

# Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺 TeO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> 玻璃系统的光谱性质和热稳定性研究\*

聂秋华 高媛 徐铁峰 沈祥

(宁波大学信息科学与工程学院, 宁波 315211)

**摘要** 制备了 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺的 70TeO<sub>2</sub>-5Li<sub>2</sub>O-(25-x)B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xGeO<sub>2</sub> (x=0, 5, 10, 15, 20 mol%) 系列玻璃, 研究了玻璃的热稳定性, 测试了玻璃的吸收光谱、荧光光谱以及 Er<sup>3+</sup> 离子<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>能级荧光寿命, 并根据 McCumber 理论计算了 Er<sup>3+</sup> 离子<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>跃迁的受激发射截面. 结果表明: 随着 GeO<sub>2</sub> 含量的增加, 玻璃的热稳定性逐渐提高, 荧光谱线半高宽(FWHM)保持在 70 nm 左右, 而荧光强度和 Er<sup>3+</sup> 离子<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>能级荧光寿命逐渐提高, 研究表明这种玻璃系统是一种具有应用潜能的宽带光纤放大器用的基质材料.

**关键词** Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺; GeO<sub>2</sub>; 硝酸盐玻璃; 光谱性质

**中图分类号** TQ171.73+5 O433.4 **文献标识码** A

## 0 引言

随着计算机网络及数据传输业务的飞速发展, 长距离传输系统对提高传输容量的需求日益增长. 传统的石英掺铒光纤放大器放大带宽约为 35 nm 左右, 已不能满足信息容量快速增长的需求. 对于工作在第三通信窗口的波分复用(WDM)系统来说, 需要具有更宽且平坦的增益谱线的掺铒光纤放大器(EDFA)<sup>[1]</sup>. 硝酸盐玻璃具有较宽的红外透过区、较好的玻璃稳定性和抗腐蚀性能、较低的声子能量和较高的折射率而被认为是宽带放大器掺铒玻璃理想的基质材料<sup>[2]</sup>. 但与硅基玻璃相比, 硝酸盐玻璃的热稳定性较差<sup>[3]</sup>, 对拉制光纤带来了很大困难, 严重的限制了其实际应用. 目前对硝酸盐玻璃热稳定性方面也做了一些研究, 如 TeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-ZnO<sup>[3]</sup> 中加入 GeO<sub>2</sub>, TeO<sub>2</sub>-PbO-CaO<sup>[4]</sup> 中加入 GeO<sub>2</sub> 都能改善玻璃的热稳定性. 而且 GeO<sub>2</sub> 是一种重要的玻璃形成体, 它能显著的改善玻璃的物化性能, GeO<sub>2</sub> 的两种配位结构[GeO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>、[GeO<sub>6</sub>]能影响 Er<sup>3+</sup> 离子周围的配位结构发生变化, 从而引起光谱性质的变化<sup>[5]</sup>. 另外, 在光纤包层与芯层中加入不同含量的 GeO<sub>2</sub> 能达到调节光纤芯层与包层折射率的目的, 获得物化性能改进的硝酸盐玻璃.

本文以 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺的 TeO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-

GeO<sub>2</sub> 玻璃系统为研究对象, 研究了玻璃的热稳定性以及吸收光谱、荧光光谱的性质, 应用 McCumber 理论计算 Er<sup>3+</sup> 离子<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>跃迁的受激发射截面, 比较了 Er<sup>3+</sup> 离子在不同基质玻璃中的光谱性质, 研究表明这种玻璃系统具有较好的光学特性, 适合作为宽带光纤放大器理想的基质材料.

