

文章编号: 1000-7032(2006)04-0469-05

# Er<sup>3+</sup> 掺杂的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 玻璃的光谱性质

杨艳民<sup>1,2,3</sup>, 陈宝玖<sup>1,2\*</sup>, 王 成<sup>1,2</sup>, 任国仲<sup>1,2,3</sup>, 王晓君<sup>1,2</sup>, 夏海平<sup>4</sup>

(1. 中国科学院 激发态物理重点实验室, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;

3. 中国科学院 研究生院, 北京 100049; 4. 宁波大学 光电子功能材料重点实验室, 浙江 宁波 315211)

**摘要:** 测试了 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 玻璃中的 Er<sup>3+</sup> 离子的吸收光谱、发射光谱、<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 的荧光寿命、拉曼光谱, 及 OH<sup>-</sup> 的傅里叶红外吸收光谱。应用 Judd-Ofelt 理论计算了该玻璃中的 Er<sup>3+</sup> 离子的 J-O 参数、振子强度、<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级的寿命, 从而利用测得的 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 的荧光寿命得出了 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级的量子效率 (15%)。由于较低量子效率可能与 OH<sup>-</sup> 有关, 所以计算了玻璃中的 OH<sup>-</sup> 浓度, 发现其浓度较高 (1.66 × 10<sup>19</sup> cm<sup>-1</sup>, 相当于 Er<sup>3+</sup> 浓度的 3 倍)。应用 McCumber 理论和四能级模型计算了 Er<sup>3+</sup> 离子的受激发射截面和荧光发射光谱的半峰全宽, 结果与通过吸收光谱计算所得基本吻合。根据透射率和折射率的关系计算了折射率, 发现和测量值相差很大, 说明有较大的散射, 通过拉曼光谱和显微镜测试, 认为是玻璃中的微小气泡造成的。

**关键词:** Judd-Ofelt 理论; 量子效率; McCumber 理论; 四能级模型; OH<sup>-</sup> 浓度

中图分类号: O482.31

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

## 1 引 言

Er<sup>3+</sup> 玻璃是一种重要的激光材料, 其激光发射峰值在 1.53 μm, 对眼睛安全, 并且在光通信的第三通信窗口, 可用于光通信的信号光放大。随着计算机网络和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<sup>[1]</sup>, 传统的掺铒的硅质放大器由于其带宽的限制而不能满足这种需求。由于稀土掺杂的光纤放大器具有许多独特的优点, 因此人们开始努力寻找一种新型具有宽带和高增益的稀土掺杂光纤基质材料。掺铒的碲酸盐玻璃在光通信第三窗口 1.53 μm 处具有较大的受激发射截面和较宽的荧光半峰全宽, 是实现光纤放大器的较为吸引人的基质<sup>[2,3]</sup>, 但其较差的玻璃热稳定性和严重的上转换发光性质以及昂贵的原材料价格限制了它在实际中的应用。掺铒碲酸盐玻璃在 1.53 μm 处也有较宽的受激发射截面和较宽的荧光半峰全宽, 并且热稳定性较好, 但增益差。本文研究了一种 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 玻璃, 分析了 Er<sup>3+</sup> 的吸收光

谱、发射光谱, 利用 Judd-Ofelt 理论计算了 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 的量子效率, 应用 McCumber 理论和四能级模型计算了 Er<sup>3+</sup> 离子的受激发射截面和发射光谱的荧光半峰全宽, 并且与通过吸收谱计算的结果进行了比较, 进一步验证了 McCumber 理论。用拉曼光谱和显微镜, 证实微小气泡的存在。通过傅里叶红外吸收光谱计算了 OH<sup>-</sup> 的浓度。

## 2 实 验

### 2.1 实验方法

样品制备所需材料均为分析纯, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 分别以 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 形式引入, 它们的量的比为 40:20:40。Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的质量分数为 3.0%。称取混合料 10 g, 充分混合, 搅拌均匀, 放入铂金坩埚中于 900 ~ 1 000 °C 的硅碳棒电炉中熔化 30 min, 将熔融液体倒入预热的铜模上, 放入马弗炉中进行退火, 退火温度 400 °C。保持 2 h 后, 以 10 °C/h 的速度降至室温, 将退火后的玻璃研磨, 抛光, 制成 10 mm × 10 mm × 1 mm 的样品进行光谱测试。

收稿日期: 2005-09-27; 修订日期: 2006-03-03

基金项目: 国家“863”计划 (2002AA311160); 国家自然科学基金 (50172046, 50102006); 吉林省自然科学基金 (20030514-2, 1999514); 吉林省杰出青年基金 (20040113) 资助项目

