

# 掺铒重金属氧氟硅铋酸盐玻璃的光谱性质\*

马红萍<sup>1)</sup> 徐时清<sup>2)†</sup> 姜中宏<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 浙江科技学院机电系 杭州 310012)

<sup>2)</sup> 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(2003 年 6 月 24 日收到, 2003 年 8 月 18 日收到修改稿)

研究了重金属氧氟硅铋酸盐玻璃 ( $50-x$  SiO<sub>2</sub>- $x$  Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50PbF<sub>2</sub> ( $x=0, 3, 5, 8, 10, 13, 15$  mol%)) 中 Er<sup>3+</sup> 离子的吸收光谱、荧光光谱、荧光半高宽、荧光寿命和热稳定性能. 应用 Judd-Ofelt 理论计算了玻璃的强度参数  $\Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ ), 应用 McCumber 计算了能级  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁的受激发射截面. 结果发现荧光半高宽与  $\Omega_6$  有较大联系,  $\Omega_6$  越大, 荧光半高宽越宽. 对 Er<sup>3+</sup> 离子在不同玻璃基质中增益带宽特性的比较发现, Er<sup>3+</sup> 掺杂 45SiO<sub>2</sub>-5Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50PbF<sub>2</sub> 玻璃的增益带宽特性与铋酸盐和铋酸盐玻璃相当, 大于磷酸盐、锗酸盐和硅酸盐玻璃, 表明掺 Er<sup>3+</sup> 重金属氧氟硅铋酸盐玻璃可作为宽带光纤放大器的基质材料.

关键词: 重金属氧氟硅铋酸盐玻璃, 光谱性质, Er<sup>3+</sup> 离子, Judd-Ofelt 参数

PACC: 4270C, 4270, 7840

## 1. 引言

目前, 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需求日益增长, 人们对光纤带宽的利用越来越多. 用于波分复用系统(WDM)的掺铒光纤放大器(EDFA)放大的 C 波段(1530—1565nm), 只覆盖了石英单模光纤低损耗窗口的一部分, 能容纳的波长信道数大约只有 40 个(信道间隔 100GHz), 已远远不能满足未来宽带的需求. 因此急需在通信窗口具有带宽宽、增益平坦的光纤放大器, 以满足目前 WDM 使用的要求<sup>[1-3]</sup>. 从实用化的观点, 对不同信道进行多步放大时, 因各信道的波长不同而产生增益偏差, 因此光纤放大器的增益必须平坦<sup>[4]</sup>. 目前, 许多研究者主要把精力集中于磷酸盐玻璃<sup>[5]</sup>、氟磷酸盐玻璃<sup>[6]</sup>、氟化物玻璃<sup>[7]</sup>、锗酸盐<sup>[8]</sup>、铋酸盐玻璃<sup>[9]</sup>和铋酸盐玻璃<sup>[10]</sup>的研究. 尤其是铋酸盐玻璃和铋酸盐玻璃在第三通信窗口 1.55 $\mu$ m 由于具有较大的受激发射截面  $\sigma_e$  和较宽的荧光半高宽(FWHM), 因此被认为是提高 WDM 1.55 $\mu$ m 放大波段传输容量较为吸引人的基质材料. 但这些玻璃的化学稳定性和热稳定

性以及光纤拉制特性等都存在某些问题. 其中铋酸盐玻璃, 在 970nm LD 激发下, 由于声子能量较低, 使  $^4I_{11/2}$  能级的寿命较长, 导致强烈的上转换, 降低了 970nm 的抽运效率和提高了光纤放大器的噪声系数, 而铋酸盐玻璃, 宽的 FWHM 主要是由于掺入大量的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 但是, 大量 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的存在, 同时引起强烈的荧光猝灭效应. 然而硅酸盐玻璃具有最好的化学稳定性和热稳定性, 而且容易制成各种形状, 例如棒状和光纤<sup>[11]</sup>, 因此设计一种新的掺 Er<sup>3+</sup> 硅酸盐基质玻璃, 在 1.55 $\mu$ m 通过  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁实现带宽宽、增益平坦已成当务之急.

