

# 铒镱共掺锂硅酸盐玻璃的光谱性质\*

邹快盛<sup>1</sup> 陆敏<sup>1</sup> 李玮楠<sup>1</sup> 程光华<sup>1</sup> 相里斌<sup>1</sup> 俞小瑞<sup>2</sup>

(1 中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学技术国家重点实验室,西安 710068)

(2 西安交通大学医学院,西安 710061)

**摘要** 用高温熔融法制备了 $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ 共掺的锂硅酸盐玻璃,在室温下,用976 nm 半导体激光器泵浦该掺铒玻璃,在1550 nm波段实现强的荧光发射,中心波长为1.5399  $\mu\text{m}$ ,荧光半宽为57.4 nm. 研究表明,锂硅酸盐玻璃系统能接受非常高的 $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ 掺杂率,有较宽的荧光线宽,且具有良好的化学稳定性和热稳定性,是光纤放大器用理想的候选材料.

**关键词** 铒镱共掺;锂硅酸盐玻璃;光谱性质

**中图分类号** TQ171.73<sup>+5</sup> **文献标识码** A

## 0 引言

掺杂 $\text{Er}^{3+}$ 离子(4f<sup>n</sup> 电子结构)的材料,可以用来制作激光激活介质和红外到可见光的上转换材料,多年以来受到人们的广泛关注<sup>[1,2]</sup>. 随着因特网信息容量的迅速增加,光纤骨干网和光城域网的信息传输容量急剧膨胀,因此要求用于C波段(1530~1565 nm)和L波段(1565~1625 nm)密集波分复用(DWDM)的掺铒光纤放大器(EDFA)有更宽的传输带宽和更平坦的增益谱. 多年以来,寻找掺铒光纤用的理想的掺铒玻璃材料成为材料科学家们关注的焦点<sup>[3-8]</sup>.

作为光学器件的增益介质, $\text{Er}^{3+}$ 离子掺杂硅酸盐玻璃有如下优点:光学质量高、材料均匀性好、易于成型及大量制作、易于拉制成纤、玻璃基质成份可调范围宽、具有较高的化学稳定性和热稳定性,尤其是能够接受非常高的 $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ 掺杂率(超过 $10^{26}$  atm/m<sup>3</sup>),这比目前标准的 $\text{Er}^{3+}$ 掺杂硅基光纤至少要高100倍. 此外,这种玻璃的敏化量子系数接近于1,制作出的掺铒光纤损耗也比较低<sup>[1]</sup>. 因此,研制掺铒光纤用掺铒硅酸盐基质玻璃具有潜在的应用价值和实际意义.

本文报道了一种用高温熔融法制备的增益高、荧光线宽较宽的 $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ 共掺的锂硅酸盐玻璃. 在室温下,用976 nm 半导体激光器泵浦该掺铒玻璃,可在1550 nm 波段实现强的荧光发射,中心波长为1.5399  $\mu\text{m}$ ,荧光半宽为57.4 nm. 研究表明,铒镱共掺锂硅酸盐玻璃将是光纤放大器用理想的候选材料,且具有良好的化学稳定性和热稳定性.

## 1 实验

### 1.1 玻璃系统的选择

一种新型光放大器玻璃材料要投入电信工业市场使用,既要能为用户提供优异的性能,又要能以低廉的价格大量生产. 因此新型玻璃材料要成功应用于商用光纤放大器,必须具备如下性能:

- ①不能包含对所使用波段产生吸收的成份,如过渡金属离子、OH基等;
- ②玻璃基质成份易于调整,使其各项物理化学性能指标(如粘度、化学稳定性等)达到光纤拉制的标准;
- ③能够接受较高的稀土离子掺杂率,同时使玻璃不易失透;
- ④在通信波段必须有可行的商用泵浦源;
- ⑤玻璃熔化性能好,易获得合格的玻璃;
- ⑥所拉制的光纤须有足够的机械性能和化学稳定性;
- ⑦所拉制的光纤与普通通信光纤的熔接性能好、熔接损耗低.