## 1 实验方法

### 1.1 样品制备

玻璃组分为 70TeO<sub>2</sub>-5Li<sub>2</sub>O-(25-x)B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xGeO<sub>2</sub> (x=0, 5, 10, 15, 20 mol%), 外加 1wt. % 的 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 9wt. % 的 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 根据 GeO<sub>2</sub> 含量由小到大依次编号为 1#, 2#, 3#, 4#, 5#. 其中 TeO<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>O、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的纯度都大于 99.99%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 由 H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> 引入, Li<sub>2</sub>O 由 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 引入. 按上述配比选取原料 20 克, 经过充分搅拌后, 放入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩锅中于 800~900℃ 硅碳棒电炉中融化 30~40 min, 然后将熔融态的液体倒入到预先加热的铁模中, 置于退火炉中退火, 退火温度为 300~320℃, 先保温 2~3 个小时, 然后以 10℃/h 的速度降至室温. 将退火后的玻璃样品磨制成 10 mm × 10 mm × 2 mm 两大面抛光的玻璃样品, 用于光谱性质测试.

### 1.2 性质测试

折射率采用最小偏向法测得(误差 ± 5% 左右), 密度用阿基米德法测得, 样品的密度、折射率、Er<sup>3+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup> 离子浓度随玻璃成分的变化如表 1.

吸收光谱用 Perkin-Elmer-Lambda 900UV/VIS/NIR 型分光光度仪测试, 测量范围为 300~1700 nm; 荧光谱由法国 J-Y 公司的 TIA550 型荧光光谱仪测试, 用 970 nm 的 InGaAs 激光二极管(LD)作为激发

\*国家自然科学基金(60272034)、浙江省自然科学基金(601011)和宁波科技局重点博士基金(02J20101-01)资助项目

表 1 样品的密度、折射率、Er<sup>3+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup> 离子浓度随玻璃成分的变化

玻璃	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	折射率	Er <sup>3+</sup> 离子浓度 (10 <sup>20</sup> ions/cm <sup>3</sup> )	Yb <sup>3+</sup> 离子浓度 (10 <sup>21</sup> ions/cm <sup>3</sup> )
1#	4.74	2.0	1.5	1.3
2#	4.83	2.019	1.52	1.34
3#	4.91	2.023	1.56	1.38
4#	5.18	2.029	1.61	1.41
5#	5.25	2.034	1.65	1.44

源,测量范围为 1400 ~ 1700 nm,测量时激发位置离样品边缘 1 mm,以尽量减少荧光自吸收的影响;测量 Er<sup>3+</sup> 离子<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>能级荧光寿命时,将 970 nm InGaAs LD 脉冲频率调到 20 Hz,HP546800B 100-MHz 示波器上显示其荧光衰减曲线,可直接读出荧光寿命(误差 ±5% 左右);热稳定性测试采用差热分析法(DTA),温度范围为 200 ~ 900 °C,升温速度为 10 °C/min. 所有性质测试均在室温下进行.

## 2 实验结果和讨论

### 2.1 热稳定性

光纤拉丝过程是玻璃再受热的过程,在这个过程中任何结晶都会增加光纤的散射损耗,降低它的光传输特性,所以热稳定性对于研究光纤基质材料来说非常重要<sup>[3]</sup>. 玻璃的热稳定性通常用玻璃的析晶开始温度  $T_x$  和玻璃转变温度  $T_g$  之间的差值  $\Delta T$  ( $\Delta T = T_x - T_g$ ) 的大小来衡量.  $\Delta T$  越大,表示玻璃光纤拉制时不产生析晶的可操作温度范围越广,越有利于减小由于玻璃纤维析晶引起的散射损耗. 图 1 是  $T_g, T_x$  及  $\Delta T$  随玻璃成分变化的曲线.

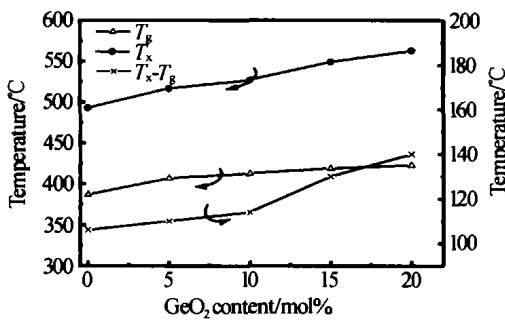


图 1 玻璃样品的  $T_g, T_x$  及  $T_x - T_g$  随  $GeO_2$  含量的变化趋势  
Fig. 1 Dependence of  $T_g, T_x$  and  $T_x - T_g$  of glass samples on  $GeO_2$  content