我们曾对掺 Er<sup>3+</sup> 重金属氧氟硅铋酸盐玻璃的光谱性质<sup>[12]</sup>进行了研究, 发现 Er<sup>3+</sup> 掺杂 50SiO<sub>2</sub>-50PbF<sub>2</sub> 玻璃较好的增益带宽特性. 本文研究了 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对掺铒重金属氧氟硅铋酸盐玻璃影响, 分析了吸收光谱、荧光光谱性质和荧光寿命以及热稳定性能, 应用 Judd-Ofelt 理论计算了玻璃的强度参数  $\Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ ), 应用 McCumber 计算了能级  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁的受激发射截面, 研究了 Er<sup>3+</sup> 离子的强度参数随玻璃成分变化的情况, 比较了 Er<sup>3+</sup> 离子在不同基质玻璃中的增益带宽特性.

\* 国家自然科学基金(批准号 60207006)和上海市科学技术委员会光科技项目(批准号 022261046)资助的课题.

† E-mail: shiqingxu75@hotmail.com; 电话: 021-59914293.

## 2. 实 验

玻璃组成为  $(50-x)\text{SiO}_2-x\text{Bi}_2\text{O}_3-50\text{PbF}_2$  ( $x=0, 3, 5, 8, 10, 13, 15 \text{ mol}\%$ ) , 根据  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量由小到大, 依次命名为 SBP1, SBP2, SBP3, SBP4, SBP5, SBP6 和 SBP7. 样品制备所需原料均为分析纯.  $\text{Er}^{3+}$  离子的掺杂浓度为  $1.0 \text{ mol}\%$  , 以高纯  $\text{Er}_2\text{O}_3$  ( $99.99\%$ ) 引入. 称取混合料  $60 \text{ g}$  , 充分混合, 搅拌均匀, 放入氧化铝坩埚中于  $900\text{—}1100^\circ\text{C}$  的电炉中加热  $30\text{—}60 \text{ min}$  , 将熔融液倒入预热的铁模中, 成型后移入退火炉中退火, 退火速度为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  . 将玻璃加工成  $15 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$  的三面抛光 (两大面和一端面) 的样品, 用于测试光谱性质.

密度测试采用排水失重法; 折射率测试采用 V 棱镜法. 实验测得样品  $(50-x)\text{SiO}_2-x\text{Bi}_2\text{O}_3-50\text{PbF}_2$  ( $x=0, 3, 5, 8, 10, 13, 15 \text{ mol}\%$ ) 的密度、折射率和  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度如表 1 所示. 吸收光谱测试采用 PERKIN-ELMER-LANBDA 900UV/VIS/NIR 型分光光度仪, 测量范围为  $300\text{—}1700 \text{ nm}$  ; 荧光光谱采用法国 J-Y 公司的 TIA550 型荧光光谱仪测试, 用  $970 \text{ nm LD}$  作为激发源,  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4\text{I}_{13/2}$  能级的寿命应用  $970 \text{ nm LD}$  激发源, 寿命大小可直接由示波器读出. 玻璃转变温度  $T_g$  和析晶开始温度  $T_x$  测试采用差热分析法 (DTA) , 温度范围为室温至  $800^\circ\text{C}$  , 升温速度为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  .

表 1 玻璃  $(50-x)\text{SiO}_2-x\text{Bi}_2\text{O}_3-50\text{PbF}_2$  ( $x=0, 3, 5, 8, 10, 13, 15 \text{ mol}\%$ ) 的密度、折射率和  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度

玻璃	$x$ /mol	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	折射率	$\text{Er}^{3+}$ 离子浓度 / $10^{20} \text{ cm}^{-3}$
SBP1	0	5.6122	1.7625	2.20
SBP2	3	5.7012	1.8012	2.06
SBP3	5	5.7576	1.8156	1.98
SBP4	8	5.9032	1.8213	1.89
SBP5	10	6.0813	1.8365	1.86
SBP6	13	6.1265	1.8516	1.76
SBP7	15	6.2220	1.8620	1.71