### 1.2 实验过程

将 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 等原料按表1进行配比,其中 $\text{M}_x\text{O}_y$ 表示 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 等, $\text{B}_2\text{O}_3$ 以 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 的形式引入,其它原料均为特定纯氧化物或碳酸盐, $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 的纯度为99.99%. 精确称量相当于1.5 Kg玻璃样品的原料,在研钵中细细研磨,使其充分均匀混和,在1280℃左右将原料分数次加入到石英坩锅中,在硅碳棒电炉中熔化,用铂金叶浆按照特定的工艺搅拌进行玻璃的均化和澄清,熔制温度为1380~1440℃,熔制时间为4 h. 在1310℃左右出炉浇铸到350℃的铜模具中,再把玻璃转入退火炉中,在480℃附近保温2 h,最后以

\*中国科学院西安光学精密机械研究所所长基金和陕西省自然科学基金(2003F18)资助项目

Tel:13991253268 Email:zkse@opt.ac.cn

收稿日期:2003-07-10

20℃/h 的降温速度冷却到室温. 取出玻璃, 选择无气泡、无条纹的部分, 切割加工成平行度为 15', 尺寸为 25 mm × 15 mm × 5 mm 的片状样品, 两大面抛光处理, 其余面细磨, 光洁度为 III 级, 用于吸收光谱和荧光光谱的测试.

表 1 掺铒玻璃样品的成份 (mol%)

Class	SiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
LS-1	60	20	19.9	0.1	0
LS-2	60	20	19.8	0.2	0
LS-3	60	20	19.6	0.4	0
LS-4	60	20	19.5	0.5	0
LS-5	60	20	19	1	0
LS-6	60	20	14	0.4	5.6
LS-7	60	6.5	29	0.4	4.1
LS-8	60	14	20	0.4	5.6
LS-9	60	25	9	0.4	5.6

光谱测试均在室温下进行. 实验中的吸收光谱由型号为 Perkin-Elmer L900 分光光谱仪测试各种玻璃样品从 300 nm 到 2000 nm 的吸收光谱. 荧光测试装置如图 1 所示, 包括 LD 泵浦源、两个准直透镜、掺铒玻璃样品、980 nm 反射镜、输出耦合镜和光谱分析仪. 样品的激发光源为发光波长为 980 nm 的半导体

激光器, 光谱分析仪为 ADVANTEST Q8344A optical spectrum analyzer, 用于记录荧光光谱, 荧光峰值波长及其半高宽直接从光谱分析仪读出.

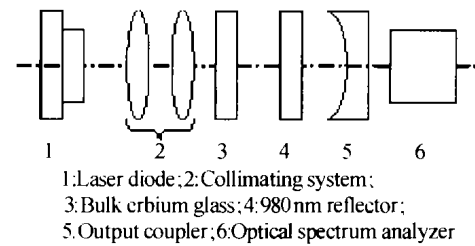


图 1 LD 激发掺铒锂硅酸盐玻璃实验装置图  
Fig. 1 Experimental setup of the LD excited Er<sup>3+</sup> doped lithium silicate glass

## 2 结果与讨论

### 2.1 玻璃的物理化学性能

玻璃密度的测量采用排液失重法进行测定; 玻璃的折射率采用 V 棱镜折光仪进行测定; 玻璃的膨胀系数采用 NETZSCHUBD 型低温膨胀仪进行测定; 抗潮湿大气作用稳定性按国家标准 GB7962.15 测试方法进行测定; 抗酸作用稳定性家标准 GB7962.14 测试方法进行测定. 玻璃的各项技术指标如表 2.

表 2 LS 序列掺铒玻璃样品的理化性能

性能 牌号	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	折射率 <i>N<sub>D</sub></i> (20℃)	热膨胀系数 (~300℃)	转变温度 <i>T<sub>g</sub></i> (℃)	软化点 <i>T<sub>i</sub></i> (℃)	热稳定性 $\Delta T$ (℃)	化学稳定性	
							耐潮	耐酸
LS-1	2.65	1.5239	$36 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$	490	540	250	1 级	1a
LS-2	2.77	1.5331	$52 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$	490	550	240	1 级	1a
LS-3	2.84	1.5499	$50 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$	480	530	210	1 级	1a
LS-4	2.86	1.5576	$39 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$	490	560	230	1 级	1a
LS-5	2.98	1.5683	$46 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$	500	570	200	1 级	1a
LS-6	3.18	1.5925	$57 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$	490	580	190	1 级	1a
LS-7	3.06	1.5763	$52 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$	490	580	190	1 级	1a
LS-8	3.17	1.5947	$48 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$	500	570	180	2 级	1a
LS-9	3.21	1.5963	$52 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$	500	560	230	2 级	1a

由表 2 中数据可以看出, 1) LS 序列玻璃具有较高的玻璃化温度, 耐热冲击温度为 180 ~ 250℃, 说明它具有优良的热稳定性; 2) 化学稳定性和对潮湿大气的稳定性性能优异等.