作者简介: 杨艳民 (1972-), 男, 内蒙古赤峰人, 博士研究生, 主要从事稀土掺杂玻璃材料的研究。

\*: 通讯联系人; E-mail: mihuyym@sina.com, Tel: (0431)6176338

## 2.2 仪器

吸收光谱用 Shmandzu\UV\3101PC 型分光光度仪,测量范围是 400~1 800 nm,波长步进为 0.5 nm;发射光谱用 980 nm InGaAs 二极管激发,激发寿命测量是由 OPO 的脉冲激光激发;单色仪为 TRIAX-550;红外吸收用 Bio-Rad-FTS-3000 型傅里叶光谱仪;折射率用法国 JY 公司生产的 UVISEL SPME 型椭圆偏仪。除傅里叶光谱仪在液氮温度下,其余都在室温下测试。

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构分析

图 1 所示为通过椭圆偏振仪测试得到的硼铈硅玻璃的折射率,本文同时通过透过率与折射率的关系  $T=4n/(n+1)^2$  计算了折射率,发现相差很大。图 2 为硼铈硅玻璃的透过率,可以看到,它的透过率较低,这说明玻璃内的散射很严重。为了找到散射的原因,对该玻璃进行了微区拉曼散射分析,结果否定了微晶的存在。当把玻璃放在显微镜下观察时,发现有很多微小的气泡。所以,

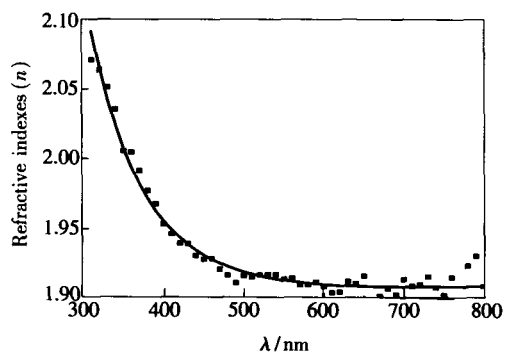


图 1 样品的折射率对波长的依赖关系(数据点为实验测量值;实线为拟合曲线)

Fig. 1 Dependence of refractivity on the wavelength (dot: experimental, solid line: fitting curve).

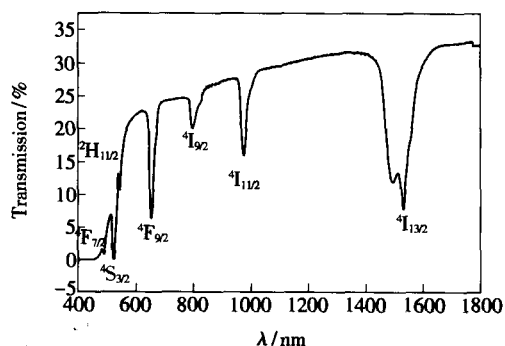


图 2 硼铈硅玻璃的透过率曲线

Fig. 2 Transmission spectra of  $\text{Er}^{3+}$  doped as prepared glass.

认为造成折射率相差很大的原因是玻璃内存在微小的气泡。

### 3.2 光谱分析

图 3 所示为硼铈硅玻璃的吸收光谱,其中的七个吸收峰分别对应 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$ ,  $^4\text{I}_{13/2}$  的吸收。根据这些实验数据和 Judd-Ofelt 理论,得到了各个能级谐振子强度、跃迁几率,并计算寿命、分支比<sup>[4]</sup>,数据列于表 1。图 4 所示为 1.53  $\mu\text{m}$  荧光衰减曲线,通过单指数拟合得到了 1.53  $\mu\text{m}$  测试寿命为 0.71 ms。在稀土掺杂的荧光玻璃中,能级量子效率可以用公式  $\eta = \tau_{\text{exp}}/\tau_{\text{cal}}$  计算,其中  $\tau_{\text{exp}}$  和  $\tau_{\text{cal}}$  分别代表实验寿命和计算寿命。通过计算,量子效率仅为 15%。较低的量子效率可能与氧化硼的高声子能量 ( $1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ ) 有关,因为较高的声子能量会使 $^4\text{I}_{13/2}$  能级的无辐射弛豫增加,从而使 1.53  $\mu\text{m}$  的量子效率降低;也可能与  $\text{HO}^-$  的振动有关,因为两个  $\text{HO}^-$  的振动正好与 $^4\text{I}_{13/2}$  能级匹配。为了进一步研究低量子效率的原因,对该玻璃进行傅里叶吸收光谱测试,结果如图 5 所示。图中出现两个吸收峰:  $2\ 600, 3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 。通过如下公式可