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 玻璃的热稳定性

玻璃的转变温度  $T_g$  , 析晶开始温度  $T_x$  和  $\Delta T =$

$T_x - T_g$  与  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量的关系如图 1 所示. 玻璃的析晶开始温度  $T_x$  和玻璃转变温度  $T_g$  之差  $\Delta T$  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. 由于光纤拉制是一个再加热过程, 这个过程的析晶将增加光纤的散射损耗, 从而降低其光学性能<sup>[9]</sup>. 为了使光纤拉制的温度工作范围大, 需要  $\Delta T$  尽可能大<sup>[13]</sup>. 由图 1 可知, 随  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量的增加,  $T_g$  ,  $T_x$  和  $\Delta T$  都下降, 但是最小的  $\Delta T = 215^\circ\text{C}$  值大于硫酸盐 ( $141.5^\circ\text{C}$ ) 、钼酸盐 ( $170^\circ\text{C}$ ) 和氟化物 ( $105^\circ\text{C}$ ) 玻璃<sup>[10, 14]</sup>, 说明玻璃具有较好的热稳定性, 由于玻璃的最小值  $\Delta T$  大于  $100^\circ\text{C}$  , 说明玻璃是稳定的, 能防止玻璃化转变<sup>[15]</sup>.

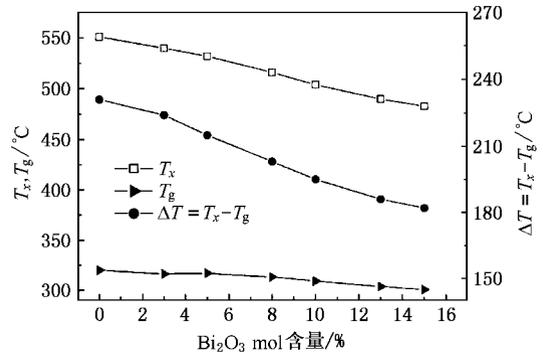


图 1 成分对  $\text{Er}^{3+}$  掺杂  $50\text{SiO}_2-(50-x)\text{PbO}-x\text{PbF}_2$  玻璃  $T_g$  ,  $T_x$  和  $\Delta T = T_x - T_g$  的影响

### 3.2. 吸收光谱和 Judd-Ofelt 理论

图 2 为  $\text{Er}^{3+}$  离子在 SBP1, SBP3, SBP5 和 SBP7 玻璃中的吸收光谱. 每一个吸收峰值均由  $\text{Er}^{3+}$  离子激发态能级标示. 随  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量增加,  $\text{Er}^{3+}$  离子的吸收峰值波长几乎没有变化, 但是样品的紫外吸收截止波长向长波长移动. 随  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  替代  $\text{SiO}_2$  , 由于  $\text{Bi}-\text{O}$  键弱于  $\text{Si}-\text{O}$  , 因此使玻璃的禁带变窄, 电子从价带跃迁到导带需要较低的能量, 使玻璃的紫外吸收带向长波长迁移.

Judd-Ofelt 理论<sup>[16, 17]</sup> 常用来计算稀土离子在不同玻璃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、荧光分支比和辐射寿命等. 图 3 为玻璃  $(50-x)\text{SiO}_2-x\text{Bi}_2\text{O}_3-50\text{PbF}_2$  ( $x=0, 3, 5, 8, 10, 13, 15 \text{ mol}\%$ ) 中  $\text{Er}^{3+}$  离子强度参数  $\Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ ) 随成分变化的情况. 由图 3 所知, 随  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量增加  $\Omega_2$  和  $\Omega_6$  先增加, 在  $\text{Bi}_2\text{O}_3\%$  =  $5 \text{ mol}\%$  时达到最大, 然后略有下降; 而  $\Omega_4$  单调下降. 据文献报

