Er³⁺及Er³⁺/Yb³⁺共掺铋酸盐玻璃光谱性质研究*

贾相华 吕树臣*

(哈尔滨师范大学物理系 哈尔滨 150025) (2006年8月13日收到 2007年1月22日收到修改稿)

制备了 Er^{3+} 及 Er^{3+} /Yb³⁺ 共掺铋酸盐玻璃,测试了样品的吸收光谱、荧光光谱.应用 Judd-Offet 理论计算了 Er^{3+} 在铋酸盐玻璃中的光谱强度参数,分别为 $\Omega_2 = (5.47-2.92) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = (2.16-1.22) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = (1.29-0.80) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.比较了 Er^{3+} 及 Er^{3+} /Yb³⁺ 共掺铋酸盐玻璃在 980 nm 附近的吸收截面和 1.5 µm 的荧光发射 光谱强度, Er^{3+} /Yb³⁺ 共掺铋酸盐玻璃的荧光光谱半高宽达到 91 nm,比 Er^{3+} 单掺铋酸盐玻璃大 15 nm.用 McCumber 理论计算了 Er^{3+} 在 1.5 µm 的受激发射截面 $\sigma_e = 1.00 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.比较了 Er^{3+} 在不同基质中的光谱特性,结果表明 铋酸盐玻璃更适合作为掺铒光纤放大器的基质材料.

关键词:Er³⁺, 铋酸盐玻璃, Er³⁺/Yb³⁺ 共掺, 光谱性质 PACC: 7855, 4255R, 7840

1.引 言

掺 Er³⁺ 玻璃在 1.5 µm 的荧光发射对人眼是安 全的,并且在光通信的第三通信窗口,可用于光通信 光信号放大[1-3].近年来 随着计算机网络及其他数 据传输服务的飞速发展,长距离光纤传输系统对通 信容量和系统扩展的需求日益增长,传统的石英光 纤放大器的带宽只有 35 nm,已不能满足当前高速 大容量通信传输的发展要求,因此,为了获得带宽 宽、增益平坦的光纤放大器 使光纤放大器的性能由 C波段(1530—1565 nm)向L波段(1570—1610 nm) 扩展,满足当前密集波分复用(DWDM)系统对光放 大器的要求 掺 Er³⁺ 玻璃已成为现在研究的一个热 点.研究者对氟磷酸盐玻璃4]、硼酸盐玻璃5]、锗酸 盐玻璃^{6]}、氟化物^{7]}进行了研究.碲酸盐玻璃由于带 宽宽、受激发射截面大等优点而成为较合适的光纤 放大器的基质材料^[89]但碲酸盐玻璃也存在一些致 命的缺点 就是热稳定性差^{10]}、上转换发光严重^{19]}、 原料的价格昂贵,这些缺点限制了它的实际应用. 2000年, Tanabe 等¹¹报道了一种掺 Er³⁺ 铋酸盐玻 璃 显示了较好的带宽特性,但是由于 Er³⁺ 在 980 nm 附近吸收较弱,抽运效率不高,使得 Er³⁺ 在 1.5

μm 的发光强度较弱. Yb³⁺ 在 980 nm 处存在着很强 的吸收,并且由于 Yb³⁺ 是一个简单的二能级结构, 不存在上转换发光现象和浓度猝灭效应,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 1.5 μm 的发光强度,提高对抽运 光的吸收效率 本文研究了 Er³⁺及 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺铋 酸盐玻璃,应用 Judd-Oflet(J-O)理论计算了 Er³⁺ 在 铋酸盐玻璃中的光谱强度参数,分析玻璃成分变化 对 Er—O 共价键的影响.比较 Er³⁺ 及 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺 铋酸盐玻璃在 980 nm 附近的吸收光谱和 1.5 μm 的 荧光光谱强度,应用 McCumber 理论计算了 Er³⁺ 在 1.5 μm 的受激发射截面,分析了 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺铋 酸盐玻璃的荧光光谱半高宽(FWHM)比 Er³⁺ 单掺铋 酸盐玻璃的荧光光谱的 FWHM 宽的原因.同时,还 比较了 Er³⁺在不同玻璃基质中的光谱特性.