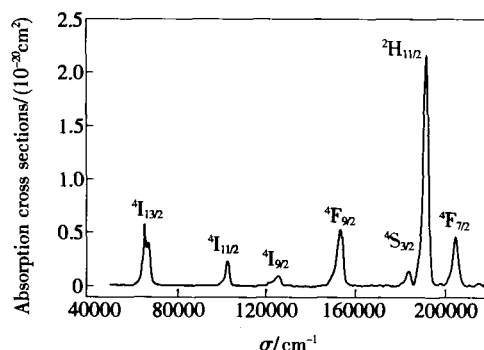


图 3 硼铈硅玻璃的吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectra of  $\text{Er}^{3+}$  doped as prepared glass.

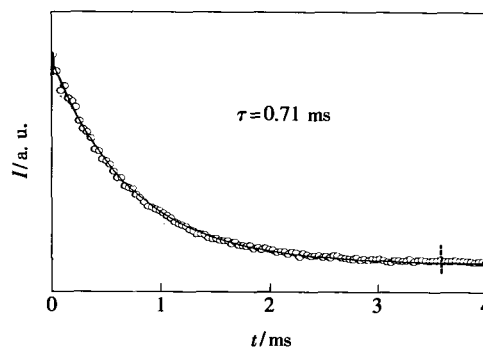


图 4 1.53  $\mu\text{m}$  的荧光衰减曲线

Fig. 4 Fluorescent decay for transition  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ .

表 1 钇离子能级跃迁的跃迁波长(波数), 理论振子强度, 跃迁几率, 分支比, 及辐射寿命

Table 1 Transition wavelengths(wavenumber), theoretical oscillator strengths, transition rates, branch ratios and radiative lifetimes for some transitions of Er<sup>3+</sup>.

Initial levels	Final levels	Transition wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Oscillator strengths (10 <sup>-8</sup> )		Transition rate (s <sup>-1</sup> )		Branch ratios (%)	Radiative lifetime (ms)
			E-D	M-D	E-D	M-D		
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> →	<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub>	1 378	29.29		1.36		0.000 2	
	<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	2 132	0.37		0.04		0	
	<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	5 260	13.21	54.07	8.98	34.72	0.007 9	
	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	8 118	121.79		197.18		0.035 4	0.18
	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	10 369	130.98		345.98		0.063 8	
	<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	14 003	153.88		741.29		0.133 2	
	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	20 498	410.21		4 234.43		0.761 0	
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> →	<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	754	3.37		0.04		0	
	<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	3 882	88		32.58		0.35	
	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	6 740	117.37		131		1.39	0.11
	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	8 991	50.8		100.89		1.07	
	<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	12 625	44.54		174.44		1.85	
	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	19 120	999.3		8 975.02		95.34	
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> →	<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	3 128	3.49		0.83		0.03	
	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	5 986	104.52		92.01		3.71	
	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	8 237	33.45		55.76		2.25	0.40
	<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	11 871	197.61		684.14		27.57	
	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	18 366	198.96		1 648.76		66.44	
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> →	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	2 858	26.03		5.22		0.24	
	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	5 109	46.53		29.84		1.38	0.46
	<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	8 743	55.5		104.22		4.82	
	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	15 238	354.67		2 023.23		93.56	
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> →	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	2 251	11.01	33.38	1.37	4.16	2.02	
	<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	5 885	82.82		70.47		25.7	3.65
	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	12 380	52.63		198.17		72.28	
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> →	<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	3 634	84.8	59.71	27.51	19.37	18.64	3.98
	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	10 129	81.18		204.62		81.36	
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> →	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	6 493.5	131.09	69.17	135.8	71.66	100	4.82

对 HO<sup>-</sup> 的浓度进行估计,

$$N_{OH} = \left( \frac{N}{\epsilon L} \right) \ln \frac{1}{T}$$

其中  $N$  是阿伏加德罗常数,  $L$  是玻璃的厚度(单位 cm),  $N_{OH}$  是 HO<sup>-</sup> 在玻璃中的摩尔吸收系数(在这里采用了在硅玻璃中的摩尔吸收系数  $49.1 \times 10^3$

cm<sup>2</sup>/mol<sup>[5]</sup>),  $T$  为透过率, 估算得 HO<sup>-</sup> 浓度为  $1.66 \times 10^{19}$  cm<sup>2</sup>/mol, 相当于 Er<sup>3+</sup> 浓度的 3 倍, 这可能是 1.53 μm 量子效率低的主要原因。

