

文章编号: 0253-2239(2004)10-1397-4

# Yb<sup>3+</sup>: Er<sup>3+</sup> 共掺氟磷酸盐玻璃的发光和激光性能

张丽艳<sup>1,2</sup> 温 磊<sup>1</sup> 胡丽丽<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)  
(<sup>2</sup> 济南大学材料科学与工程学院, 济南 250022)

**摘要:** 稀土掺杂氟磷酸盐玻璃是可以满足波分复用系统及超短脉冲系统对带宽和平坦增益要求的激光材料之一。研究了其中一种增益带宽宽, 发光谱线平坦的镱铒共掺氟磷酸盐玻璃, 其计算半峰全宽为 51 nm。对反映宽带性能的有效增益截面的研究表明, 该镱铒共掺氟磷酸盐玻璃在 1530~1580 nm 之间有一平坦的有效增益截面谱线, 证明其宽带特性明显优于掺铒磷酸盐玻璃。对 Yb<sup>3+</sup> 离子敏化效率的研究显示, 在镱铒比为 10:1 时, Er<sup>3+</sup> 离子的吸收截面和发射截面达最大值, 分别为 0.6601 pm<sup>2</sup> 和 0.7325 pm<sup>2</sup>, 表明此比值下 Yb<sup>3+</sup> 对 Er<sup>3+</sup> 的能量传递效率最高。实验结果显示 Yb:Er 氟磷酸盐玻璃可用作带宽宽, 增益平坦, 可实现高能输出的激光器和光纤放大器的基质玻璃材料。

**关键词:** 光学材料; 敏化; 有效增益截面; 氟磷酸盐玻璃

中图分类号: TQ171.1<sup>+</sup>12 文献标识码: A

## Spectroscopic and Laser Properties of Yb<sup>3+</sup>:Er<sup>3+</sup> Codoped Fluorophosphate Glasses

Zhang Liyan<sup>1,2</sup> Wen Lei<sup>1</sup> Hu Lili<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Science, Shanghai 201800)  
(<sup>2</sup> Material Science and Engineering School, Jinan University, Jinan 250022)

(Received 28 September 2003; revised 18 December 2003)

**Abstract:** Rare-earth doped fluorophosphate glass is one of the laser materials that can meet the requirements of wavelength-division-multiplexing (WDM) system and ultra-short pulse system for bandwidth and flat gain. A wide-band, flat gain Yb<sup>3+</sup>:Er<sup>3+</sup>-codoped fluorophosphate glass is investigated, and the calculated full width at half maximum (FWHM) is 51 nm. The study on effective gain cross section shows that there is a flat gain shape between 1530~1580 nm, which proves that the wide-band property of the glass is much better than that of phosphate glasses. The sensitization efficiency of Yb<sup>3+</sup> on Er<sup>3+</sup> shows that when Yb:Er ratio is 10:1, the absorption and emission cross sections of Er<sup>3+</sup> reach the maximum of 0.6601 pm<sup>2</sup> and 0.7325 pm<sup>2</sup> respectively, indicating that in this ratio, energy transfer efficiency reaches the best. Results shows that Yb<sup>3+</sup>:Er<sup>3+</sup> codoped fluorophosphate glass can be a promising candidate as the media glasses for wide-band, flat gain, high output power lasers and laser amplifiers.

**Key words:** optical materials; sensitization; effective gain cross section; fluorophosphate glass

## 1 引 言

Er<sup>3+</sup> 掺杂激光材料由于 Er<sup>3+</sup> 离子<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的荧光跃迁在对人眼安全的 1.5 μm 附近区域有很

好的增益性质,因而广泛应用于光通信、医药、气象和军事等领域<sup>[1,2]</sup>。随着计算机网络和其它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膨胀,而传统的掺铒石英光纤放大器由于其较小的增益带宽(30 nm)已不能满足高速大容量信息传输的要求<sup>[3,4]</sup>。当前,锁模