### 2.2 吸收光谱

图 2 为实验测得的掺铒玻璃样品 LS 系列从 800 nm 到 1800 nm 的吸收光谱, 包括 980 nm 泵浦波段和 1550 nm 信号波段, 其中 LS-1 至 LS-5 均为仅掺杂铒的玻璃, LS-6 至 LS-9 为铒镱共掺的玻璃. 从图 2 可知, Er<sup>3+</sup> 离子在该玻璃系统中存在三个吸收峰: 800 nm、976 nm、1534 nm, 分别对应于 Er<sup>3+</sup> 离子从基态 <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 能级向激发态 <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>、<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>、<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级的跃迁. 由吸收光谱图 2 可知, 玻璃样品吸收峰的位置类似, 但吸收截面及吸收峰强度差别较大. LS-1 到 LS-5 玻璃在 980 nm 波段的吸收截面较小且吸收

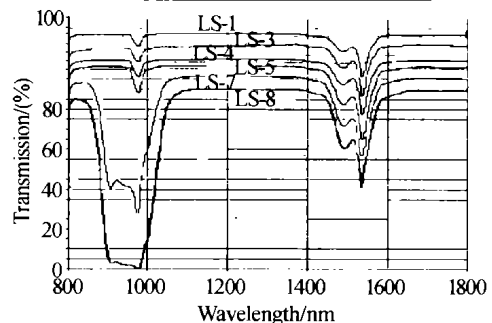


图 2 掺铒和铒镱共掺锂硅酸盐玻璃的吸收光谱  
Fig. 2 Absorption spectrum of Er<sup>3+</sup>-doped and Er<sup>3+</sup>:Yb<sup>3+</sup>-codoped lithium silicate glass

峰强度相当弱, 而 LS-7 和 LS-8 玻璃的吸收截面强而宽, 原因在于该几种玻璃中还掺杂有适量的 Yb<sup>3+</sup> 离子. LS-7 和 LS-8 铒镱共掺的锂硅酸盐玻璃在 850 ~ 1100 nm 波段有一个很宽很强的吸收截面, 可以保证其对泵浦光的充分吸收, 同时还可以使用技

术十分成熟的商用 980 nm 半导体激光器作为泵浦源. 除此之外, 该玻璃系统还可选择 1480 nm 波段的激光器作为泵浦源.

### 2.3 Yb<sup>3+</sup>、Er<sup>3+</sup> 离子对荧光强度的影响

从吸收光谱图 2 可知, Er<sup>3+</sup>: <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 和 Yb<sup>3+</sup>: <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 的跃迁吸收在 976 nm 附近重叠, 采用波长为 976 nm 的 LD 抽运正好与此吸收波段耦合, 可以有效地提高抽运效率, 达到更好的泵浦效果. 因此, 玻璃材料中掺杂 Yb<sup>3+</sup> 可以作为泵浦吸收敏化剂, 负责将吸收的泵浦光能量转移给 Er<sup>3+</sup>, 敏化转移机制如图 3 所示, 表现为 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 能级间的交叉弛豫. 首先, Yb<sup>3+</sup> 吸收 976 nm 波长的泵浦光的能量, 从 <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 能级跃迁到 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 能级, 由于 Er<sup>3+</sup> 离子 <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 能级的能量和 Yb<sup>3+</sup> 离子 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 能级的能量相当, Yb<sup>3+</sup> 离子 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 能级的能量转移到 Er<sup>3+</sup> 离子 <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 能级上, 由于硅酸盐玻璃基质具有很高的声子能量, <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 能级极不稳定, 迅速发生多声子弛豫, Er<sup>3+</sup> 离子以无辐射跃迁的形式迅速转移到亚稳态 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级上, 使聚集在亚稳态 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级上的粒子数较多, 当 Er<sup>3+</sup> 离子从亚稳态 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级跃迁到基态 <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 能级时, 产生非常强的 1550 nm 波段的荧光发射.

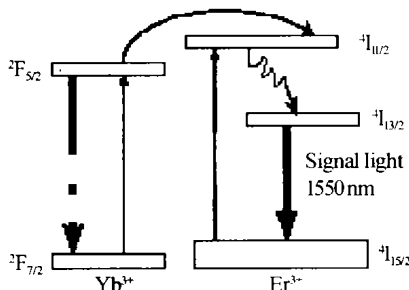


图 3 Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> 能级间能量敏化吸收转移图

Fig. 3 Schematic Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> energy levels involved in absorption, energy transfer and emission