从图 1 中可以明显地看出来,随着  $GeO_2$  含量的增加,  $T_x, T_g$  以及  $T_x - T_g$  的数值都是逐渐增加的,值得注意的是各个样品的  $T_x, T_g$  都比已经报道<sup>[2]</sup> 过的作为光纤放大器理想基质材料的 75TeO<sub>2</sub>-20ZnO-5Na<sub>2</sub>O (TZN, 其中 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1wt.%) 的  $T_g = 304$  °C,  $T_x = 432$  °C 大,特别是 4#、5# 样品的  $\Delta T$  比 TZN 玻璃的  $\Delta T = 128$  °C 还大,所以说这种硝酸盐的热稳定性比较好.

### 2.2 吸收光谱

Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺下的相互作用机理如图 2,由于 Yb<sup>3+</sup> 离子的激发态能级<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>与 Er<sup>3+</sup> 离子<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>能级能量相当, Yb<sup>3+</sup> 与 Er<sup>3+</sup> 离子之间可以 Yb(<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>) + Er(<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) → Yb(<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>) + Er(<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>)形式能量转移,实现对 Er<sup>3+</sup> 离子的敏化发光. 另外, Yb<sup>3+</sup> 在 980 nm 附近的吸收性质对于基质玻璃对泵浦光的吸收以及 Er<sup>3+</sup> 在 980 nm 附近的能量传递具有很大影响. 样品的吸收光谱如图 3. 由于样品中加入了 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,且 Yb<sup>3+</sup> 离子浓度约是 Er<sup>3+</sup> 离子浓度的 9 倍,因此可认为 980 nm 附近的吸收主要是 Yb<sup>3+</sup> 离子引起的吸收. 从图 3 中可以看出在 980 nm 附近 Yb<sup>3+</sup> 离子从<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>跃迁到<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>引起的吸收峰很强.

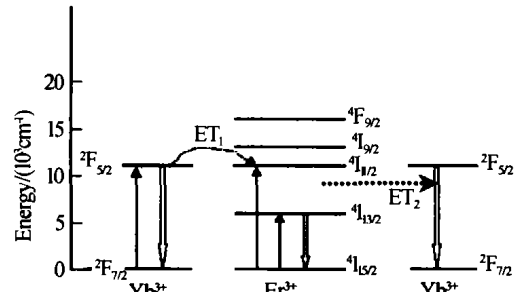


图 2 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺能量传递机理图  
Fig. 2 Energy transfer diagram of the Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped system

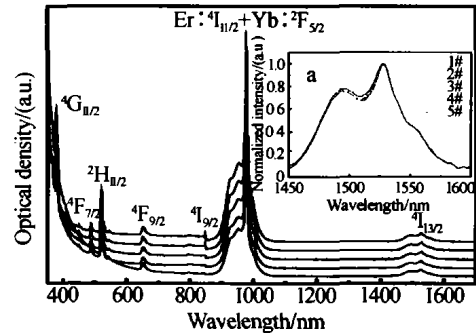


图 3 样品的吸收光谱  
Fig. 3 Absorption spectra of all glass samples

Yb<sup>3+</sup> 离子<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 跃迁的吸收截面定义为

$$\sigma_{\text{abs}}(\lambda) = \frac{2.303 \log(I_0/I)}{NL} \quad (1)$$

式中  $\log(I_0/I)$  是玻璃吸收光密度,  $N$  是单位体积(每立方厘米)中 Yb<sup>3+</sup> 离子数,  $L$  是样品的厚度. 积分吸收截面定义为

$$\sum_{\text{abs}} = \int \sigma_{\text{abs}}(\lambda) d\lambda = \int \frac{2.303 \log(I_0/I)}{NL} d\lambda \quad (2)$$

计算 5 块样品 Yb<sup>3+</sup> 离子在 980 nm 附近的积分吸收截面,其结果分别为: 45.87, 50.52, 56.32, 62.19, 69.45 × 10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup>, 可见随着  $GeO_2$  引入量的增加,其积分吸收截面是逐渐增大的. 引起其积分吸收截面增大与玻璃中 Yb<sup>3+</sup> 离子配位结构有关,由于  $GeO_2$  具有 [GeO<sub>4</sub>] 和 [GeO<sub>6</sub>] 两种结构,当样品中  $GeO_2$  含