E-mail: jndxzy@hotmail.com

收稿日期:2003-09-28;收到修改稿日期:2003-12-18

技术虽然也引起了很大重视,但这种系统的平均能量较低,而磷酸盐体激光玻璃材料可以实现大的能量输出,但其缺点是脉冲较长<sup>[5]</sup>。为了获得带宽宽,增益平坦的掺铒光纤放大器,满足波分复用(WDM)系统的发展要求,各国研究者都在寻找新的掺铒玻璃基质材料。掺铒磷酸盐玻璃虽然具有较宽的荧光发射带宽和较高的受激发射截面,但其较差的玻璃热稳定性、严重的上转换现象和昂贵的价格限制了它的广泛应用。氟磷酸盐玻璃具有较好的化学稳定性和热稳定性、较低的声子能量、较宽的红外透过性能和大的非均匀展宽特性<sup>[6,7]</sup>,使其成为很有前景的实现宽带高增益放大掺铒玻璃的理想介质材料。在 980 nm 抽运条件下,由于 Yb<sup>3+</sup> 离子在 980 nm 区域具有远大于 Er<sup>3+</sup> 离子的吸收截面,通过 Yb<sup>3+</sup> 的敏化作用可以大大提高抽运效率<sup>[8,9]</sup>。本文研究了 Yb<sup>3+</sup>:Er<sup>3+</sup> 共掺氟磷酸盐玻璃中 Er<sup>3+</sup> 离子的光谱性质,计算了其吸收截面、发射截面和有效增益截面(或带宽),探讨了 Yb<sup>3+</sup> 含量及铈离子比例对玻璃光谱参量的影响,并与磷酸盐玻璃宽带性能进行了比较。

## 2 实 验

### 2.1 玻璃制备和性能测试

玻璃制备所用原料为化学纯氟化物及磷酸二氢盐。YbF<sub>3</sub> 为光学纯。称取 50 g 原料,充分混合后置于 100 ml 白金坩埚中在温度控制精度为 ±2 °C 的硅碳棒电炉中熔融 10 min,通 N<sub>2</sub> 气 2 min,澄清 30 min 后降温出炉,浇铸入铁模,于 T<sub>g</sub> 温度下保温 3 h 后以 10 °C/h 的速率冷却到室温。将样品加工成尺寸为 10 mm×20 mm×1 mm 的薄片,用于光谱性质测量。

光谱测试在常温下进行。玻璃的吸收光谱测量采用 PERKIN-ELMER LAMBDA 9 型分光光度计。荧光光谱采用法国 J-Y 公司的 TIA550 型荧光光谱仪测试,用 974 nm 激光二极管作为抽运源,荧光寿命通过示波器读出。玻璃的密度由排水失重法测量,Yb<sup>3+</sup> 和 Er<sup>3+</sup> 浓度由美国热电公司的 ICP 等离子体发光光谱仪测得。

### 2.2 吸收和发射截面计算

采用倒易方法计算 Er<sup>3+</sup> 离子的受激发射截面<sup>[3]</sup>:

$$\sigma_{\text{emi}}(\lambda) = \sigma_{\text{abs}}(\lambda) \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left(\frac{E_{Z_l} - hc\lambda^{-1}}{kT}\right), \quad (1)$$

其中吸收截面

$$\sigma_{\text{abs}}(\lambda) = \frac{2.303 \lg(I_0/I)}{NL}, \quad (2)$$

Z<sub>l</sub>, Z<sub>u</sub> 分别代表下能级和上能级的配分函数,室温下 Z<sub>l</sub>/Z<sub>u</sub> 近似为简并度的比。对氟磷酸盐玻璃 Z<sub>l</sub>/Z<sub>u</sub> 比值取 1.1。k 为玻尔兹曼常量, h 是普朗克常量, E<sub>l</sub> 为零线能量, lg(I<sub>0</sub>/I) 是样品的吸收光密度, N 为稀土离子数密度,单位为 ions/cm<sup>3</sup>, L 为试样厚度(cm)。

### 2.3 激光性能

因为 Er<sup>3+</sup> 离子是以准三能级系统运行的,其吸收和发射谱交叠较大,所以它的再吸收现象比较严重,因此了解这类激光材料的增益性能是很重要的。考虑到基态和激发态对激光和抽运谱光的再吸收,则增益系数 g(λ) 可表示为<sup>[8]</sup>

$$g(\lambda) = [\sigma_{\text{emi}}(\lambda) - \sigma_{\text{esa}}(\lambda)]N_e - \sigma_{\text{abs}}(\lambda)N_f, \quad (3)$$

其中 N<sub>e</sub>, N<sub>f</sub> 分别是激光转变时上下能级的粒子数, σ<sub>esa</sub>(λ) 是 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级的激发态吸收截面,该值在 1600 nm 以下时可以忽略,因此上式变为

$$g(\lambda) = \sigma_{\text{emi}}(\lambda)N_e - \sigma_{\text{abs}}(\lambda)N_f, \quad (4)$$