发射截面一般是通过测得的发射光谱, 利用 Fachtbauer-Ladengbuig 理论计算得到。由于自吸收的存在, 很多玻璃基质的发射光谱很难得到, 从

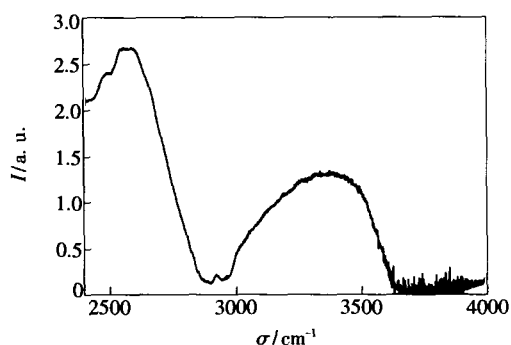
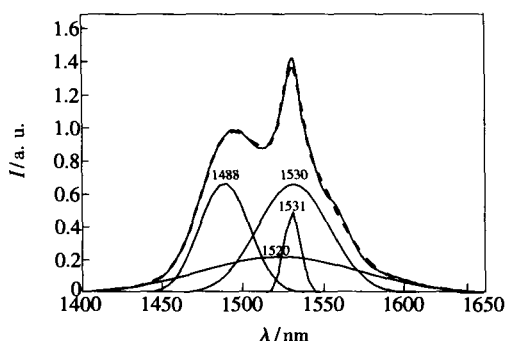
图 5 HO<sup>-</sup> 的傅里叶红外吸收光谱Fig. 5 FTIR absorption spectra of OH<sup>-</sup> group.图 6 四能级模型拟合的 Er<sup>3+</sup> 玻璃的吸收谱

Fig. 6 Absorption spectra fitting by the four-level model.

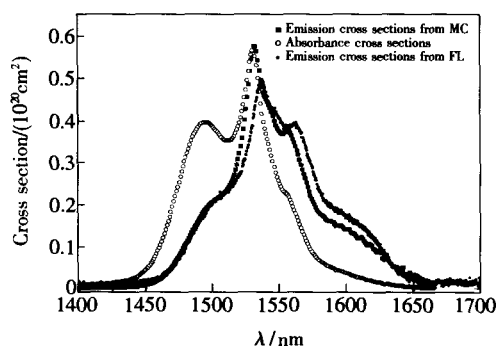


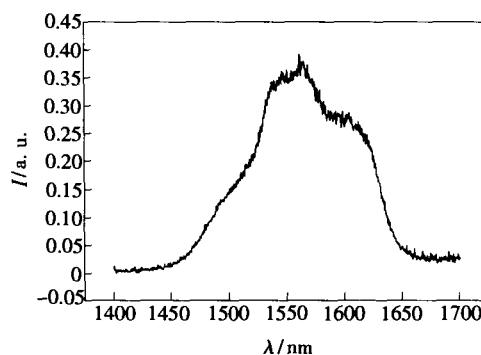
图 7 硼铋硅玻璃吸收截面和发射截面比较

Fig. 7 Absorption and emission cross section for Er<sup>3+</sup> at 1.5 μm.

而无法得到发射截面。McCumber 理论是得到发射截面的很好的办法,可是由于<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>和<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>的 15 个 Stark 能级无法确切得到,使计算遇到困难。这

里采用了四能级模型<sup>[6]</sup>(认为<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>和<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>分别分裂出两个能级)进行拟合,得到各能级的值,然后计算出发射截面,结果如图 6、7 所示。

为了减少自吸收的影响,我们把样品抛得很薄(约 0.1 mm),得到了<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>能级的发射光谱(如图 8)。利用 Fachtbauer-Ladengbuig 理论得到了发射截面与用 McCumber 理论得到的发射截面相比较(如图 7),发现基本相同,从而证实了 McCumber 理论的正确性。

图 8 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级的发射光谱Fig. 8 Emission spectrum of <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> level.

