

文章编号: 0253-2239(2004)05-678-5

Er³⁺ 单掺和 Er³⁺/Yb³⁺ 双掺铋硼酸盐玻璃的研究*

吴昌根¹ 夏海平^{2**} 章践立² 王金浩² 姚连增¹

(¹ 中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026)
(² 宁波大学光电子材料研究所, 宁波 315211)

摘要: 用高温熔融法制备了 Er³⁺ 单掺和 Er³⁺/Yb³⁺ 双掺铋硼酸盐玻璃样品, 测量了上述玻璃样品的吸收光谱, 荧光光谱, 荧光寿命以及红外透过率。对高浓度掺杂 Er³⁺ 的铋硼酸盐玻璃中的浓度猝灭现象作出了解释。分析了 Er³⁺/Yb³⁺ 双掺铋硼酸盐玻璃样品中 Yb³⁺ 离子对 Er³⁺ 离子的敏化过程。研究发现 Er³⁺/Yb³⁺ 双掺铋硼酸盐玻璃在 1.5~1.6 μm 波段有宽达 81 nm 的荧光半峰全宽。实验还发现在熔制过程中通入氧气对其荧光寿命和红外透过率都有明显的提高。由于该玻璃材料表现出较好的物化性能。因此该材料可望成为宽带光纤放大器的适宜的基质材料。

关键词: 光学材料; 铋硼酸盐玻璃; Er³⁺/Yb³⁺ 双掺; 荧光光谱; 宽带
中图分类号: TQ171.1⁺12 文献标识码: A

Study on Er³⁺-Doped and Er³⁺/Yb³⁺ Co-Doped Bismuth Borate Glasses

Wu Changgen¹ Xia Haiping² Zhang Jianli² Wang Jinghao² Yao Lianzeng¹

(¹ Materials Science & Engineering Department, University of Science
& Technology of China, Hefei 230026)
(² Laboratory of Photo-Electronic Materials, Ningbo University, Ningbo 315211)

(Received 17 March 2003; revised 11 June 2003)

Abstract: Some bismuth borate glasses with Er³⁺-doped and Er³⁺/Yb³⁺ co-doped are fabricated by the technique of high-temperature melting. The absorption and fluorescence spectra, fluorescence lifetime and transmission in infrared range are measured. Explanation of concentration quenching in case of high level Er³⁺-doped the bismuth borate glasses is given. The sensitizing of Yb³⁺ to Er³⁺ in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped bismuth borate glasses is discussed. It is found that the band around 1.5~1.6 μm in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped bismuth borate glass reaches 81 nm and the fluorescence lifetime of Er³⁺ is enhanced obviously when the glass is treated with oxygen in melting process. In the meantime the glasses show favorable chemical and physical properties. It is expected to be a favorable candidate host for broadband amplifiers.

Key words: optical material; bismuth borate glass; Er³⁺/Yb³⁺ co-doping; fluorescence spectra; broadband

1 引 言

大容量信息网的迅速发展和波分复用(WDM)技术的应用,要求光学放大器有更宽与更强的发光

带,寻找在通讯窗口具有更宽且平坦的增益光谱的基质材料成为研究的热点^[1]。就光纤放大器材料而言,目前常用的 SiO₂ 基掺 Er³⁺ 光纤放大器,其红外波段的带宽约为 50~60 nm。人们发现硼酸盐玻璃为基质的材料掺 Er³⁺ 其光谱有明显的展宽效应,在红外波段有宽达 80 nm 的带宽,然而由于其较差的物化性能与机械强度,难以制成光纤,对其应用带来严重的阻碍^[2]。最近我们发现铋基玻璃体系对