2.实验

2.1. 样品制备

选取 50Bi₂O₃(25 + x)B₂O₃(20 - x)ZnO5Na₂O组 分为基质玻璃,对其进行 Er³⁺ 单掺的样品,命名为 BZ1,BZ2,BZ3,Er³⁺/Yb³⁺ 共掺 BZ1 的样品命名为

^{*}哈尔滨师范大学骨干教师计划(批准号 2001J01)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail : Jushuchen 63@yahoo.com.cn

BZ4. 其中 B_2O_3 以 H_3BO_3 的形式引入, Na_2O 以 Na_2CO_3 的形式引入, 其他原料为相应的氧化物, 所 用原料均为分析纯. Er^{3+} 的掺杂浓度为 1mol%, Yb³⁺ 的掺杂浓度为 5mol%, Er_2O_3 和 Yb₂O₃ (99.99%)是以高纯的形式引入. 精确称量 50 g 样 品,原料充分混合后,放入到 30 mL 的陶瓷坩埚中, 先在 200 ℃的炉中烘干 2 h, 再置于 900—1000 ℃的 硅钼棒电炉中熔化 40 min,然后将熔融液体倒入到 预热的铁板上,并迅速放入马弗炉中,在玻璃的转变 温度附近退火 3 h,然后自然冷却到室温. 把样品加 工成型用于测试.

2.2. 性能测试

折射率采用 V 型棱镜法测得,玻璃的密度用 Archimedes 法测量,用蒸馏水作为浸没介质,在分析 天平上准确称量样品的质量.样品的折射率、密度、 Er³⁺的浓度和 Yb³⁺的浓度在表1中列出.吸收光谱 在 JAS2 COV2570 型光谱仪上测得,测量范围为 400—1700 nm.荧光光谱的测试是用波长为 976 nm 的半导体激光器作为激发源.所有测量均在室温下 进行.

表 1 样品的密度、折射率、Er³⁺和 Yb³⁺的浓度

样品	密度/g·cm ⁻³	折射率	Er^{3+} 浓度/ 10^{20} cm ⁻³	Yb^{3+} 浓度/ 10^{20} cm ⁻³
BZ1	6.22	1.98	1.39	0
BZ2	6.46	2.02	1.43	0
BZ3	6.64	2.06	1.48	0
BZ4	6.70	2.09	1.44	7.21

3. 结果及讨论

3.1. 吸收光谱和 J-O 理论分析

 Er^{3+} 单掺铋酸盐玻璃和 Er^{3+}/Yb^{3+} 共掺铋酸盐 玻璃的吸收光谱如图 1 所示,光谱展现了 Er^{3+} 典型 的吸收特征. Er^{3+}/Yb^{3+} 共掺铋酸盐玻璃在 980 nm 附近的吸收截面比 Er^{3+} 单掺铋酸盐玻璃在 980 nm 附近的吸收截面大得多,并且有着更宽的吸收范围 (875—1050 nm).在 980 nm 的激发下, Yb^{3+} 的² $F_{5/2}$ 能级上的能量以很快的能量传递(ET)的方式 YH(${}^{2}F_{5/2}$)+ Ef(${}^{4}I_{15/2}$)→YH(${}^{2}F_{7/2}$)+ Ef(${}^{4}I_{11/2}$)转移到 Er^{3+} 的 ${}^{4}I_{11/2}$ 能级上,如图 2 所示.在 Er^{3+}/Yb^{3+} 共掺体 系中, Yb^{3+} 是简单的二能级结构不存在上转换和浓 度猝灭效应,从 Yb³⁺ 到 Er³⁺ 有很高的正向能量传 递,因此引入 Yb³⁺ 敏化 Er³⁺ 将大大提高 Er³⁺ 对 980 nm 的抽运光的吸收效率.







