铒铋共掺硼酸盐玻璃的光谱特性

高艳阳 金 露 汤国玉 赵 健 徐晓峰 康智慧 韦 珏 (吉林大学物理学院,吉林 长春 130012)

摘要 采用氧化物高温熔融的方法制备出铒铋共掺的硼酸盐玻璃,并对其吸收光谱和发射光谱进行了研究。应用 Judd-Ofelt 理论计算了铒铋共掺硼酸盐玻璃的 3 个强度参数 Ω_{λ} (λ =2,4,6),分别为 Ω_{2} =3.8249×10⁻²⁰ cm², Ω_{4} = 1.6805×10⁻²⁰ cm², Ω_{6} =1.5069×10⁻²⁰ cm²。在此基础上,计算了电偶极跃迁的光谱强度 S_{ed} ,自发辐射跃迁几率 A 以及吸收截面 σ_{es} (ν)等参数。根据 McCumber 理论,计算了能级⁴ I_{13/2}→⁴ I_{15/2}跃迁的半峰全宽和受激发射截面,结 果表明铒铋共掺硼酸盐玻璃的半峰全宽可达 69.68 nm。

关键词 光谱学;硼酸盐玻璃;Judd-Ofelt理论;吸收光谱;发射光谱

中图分类号 O433 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/CJL201340.1215002

Spectral Properties of Er³⁺-Bi³⁺ Co-Doped Borate Glasses

Gao Yanyang Jin Lu Tang Guoyu Zhao Jian Xu Xiaofeng Kang Zhihui Wei Jue (Physics College, Jilin University, Changchun, Jilin 130012, China)

Abstract The Er^{3+} - Bi^{3+} co-doped borate glasses are fabricated by the method of oxide high-temperature melting. The absorption and emission spectra are studied. The intensity parameters Ω_{λ} (λ =2,4,6), determined by Judd-Ofelt theory, are calculated to be $\Omega_2 = 3.8249 \times 10^{-20}$ cm², $\Omega_4 = 1.6805 \times 10^{-20}$ cm² and $\Omega_6 = 1.5069 \times 10^{-20}$ cm², respectively. The spectral intensity of the electric dipole transitions, the spontaneous radiative transition probabilities and the absorption cross-sections are also calculated. The full width at half maximum (FWHM) and stimulated emission cross-sections of ${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ transition are calculated by McCumber theory. The results show that the FWHM of Er^{3+} -Bi³⁺ co-doped borate glasses can reach 69.68 nm.

Key words spectroscopy; borate glasses; Judd-Ofelt theory; absorption spectra; emission spectra OCIS codes 300.6170; 300.1030; 300.2140; 300.3700

1 引 言

随着光通信系统的迅速发展以及波分复用技术 的日益成熟,对用于补偿传输损耗的光放大器带宽 和增益平坦化都提出了更高的要求。掺铒光放大器 的工作波长正好位于光纤通信最低损耗窗口 1530 nm 波段^[1-4],因而围绕铒离子的敏化以提高光放大 器的增益或带宽具有重要的研究价值。掺铒光放大 器主要以玻璃为基底,其中有较大受激发射截面的 碲酸盐和磷酸盐玻璃曾被人们广泛关注,但是,碲酸 盐热稳定性较差且其价格昂贵,使其很难得到实际 应用^[5],且在磷酸盐玻璃中掺杂铒离子浓度较高时 易产生对放大不利的浓度淬灭效应^[6]。研究发现, 硼酸盐玻璃是一种光学性能优良的激光玻璃材料, 具有近红外可见区透光率高、熔融温度低、化学稳定 性良好、受激发射截面大、制备工艺简单等特点,且 在硼酸盐玻璃中可以掺杂浓度较高的铒离子^[7-12]。 如果在硼酸盐玻璃基质材料中同时引入铒离子和铋 离子,则可以有效地实现谱带加宽。