量增加时,由于基体中提供与之配位的氧原子相对减少, $\text{GeO}_2$  可能从六配位 [ $\text{GeO}_6$ ] 向四配位 [ $\text{GeO}_4$ ] 结构转变. 因此在提高  $\text{GeO}_2$  含量的过程中, $\text{Yb}^{3+}$  离子周围形成不对称配位场,引起其积分吸收截面增大. 图 3 内部的小图 a 是  $\text{Er}^{3+}$  在 1530 nm 附近的归一化吸收光谱.

### 2.3 荧光光谱和受激发射截面

在 970 nm LD 泵浦下,样品  $\text{Er}^{3+}$  在 1530 nm 附近的荧光光谱如图 4,可以看出  $\text{Er}^{3+}$  具有较宽的荧光谱线半高宽(FWHM),随着  $\text{GeO}_2$  含量的增加,其值保持在 70 nm(误差  $< \pm 3\%$ )左右, $\text{Er}^{3+}$  离子在这种硝酸盐玻璃中存在较宽的荧光发射谱线,说明  $\text{Er}^{3+}$  离子周围配位场的变化较大,从而导致  $\text{Er}^{3+}$  离子在这种硝酸盐玻璃中非均匀展宽较大. 另外图 4 中的荧光强度逐渐提高,5#比 1#样品荧光强度大约提高了 1 倍,造成荧光强度逐渐增强的原因可能有两点:①一般来说,声子能量越大,多声子无辐射弛豫也就越强,因而量子效率也就越低,相应的荧光强度也就越弱<sup>[6]</sup>.  $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{GeO}_2$  的声子能量分别为  $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$  和  $\sim 900\text{ cm}^{-1}$ ,由于  $\text{GeO}_2$  的声子能量比  $\text{B}_2\text{O}_3$  的声子能量低,所以随着  $\text{GeO}_2$  含量的增加及  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量的减少,将会引起玻璃基质中  $1400\text{ cm}^{-1}$  模密度逐渐减小,相应的荧光强度逐渐增强. ②在同样条件(泵浦、样品厚度、温度条件)及不发生浓度淬灭的情况下,荧光强度是随着掺杂稀土离子浓度的增加而增强的<sup>[7]</sup>. 5 块样品中  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度从  $1.5 \times 10^{20}\text{ ions/cm}^3$  增加到  $1.65 \times 10^{20}\text{ ions/cm}^3$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度从  $1.3 \times 10^{21}\text{ ions/cm}^3$  增加到  $1.44 \times 10^{21}\text{ ions/cm}^3$ ,因此相应的荧光强度是逐渐增强的.

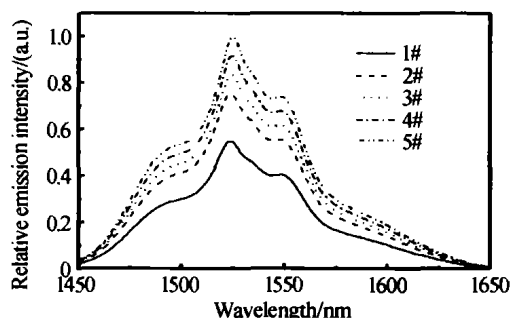


图 4 样品中  $\text{Er}^{3+}$  荧光光谱

Fig. 4 Emission spectra of  $\text{Er}^{3+}$  doped glass samples

光纤放大器的带宽特性可以用最大受激发射截面  $\sigma_e^{\text{peak}}$  和 FWHM 的乘积来衡量,乘积越大,带宽性能越好. 根据 McCumber 理论<sup>[8]</sup>,  $\text{Er}^{3+}$  离子  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  跃迁的发射截面可以由  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$  的吸收截面得到

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \exp \left[ \left( \varepsilon - \frac{h}{\lambda} c \right) / KT \right] \quad (3)$$