* 浙江省自然科学基金(502164)及宁波市光电子功能材料重点实验室(9941002)资助课题。

** 通信联系人。E-mail: hpxcm@nbu.edu.cn

收稿日期:2003-03-17;收到修改稿日期:2003-06-11

Er^{3+} 有很宽的展宽效果且其物化性能良好,在红外有很高的透过率,因此极有可能成为宽带放大器的候选基质之一。 Er^{3+} 掺杂材料作为在第三通信窗口及眼睛安全区域的激光增益介质多年来一直受到人们的重视。 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺平面光波导是宽带通信系统中极有前景的应用材料^[3,4]。由于 Yb^{3+} 离子是简单的二能级结构,本身不存在上转换且 Yb^{3+} 离子能级 $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ 发射与 Er^{3+} 离子能级 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ 吸收存在很大的光谱重叠,所以 Yb^{3+} 离子对 Er^{3+} 离子有很强的敏化作用,这在磷酸盐玻璃中已有广泛报道^[5,6]。本文中我们研究了 Er^{3+} 单掺和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺铋硼酸盐玻璃的吸收光谱,荧光光谱和掺杂浓度的关系,获得了在 $1.5 \sim 1.6 \mu\text{m}$ 波段最大宽度达 81 nm 的荧光光谱,研究了在熔制过程中通入氧气对其红外透过率和荧光寿命的影响,并对上述结果进行了分析。

2 实 验

2.1 样品制备

B_2O_3 以 H_3BO_3 的形式引入,其它原料为相应的氧化物。所用原料均为分析纯。 Er_2O_3 和 Yb_2O_3 的纯度为 99.95% 。精确称量相当于 20 g 玻璃样品的原料充分混合,加入 50 ml 的刚玉坩锅中,置于温度为 $900 \sim 950 \text{ }^\circ\text{C}$ 的硅碳棒电炉中熔化,熔化时可通入 O_2 以起到搅拌与去除 OH^- 的作用。熔化时间为 1 h ,然后取出浇入铁模,在玻璃的转变温度附近保温 2 h ,最后以 $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率降温到 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 时闭

Table 1 The relationship of the content of Bi_2O_3 and the density, refractive index, average molecule volume, transition and crystallization temperatures of the glasses

x	N_d	$d / (\text{g}/\text{cm}^3)$	V_m/cm^3	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_x/^\circ\text{C}$	$T_x - T_g/^\circ\text{C}$
20	1.86	4.744	31.450	452.7	528.4	75.7
30	2.04	5.579	33.841	415.1	474.3	59.2
40	2.22	5.861	38.969	408.6	468.0	59.4
50	2.40	6.511	44.233	377.7	514.4	136.7
60	2.58	6.953	44.239	381.7	483.7	102.0
70	2.76	7.475	46.448	349.0	435.0	86.0

从表 1 可知随着 Bi_2O_3 含量的增加,玻璃的平均分子量和分子的平均体积都增加,但是前者的变化占据主导地位,所以玻璃的密度及折射率均增加。从表 1 中还可以看出玻璃的转变温度和析晶温度及其差值在 $x = 50$ 时均发生反常现象。这是由于 Bi_2O_3 和 B_2O_3 在其含量发生变化时都会出现配位数的变化从而导致对玻璃内部结构骨架的影响所造成的^[7,8]。

电自然冷却。把样品制成 $20 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 大小,两大面抛光待用。测红外透过光谱的样品尺寸为 $20 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 。

2.2 性质的测试

玻璃密度用阿基米德法测量,用蒸馏水作为浸没介质,在精密电光天平上称量,精度为 $\pm 0.0001 \text{ g}$ 。折射率用加和法计算。样品的差热曲线用上海产 CRY-2 差热分析仪(DTA)测量,从中确定玻璃的转变温度与析晶温度。

2.3 光谱的测试

吸收光谱在 JASCO V-570 光谱仪上测得。发射光谱所用的抽运源为 InGaAs 激光二极管,抽运波长为 970 nm ,单色仪为国产 WDG30 型,光电倍增管是 R940-02 型,荧光信号由 XWT-264 型记录仪记录。测定荧光寿命时,将抽运脉冲频率调至 25 Hz 。测量时激发位置离样品边缘 1 mm 左右以尽量降低发射光自吸收的影响。从记录仪显示的荧光衰减曲线可直接读出荧光寿命。光谱测试均在常温下进行。