本文采用氧化物高温熔融的方法制备了一种铒 铋共掺硼酸盐玻璃,测试了其吸收光谱和发射光谱,

收稿日期: 2013-06-14; 收到修改稿日期: 2013-08-05

基金项目:国家基础科学人才培养基金(J1103202)

作者简介:高艳阳(1988—),女,硕士研究生,主要从事光电功能材料与器件等方面的研究。

E-mail: yygao11@mails.jlu.edu.cn

导师简介:韦 珏(1975—),男,博士,副教授,主要从事光电功能材料与器件等方面的研究。 E-mail: weijue@jlu.edu.cn(通信联系人)

并利用 Judd-Ofelt 理论计算了该玻璃的 Ω_λ 参数、电 偶极跃迁的谱线强度、自发辐射跃迁几率和吸收截 面,另外又利用 McCumber 理论计算了玻璃发射光 谱的半峰全宽(FWHM, f_{FWHM})及发射截面等,通过 与其他玻璃材料的比较分析,发现铒铋共掺硼酸盐 玻璃具有较大的光谱强度值和受激发射截面与半峰 全宽的乘积值。

2 实 验

铒铋共掺硼酸盐玻璃采用纯度为 99.5%的硼 砂(Na₂B₄O₇ • 10H₂O)、99.0%的氧化铋(Bi₂O₃)和 氧化铒(Er₂O₃)为原料。将原料充分研磨后加入刚 玉坩埚,待气氛炉稳定在 1000 ℃时将坩埚放入,经 过熔化,反应,澄清,均化,退火等一系列过程,最后 自然冷却至室温。退火后的玻璃经切割、抛光后,分 别进行吸收光谱和发射光谱的测试。

折射率采用 BM-2WAJ 型阿贝折射仪测试;吸 收光谱采用 vaSpec-2048 型双通道光纤光谱仪来测 量,该光纤光谱仪光源发出的光波长范围为 200~ 1100 nm;发射光谱采用 MS9710C 型光谱分析仪进 行测试,抽运光源为 980 nm 激光器。所有测试均 在室温下进行。

3 实验结果与讨论

3.1 吸收光谱和 Judd-Ofelt 理论分析

图 1 为玻璃样品的吸收光谱,玻璃组分为(质量 分数):49% B₂O₃、29% Bi₂O₃、22% Na₂O, Er₂O₃ 掺 杂浓度为 1.15%(摩尔分数),各吸收峰对应的能级 在图 1 中标出。





稀土离子的发光强度可以用 Judd-Ofelt 理论进行分析^[13-14]。按照 Judd-Ofelt 理论,电偶极跃迁振子强度可表示为

$$P_{\rm ed} = \frac{8\pi^2 mc\nu}{3h(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \times$$
$$\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle 4f^N(\alpha SL)J || U^{(\lambda)} || 4f^N(\alpha' S'L')J' \rangle|^2,$$
(1)

式中 *m* 为电子质量,*c* 为光速,*v* 为波数(cm⁻¹),*n* 为材 料的折射率,*h* 为普朗克常量,*J* 为发生跃迁的角动量 量子数, Ω_{λ} 为光学跃迁强度参数。另外单位张量约化 矩阵元为 | $\langle 4f^{N}(\alpha SL)J \parallel U^{(\lambda)} \parallel 4f^{N}(\alpha'S'L')J' \rangle |$,与 基 质 材 料 无 关^[15], 令 $U(\lambda) =$ | $\langle 4f^{N}(\alpha SL)J \parallel U^{(\lambda)} \parallel 4f^{N}(\alpha'S'L')J' \rangle |^{2}$ 。

各种谱项的实验振子强度可根据吸收光谱求得:

$$P_{\rm ex} = \frac{mc^2}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) \, \mathrm{d}\nu, \qquad (2)$$