式中  $\varepsilon$  是与温度有关的激发能量,其物理意义是:保

持温度不变,把一个  $\text{Er}^{3+}$  离子从基态  ${}^4\text{I}_{15/2}$  激发到能级  ${}^4\text{I}_{13/2}$  所需要的自由能,用文献[9]的方法计算; $K$  是波尔兹曼常数; $T$  是样品温度; $h$  是普朗克常数; $\lambda$  是中心波长; $c$  是光速; $\sigma_a(\lambda)$  是跃迁  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$  的吸收截面,这个值可以从吸收光谱中求出. 图 5 是 5# 样品中  $\text{Er}^{3+}$  离子的吸收截面和用 McCumber 理论计算得到的受激发射截面.

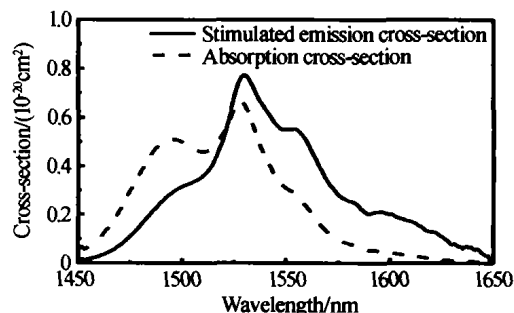


图 5 5# 样品中  $\text{Er}^{3+}$  的吸收截面和受激发射截面

Fig. 5 The absorption and stimulated emission cross-sections of  $\text{Er}^{3+}$  in 5# glass

受激发射截面与玻璃折射率的关系为: $\sigma_e \sim (n^2 + 2)^2 / n$ ,玻璃样品的折射率是逐渐增大的,计算得到的最大受激发射截面从表 2 中可以看到也是逐渐增大的,样品的  $\text{FWHM} \times \sigma_e^{\text{peak}}$  较大,说明其带宽特性较好,较适合作为 EDFA 的基质材料.

表 2 不同基质玻璃中  $\text{Er}^{3+}$  离子从  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  跃迁的 FWHM 和最大受激发射截面  $\sigma_e^{\text{peak}}$  的比较

玻璃	FWHM/nm	$\sigma_e^{\text{peak}}/10^{-21}\text{ cm}^2$	FWHM $\times \sigma_e^{\text{peak}}$
1#	70	7.2	504
2#	70	7.3	511
3#	70	7.4	518
4#	70	7.5	525
5#	70	7.7	539
硝酸盐 <sup>[10]</sup>	65	7.5	487.5
硅酸盐 <sup>[10]</sup>	40	5.5	220
磷酸盐 <sup>[11]</sup>	37	6.4	236.8
锆酸盐 <sup>[12]</sup>	42	5.7	239.4

### 2.4 $\text{Er}^{3+}$ 离子 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 的能级寿命

对于 EDFA 材料来说,除了受激发射截面和 FWHM 以外, $\text{Er}^{3+}$  离子  ${}^4\text{I}_{13/2}$  能级荧光寿命也是一个重要参数. 图 6 是样品中  $\text{Er}^{3+}$  离子  ${}^4\text{I}_{13/2}$  能级荧光寿

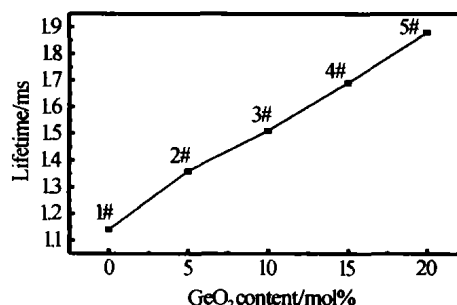


图 6 样品中  $\text{Er}^{3+}$  离子  ${}^4\text{I}_{13/2}$  能级荧光寿命变化趋势

Fig. 6 Compositional dependence of the fluorescence lifetime of the  ${}^4\text{I}_{13/2}$  level of  $\text{Er}^{3+}$  in glass samples