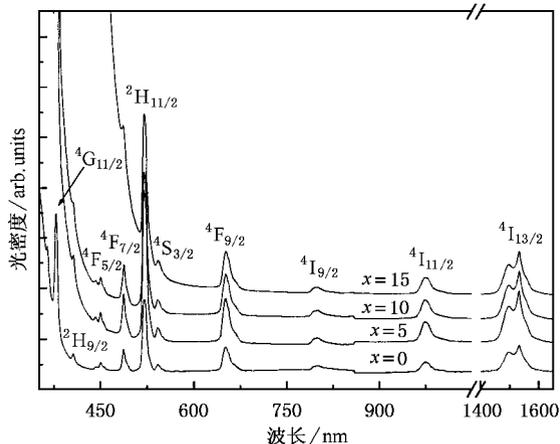


图2  $\text{Er}^{3+}$  离子在 SBP1, SBP3, SBP5 和 SBP7 玻璃中的吸收光谱

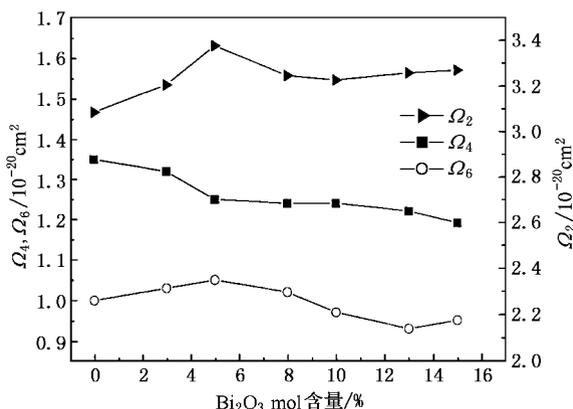


图3 成分对  $(50-x)\text{SiO}_2-x\text{Bi}_2\text{O}_3-50\text{PbF}_2$  ( $x=0, 3, 5, 8, 10, 13, 15$  mol%) 玻璃中  $\text{Er}^{3+}$  离子强度参数  $\Omega_i$  ( $i=2, 4, 6$ ) 的影响

道<sup>[18]</sup>,  $\Omega_2$  与基质玻璃的对称性有关, 而  $\Omega_6$  随  $\text{Er}-\text{O}$  键共价性的增强而下降. 随着  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的加入,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  作为玻璃形成体和玻璃修饰体, 使玻璃网络的非桥氧数量增加, 玻璃中倾向与  $\text{Er}^{3+}$  离子配位的非桥氧数量增多, 因此  $\text{Er}-\text{O}$  键共价性增强,  $\Omega_6$  值相应减小. 另外, 按照电负性理论<sup>[19]</sup>, 阴阳离子间电负性差值越小, 阴阳离子键的共价性越强,  $\text{Bi}-\text{O}$  和  $\text{Si}-\text{O}$  键的电负性值分别为 1.9, 3.5 和 1.8,  $\text{Bi}-\text{O}$  和  $\text{Si}-\text{O}$  键的电负性差值分别为 1.6 和 1.7, 因此  $\text{Bi}-\text{O}$  键的共价性强于  $\text{Si}-\text{O}$  键. 随着  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量的增加,  $\text{Bi}-\text{O}$  键对  $\text{Er}^{3+}$  离子周围的配位场的影响越来越明显, 导致  $\text{Er}-\text{O}$  键共价性下降,  $\Omega_6$  值相应增加.  $\Omega_6$  值先增加后减小, 可能是由于  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量较小时, 基质玻璃中非桥氧数量对  $\Omega_6$  影响小于电负性差值的影响, 当  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量超过 5mol% 时, 基质玻璃中非桥氧数量对

$\Omega_6$  影响大于电负性差值的影响.

### 3.3. 荧光光谱和受激发射截面

掺铒玻璃的受激发射截面和荧光半高宽 (FWHM) 对掺铒光纤放大器实现宽带和增益放大非常关键. 图 4 为玻璃  $(50-x)\text{SiO}_2-x\text{Bi}_2\text{O}_3-50\text{PbF}_2$  ( $x=0, 3, 5, 8, 10, 13, 15$  mol%) 中  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  跃迁的荧光光谱. 图 5 为  $\text{Er}^{3+}$  离子 FWHM 随玻璃成分的变化. 由图 5 所知, 随  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量增加, FWHM 先增加, 在  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  % = 5mol% 时达到最大为 64nm, 然后下降.