式中*m* 为电子质量,*c* 为光速,*e* 为电子电量,*N* 为单位 体积内稀土离子的数目, $\alpha(\nu)$ 为用波数表示的对应能 级的吸收系数。实验振子强度包括电偶极跃迁和磁偶 极跃迁振子强度,由于磁偶极跃迁的选择定则是: ΔJ = 0,±1(不考虑0→0跃迁),因此从基态⁴I_{15/2}到激发 态⁴I_{13/2}、⁴I_{11/2}、⁴I_{9/2}、⁴S_{3/2}、²H_{11/2}的跃迁中,只有基 态⁴I_{15/2}到激发态⁴I_{13/2}这个过程涉及到磁偶极跃迁, 其余 5 个过程都只含有电偶极跃迁^[16]。这里研究 的几个跃迁均不涉及磁偶极跃迁,只有电偶极跃迁, 因此由(1)式和(2)式可得

$$P_{\rm ed} = \frac{mc^2}{\pi e^2 N} \int_{\alpha} (\nu) \, \mathrm{d}\nu =$$
$$\frac{8\pi^2 mc_{\nu}}{3h(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \times \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} U(\lambda). \quad (3)$$

由(3)式可得

$$\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} U(\lambda) = \left[\frac{mc^2}{\pi e^2 N} \int_{\alpha} \alpha(\nu) d\nu \right] / \left[\frac{8\pi^2 mc\nu}{3h(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \right].$$
(4)

最后利用软件 Matlab7.0 矩阵计算出 Judd-Ofelt 强度参数分别是: $\Omega_2 = 3.8249 \times 10^{-20}$ cm², $\Omega_4 = 1.6805 \times 10^{-20}$ cm², $\Omega_6 = 1.5069 \times 10^{-20}$ cm²。 根据 Judd-Ofelt 强度参数 Ω_{λ} , 由(5)~(7)式计算电 偶极跃迁的光谱强度 S_{ed} ,自发辐射跃迁几率 A 和 吸收截面 $\sigma_{as}(\nu)$:

$$S_{\text{ed}} = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle 4f^{N}(\alpha SL)J \| U^{(\lambda)} \| 4f^{N}(\alpha'S'L')J' \rangle \right|^{2},$$
(5)

$$A = A_{\rm ed} = \frac{64\pi^4 e^2 \nu^3}{3h(2J+1)} \frac{n (n^2+2)^2}{9} S_{\rm ed}, \quad (6)$$

$$\sigma_{\rm as}(\nu) = \frac{\alpha(\nu)}{N}.$$
 (7)

计算得到的电偶极跃迁光谱强度 S_{ed} ,自发辐射跃迁 几率 A 及吸收截面 $\sigma_{as}(\nu)$ 如表 1 所示。将掺铒铋硼酸 盐玻璃与其他玻璃相比,除了⁴ $I_{15/2} \rightarrow {}^{2}H_{11/2}$ 跃迁 S_{ed} 值处于中等位置,其他几个跃迁的 S_{ed} 值均最大。 S_{ed} 值越大,相应发射光谱的带宽越宽、增益越平坦^[17]。

表1 计算所得样品玻璃中的电偶极跃迁光谱强度、自发辐射跃迁几率和吸收截面

Table 1 Spectral intensity of the electric dipole transitions, spontaneous radiative transition probabilities and absorption cross-sections of $Er^{3+}-Bi^{3+}$ co-doped borate glass

	-			
Transition	$\bar{\nu} \ / cm^{-1}$	$S_{ m ed}/(10^{-20}~{ m cm}^2$)	$A_{ m ed}/{ m s}^{-1}$	$\sigma_{\rm as}(\nu)/(10^{-20}~{\rm cm}^2)$
${}^4\operatorname{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\operatorname{I}_{11/2}$	10254	0.7011	226	1.05
4 I _{15/2} $\rightarrow {}^{4}$ I _{9/2}	12515	0.2537	149	0.85
4 I _{15/2} $\rightarrow {}^{4}$ F _{9/2}	15375	1.6512	1800	1.39
4 I _{15/2} $\rightarrow {}^{4}$ S _{3/2}	18414	0.3443	645	0.97
${}^4 I_{15/2} \rightarrow {}^2 H_{11/2}$	19208	3.5205	7484	2.34