图 2 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺下的相互作用机理

J-O 理论^[12,13]常常用于分析稀土离子在不同基 质中的光谱性质,如光谱强度参数 $\Omega_{t}(t=2A,6)$ 自发辐射跃迁概率、荧光分支比、辐射寿命等.光谱 强度参数 $\Omega_{t}(t=2A,6)$ 常用来分析玻璃基质的对 称性、稀土离子与阴离子的共价性等^[14].通过实 验测得的吸收光谱,用最小二乘法进行拟合. Er^{3+}/Yb^{3+} 共掺铋酸盐玻璃在 980 nm 附近的吸收是 Er^{3+},Yb^{3+} 共同吸收,因此在计算时没有计入.图 3 为 Er^{3+} 在不同样品的光谱强度参数 $\Omega_{t}(t=2A,6)$, 随着 $B_{2}O_{3}$ 取代 ZnO 和 Yb₂O₃ 的加入,光谱强度参数 $\Omega_{t}(t=2A,6)$ 单调增加. Tanabe 等^[14,15]研究表明, Ω_2 与玻璃基质结构和配位场的对称性有密切关系, Ω_6 与稀土离子的配位键的共价性有关,并随配位键 共价性的增强而减弱¹⁵¹,稀土离子配位键的共价性 可以通过调节玻璃的结构和组分来控制. B₂O₃ 是玻 璃形成体,在玻璃中以[BO₃][BO₄]结构单元形式 存在,随着 B₂O₃ 含量的增加与 Er³⁺配位的非桥氧数 减少,减少的氧与 B³⁺离子配位,这样基质的共价性 增加,Er—O 键的共价性减小, Ω_6 增加.因此,把 Yb³⁺加在 BZ3 样品中,而 Yb³⁺的引入使 Ω_6 又得以 增加.表 2 列出了 Er³⁺在不同基质中的光谱强度参 数值.通过比较可以看出,Er³⁺在铋酸盐玻璃中 Ω_6 值均大于其他玻璃基质中的值,说明 Er³⁺在铋酸盐 玻璃有较强的共价性,Er—O 键的共价性较弱,因此 Er³⁺受到晶体场的作用较弱,能级的 Stark 劈裂较 弱,有利于形成较宽的荧光发射谱.



图 3 不同样品的光谱强度参数 Ω_t (t = 2 A f)

玻璃样品	$\Omega_2/10^{-20}{\rm cm}^2$	$\Omega_4/10^{-20}\mathrm{cm}^2$	$\Omega_6/10^{-20}\mathrm{cm}^2$	数据来源
锗酸盐	5.81	0.85	0.28	文献 16]
磷酸盐	6.65	1.52	1.11	文献 16]
氟化物	2.91	1.63	1.26	文献 16]
硅酸盐	4.23	1.04	0.61	文献 16]
碲酸盐	6.06	1.57	0.95	文献 10]
BZ4	5.76	2.16	1.29	本 文

表 2 Er³⁺ 在不同基质中的光谱强度参数

 Er^{3+} 的 ${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ 跃迁的发射荧光光谱的 FWHM 可以用 ${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ 的电偶极跃迁谱线强度 S_{ed} 和磁偶极跃迁谱线强度 S_{md} 之间的比值 S_{ed} ($S_{ed} + S_{md}$) 决衡量 ${}_{sed}$ ($S_{ed} + S_{md}$) 越大越有利于形成平坦 发射谱. S_{ed} 和 S_{md} 分别表示为^[12,13]

$$S_{\text{ed}} = \sum_{t=2.4.6} \Omega_t | (S_{tL})J \| U^{(t)} \| (S'_{tL'})J'_{t} |^2 , (1)$$

$$S_{\text{ml}} = \frac{e^2}{4m^2c^2} | (S_{tL})J \| L + 2S \| (S'_{tL'})J'_{t} |^2 . (2)$$