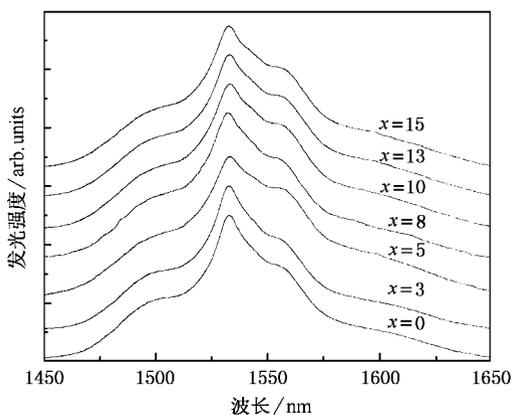


图4 玻璃  $(50-x)\text{SiO}_2-x\text{Bi}_2\text{O}_3-50\text{PbF}_2$  ( $x=0, 3, 5, 8, 10, 13, 15$  mol%) 中  $\text{Er}^{3+}$  离子  $1.55\mu\text{m}$  处的荧光光谱

对于  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  跃迁, 由于初末态总角动量量子数的差值  $\Delta J = 1$ , 因此除了电偶极跃迁以外, 还存在磁偶极跃迁的贡献<sup>[20]</sup>. 为了获得带宽宽且平坦的发射谱, 提高电偶极跃迁的贡献是非常有效的. 磁偶极跃迁的谱线强度  $S_{\text{md}}$  与基质材料和配位场的性质无关, 是一个常数, 而电偶极谱线强度  $S_{\text{ed}}$  则是玻璃成分和配位场的函数. 根据 Judd-Ofelt 理论<sup>[16, 17]</sup>,  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  跃迁的电偶极跃迁谱线强度可以表示为<sup>[21]</sup>

$$S_{\text{ed}}[{}^4\text{I}_{13/2}; {}^4\text{I}_{15/2}] = 0.0188\Omega_2 + 0.1176\Omega_4 + 1.4617\Omega_6, \quad (1)$$

因此, 对于  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  跃迁的  $S_{\text{ed}}$  来说,  $\Omega_6$  对其影响最大, 导致  $\Omega_6$  对  $1.55\mu\text{m}$  发射的影响也最大. 图 6 为玻璃  $(50-x)\text{SiO}_2-x\text{Bi}_2\text{O}_3-50\text{PbF}_2$  ( $x=0, 3, 5, 8, 10, 13, 15$  mol%) 的 FWHM 与  $\Omega_6$  关系. 由图 6 可知,  $\Omega_6$  对  $1.55\mu\text{m}$  发射的 FWHM 具有强烈的影响, 具有较大  $\Omega_6$  的玻璃样品, 一般也具有较宽的

FWHM.

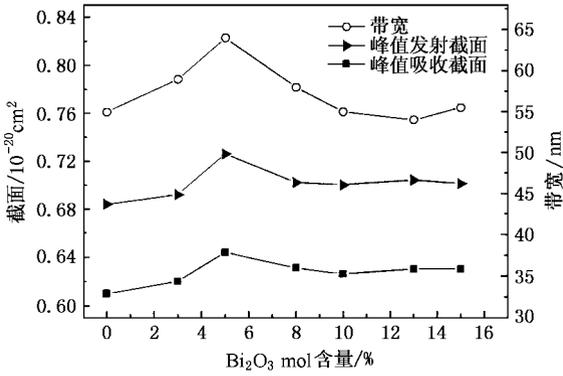


图 5 成分对 Er<sup>3+</sup> 掺杂 (50 - x)SiO<sub>2</sub>-xBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50PbF<sub>2</sub> (x = 0, 3, 5, 8, 10, 13, 15 mol%) 玻璃 FWHM、峰值吸收截面和发射截面的影响