3 实验结果与讨论

3.1 $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ 二元系玻璃的性质

摩尔组成为 $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ 二元系玻璃组成的密度 N_d ,折射率 d ,摩尔体积 V_m ,玻璃的转变温度 T_g ,析晶温度 T_x 与 Bi_2O_3 的含量的关系如表 1 所示(其中 T_x, T_g 是测量值,其它均为计算值)。

3.2 Er^{3+} 离子在铋硼酸盐玻璃中的溶解性

对基质玻璃采用稀土离子外掺法。图 1 是摩尔组成为 $45\text{Bi}_2\text{O}_3-(55-y)\text{B}_2\text{O}_3-y\text{Er}_2\text{O}_3$ ($y=0.25, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4$) 系统玻璃中的 Er^{3+} 离子的 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ 跃迁积分吸收强度随 Er^{3+} 离子浓度的变化关系。

测量跃迁积分吸收强度随掺杂稀土离子浓度的变化规律是一种分析稀土离子在玻璃中溶解性能的

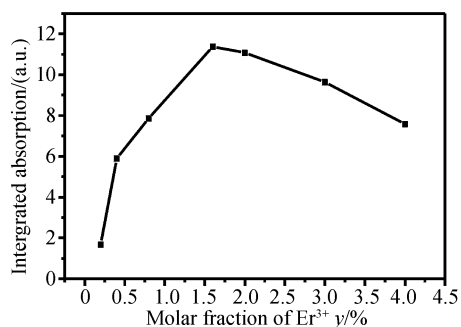


Fig. 1 The relationship of the integrated absorption and the concentration of Er^{3+}

有效方法。从图 1 中可以看到当 Er^{3+} 离子在较低浓度掺杂时其跃迁积分吸收强度随着 Er^{3+} 离子浓度的增加而增强, 当 Er^{3+} 离子的摩尔分数达到 1.5% 时其跃迁积分吸收强度最强, 然后随着 Er^{3+} 浓度的增加其跃迁积分吸收强度反而减弱, 这表明 Er^{3+} 在该系统玻璃中的溶解性有限, 产生这种情况的原因是因为稀土离子在较高浓度掺杂时, 很容易聚合在一起形成“团簇”现象^[9]。不同稀土离子在玻璃中的溶解性是不同的, 其溶解性能的大小还与稀土离子的本身结构和玻璃基质的组成有关。

3.3 Er^{3+} 单掺和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 双掺铋硼酸盐玻璃的荧光特性

图 2 分别为 $45\text{Bi}_2\text{O}_3-55\text{B}_2\text{O}_3-0.5\text{Er}_2\text{O}_3$ 和 $45\text{Bi}_2\text{O}_3-55\text{B}_2\text{O}_3-0.5\text{Er}_2\text{O}_3-2.5\text{Yb}_2\text{O}_3$ 摩尔组成的玻璃样品在 970 nm 激光二极管激发下的样品的荧光光谱图, 从图 2 中可以看到在 Er^{3+} 和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂玻璃样品中均观察到位于 $1.54 \mu\text{m}$ 附近的 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 荧光发射。同时可看到 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 样品的 $1.54 \mu\text{m}$ 荧光强度比 Er^{3+} 单掺样品的荧光强度强得多。这表明和 Er^{3+} 单掺相比 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 在 970 nm 处有更强的吸收, 图 3 是两玻璃样品在 970 nm 处的吸收光谱图, 从图 3 中可以看到 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 离子共掺玻璃样品的吸收截面比 Er^{3+} 离子单掺玻璃样品的吸收

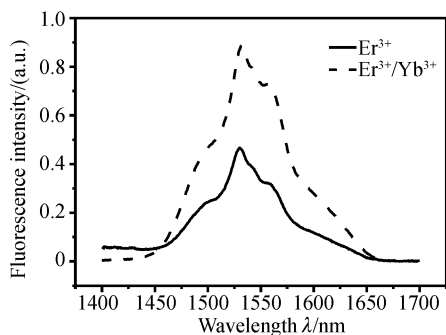
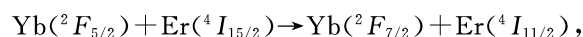


Fig. 2 Emission spectra of Er^{3+} and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ in bismuth borate glasses respectively