在锂硅酸盐玻璃结构中, Li<sup>+</sup>、Er<sup>3+</sup> 离子均作为玻璃网络结构的修饰体, 处于玻璃骨架网络结构的间隙中, 它们围绕带负电的多面体. 由于 Er<sup>3+</sup> 离子的内壳层 4f 电子受外层 5s 电子所屏蔽, 配位场作用较小, 使 Er<sup>3+</sup> 离子能充分分散在玻璃基质中, Er<sup>3+</sup> 离子不易聚集在一起, 从而可以接受更高的 Er<sup>3+</sup> 离子掺杂率. 如图 4 所示, 荧光强度随着 Er<sup>3+</sup> 离子浓度变化图, 随着 Er<sup>3+</sup> 离子含量的增加, LS-1 至 LS-5 号掺铒玻璃荧光强度迅速增加, 当 Er<sup>3+</sup> 离子含量增加到 1 mol% 时, 还未出现 Er<sup>3+</sup> 离子浓度簇灭现象. LS-6 至 LS-9 号掺铒玻璃因 Er<sup>3+</sup> 离子浓度一样, 荧光强度基本相同, 但因掺杂有较高浓度的 Yb<sup>3+</sup> 离子 (为 Er<sup>3+</sup> 离子的 14 倍), 比相同 Er<sup>3+</sup> 离子

浓度的 LS-3 号玻璃的荧光强度高很多, 表明 Yb<sup>3+</sup> 离子的能量转移到 Er<sup>3+</sup> 离子是非常有效的, 能量从 Er<sup>3+</sup> 离子返回转移到 Yb<sup>3+</sup> 离子非常低, 这主要是由于高浓度的 Yb<sup>3+</sup> 离子对 976 nm 的抽运光有非常大的吸收, 大量的 Yb<sup>3+</sup> 离子从基态 <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 被激发到 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 态, 由于 Yb<sup>3+</sup> 离子 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 能级与 Er<sup>3+</sup> 离子的 <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 能级之间能量相当, 易发生从 Yb<sup>3+</sup> 离子 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 态到 Er<sup>3+</sup> 离子的 <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 态之间的共振能量转移.

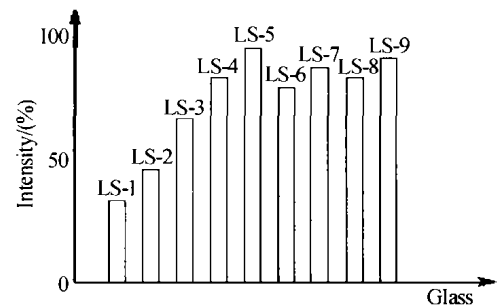


图 4 掺铒 LS 系列玻璃在 1550 nm 波段的荧光强度对比图  
Fig. 4 Comparison of fluorescence intensity for 1550 nm wavelength on erbium glass

### 2.4 玻璃基质对荧光曲线的影响

由于锂硅酸盐玻璃中由于 Er<sup>3+</sup> 离子配位场的非对称性, 导致了不同的 Stark 能级分裂, 使玻璃的发射光谱产生较大的非均匀加宽和较低的无辐射弛豫速率. 表 3 为 LS 系列玻璃的荧光谱性质, LS-1 至 LS-3 号玻璃为单掺铒玻璃, 且铒掺杂量较低, 荧光线条宽相对比较窄, LS-6 至 LS-9 号掺铒玻璃具有较宽的线宽, 是一种较理想的光纤放大器玻璃材料, 适合宽带范围内对光信号的有效放大. 在相同 Er<sup>3+</sup> 离子浓度的情况下, LS-6 至 LS-9 号铒共掺锂硅酸盐玻璃比 LS-3 单掺铒锂硅酸盐玻璃荧光线条宽大很多. 如图 5 所示为 LS-9 号掺铒玻璃在 980 nm 的半导体激光器的激发下的 1550 nm 波段的发射谱, 相当于 Er<sup>3+</sup> 离子的 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 能级的跃迁. 显然, 该玻璃在 1550 nm 波段的荧光峰值是相当强的, 发射峰值位于 1.5523 μm, 荧光半宽为 57.42 nm. 因此, LS-6 至 LS-9 号铒共掺锂硅酸盐玻璃是宽带光放大器的理想材料.