相对粒子数反转定义为 β = N<sub>e</sub>/(N<sub>e</sub> + N<sub>f</sub>), 结合(3)式和(4)式,得到有效增益截面表达式:

$$\sigma_g(\beta) = \beta\sigma_{\text{emi}} - (1 - \beta)\sigma_{\text{abs}}. \quad (5)$$

激光发射波长决定于受激粒子的吸收截面,发射截面及粒子数反转,因此有效增益截面 σ<sub>g</sub>(β) 是衡量激光增益性能的一个有效参量。

## 3 结果与讨论

### 3.1 发光光谱性质

图 1 为 Yb:Er 共掺氟磷酸盐玻璃及单掺 Er 磷酸盐玻璃的发射光谱的比较。一般用半峰全宽(FWHM)来表示 Er<sup>3+</sup> 离子发射带宽的大小。可以看出,Er<sup>3+</sup> 离子在氟磷玻璃基质中的谱线要明显宽于在磷酸盐玻璃基质中的。计算得出 Er<sup>3+</sup> 在氟磷酸盐玻璃中的半峰全宽为 51 nm,明显大于其在磷酸盐玻璃中的 26 nm。根据 Yb<sup>3+</sup> 掺杂浓度对 Er<sup>3+</sup> 发光光谱影响的研究,表明 Er<sup>3+</sup> 离子的半峰全宽并不随 Yb<sup>3+</sup> 掺杂浓度的增加而变化,但发光强度却随 Yb<sup>3+</sup> 离子浓度的增加而明显增加,说明 Yb<sup>3+</sup> 离子大大提高了对抽运光的吸收效率。Philipps<sup>[5]</sup> 曾对 Er<sup>3+</sup> 在商业 QX 玻璃及氟磷玻璃中的发射截面谱线宽度做过比较,也得出类似结论。这是由于氟磷玻璃中 Er<sup>3+</sup> 离子周围具有较大的配位场变化,从而引起较大的 Er<sup>3+</sup> 离子发光光谱的非均匀展宽。因此,

相比于硅酸盐和磷酸盐玻璃而言,氟磷玻璃更有利于放大器对带宽的要求。

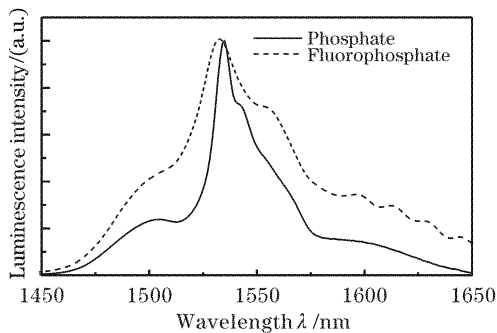


Fig. 1 Emission spectra of Yb:Er fluorophosphate glass and Er<sup>3+</sup>:phosphate glass

图2为 Yb:Er 共掺氟磷酸盐玻璃的上转换荧光光谱,中心位于 525 nm, 545 nm 及 656 nm 附近的三个发光带分别对应于由激发态<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>、<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>及<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>向基态<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>能级的跃迁。Er<sup>3+</sup>离子的多能级特点使它容易发生上转换现象,尤其是激光上能级<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>与中间能级<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>之间的较大能量(3600 cm<sup>-1</sup>)间隔导致Er<sup>3+</sup>在上能级的寿命长,因此,<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>上的粒子易发生上转换发光。其上转换机制有两种,一是<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>能级上的部分粒子吸收 980 nm 抽运光,产生激发态吸收而跃迁到<sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>能级;二是两个<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>能级的粒子相互作用而产生向上能级<sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>和下能级<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>的跃迁。这两种机制都导致上转换发光现象,对介质的增益特性和抽运效率都有很不利的影响,要尽量抑制。