截面要大得多。在 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺铋基体系玻璃中产生很强荧光强度的原因可以从 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 体系的能量传递中 Yb^{3+} 离子对 Er^{3+} 离子的敏化作用得到解释。 Yb^{3+} 离子对 Er^{3+} 离子的敏化作用以及 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 体系的简单能级结构图在一些其他玻璃体系中已有较多报导^[10~12]。在 970 nm 激发下, Yb^{3+} 到 Er^{3+} 的能量传递, 即



这实际上起到间接抽运 Er^{3+} 离子到 ${}^4I_{11/2}$ 能级的作用, 因此能量传递的效率对 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 体系来说是非常重要的。在 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 体系中, 由于 Yb^{3+} 离子 ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ 发射与 Er^{3+} 离子 ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 吸收存在很大的光谱重叠, Yb^{3+} 离子简单的二能级结构, 没有上转换现象以及 Er^{3+} 离子 ${}^4I_{11/2}$ 能级短的寿命, 从而保证了在 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 体系中 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 有很高的正向能量传递效率。能量传递效率 η 可表示为^[11]

$$\eta = 1 - \tau_{\text{Yb}} / \tau_{\text{Yb}}^0,$$

这里 τ_{Yb} 和 τ_{Yb}^0 分别为掺有和未掺有 Er^{3+} 时所测得的 Yb^{3+} 离子 ${}^2F_{5/2}$ 能级寿命。

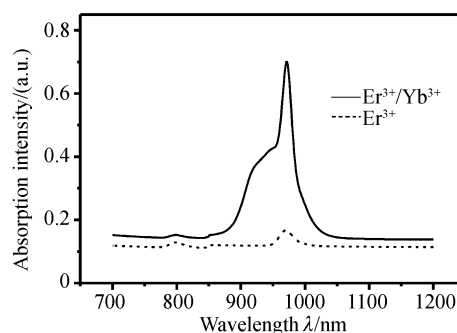


Fig. 3 Absorption spectra of Er^{3+} and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ in bismuth borate glasses respectively

随着 Yb^{3+} 离子浓度的增加, Yb^{3+} 和 Er^{3+} 间距离减小, 它们之间相互作用也就增强。因为 Yb^{3+} 离子的两能级结构使得 Yb^{3+} 离子一般不易产生浓度猝灭, 所以在玻璃中作为敏化剂 Yb^{3+} 离子的浓度往往比 Er^{3+} 离子浓度要高。因此相比于 Er^{3+} 单掺体系, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 体系有着高得多的抽运吸收效率。正是由于上述原因, 能量传递 $\text{Yb}({}^2F_{5/2}) + \text{Er}({}^4I_{15/2}) \rightarrow \text{Yb}({}^2F_{7/2}) + \text{Er}({}^4I_{11/2})$ 的作用将远强于 Er^{3+} 的基态吸收 ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 的作用。所以 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 双掺样品 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁荧光强度比 Er^{3+} 单掺样品要强得多。我们在实验中还发现在铋硼酸盐玻璃中 Yb^{3+} 离子浓度过高时会出现荧光强度降低现象, 这是由于 Yb^{3+} 的浓度过高时将会增加从

Er^{3+} ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) 到 Yb^{3+} ($^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$) 的反向能量传递效率,进而减小了 $^4I_{13/2}$ 能级的布居数。所以掺杂过高反而会降低能量传递效率。

图 4 给出了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 双掺摩尔组成为 $45\text{Bi}_2\text{O}_3-55\text{B}_2\text{O}_3-0.5\text{Er}_2\text{O}_3-m\text{Yb}_2\text{O}_3$ ($m=0.5, 1.5, 2.5$) 铋硼酸盐基质玻璃的荧光光谱和敏化剂 Yb^{3+} 浓度之间的关系,从图中可以看到随着 Yb^{3+} 浓度的升高,其荧光强度增强,在图 4 中可得到 Er^{3+} 离子光谱在 $1.54 \mu\text{m}$ 发光段的最大带宽达到 81 nm 。因此铋硼玻璃对 Er^{3+} 光谱能进行有效的展宽,产生宽带现象的原因主要是由于稀土离子在玻璃基质中的紧邻化学环境不是完全等同的,从而使光谱宽化,此外 Er^{3+} 离子的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的荧光发射的各个能级产生斯塔克能级分裂造成主峰的侧翼跃迁增强以及 Bi^{3+} 离子较大的离子半径和折射率对谱线宽化都有着直接的关系。