3.2 发射光谱

在 980 nm 激光二极管激发下, 铒离子首先被 激发至能级⁴I_{11/2},由于⁴I_{11/2}能级寿命较短, 快速弛 豫到⁴I_{13/2}能级, 然后从从激发态⁴I_{13/2}跃迁到基 态⁴I_{15/2}。图 2 为铒离子在该玻璃基底中从激发 态⁴I_{13/2}到基态⁴I_{15/2}跃迁的发射光谱, Er_2O_3 的掺杂 浓度为 1. 15%(摩尔分数)。





Fig. 2 Emission spectrum of ${}^4\,I_{13/2}\!\rightarrow\!{}^4\,I_{15/2}$ transition of Er^{3+} ion in sample glass

McCumber 理论^[17-20]常用于稀土离子发射截 面的计算,根据 McCumber 理论可得铒离子在频率 ν 处的受激发射截面 $\sigma_{es}(\nu)$ 与吸收截面的关系为

 $\sigma_{es}(\nu) = \sigma_{as}(\nu) \exp[(E - h\nu)/kT],$ (8) 式中 ν 为光频率, h 为普朗克常量, k 为波尔兹曼常数, E 为铒离子从态⁴ I_{13/2} 到基态⁴ I_{15/2} 的平均跃迁能量, 值为 1.3 × 10⁻¹⁹ J, T 为样品温度, $\sigma_{as}(\nu)$ 为基态⁴ I_{15/2} 向激发态⁴ I_{13/2} 跃迁的吸收截面, 通过吸收光 谱求得值为 1.35×10⁻²⁰ cm²。

此外,半峰全宽的值可以利用软件 Origin8.0 拟合直接得到,图 2 拟合后可得铒离子在该玻璃基 底中从激发态⁴ I_{13/2} 到基态⁴ I_{15/2} 跃迁的发射光谱的 半峰全宽为 69.68 nm。

不同基质玻璃中铒离子⁴ $I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ 跃迁发射 的参数值如表 2 所示。由表 2 可知,样品玻璃具有 最大的 $\sigma_{es} \times f_{FWHM}$ 值,半峰全宽和发射截面的值对 放大器或激光器的带宽和增益有重要作用, $\sigma_{es} \times f_{FWHM}$ 值越大,增益带宽越宽^[13]。所以铒铋共掺硼 酸盐玻璃的增益带宽大于其他玻璃。

表 2 不同掺铒玻璃的 FWHM 和 f_{FWHM}× σ_{es}参数

Table 2 FWHM and $f_{\rm FWHM} imes \sigma_{\rm es}$ in

different Er³⁺-doped glasses

	$\sigma_{ m es}$	FWHM	$_{\sigma_{ m es}} imes$
	$/(10^{-20} \text{ cm}^2)$	/nm	$f_{\rm FWHM}$
Borate glass	1.49	69.68	103.8
Phosphate glass ^[19]	0.64	37	23.68
Germanate glass ^[19]	0.57	42	23.94
Sillicate glass ^[20]	0.55	40	22
Tellurite glass ^[20]	0.75	65	48.75

另外, Er³⁺在⁴I_{13/2}能级的量子效率也是作为增益 介质必须考虑的重要参量之一。研究表明, 硼酸盐玻 璃中影响其量子效率的因素主要有多声子弛豫、交叉 弛豫以及残留的 OH 基团等^[21]。解决这些问题的思 路是, 一方面, 合理添加重金属氧化物来降低多声子 弛豫速率, 提高⁴I_{13/2}能级的量子效率; 另一方面, 通过 优化 Er³⁺的浓度和玻璃制作工艺(如通过注入 O₂ 鼓 泡进行除水处理等^[22])使交叉弛豫和 OH 基团的影 响降到最低。相关研究留待以后进行。