从(1)(2)式中可以看出,磁偶极跃迁谱线强度 S_{md} 与基质材料和配位场的性质无关,是由跃迁的初状 态和末状态的量子数决定,对于特定跃迁,磁偶极跃 迁谱线强度 S_{md} 是常数.电偶极跃迁谱线强度 S_{el} 则 是玻璃基质材料和配位场的函数.为了获得宽带宽 平坦的发射,提高电偶极跃迁的相对比例是非常有 效的途径.根据 J-O 理论, Er^{3+} 的 $I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$ 发射电偶 极跃迁的谱线强度可以表示为^[17]

$$S_{\rm ed} \begin{bmatrix} {}^4I_{13/2} & {}^4I_{15/2} \end{bmatrix}$$

 $= 0.019\Omega_2 + 0.118\Omega_4 + 1.426\Omega_6 , \quad (3)$

式中 $\Omega_{t}(t=2, A, 6)$ 前的系数是单位张量的约化矩 阵元.从(3)式可以看出, Er^{3+} 的 ${}^{4}I_{132} \rightarrow {}^{4}I_{152}$ 跃迁的 S_{ed}, Ω_{6} 起着重要作用.因此,为了增加光谱的宽度, 提高 Ω_{6} 的值将是非常有效的.一般而言, Ω_{6} 和折 射率越大,FWHM 也较宽^[18].

3.2. 荧光光谱和受激发射截面

样品 BZ3 和 BZ4 的荧光光谱如图 4 所示,荧光 光谱的中心波长都是 1.55 μm. 从图 4 可以明显看 出 样品 BZ4的荧光强度比样品 BZ3 的荧光强度 大得多.Er³⁺/Yb³⁺ 共掺铋酸盐玻璃在 1.55 μm 处 荧光强度的提高应归功于 980 nm 抽运效率的提 高^[19] 因为 Yb³⁺在 980 nm 的吸收比 Er³⁺在 980 nm 的吸收更强 而测量样品时始终未观测到上转换 发光.



图 4 BZ3 和 Er³⁺ /Yb³⁺ 共掺铋酸盐玻璃的荧光光谱

图 5 为 Er³⁺ 的荧光光谱的 FWHM 随成分的变 化.从图 5 可以看出 随着 B₂O₃ 取代 ZnO, FWHM 由 69 nm 增加到 76 nm,而 Yb³⁺ 的引入使 FWHM 增加 到 91 nm,这是由于 Yb³⁺ 的引入使 Er³⁺ 周围的配位 场发生较大变化,导致 Er³⁺ 的荧光发射谱的非均匀 展宽变大.



图 5 Er³⁺ 荧光光谱的 FWHM 随成分的变化

Er³⁺/Yb³⁺ 共掺铋酸盐玻璃在波长 1.55 μm 的吸 收截面可根据下式计算求得:

$$\sigma_{\rm a} = \frac{2.303 \lg (I_0/I)}{NL},$$

式中 $l_{\text{sf}} I_0 / I$)为吸收光密度 ,N 为 Er^{3+} 的浓度 ,L 为样品的厚度.

根据 McCumber 理论^[20],由吸收截面推导 Er³⁺ 的受激发射截面可表示为

$$\sigma_{\rm e} = \sigma_{\rm a} \exp\left[\frac{\varepsilon - h\nu}{kT}\right]$$

式中 ϵ 是在温度 *T* 下把一个 Er^{3+} 从基态⁴ $I_{15/2}$ 激发到 激发态⁴ $I_{13/2}$ 所需要的自由能 ,k 为玻尔兹曼常数 ,h为普朗克常数 ,*T* 为样品温度.应用文献[21]的方 法,计算得到 $\varepsilon = 6508 \text{ cm}^{-1}$.计算所得的受激发射截 面如图 6 所示.由图 6 可以看出,计算得到的受激发 射截面与测量得到的发射光谱线形符合较好.在 1.55 μ m 处的受激发射截面值约为 1.00 × 10⁻²⁰ cm². 受激发射截面随折射率的增大而增大,铋酸盐玻璃 属于高折射率玻璃,高折射率能够增强稀土离子格 点处的局域晶场,从而导致较大的无辐射跃迁. 因此, Er^{3+} 在铋酸盐玻璃中具有较大的受激发射 截面^[10].



