

文章编号: 1004-4213(2010)03-0464-6

Er³⁺/Ce³⁺ 共掺 TeO₂-Bi₂O₃-TiO₂ 玻璃的热稳定性和光谱特性研究*

王大刚¹, 周亚训¹, 戴世勋^{1,2}, 王训四¹, 沈祥¹, 徐铁峰¹, 聂秋华¹

(1 宁波大学 信息科学与工程学院, 浙江 宁波 315211)

(2 中国科学院西安光学精密机械研究所 瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 西安 710119)

摘要: 用高温熔融法制备了 Er³⁺/Ce³⁺ 共掺新型碲酸盐玻璃 (TeO₂-Bi₂O₃-TiO₂)。采用差热分析方法研究了玻璃的热稳定性, 测试并分析了不同 Ce³⁺ 离子掺杂浓度下 Er³⁺ 离子的吸收光谱、上转换光谱和荧光光谱特性。研究表明, 制备的碲酸盐玻璃具有很好的热稳定性, 玻璃析晶温度 T_x 与玻璃转变温度 T_g 之差 ($\Delta T = T_x - T_g$) 达到了 185 °C, 高于其它文献的报道; 同时, Ce³⁺ 离子共掺引入的能量转移 ($Ce^{3+} : {}^2F_{5/2} + Er^{3+} : {}^4I_{11/2} \rightarrow Ce^{3+} : {}^2F_{7/2} + Er^{3+} : {}^4I_{13/2}$) 有效地抑制了 Er³⁺ 离子上转换发光并显著增强了 1.53 μm 波段荧光强度, 而发射截面随着 Ce³⁺ 离子掺杂浓度相应增大。优异的热稳定性以及光谱性能揭示 Er³⁺/Ce³⁺ 共掺碲酸盐玻璃是一种潜在的制备宽带掺铒光纤放大器的理想增益介质。

关键词: 碲酸盐玻璃; 热稳定性; 光谱特性; Er³⁺ 离子; Ce³⁺ 离子

中图分类号: TQ171.1⁺1

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20103903.0464

0 引言

近年来, 碲酸盐玻璃作为宽带掺铒光纤放大器的一类基质材料已引起人们的广泛关注和研究。碲酸盐玻璃是以 TeO₂ 组分为主要玻璃形成体, 具有较宽的红外透过区、高的光电耦合系数、较好的抗腐蚀性能、较高的折射率 ($n > 1.8$)、较低的熔制温度 (800~950 °C)、低的声音能量 (600~850 cm⁻¹) 和较好的化学稳定性等一系列特点^[1]。

但是, 碲酸盐玻璃的转变温度相对较低 ($T_g \sim 290$ °C), 在高激发强度下容易产生玻璃的热破坏^[2], 而且光纤拉丝中的再受热过程可能产生的任何结晶都会增加光纤的散射损耗, 从而影响它的光传输特性, 所以玻璃热稳定性对研究光纤基质材料来说是非常重要的^[3]; 同时, 为了实现宽带、高功率和低噪音系数放大, 一般使用 975 nm 波长泵浦源激发^[4]。若这时玻璃系统的声子能量较低, 就会限制 Er³⁺ 离子⁴I_{11/2} 能级到⁴I_{13/2} 能级间的无辐射跃迁, 延长 Er³⁺ 离子在⁴I_{11/2} 能级的寿命, 从而导致⁴I_{13/2} 能级上的粒子数积累受到影响^[5]。另一方面, ⁴I_{11/2} 能级上 Er³⁺ 离子较长的荧光寿命容易使其再次吸收一个泵

浦光子 (即激发态吸收, ESA) 产生上转换发光*, 显然这对应用于 1.53 μm 波段掺铒光纤放大器是十分不利的^[6], 降低了泵浦效率。因此, 选取热稳定性能优良的碲酸盐玻璃基质, 抑制 Er³⁺ 离子⁴I_{11/2} 能级的激发态吸收和降低上转换发光, 进一步提高 1.53 μm 波段的荧光强度, 使掺 Er³⁺ 碲酸盐玻璃得到更广泛的应用, 仍是当前的研究热点和难点。

为了提高碲酸盐玻璃基质的热稳定性, 目前已开发了不同组分配比的碲酸盐玻璃系统。例如 Chen 等人研制了组分为 TeO₂-ZnO-Nb₂O₅ 碲酸盐玻璃^[7], 析晶开始温度和玻璃转变温度之差 ΔT 达到了 158 °C。Wang 等人研制了组分为 TeO₂-Nb₂O₅-WO₃ 碲酸盐玻璃^[8], ΔT 达到了 164 °C。张旭东等人研制了组分为 TeO₂-B₂O₃-SiO₂ 碲酸盐玻璃^[9], 将差值 ΔT 提高到了 178 °C。本文开发了组分为 TeO₂-Bi₂O₃-TiO₂ 新型碲酸盐玻璃系统, 通过对玻璃差热分析研究表明, 研制的碲酸盐玻璃具有更好的热稳定性。在此基础上, 论文通过 Er³⁺/Ce³⁺ 共掺方式对该玻璃系统的 1.53 μm 波段荧光光谱特性进行了系统研究。研究结果对于探索宽带碲酸盐玻璃掺铒光纤放大器新的基质材料具有一定实际意义。