4 结 论

在对铒铋共掺硼酸盐玻璃的研究中,应用 Judd-Ofelt 理论计算得到样品玻璃的强度参数 $\Omega_2 = 3.8249 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 1.6805 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 1.5069 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。根据强度参数计算电偶 极跃迁的光谱强度 S_{ed} ,自发辐射跃迁几率 A 和吸 收截面 $\sigma_{as}(\nu)$,由此判定除了⁴I_{15/2}→²H_{11/2}跃迁,其 他几个跃迁的 S_{ed} 值均最大。 S_{ed} 值越大,相应发射 光谱的带宽越宽、越平坦。根据 McCumber 理论计 算铒 铋共掺硼酸盐玻璃⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2}跃迁发射的 $\sigma_{es} \times f_{FWHM}$ 值为 103.8,与其他玻璃相比最大,表明 铒铋共掺硼酸盐玻璃具有良好的带宽特性,若经进 一步优化处理,有望成为宽频带放大器和激光器的 合适基质材料。

参考文献

- 1 Chen Caihe. Optical Fiber Communications [M]. Beijing: Electronic Industry Press, 2004. 75-98.
- 陈才和.光纤通信[M].北京:电子工业出版社,2004.75-98.
 2 Chen Jiong, Jia Dongfang, Yang Jingwen, *et al.*. All-fiber passively mode-locked erbium-doped fiber laser with ultra-low repetition rate[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(6): 0602005.
 陈 炯,贾东方,杨敬文,等.超低重复频率全光纤被动锁模掺 铒光纤激光器[J]. 中国激光,2012,39(6): 0602005.
- 3 Zheng Libing, Wang Jianbin, Liang Xu, et al.. Study of polymer optical waveguide amplifier at 1.55 μm wavelength[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(s1): s105003.

郑礼炳,汪建斌,梁 旭,等.1.55 μm 波段聚合物光波导放大器的研究[J]. 中国激光,2012,39(s1): s105003.

4 Wu Xu, Ruan Shuangchen, Liu Chengxiang, *et al.*. Experimental investigation on superfluorescent sources based on erbium-doped photonic crystal fiber [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(3): 0306005.

吴 旭, 阮双琛, 刘承香, 等. 基于掺铒光子晶体光纤超荧光光 源的实验研究[J]. 光学学报, 2012, 32(3): 0306005.

5 Zhao Shilong, Chen Baoyu, Hu Lili. Study on spectroscopic properties of Er³⁺-doped tungsten-tellurite glass [J]. J Chin Ceram Soc, 2004, 32(11): 1430-1436.

赵士龙,陈宝玉,胡丽丽. 掺铒钨碲酸盐玻璃光谱性质的研究 [J]. 硅酸盐学报,2004,32(11):1430-1436.

- 6 Wang Lingfei. The Research of Rare Earth Ion Doped Phosphate Glass Optical Fiber Materials [D]. Changchun: Changchun University of Science and Techonology, 2012. 6-8. 王凌飞. 稀土掺杂磷酸盐玻璃光纤材料的研究[D]. 长春:长春 理工大学, 2012. 6-8.
- 7 A Balakrishna, D Rajesh, Y C Ratnakaram. Structural and photoluminescence properties of Dy³⁺ doped different modifier oxide-based lithium borate glasses[J]. J Lumin, 2012, 132(11): 2984-2991.
- 8 M A Marzouk. Optical characterization of some rare earth ions doped bismuth borate glasses and effect of gamma irradiation[J]. J Mol Struct, 2012, 1019: 80-90.
- 9 N Sdiri, H Elhouichet, C Barthou, *et al.*. Spectroscopic properties of Er³⁺ and Yb³⁺ doped phosphate-borate glasses[J]. J Mol Struct, 2012, 1010: 85-90.