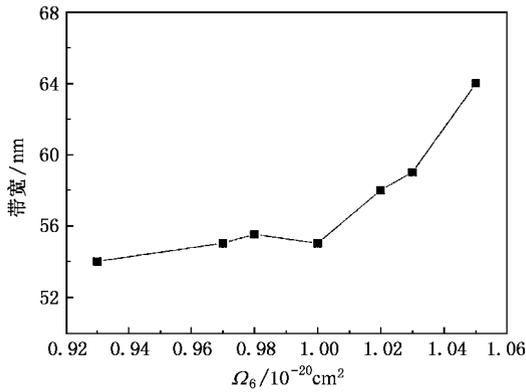


图 6 Er<sup>3+</sup> 掺杂 (50 - x)SiO<sub>2</sub>-xBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50PbF<sub>2</sub> (x = 0, 3, 5, 8, 10, 13, 15 mol%) 玻璃中 FWHM 与 Ω<sub>6</sub> 的关系

跃迁<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 的吸收截面 σ<sub>a</sub> 可通过吸收光谱进行计算. 根据 McCumber 理论<sup>[22]</sup>, 跃迁<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的受激发射截面 σ<sub>e</sub> 可由跃迁<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 的吸收截面得到

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \exp[(\epsilon - h\nu) / kT], \quad (2)$$

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<sup>3+</sup> 离子从基态<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 激发到能级<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 所需要的自由能, 应用文献<sup>[23]</sup>的方法进行计算, 求得 ε = 6552cm<sup>-1</sup>, k 为波尔兹曼常数, ν 为声子频率, T 为样品温度. 图 5 为玻璃(50 - x)SiO<sub>2</sub>-xBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50PbF<sub>2</sub> (x = 0, 3, 5, 8, 10, 13, 15 mol%) 的峰值吸收截面 σ<sub>a</sub><sup>p</sup> 和受激发射截面 σ<sub>e</sub><sup>p</sup>. 根据 Judd-Ofelt 理论, 受激发射截面 σ<sub>e</sub><sup>peak</sup> 与折射率成正比<sup>[4]</sup>, 由图 5 可知, 当 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量不低于 5mol% 时, σ<sub>e</sub><sup>p</sup> 都大于 0.7 × 10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup>, 主要是因为玻璃基质具有较大的折射率, 但是 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量在 5—15mol% 范围内, σ<sub>e</sub><sup>p</sup> 略有改变, 表明 σ<sub>e</sub><sup>p</sup> 与玻璃基质的折射率不成线性的比例关系.

不同基质玻璃中 Er<sup>3+</sup> 离子<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 跃迁发射的 FWHM σ<sub>e</sub><sup>p</sup> 和 FWHM × σ<sub>e</sub><sup>peak</sup> 值如表 2 所示. σ<sub>e</sub><sup>peak</sup> 和 FWHM 对于光纤放大器实现带宽宽和高增益放大非常重要. 光纤放大器的带宽特性可以用 FWHM × σ<sub>e</sub><sup>peak</sup> 的乘积来衡量, 乘积越大, 带宽特性越好. 由表 2 可知, Er<sup>3+</sup> 掺杂 SBP3 玻璃具有较大的 FWHM × σ<sub>e</sub><sup>peak</sup> 值, 其值与铋酸盐和铋酸盐玻璃相当, 大于磷酸盐、锗酸和硅酸盐玻璃.