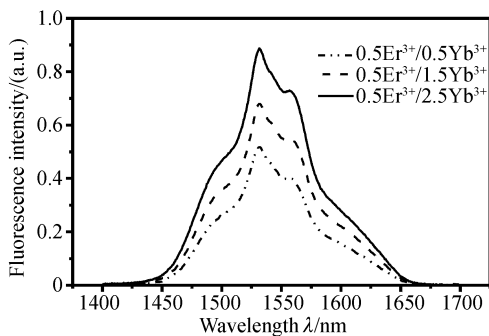


Fig. 4 The relationship of fluorescence spectra intensity and the concentration of Yb^{3+}

3.4 通入氧气对 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 双掺的铋硼酸盐玻璃的荧光强度及荧光寿命的影响

图 5 是摩尔组成为 $45\text{Bi}_2\text{O}_3-55\text{B}_2\text{O}_3-0.5\text{Er}_2\text{O}_3-2.5\text{Yb}_2\text{O}_3$ 铋硼酸盐玻璃样品的红外透过率图,图 6 是 $45\text{Bi}_2\text{O}_3-55\text{B}_2\text{O}_3-0.5\text{Er}_2\text{O}_3-m\text{Yb}_2\text{O}_3$ ($m=0.5, 1.5, 2.5$) 铋硼酸盐玻璃样品的荧光寿命比较图,实线表示通氧 30 min,虚线表示未通氧气。从图中可以看到和未通氧气的玻璃样品相比,通氧 30 min 的样品在 $1.4 \sim 1.6 \mu\text{m}$ 范围内的红外透过率和 Er^{3+} 离子的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁的荧光寿命都明显提高。其原因可能是铋硼酸盐玻璃中有含量较高的 OH^- 基, OH^- 基对红外发射和 Er^{3+} 离子掺杂的玻璃的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁的荧光寿命会有显著的影响^[12,13]。因为玻璃中的 OH^- 基振动的最大声子能量为 3600 cm^{-1} 要比其它的结合键振动的能量高得多,结果只需 2~3 个声子振动就可使 $^4I_{13/2}$ 无辐射跃迁到 $^4I_{15/2}$,对其荧光强度产生猝灭作用。因此 OH^- 基

是 $1.54 \mu\text{m}$ 荧光发射强的猝灭剂。故降低玻璃中 OH^- 含量是保证 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 体系 $1.54 \mu\text{m}$ 激光性能的重要因素之一。我们从红外透过率图上还可以看到在 970 nm 处未通入氧气的吸收强度大于通入氧气时的吸收强度,这是因为未通入氧气时由于 OH^- 对 Er^{3+} 离子的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁的荧光猝灭作用使 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的无辐射跃迁增强, $^4I_{13/2}$ 的粒子布居数减少, $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 的跃迁增强, $^4I_{11/2}$ 的粒子布居数减少,这会使 Er^{3+} 离子或 Yb^{3+} 离子在 970 nm 附近的吸收增强。

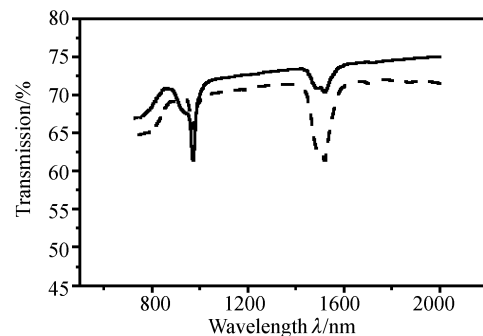


Fig. 5 The IR transmission of glass sample. The solid-line refers to the glass which is treated with oxygen in 30 minute in melting process; the dash-line refers to the glass which is not treated with oxygen in melting process