表 3 掺铒玻璃样品的荧光性质

Glass	Peak/μm	Fluorescence linewidth/nm
LS-1	1.5299	21.22
LS-2	1.5714	46.63
LS-3	1.5402	40.48
LS-4	1.5447	47.21
LS-5	1.5514	52.70
LS-6	1.5534	54.76
LS-7	1.5564	53.06
LS-8	1.5499	54.42
LS-9	1.5399	57.42

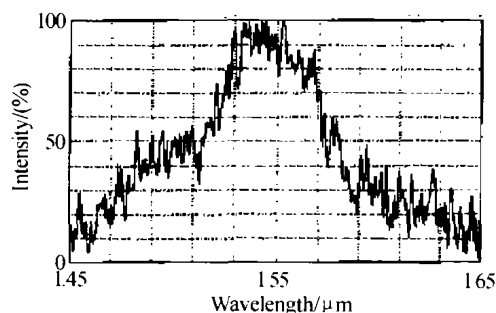


图5 钇镱共掺硅酸盐玻璃荧光光谱图

Fig. 5 Fluorescence spectrum of  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ -codoped lithium silicate glass

### 3 结论

用高温熔融法制备了一种激光源材料,  $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$  共掺的锂硅酸盐玻璃. 在室温下, 用976 nm 半导体激光器泵浦该掺钇玻璃, 可在 1550 nm 波段实现强的荧光发射, 中心波长为 1.5399  $\mu\text{m}$ , 荧光半宽为 57.42 nm, 该波段的荧光发射为玻璃中的钇离子从  $^4\text{I}_{13/2}$  向  $^4\text{I}_{15/2}$  能级的跃迁产生. 结果表明, 钇镱共掺锂硅酸盐玻璃将是光纤放大器用理想的候选材料, 且具有良好的化学稳定性和热稳定性.

### 参考文献

- 1 Miniscalco W J. Erbium-doped glasses for fiber amplifiers at 1500 nm. *Journal of Lightwave Technology*, 1991, **9**(2): 234 ~ 250
- 2 Nii H. Up-conversion fluorescence of  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ -doped  $\text{TeO}_2$ -based oxide glass and single crystals. *Journal of Luminescence*, 1998, **76&77**: 116 ~ 119
- 3 Sugimoto N. Optical amplifier materials. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2001, (5): 471 ~ 473
- 4 Minelly J, Ellison A. Applications of antimony-silicate glasses for fiber optic amplifiers. *Optical Fiber Technology*, 2002, **8**(2): 123 ~ 138
- 5 Dantas N O, Qu F, Arantes J T. Experimental study of absorption and luminescence properties of  $\text{Er}^{3+}$  in lead silicate glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, **344** (1-2): 316 ~ 319
- 6 Huang Lihui. Near infrared emission for erbium-doped calcium aluminum silicate glass. *Chemical Physics Letters*, 2001, **345** (3-4): 235 ~ 238
- 7 Mori A, Ohishi Y, Sudo S. Erbium-doped tellurite glass fiber laser and amplifier. *Electron Lett*, 1997, **33** (10): 863 ~ 864
- 8 Tanabe S. Broad-band 1.5  $\mu\text{m}$  emission of  $\text{Er}^{3+}$  ions in bismuth-based oxide glasses for potential WDM amplifier. *Journal of Luminescence*, 2000, **87-89**: 670 ~ 672

## Absorption and Luminescence Properties of $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ -codoped Lithium Silicate Glasses

Zou Kuaiseng<sup>1</sup>, Lu Min<sup>1</sup>, Li Weinan<sup>1</sup>, Cheng Guanghua<sup>1</sup>, Xiangli Bin<sup>1</sup>, Yu Xiaorui<sup>2</sup>

<sup>1</sup> State Key Laboratory of Transient Optics Technology, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shaanxi 710068

<sup>2</sup> School of Medicine of Xi'an Jiaotong University, Shaanxi 710061

Received date: 2003-07-10

**Abstract**  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$ -codoped lithium silicate glass for fiber optics amplifiers are involved in this paper. Absorption from the  $^4\text{I}_{15/2}$  ground state, emission spectra under the excitation of 976 nm laser diode have been performed at room temperature on these materials. The intense emission peak is located at 1.5399  $\mu\text{m}$ , and the full-width at half-maximum (FWHM) is ~ 50 nm, corresponding to the  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  transition of the  $\text{Er}^{3+}$  ion. The results indicate that lithium silicate glass is an attractive material for 1.55  $\mu\text{m}$  optical amplifiers, because it exhibits a high solubility for  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  ion, wide-band tenability, superior chemical resistance and compatibility to optical fibers.

**Keywords**  $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$  co-doped; Lithium silicate glass; Spectroscopic properties



**Zou Kuaiseng** was born in Jiangxi province in 1976, and received his B. E. degree from the department of material engineering, Xi'an Mining Institute in July, 1999. From then on he entered Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, where his main research direction is optical materials. His research includes the active components for optical communication, the theory and applications of optical glass material, such as graded refractive index lens.