表 2 不同基质玻璃中 Er<sup>3+</sup> 离子<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 跃迁的 FWHM σ<sub>e</sub><sup>peak</sup> 和 FWHM × σ<sub>e</sub><sup>peak</sup> 比较

玻璃	SBP3	铋酸盐 <sup>[10]</sup>	碲酸盐 <sup>[9]</sup>	锗酸盐 <sup>[8]</sup>	磷酸盐 <sup>[5]</sup>	硅酸盐 <sup>[24]</sup>
FWHM/nm	0.73	0.70	0.75	0.57	0.64	0.55
σ <sub>e</sub> <sup>p</sup> / 10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup>	64	79	65	42	37	40
σ <sub>e</sub> <sup>p</sup> × FWHM	46.7	55.4	48.8	23.9	23.7	22.0

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

Er<sup>3+</sup> 离子<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级的荧光寿命也是 EDFA 的一个重要参数, <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 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<sup>[11]</sup>. 图 7 为玻璃中 Er<sup>3+</sup> 离子<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级荧光寿命随成分变化的情况. 根据 Judd-Ofelt 理论, Er<sup>3+</sup> 离子的辐射寿命与玻璃基质的折射率成反比, 由于随 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 替换 SiO<sub>2</sub>, 样品的折射率增大, 因此导致了荧光寿命的减小, 荧光寿命还受到基

质玻璃的声子能量的影响, 声子能量越小, 玻璃中无辐射跃迁概率越小, 荧光寿命增加, 由于 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 的声子能量分别为 500cm<sup>-1</sup> 和 1100cm<sup>-1</sup>, 因此随 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 替换 SiO<sub>2</sub>, 将导致基质玻璃声子能量的降低, 从而使荧光寿命增加. 由图 7 可知, 随 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量增加, Er<sup>3+</sup> 离子<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级荧光寿命略有降低表明, 折射率对荧光寿命的影响略大于声子能量对荧光寿命的影响.

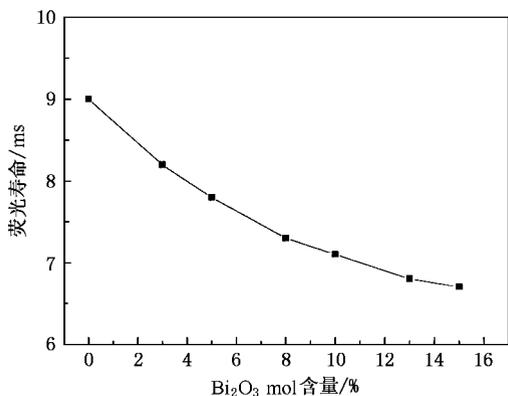


图7 玻璃 $(50-x)\text{SiO}_2-x\text{Bi}_2\text{O}_3-50\text{PbF}_2$  ( $x=0, 3, 5, 8, 10, 13, 15\text{mol}\%$ ) 中  $\text{Er}^{3+}$  离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级荧光寿命

## 4. 结 论

分析了玻璃 $(50-x)\text{SiO}_2-x\text{Bi}_2\text{O}_3-50\text{PbF}_2$  ( $x=0, 3, 5, 8, 10, 13, 15\text{mol}\%$ ) 中  $\text{Er}^{3+}$  离子的吸收光谱、荧光光谱、荧光半高宽、荧光寿命和热稳定性能. 应用 Judd-Ofelt 理论计算了玻璃的强度参数  $\Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ ) 应用 McCumber 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. 随  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量增加  $\Omega_2$  和  $\Omega_6$  先增加, 在  $\text{Bi}_2\text{O}_3\% = 5\text{mol}\%$  时达到最大, 然后略有下降; 而  $\Omega_4$  单调下降. 分析荧光半高宽与  $\Omega_6$  的关系发现,  $\Omega_6$  越大, 荧光半高宽越宽. 掺铒重金属氧氟硅铋酸盐玻璃具有较宽的 FWHM 和较大的受激发射截面, 其热稳定性大于铋酸盐、碲酸盐和氟化物玻璃. 对  $\text{Er}^{3+}$  离子在不同玻璃基质中增益带宽特性的比较发现,  $\text{Er}^{3+}$  掺杂 SBP3 玻璃的增益带宽特性与碲酸盐和铋酸盐玻璃相当, 大于磷酸盐、锗酸盐和硅酸盐玻璃.