10 S Sanghi, I Pal, A Agarwal, et al.. Effect of $\mathrm{Bi}_2\mathrm{O}_3$ on

spectroscopic and structural properties of Er^{3+} doped cadmium bismuth borate glasses [J]. Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2011, 83(1): 94-99.

11 Bi Ying, Wang Guosheng, Tian Yanwen. Research progress of rare earth borate luminescent material [J]. Materials Review, 2013, 27(1): 34-37.
毕 颖,王国胜,田彦文.稀土硼酸盐发光材料的研究进展[J].

材料导报,2013,27(1):34-37.

12 Jin Lu. Preparation and Characterization of Erbium-Bismuth Co-Doped Borate Glass [D]. Changchun: Jilin University, 2012. 29-43.

金 露. 铒铋共掺硼酸盐玻璃基底的制备及性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2012. 29-43.

- 13 B R Judd. Optical absorption intensities of rare-earth ions[J]. Phys Rev, 1962, 127(3): 750-761.
- 14 G S Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions[J]. J Chem Phys, 1962, 37(3): 511-520.
- 15 Yang Guang, Lü Zengjian. The research on J-O theory of the band strength of rare-earth ions[J]. Physics and Engineering, 2008, 18(5): 21~23.

杨 光,吕增建.稀土离子谱带强度的 Judd-Ofelt 理论的研究 [J].物理与工程,2008,18(5):21-23.

- 16 Zhang Siyuan. Spectroscopy of Rare Earth Ions: Spectral Properties and Spectral Theory [M]. Beijing: Science Press, 2008. 101-148. 张思远. 稀土离子的光谱学:光谱性质和光谱理论[M]. 北京: 科学出版社,2008. 101-148.
- 17 J H Yang, S X Dai, Y F Zhou, *et al.*. Spectroscopic properties and thermal stability of erbium-doped bismuth-based glass for optical amplifier[J]. J Appl Phys, 2003, 93(2): 61-68.
- 18 Sun Jiangting, Zhang Jiahua, Luo Yongshi, *et al.*. Spectra and its bandwidth of the 1.5 μm emission in Er³⁺-doped glass[J]. Journal of Optoelectronics • Laser, 2003, 14(9): 992-995. 孙江亭,张家骅,骆永石,等. Er³⁺掺杂玻璃的 1.5 μm 发射光 谱及其带宽[J]. 光电子 • 激光, 2003, 14(9): 992-995.
- 19 Zhang Yong, Ren Guozhong, Yang Qibin, *et al.*. Spectroscopic properties of Er³⁺-doped germanium bismuthate glass [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(5): 999-1002. 张 勇,任国仲,杨奇斌,等. Er³⁺掺杂的锗铋酸盐玻璃光谱性 质的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(5): 999-1002.
- 20 D E McCumber. Theory of phonon-terminated optical masers[J]. Phys Rev, 1964, 134(2A): A299-A306.
- 21 Qiuping Chen, Monica Ferraris, Daniel Milanese. Novel Erdoped PbO and B₂O₃ based glasses; investigation of quantum efficiency and non-radiative transition probability for 1. 5 μm broadband emission fluorescence[J]. J Non-Cryst Solids, 2003, 324(1-2): 12-20.
- 22 Zhou Yaxun, Wang Dagang, Yang Gaobo, et al.. Enhancement of 1. 53 μm fluorescence intensity of Er-doped tellurite-borate glass series[J]. Journal of Optoelectronics • Laser, 2010, 21(7): 1031-1035.

周亚训,王大刚,杨高波,等. 掺 Er³⁺碲硼酸盐玻璃 1.53 μm 波 段荧光强度提高研究 [J]. 光电子 · 激光, 2010, 21(7): 1031-1035.

栏目编辑:韩 峰