命的变化趋势图。

$\text{Er}^{3+}$  离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级荧光寿命的大小受到其自发辐射跃迁几率 $A_{\text{rad}}$ 和无辐射跃迁几率 $A_{\text{nr}}$ 的影响。根据简化的速率关系式<sup>[1]</sup>

$$1/\tau_{\text{mea}} = 1/\tau_{\text{rad}} + 1/\tau_{\text{nr}} = A_{\text{rad}} + A_{\text{nr}} \quad (4)$$

式中 $\tau_{\text{mea}}$ 是测量得到的荧光寿命, $\tau_{\text{rad}}$ 是自发辐射寿命, $\tau_{\text{nr}}$ 是无辐射寿命。

测量得到的荧光寿命将会随着无辐射跃迁几率的增加而减小,玻璃基质的声子能量越大,无辐射跃迁的几率越大,测得的 $\text{Er}^{3+}$ 离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级荧光寿命就越小<sup>[13]</sup>;反之,玻璃基质声子能量越小,测得的 $\text{Er}^{3+}$ 离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级荧光寿命就越大。样品中随着 $\text{GeO}_2$ 含量的增加及 $\text{B}_2\text{O}_3$ 含量的减少高能声子模密度是逐渐减小的,所以 $\text{Er}^{3+}$ 离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级荧光寿命是逐渐提高的。另外,玻璃的折射率也是影响 $\text{Er}^{3+}$ 离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级荧光寿命的一个参数,根据 Judd-Ofelt 理论<sup>[14,15]</sup>, $\text{Er}^{3+}$ 离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的自发辐射寿命是随着玻璃折射率的增加而减小的<sup>[16]</sup>,根据式(4),测得的能级荧光寿命也应逐渐减小。从表1中可以看到样品的折射率是逐渐增加的,按照折射率对能级荧光寿命的影响来说,测得的能级荧光寿命应该是减小的,但图6中显示测得的 $\text{Er}^{3+}$ 离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级荧光寿命是逐渐增加的,也就是说此系列玻璃基质声子能量对能级荧光寿命的影响要大于玻璃折射率对能级荧光寿命的影响。

### 3 结论

制备了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 含量相同的 $70\text{TeO}_2\text{-}5\text{Li}_2\text{O}\text{-}(25-x)\text{B}_2\text{O}_3\text{-}x\text{GeO}_2$  ( $x=0, 5, 10, 15, 20$  mol%) 系列玻璃样品。通过对其热稳定性、吸收性质、发射性质的研究,结果表明:随着 $\text{GeO}_2$ 含量的增加,密度,折射率随之增加;玻璃的热稳定性逐渐提高;1530 nm附近荧光谱线半高宽保持在70 nm左右而荧光强度逐渐加强, $\text{Er}^{3+}$ 离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级荧光寿命逐渐提高。说明在这种碲酸盐玻璃系统中加入适量的 $\text{GeO}_2$ 可以改善玻璃的热稳定性以及1530 nm附近发光的光谱性质,证实了这种玻璃系统是一种具有应用潜能的宽带光纤放大器用的基质材料。

#### 参考文献

- 1 Yang J H, Dai S X, Dai N L, et al. Effect of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  on the spectroscopic properties of erbium-doped bismuth silicate glasses. *J Opt Soc Am B*, 2003, **20**(5): 810 ~ 815
- 2 Wang J S, Vogel E M, Snitzer E. Tellurite glass: a new

