振动就可以使 Er^{3+} 离子的 $^4\text{I}_{13/2}$ 和 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级之间发生无辐射跃迁. 图 7 为碲钨酸盐玻璃样品的 FT-IR 吸收谱线. 可以发现在中心频率为 3420 cm^{-1} 处存在着 OH^- 吸收振动. 因此通过采取去除 OH^- 的措施, 可以预测 Er^{3+} 在碲钨酸盐玻璃中的荧光寿命将大为提高.

4. 结 论

1. 碲钨酸盐玻璃具有较好的热稳定性, 除了含 Bi_2O_3 的碲钨酸盐玻璃外, 其余玻璃样品均没出现析晶开始温度, 说明碲钨酸盐玻璃是一种适合于光纤拉制的玻璃基质材料. 而且碲钨酸盐玻璃有较高的玻璃转变温度 ($T_g > 400 \text{ }^\circ\text{C}$), 从而有利于提高光纤对外部环境或高功率信号传输时的抗热损伤能力.

2. 随着 WO_3 含量的增加, Er^{3+} 离子的 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁的积分吸收截面逐渐减小, 而 Yb^{3+} 离子的 $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ 跃迁的积分吸收截面逐渐增大. 说明 WO_3 含量的变化影响了 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 离子周围的环境. 另外通过 JO 理论的分析表明, Ω_2 在碲钨酸盐玻璃中主要受到 Er-O 键的共价性的影响, 而 Er^{3+} 离子周围配位场的非对称性影响可以忽略.

3. 对 Er^{3+} 离子在不同玻璃基质中其 $1.5 \mu\text{m}$ 发射截面和带宽的比较发现, 掺 Er^{3+} 的碲钨酸盐玻璃同时具备大的发射截面和宽的带宽, 其增益带宽性能优于掺 Er^{3+} 的钨酸盐、碲酸盐、磷酸盐和硅酸盐玻璃, 说明碲钨酸盐玻璃是一种制备宽带掺 Er^{3+} 光纤放大器的理想基质材料.

[1] Mori A, Ohishi Y and Sudo S 1997 *Electron. Lett.* **33**(10) 863
 [2] Yang J H *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 508 (in Chinese) [杨建虎等 2003 物理学报 **52** 508]
 [3] Hocdé S *et al* 2004 *Opt. Mater.* **25** 149

[4] Ding Y *et al* 2000 *Opt. Mater.* **15** 123
 [5] Liu Z P *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2629 (in Chinese) [柳祝平等 2002 物理学报 **51** 2629]
 [6] Tanabe S *et al* 1992 *Phys. Rev. B* **45** 4620

- [7] Soga K , Inoue H and Makishima A 2000 *J. Non-cryst. Solids* . **274** 69
- [8] Wang J S , Vogel E M , Snitzer E , 1994 *Opt. Mater.* **3** 187
- [9] Feng X , Tanabe S and Hanada T 2001 *J. Am. Ceram. Soc.* **84** 165
- [10] Francini R *et al.* 2000 *Opt. Mater.* **13** 417
- [11] Neindre L L , Jiang S and Hwang B C 1999 *J. Non-cryst. Solids* . **255** 97
- [12] Shen S , Naftaly M and Jha A 2002 *Opt. Commun.* **205** 101
- [13] Kosuge T , Benino Y and Dimitrov V 1998 *J. Non-cryst. Solids* . **242** 154
- [14] Feng X , Qi C H and Lin F Y , 1999 *J. Non-cryst. Solids* . **256&257** 372
- [15] Dai N L *et al.* 2003 *Acta Photonica Sinica* **32** 112 (in Chinese)
[戴能利 等 2003 光子学报 **32** 112]
- [16] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [17] Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511
- [18] Dhiraj K S *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 2041
- [19] Tanabe S *et al* 1992 *Phys. Rev. B* **46** 3305
- [20] Tanabe S and Hanada T 1996 *J. Non-cryst. Solids* . **196** 101
- [21] Ebendorff-Heidepriem H *et al.* 1998 *J. Non-cryst. Solids* **240** 66
- [22] Ebendorff-Heidepriem H and Ehrd D 1996 *J. Non-cryst. Solids* **208** 205
- [23] Shaltout I *et al.* 1995 *J. Phys. Chem. Solids* **56** 141
- [24] Zou X and Toratani H , 1995 *Phys. Rev. B* **52** 15889
- [25] Lin H , Pun E and Liu X R 2001 *J. Non-cryst. Solids* **283** 27
- [26] Carnall W T , Fields P R and Wybourne B G 1965 *J. Chem. Phys.* **42** 3797
- [27] McCumber D E 1964 *Phys. Rev. A* **134** 299
- [28] Miniscalco W J and Quimby R S 1991 *Opt. Lett.* **16** 258
- [29] Yang J H *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **93** (2) 977
- [30] Feng X , Tanabe S and Hanada T 2001 *J. Non-cryst. Solids* **281** 48
- [31] Liu Z P *et al* 2001 *Acta Photonica Sinica* **30** 1413 (in Chinese) [柳祝平等 2001 光子学报 **30** 1413]

Investigation of spectral properties and thermal stability of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped tungsten-tellurite glasses *

Shen Xiang Nie Qiu-Hua Xu Tie-Feng Gao Yuan

(College of Information Science and Engineering , Ningbo University , Ningbo 315211 , China)

(Received 4 August 2004 ; revised manuscript received 14 September 2004)

Abstract

$\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped tungsten-tellurite glasses , $65\text{TeO}_2-25\text{WO}_3-10R_mO_n$ ($R_mO_n = \text{PbO}, \text{BaO}$) , ($65+x$) TeO_2 - ($25-x$) $\text{WO}_3-10\text{La}_2\text{O}_3$ ($x=0, 5, 10$) ($60+x$) TeO_2 - ($30-x$) $\text{WO}_3-10\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x=0, 5, 10$) have been prepared. The thermal stability and spectral properties , such as absorption spectra , emission spectra and lifetimes of the $^4\text{I}_{13/2}$ level of Er^{3+} were investigated. Results obtained show that tungsten-tellurite glasses have good thermal stability. All the glass samples except the Bi_2O_3 -containing glasses show no onset temperature of crystallization (T_x) , indicating that they are stable for fiber drawing. Three intensity parameters Ω_i ($i=2, 4, 6$) were calculated by Judd-Ofelt theory. It is shown that Ω_2 is dominated by the covalency between the Er^{3+} and O^{2-} , the effect of asymmetry in the local structures around the Er^{3+} ions on Ω_2 can be neglected. The full width at half maximum (FWHM = 71—77 nm) of the $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ emission and lifetimes of $^4\text{I}_{13/2}$ level ($\tau_m = 3—3.4$ ms) of Er^{3+} ions were measured. The emission cross-section ($\sigma_{\text{peak}} = 0.68—1.03 \times 10^{-20}$ cm^2) of the $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ transition of Er^{3+} ions were calculated according to the McCumber theory. The FWHM and emission cross-section of Er^{3+} ions at 1.5 μm band in different glass hosts were compared. The results show that tungsten-tellurite glass will be the promising host material for 1.5 μm broadband amplification.

Keywords : tungsten-tellurite glass , $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped , spectral properties , thermal stability

PACC : 7855 4255R 7840

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60272034) , the Natural Science Foundation of Zhejiang Province , China (Grant No. 601011) and the Key Doctor Foundation of Science and Technology Bureau of Ningbo City , Zhejiang Province , China (Grant No. 02J20101 - 01) .