[ 1 ] Tanabe S *et al* 2000 *J. Lumin.* **87** - 89 670  
 [ 2 ] Yamada M *et al* 1998 *IEEE Photon. Technol. Lett.* **10** 1244  
 [ 3 ] Yang J H *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 508 [ in Chinese ] [ 杨建虎等 2003 物理学报 **52** 508 ]  
 [ 4 ] Tanabe S 1999 *J. Non-Cry. Solids* **259** 1  
 [ 5 ] Hwang B C *et al* 2001 *IEEE. Photo. Tech. Lett.* **13** 197  
 [ 6 ] Tanabe S *et al* 1992 *Phys. Rev. B* **45** 4620  
 [ 7 ] Soga K *et al* 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **274** 69  
 [ 8 ] Lin H *et al* 2001 *J. Opt. Soc. Am. B* **18** 602  
 [ 9 ] Feng X *et al* 2001 *J. Am. Ceram. Soc.* **84** 165  
 [ 10 ] Yang J H *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 977  
 [ 11 ] Xu S Q *et al* 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 905  
 [ 12 ] Xu S Q *et al* 2003 *Chin. Phys.* ( Accepted )

[ 13 ] Neindre L L *et al* 1999 *J. Non-Cry. Solids* **255** 97  
 [ 14 ] Ding Y *et al* 2000 *Optical Material* **15** 123  
 [ 15 ] Wang J S *et al* 1994 *J. Non-Cry. Solids* **178** 109  
 [ 16 ] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 70  
 [ 17 ] Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511  
 [ 18 ] Tanabe S 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 8451  
 [ 19 ] Pauling L 1929 *J. Am. Chem. Soc.* **51** 1010  
 [ 20 ] Tanabe S 1996 *J. Non-Cryst. Solids* **196** 101  
 [ 21 ] Weber M J 1967 *Phys. Rev.* **157** 262  
 [ 22 ] McCumber D E 1964 *Phys. Rev. A* **134** 299  
 [ 23 ] Miniscalco W J and Quimby R S 1991 *Opt. Lett.* **16** 258  
 [ 24 ] Zou X and Izumitani T 1993 *J. Non-Cry. Solids* **162** 68

# Spectroscopic properties of $\text{Er}^{3+}$ -doped heavy metal oxyfluoride bismuth silicate glasses \*

Ma Hong-Ping<sup>1)</sup> Xu Shi-Qing<sup>2)†</sup> Jiang Zhong-Hong<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Department of Mechanical and Electrical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310012, China)

<sup>2)</sup> Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

( Received 24 June 2003 ; revised manuscript received 18 August 2003 )

## Abstract

The absorption spectra, fluorescence spectra, fluorescence lifetime and thermal stability of  $\text{Er}^{3+}$  -doped  $(50-x)\text{SiO}_2-x\text{Bi}_2\text{O}_3-50\text{PbF}_2$  ( $x = 0, 3, 5, 8, 10, 13, 15 \text{ mol}\%$ ) glasses were investigated. The intensity parameters  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ) were calculated by Judd-Ofelt theory, and the stimulated emission cross-sections of  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  transitions were calculated by McCumber. The results showed that the FWHM value is related to the  $\Omega_6$  parameter, and the larger the  $\Omega_6$  parameter, the broader the FWHM. Compared with other glass hosts, the gain bandwidth property of  $\text{Er}^{3+}$  -doped SBP3 glass is close to those of tellurite and bismuth glasses, and much greater than those of silicate, a phosphate and germanate glass, which shows that  $\text{Er}^{3+}$  -doped heavy metal oxyfluoride bismuth silicate glasses can be used as host materials for broadband optical amplifier.

**Keywords** : heavy metal oxyfluoride silicate bismuth glasses, spectroscopic properties,  $\text{Er}^{3+}$  ion, Judd-Ofelt parameter

**PACC** : 4270C, 4270, 7840

\* Project supported by the National Nature Science Foundation of China ( Grant No. 60207006 ), and the Light Technology Program from the Shanghai Science and Technology Commission, China ( Grant No. 022261046 ).

† E-mail : shiqingx75@hotmail.com ; Tel 021-59914293.