candidate for fiber devices. *Opt Mater*, 1994, **3**(3): 187 ~ 203

- 3 Feng X, Tanabe S, Hanada T. Spectroscopic properties and thermal stability of  $\text{Er}^{3+}$ -doped germanotellurite glasses for broadband fiber amplifiers. *J Am Ceram Soc*, 2001, **84**(1): 165 ~ 171
- 4 Pan Z D, Morgan S H. Raman spectra and thermal analysis of a new lead-tellurium-germanate glass system. *J Non-Cry Solids*, 1997, **210**(2-3): 130 ~ 135
- 5 Yang Z M, Xu S Q, Hu L L, et al. Density of  $\text{Na}_2\text{O}\text{-}(3-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{GeO}_2$  glasses related to structure. *Mate Res Bull*, 2004, **39**(2): 217 ~ 222
- 6 Zou X L, Izumitani T. Fluorescence mechanisms and dynamics of  $\text{Tm}^{3+}$  singly doped and  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  double doped glasses. *J Non-Cryst Solids*, 1993, **162**(1-2): 58 ~ 67
- 7 Zhang L, Hu H F, Qi C H, et al. Spectroscopic properties and energy transfer in  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -doped phosphate glasses. *Opt Mater*, 2001, **17**(3): 371 ~ 377
- 8 McCumber D E. Theory of phonon-terminated optical masers. *Phys Rev*, 1964, **134**(2A): A299 ~ A306
- 9 Miniscalco W J, Quimby R S. General procedure for the analysis of  $\text{Er}^{3+}$  cross sections. *Opt Lett*, 1991, **16**(4): 258 ~ 260
- 10 Zou X L, Izumitani T. Spectroscopic properties and mechanisms of excited state absorption and energy transfer upconversion for  $\text{Er}^{3+}$ -doped glasses. *J Non-Cryst Solids*, 1993, **162**(1-2): 68 ~ 80
- 11 Jiang S B, Luo T, Hwang B C, et al.  $\text{Er}^{3+}$ -doped phosphate glasses for fiber amplifiers with high gain per unit length. *J Non-Cryst Solids*, 2002, **263** ~ 264: 364 ~ 368
- 12 Lin H, Pun E Y B, Man S Q. Optical transitions and frequency upconversion of  $\text{Er}^{3+}$  ions in  $\text{Na}_2\text{O}\text{-Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  glass. *J Opt Soc Am B*, 2001, **18**(5): 602 ~ 609
- 13 Xu S Q, Yang Z M, Dai S X, et al. Spectral properties and thermal stability of  $\text{Er}^{3+}$ -doped oxyfluoride silicate glasses for broadband optical amplifier. *J Alloys Comp*, 2003, **361**(1-2): 313 ~ 319
- 14 Judd B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Phys Rev*, 1962, **127**(3): 750 ~ 761
- 15 Ofelt G S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *J Chem Phys*, 1962, **37**(3): 511 ~ 520
- 16 Weber M J, Myers J D, Blackburn D H. Optical properties of  $\text{Nd}^{3+}$  in tellurite and phosphotellurite glasses. *J Appl Phys*, 1981, **52**(4): 2944 ~ 2949

## Spectroscopic Properties and Thermal Stability of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Co-doped $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ Glasses

Nie Qiuhua, Gao Yuan, Xu Tiefeng, Shen Xiang

*College of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211*

Received date: 2004-03-17

**Abstract**  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $70\text{TeO}_2\text{-}5\text{Li}_2\text{O}\text{-}(25\text{-}x)\text{B}_2\text{O}_3\text{-}x\text{GeO}_2$  ( $x = 0, 5, 10, 15, 20$  mol%) glasses were prepared. The thermal stability of glasses were studied. The absorption spectra, emission spectra and fluorescence lifetime of the  ${}^4\text{I}_{13/2}$  level of  $\text{Er}^{3+}$  ions were measured. The stimulated emission cross-section of  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  transition was calculated on the basis of McCumber theory. The results show that with increasing  $\text{GeO}_2$  content in the glass composition, the thermal stability, fluorescent intensity and lifetime of the  ${}^4\text{I}_{13/2}$  level of  $\text{Er}^{3+}$  ions increase, while fluorescence full width at half maximum (FWHM) is fixed at about 70 nm. The obtained data suggest that the system of these glasses can be used as a suitable candidate host material for potential broadband optical amplifier.

**Keywords**  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped;  $\text{GeO}_2$ ; Tellurite glasses; Spectroscopy



**Nie Qiuhua** was born in 1954. He received B. S. degree in 1982 and M. S. degree in 1985 from Zhejiang University, respectively. Now, he is a professor in the College of Information Science and Engineering in Ningbo University. His research fields include optical fiber testing, polarization maintaining optical fibers and high gain wide bandwidth erbium doped optical fiber amplifiers.