图 6 Er³⁺/Yb³⁺ 铋酸盐玻璃的吸收截面和发射截面

FWHM 和受激发射截面 σ_e ,对光纤放大器实现 宽带和高增益放大是非常重要的参数.光纤的宽带 特性可用 σ_e 与 FWHM 乘积来衡量,两者的乘积越 大表明增益带宽性越好.较大的 FWHM 为宽带平坦 增益提供了条件^[22].表 3 列出了 Er^{3+} 在不同基质中 的 FWHM 和 σ_e 的比较,表明 Er^{3+} /Yb³⁺ 共掺铋酸盐 玻璃的荧光光谱带宽性好,这对当前应用的 DWDM 系统是非常有益的,这种玻璃较适合作为掺饵光纤 放大器候选基质材料.

表 3 Er^{3+} 在不同基质中的 FWHM 和 σ_a 的比较

玻璃样品	碲酸盐	铋酸盐	硅酸盐	磷酸盐	锗酸盐	BZ4
FWHM/nm	77	75	40	47	53	91
$\sigma_{\rm e}/10^{-21}{\rm cm}^2$	10.3	8.5	5.5	6.4	5.7	10.0
数据来源	文献 10]	文献 16]	文献 16]	文献 16]	文献 16]	本文

4.结 论

应用 J-O 理论计算了掺 Er^{3+} 铋酸盐玻璃的光谱 强度参数.随着 B_2O_3 取代 ZnO,光谱强度参数 $\Omega_t(t)$ =2,4,6)单调增加,在铋酸盐玻璃中的 $Ω_6$ 值均 大于其他基质玻璃中的值,说明铋酸盐玻璃有较 强的共价性, Er^{3+} 受到周围晶体场的作用较弱. Er^{3+}/Yb^{3+} 共掺铋酸盐玻璃荧光强度比 Er^{3+} 单掺铋 酸盐玻璃的荧光强度强, Er^{3+}/Yb^{3+} 共掺铋酸盐玻璃 荧光光谱的 FWHM 比 Er^{3+} 单掺铋酸盐玻璃荧光光 谱的 FWHM 大 15 nm.比较了 Er^{3+} 在不同基质中的 光谱特性 ,在铋酸盐玻璃中 Er^{3+} 具有较大的 σ_e 与 FWHM 乘积,说明其带宽性较好,这对于光纤放大器的应用十分有利.

- [1] Huang Y D , Mortier M , Auzel F 2001 Opt . Mater . 17 501
- [2] Tikhomirov V K , Furniss D 2002 J. Mater. Sci. Lett. 21 293
- [3] Ivanova T Y, Man 'shina A A, Kurochkin A V, Tver 'yanovich Y S, Smirnov V B 2002 J. Non-Cryst. Solids 298 7
- [4] Li T , Zhang Q Y , Zhao C , Feng Z M , Shi D M , Deng Z D , Jiang Z H 2005 Chin. Phys. 14 1250
- [5] Sun J T , Zhang J H , Luo Y S , Lin J L , Song H W 2003 J. Appl. Phys. 94 1325
- [6] Zhao C, Zhang Q Y, Yang Z M, Jiang Z H 2006 Acta Phys. Sin.
 55 3107 (in Chinese) [赵 纯、张勤远、杨中民、姜中宏 2006 物理学报 55 3107]
- [7] Nagamatsu K , Nagaoka S , Higashihata M , Vasa N J , Meng Z , Buddhudu S , Okada T , Kubota Y , Nishimura N ,Teshima T 2004 Opt . Mater . 27 337
- [8] Lin H, Liu K, Pun E Y B, Ma T C, Peng X, An Q D, Yu J Y, Jiang S B 2004 Chem. Phys. Lett. 398 146
- [9] Wen L, Zhang LY, Yang JH, Wang GN, Chen W, Hu LL 2006
 Acta Phys. Sin. 55 1486 (in Chinese)[温 磊、张丽艳、杨建 虎、汪国年、陈 伟、胡丽丽 2006 物理学报 55 1486]
- $[\ 10\]$ $\ Yang\ J$ H , Dai S X , Zhou Y F , Wen L , Hu L L , Jiang Z H 2003