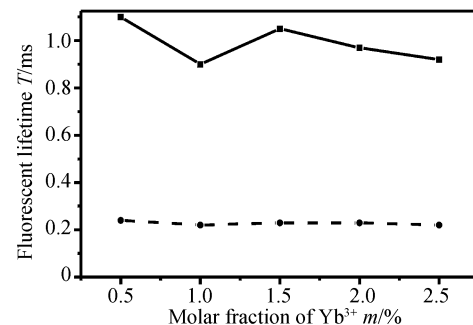


Fig. 6 The influence of OH^- content on the measured lifetime in glasses. The solid-line refers to the glass which is treated with oxygen in 30 minute in melting process; the dash-line refers to the glass which is not treated with oxygen in melting process

结论 由于 Yb^{3+} 离子对 Er^{3+} 离子的敏化作用,使得 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 双掺的铋硼酸盐玻璃的荧光强度比 Er^{3+} 单掺的荧光强度强得多。研究结果表明通入氧气对双掺铋硼酸盐玻璃 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的红外透过率和荧光寿命都有很大的影响。获得了在 $1400 \sim 1600 \text{ nm}$ 范围内的 81 nm 的带宽,可作为宽带放大器的适宜的候

选基质之一。

参 考 文 献

- 1 Tanabe S, Sugimoto N, Ito S *et al.*. Broad-band 1.5 μm emission of Er^{3+} ions in bismuth-based oxide glasses for potential WDM amplifier. *J. Lumin.*, 2000, **87**~**89**(5): 670~672
- 2 Shen Shaoxiong, Mira Naftaly, Animesh. Tungsten-tellurite a host glass for broadband EDFA. *Opt. Commun.*, 2002, **205**(4):101~105
- 3 Gapontsev V P, Mtisin S M, Lsineev A A *et al.*. Erbium glass lasers and their applications. *Opt. & Laser Technol.*, 1982, **14**(4):189~196
- 4 Liu Zhuping, Hu Lili, Dai Shixun *et al.*. Er^{3+} , Yb^{3+} co-doped phosphate glass laser pumped by LD. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2002, **22**(9):1129~1133 (in Chinese)
- 5 Liu Zhuping, Dai Shixun, Hu Lili *et al.*. Study on spectroscopy of Yb^{3+} and Er^{3+} co-doped phosphate glasses. *Chin. J. Lasers* (中国激光), 2001, **A28**(5):465~470 (in Chinese)
- 6 Zhang Long, Lin Fengying, Qi Changhong *et al.*. Spectroscopic properties of Er^{3+} and $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -doped $\text{LaLiP}_4\text{O}_{12}$ glasses. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2001, **21**(6):757~761 (in Chinese)
- 7 Gan Fuxi *et al.* *Optical Glasses*. (Volume II) Beijing: Science Press, 1964 (in Chinese)
- 8 Saisudha M B, Ramakrishna J. Optical absorption of Nd^{3+} , Sm^{3+} and Dy^{3+} in bismuth borate glasses with large radiative transition probabilities. *Opt. Mat.*, 2002, **18**(1):403~417
- 9 Wagener J L, Wagener P F, Dignonnet M J F *et al.*. Effect of concentration and clusters in erbium-doped fiber lasers. *Opt. Lett.*, 1993, **18**(23):2014~2017
- 10 dos Santos P V, Vermelho M V D, Gouveia E A *et al.*. Infrared-to-visible frequency upconversion in $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped tellurite glasses. *J. Alloys and Compounds*, 2002, **344**(10):304~307
- 11 Hwang B C, Jiang S, Luo T *et al.*. Characterization of cooperative upconversion and energy transfer of Er^{3+} and $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ doped phosphate glasses. *Proc. SPIE*, 1999, **3622**:10~18
- 12 Yang Jianhu, Dai Shixun, Hu Lili *et al.*. Spectroscopic properties of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ - codoped tellurite glasses. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2003, **23**(2):200~214 (in Chinese)
- 13 Snoeks E, Kik P G, Polman A. Concentration quenching in erbium implanted alkali silicate glasses. *Opt. Mat.*, 1996, **5**(1):159~167