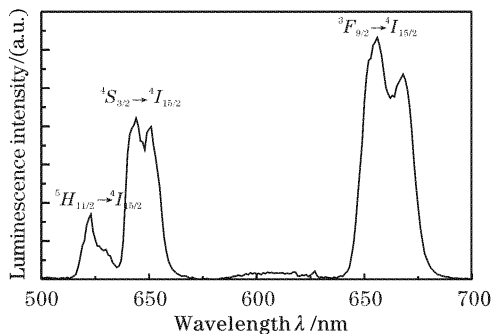


Fig. 2 Upconversion spectra of Er<sup>3+</sup> in this fluorophosphate glass

### 3.2 Yb<sup>3+</sup> 离子对 Er<sup>3+</sup> 发光性能的影响

表 1 列出了 ErF<sub>3</sub> 为 0.001 摩尔时, Yb<sup>3+</sup> 含量对 Er<sup>3+</sup> 离子吸收和发射截面的影响以及 YbF<sub>3</sub> 为 0.01 摩尔时吸收和发射截面随 ErF<sub>3</sub> 浓度的变化。图 3 为 Er<sup>3+</sup> 离子的吸收和发射截面在不同 Yb:Er 掺杂比例条件下的改变。从表 1 中可以看出, YbF<sub>3</sub> 的加入会明显改善 Er<sup>3+</sup> 离子的光谱性能, 吸收截面

和发射截面从不掺 Yb<sup>3+</sup> 时的 0.5192 pm<sup>2</sup> 和 0.5723 pm<sup>2</sup> 提高到 YbF<sub>3</sub> 掺杂量为 0.01 摩尔时的 0.6601 pm<sup>2</sup> 和 0.7325 pm<sup>2</sup>。但随着 YbF<sub>3</sub> 含量的继续增加, 吸收和发射截面值均下降, 这表明 Yb<sup>3+</sup> 离子对 Er<sup>3+</sup> 离子敏化效率的降低, 即出现了能量逆向传递(能量从 Er<sup>3+</sup> 传递给 Yb<sup>3+</sup>) 的现象。当 YbF<sub>3</sub> 浓度固定时, ErF<sub>3</sub> 浓度的提高并未带来单掺 Er<sup>3+</sup> 时所有的吸收和发射截面增大的现象, 其原因也是不同 Yb:Er 摩尔比带来的能量转移效率的差异。图 3 给出的吸收和发射截面随不同 Yb:Er 摩尔比值变化的趋势也表明, 在 Yb:Er 摩尔比值为 10:1 时具有最高的敏化效率, 即在该比值情况下 Yb<sup>3+</sup> 对 Er<sup>3+</sup> 的能量传递最为有效。

Table 1 Absorption and emission cross sections of ErF<sub>3</sub> doped fluorophosphate glasses

YbF <sub>3</sub> /mol	ErF <sub>3</sub> /mol	$\sigma_{\text{abs}}/\text{pm}^2$	$\sigma_{\text{em}}/\text{pm}^2$
0.00	0.001	0.5192	0.5723
0.01	0.001	0.6601	0.7325
0.02	0.001	0.6322	0.7030
0.03	0.001	0.5818	0.6454
0.01	0.003	0.5961	0.6705
0.01	0.004	0.5554	0.6211
0.01	0.005	0.5606	0.6245

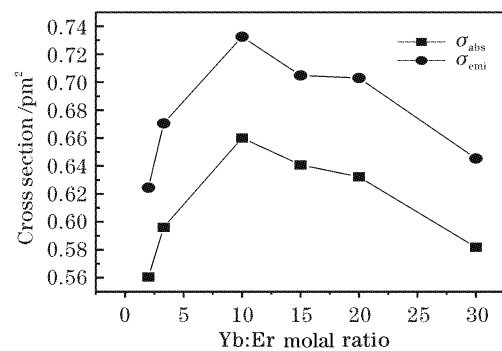


Fig. 3 Absorption and emission cross sections of Er<sup>3+</sup> doped fluorophosphate glass as a function of Yb:Er molal ratio

### 3.3 有效增益截面

图 4 给出了上能级相对粒子数  $\beta$  分别为 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 时镱共掺氟磷玻璃图 4(a) 与掺铒磷酸盐玻璃(b) 的有效增益截面  $\sigma_g(\beta)$  的谱图。为了比较氟磷玻璃和磷酸盐玻璃的激光输出波长的情况, 采用衡量激光输出波长性能的有效增益截面谱图对此做一直观的比较。图中显示氟磷玻璃在 1530~1580 nm 的范围内有一个平坦的增益波形, 而磷酸盐玻璃只是在 1535 nm 处出现一个峰值, 谱线较陡。这进一步说明掺 Er<sup>3+</sup> 氟磷玻璃具有很好的明