J. Appl. Phys. 93 977

- [11] Tanabe S , Sugimoto N , Ito S , Hanada T 2000 J. Lumin. 87—89 670
- [12] Judd B R 1962 Phys. Rev. 127 750
- [13] Ofelt G S 1962 J. Chem. Phys. 37 511
- [14] Tanabe S ,Ohyagi T ,Soga N ,Hanada T 1992 Phys. Rev. B 46 3305
- [15] Tanabe S 1999 J. Non-Cryst. Solds 259 1
- [16] Yang J H , Dai S X 2003 J. Opt. Soc. Am. B 20 5
- [17] Tanabe S , Ohyagi T , Todoroki S , Hanada T , Soga N 1993 J. Appl. Phys. 73 8451
- [18] Yang J H, Dai S X, Dai N L, Wen L, Hu L L, Jiang Z H 2003 Spectrosc. Spec. Anal. 23 1065(in Chinese)[杨建虎、戴世勋、 戴能利、温 磊、胡丽丽、姜中宏 2003 光谱学与光谱分析 23 1065]
- [19] Li S F Zhang Q Y , Lee Y P 2004 J. Appl. Phys. 96 4746
- [20] McCumber D E 1964 Phys. Rev. A 134 299
- [21] Miniscalco W J , Quimby R S 1991 Opt . Lett . 16 258
- [22] Yang J H, Dai S X, Wen L, Liu Z P, Hu L L, Jiang Z H 2003 Acta Phys. Sin. 52 508 (in Chinese] 杨建虎、戴世勋、温 磊、柳祝平、胡丽丽、姜中宏 2003 物理学报 52 508]

Spectroscopic properties of Er³⁺ and Er³⁺/Yb³⁺ co-doped bismuth glasses *

Jia Xiang-Hua Lü Shu-Chen[†]

(Department of Physics , Harbin Normal University ,Harbin 150025 ,China)
 (Received 13 August 2006 ; revised manuscript received 22 January 2007)

Abstract

The Er^{3+} and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped bismuth glasses were prepared in this work. The absorption spectra and fluorescence spectra of the glasses were measured at room temperature. The strength parameters calculated according to the Judd-Ofelt theory from the absorption spectra are $\Omega_2 = (5.47-2.92) \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \ \Omega_4 = (2.16-1.22) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, and $\Omega_6 = (1.29-0.80) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. The absorption cross section at 980 nm and intensty of emission spectra at 1.5 μ m were compared. FWHM of the broad fluorescence band of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped bismuth glass at 1.5 μ m is 91 nm, which is 15 nm larger than that of Er^{3+} doped bismuth glass. Emission cross section of $\sigma_e = 1.00 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ has been obtained using McCumber theory. The optical properties of Er^{3+} ion in bismuth-based glass are discussed by comparing with other glasses. The results show that Er^{3+} doping of bismuth based glass is highly preferable for optical amplifier to realize broadband high gain amplification.

Keywords : ${\rm Er}^{3\,+}\,$, bismuth glasses , ${\rm Er}^{3\,+}\,/{\rm Yb}^{3\,+}$ co-doped , spectroscopy property PACC : 7855 , 4255R , 7840

^{*} Project supported by the Key Teachers Program of Harbin Normal University , China (Grant No. 2001, J01).

 $[\]dagger$ Corresponding author. E-mail :lushuchen63@yahoo.com.cn