## 4 结 论

鉴于计算的折射率和测得的折射率相差很大,经拉曼光谱分析并通过显微镜的观察,认为这个差别是玻璃中的气泡造成的。应用 Judd-Ofelt 理论计算了该玻璃中的 Er<sup>3+</sup> 离子的 J-O 参数,振子强度,<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 的荧光寿命,并测试了的实际寿命,根据公式计算得到的量子效率仅 15%。利用傅里叶红外吸收光谱,计算了 HO<sup>-</sup> 的浓度,发现其浓度很高(是 Er<sup>3+</sup> 离子浓度的 3 倍),所以认为较低的量子效率主要是较高的 HO<sup>-</sup> 的浓度所致。利用四能级模型和 McCumber 理论计算的发射截面与用 Fachtbauer-Ladengbuig 理论计算的发射截面比较,结果吻合的很好,证明了 McCumber 理论的正确性。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Jha A, Shen S, Naftaly M. Structural origin of spectral broadening of 1.5 μm emission in Er<sup>3+</sup>-doped tellurite glasses [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, **62**(10):6215-6227.
- [ 2 ] Sandrine H, Jiang S, Peng X, et al. Er<sup>3+</sup> doped boro-tellurite glasses for 1.5 μm broadband amplification [J]. *Opt. Mater.*, 2004, **25**(1):149-156.

- [ 3 ] Li Jiacheng, Li Shunguang, Hu Hefeng, *et al.* Effect of radiative trapping on spectroscopic properties of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped tungsten-tellurite glasses [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2004, **25**(6):661-666 (in Chinese).
- [ 4 ] Dhiraj K S, William M B, John J P, *et al.* Judd-Ofelt analysis of the  $\text{Er}^{3+}$  ( $4f^{11}$ ) absorption intensities in  $\text{Er}^{3+}$ -doped garnets [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(5):2602-2607.
- [ 5 ] Feng X, Tanabe S, Hanada T. Hydroxyl groups in erbium-doped germanotellurite glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, **281**(1-3):48-54.
- [ 6 ] Sun J, Zhang J, Luo Y, *et al.* Spectral components and their contributions to the 1.5  $\mu\text{m}$  emission bandwidth of erbium-doped oxide glass [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **94**(3):1325-1328.

## Spectroscopic Properties of $\text{Er}^{3+}$ Doped $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glasses

YANG Yan-min<sup>1,2,3</sup>, CHEN Bao-jiu<sup>1,2</sup>, WANG Cheng<sup>1,2</sup>,  
REN Guo-zhong<sup>1,2,3</sup>, WANG Xiao-jun<sup>1,2</sup>, XIA Hai-ping<sup>4</sup>

(1. Key Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

4. Key Laboratory of Photo-electronic Materials, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

**Abstract:** Erbium-doped fiber amplifiers (EDFAs) with wide and flat gain spectra in telecommunication windows are the key issues for dense wavelength division multiplexing (DWDM) optical network systems. However, the traditional commercialized EDFAs are made of  $\text{SiO}_2$ -based material in which  $\text{Er}^{3+}$  ions show a narrow emission bandwidth for the  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  transition. Many methods have been investigated to broaden and flatten the gain spectra of the traditional EDFAs in order to meet the capacity demand. Recently, tellurite glasses have received considerable attention in EDFAs for the broad bandwidth of over 70 nm, which meets the transmission capacity of DWDM systems. Nevertheless, the bad thermal stability and the high up-conversion become the unsolvable obstacle. Compared to tellurite, borate is a better glass-former compound and has higher stability, larger phonon energy and broad bandwidth.

We prepared  $\text{Er}^{3+}$  doped  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses according to the following molar composition: 40%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 20%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 40%  $\text{SiO}_2$ , and 3.0%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  is added to dope the glasses. The absorption spectra for  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{OH}^-$  group, emission spectra and luminous decay for the transition  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  were measured. According to the standard J-O procedure the intensity parameters for the  $\text{Er}^{3+}$  in the prepared glass were obtained. The concentration of  $\text{OH}^-$  group and inner quantum efficiency for  ${}^4\text{I}_{13/2}$  level were estimated. It is validated that the lower quantum efficiency is caused by the higher content of  $\text{OH}^-$  group, about 3 times of  $\text{Er}^{3+}$  content. On the base of McCumber theory, the stimulated emission cross section for the  ${}^4\text{I}_{13/2}$  level was derived and found to be in better agreement with the results calculated by using the emission spectra.

We draw a conclusion that it is essential for the borate used in EDFAs to decrease the higher content of  $\text{OH}^-$  group despite of higher stability, larger phonon energy and broad bandwidth.

**Key words:** Judd-Ofelt theory; quantum efficiency; McCumber theory; the four-level model;  $\text{OH}^-$  content