显优于磷酸盐的宽带输出及放大性能。

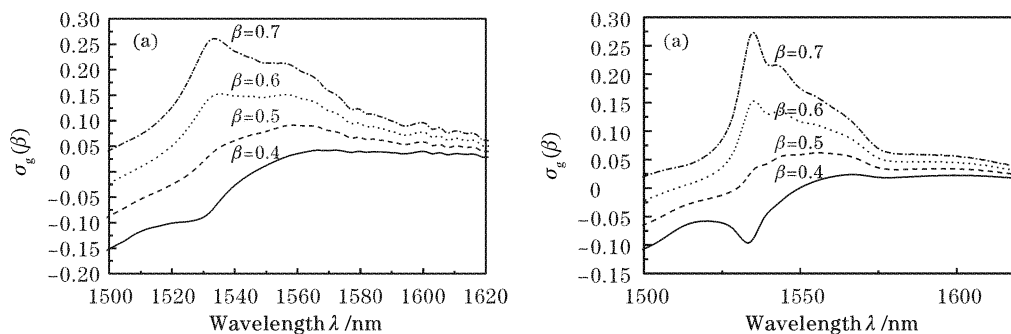


Fig. 4 Effective gain cross sections for fluorophosphates (a) and phosphate (b) glasses at different inversion levels

**结论** 通过对 Yb:Er 共掺氟磷玻璃和单掺 Er 磷酸盐玻璃的吸收截面和发射截面以及衡量激光输出波长特性的有效增益截面的研究,表明在实现宽带放大和平坦增益上铒氟磷玻璃明显优于铒磷酸盐玻璃。Yb<sup>3+</sup> 离子对 Er<sup>3+</sup> 离子的敏化效率在 Yb:Er 摩尔比为 10:1 时为最高,此时 Er<sup>3+</sup> 的吸收和发射截面可从单掺 Er<sup>3+</sup> 时的 0.5192 pm<sup>2</sup> 和 0.5723 pm<sup>2</sup> 提高到 0.6601 pm<sup>2</sup> 和 0.7325 pm<sup>2</sup>,表明此比值时 Yb<sup>3+</sup> 对 Er<sup>3+</sup> 的能量转移效率最高。研究结果表明该类稀土掺杂氟磷酸盐玻璃有望成为带宽宽,增益平坦及可实现高能输出的掺铒光纤放大器的基质玻璃材料。

#### 参 考 文 献

- 1 Liu Zhuping, Dai Shixun, Hu Lili *et al.*. Study on spectroscopy of Yb<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup> co-doped phosphate glasses. *Chin. J. Lasers* (中国激光), 2001, **A28**(5): 467~470 (in Chinese)
- 2 Yang Jianhu, Dai Shixun, Dai nengli *et al.*. Effect of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the spectroscopic properties of erbium - doped bismuth silicate glasses. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 2003, **20**(5): 810~815
- 3 Yang Jianhu, Dai Shixun, Hu Lili. Spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped tellurite glass. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2003, **23**(2): 210~215 (in Chinese)
- 4 Yang Jianhu, Dai Shixun, Hu Lil. The influence of Ce<sup>3+</sup> on the upconversion of Er<sup>3+</sup> doped tellurite glass. *Chin. J. Lasers* (中国激光), 2003, **30**(3): 267~270 (in Chinese)
- 5 Philipps J F, Töpfer T, Ebandorff-Heidepriem H *et al.*. Spectroscopic and lasing properties of Er<sup>3+</sup>:Yb<sup>3+</sup>-doped fluoride phosphate glasses. *Appl. Phys.*, 2001, **B72**: 399~405
- 6 Yang Jianhu, Dai Shixun, Zhou Yuefen *et al.*. Spectroscopic properties and thermal stability of erbium-doped bismuth-based glass for optical amplifier. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(2): 977~983
- 7 Zou Xuelu, Itoh Katsuhisa, Toratani Hisayoshi. Transmission loss characteristics of fluorophosphates optical fiber in the ultraviolet to visible wavelength region. *J. Cryst. Solids*, 1997, **215**: 11~20
- 8 Obaton A F, Labbé C, Le Boulanger P *et al.*. Excited state absorption in Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>-codoped phosphate glasses (ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) around the <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> - <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> emission spectral range. *Spectrochimica Acta Part A*, 1999, **55**: 263~271