1 实验

1.1 样品制备

实验选取基质组分为 80TeO₂-10Bi₂O₃-10TiO₂

* 浙江省自然科学基金 (Y107070)、宁波市自然科学基金 (2006A610026) 和宁波大学王宽诚幸福基金资助

Tel: 0574-87600358 Email: wangdagang1985@126.com

收稿日期: 2009-09-10

修回日期: 2009-10-30

(标记为 TBT, 摩尔百分比)的硝酸盐玻璃作为研究对象, 稀土离子 Er³⁺、Ce³⁺ 分别以 Er₂O₃、Ce₂O₃ 形式外掺引进, Er³⁺ 离子浓度为 0.5 mol%, 共掺的 Ce³⁺ 离子摩尔浓度分别为 0%、0.25%、0.5%、1.0%。玻璃原料纯度均大于 99.9%。精确称取混合原料 20 g, 经充分混合和均匀搅拌后, 倒入刚玉坩埚中, 置于温度为 900 °C 左右的硅碳棒电炉中熔融 30 min。同时, 在熔融过程中通入干燥氧气以减少玻璃中 OH 基残留。待搅拌澄清 10 min 后, 将熔融液体取出浇入预热的铁模上, 放入退火炉中退火, 在 350 °C 左右温度点保温 2 h 后以自然降温方式冷却到室温。将退火后的玻璃研磨、抛光成 10 × 10 × 1 mm³ 左右的样品, 用于光谱特性的测试。

1.2 性能测试

玻璃样品编号、掺杂的 Er³⁺ 离子和 Ce³⁺ 离子浓度以及测得的样品密度列于表 1 中。样品密度测试采用阿基米德法。玻璃样品的差热分析(Differential Thermal Analysis, DTA) 曲线采用 Seiko TG/DTA6300 型差热分析仪测试, 温度范围为 100 ~ 800 °C, 具体是在氮气气流保护下, 以 α-Al₂O₃ 为掺比物进行。吸收光谱采用 Perkin-Elmer-Lambda 950 UV/VIS/NIR 型分光光度计测试, 测量范围为 350 ~ 1 700 nm。上转换和荧光光谱采用法国 J-Y 公司的 TRIAX 550 型荧光光谱仪测试, 选用 975 nm 波长半导体激光器作为激励源。除了差热分析所有测试均在室温下进行。

表 1 玻璃样品编号、掺杂 Er³⁺ 和 Ce³⁺ 离子浓度以及玻璃密度

Table 1 Sample codes, Er³⁺ and Ce³⁺ ion concentrations, and densities ρ

Sample codes	TBT ₁	TBT ₂	TBT ₃	TBT ₄
Er ₂ O ₃ /(mol %)	0.5	0.5	0.5	0.5
Ce ₂ O ₃ /(mol %)	0	0.25	0.5	1.0
N _{Er} /(×10 ²⁰ ion/cm ³)	1.875	1.879	1.883	1.895
N _{Ce} /(×10 ²⁰ ion/cm ³)	0	0.939	1.883	3.791
ρ/(g · cm ⁻³)	5.736	5.774	5.811	5.902

2 结果和讨论

2.1 TBT 玻璃样品的热稳定性分析

玻璃的热稳定性常常采用玻璃的析晶开始温度 (T_x) 和玻璃转变温度 (T_g) 之差 ΔT ($\Delta T = T_x - T_g$) 的大小来衡量。差值 ΔT 越大, 表明玻璃熔制时不会产生析晶的可操作温度范围越广, 其热稳定性就越好, 越有利于玻璃预制棒的制作和光纤的拉制。一般而言, ΔT 大于 100 °C 时玻璃的热稳定性就认为比较好^[10]。图 1 为本文研制的 TBT1 玻璃样品的 DTA 测试图谱。可以看出, 玻璃转变温度 T_g 和析晶

开始温度 T_x 的值分别在 400 °C 和 585 °C 左右, 两者差值 ΔT 达到了 185 °C。这些数值都比目前作为宽带硝酸盐玻璃基掺铒光纤放大器 (Te-EDFA) 的常规基质材料: 75TeO₂-20ZnO-5Na₂O-1Er₂O₃ 玻璃的 $T_g = 304$ °C、 $T_x = 432$ °C、 $\Delta T = 128$ °C 要大得多^[1], 同时, 差值 ΔT 也要大于目前已报道的其它硝酸盐玻璃系统的测量结果。表明从热力学稳定性角度而言, 本文研制的新型硝酸盐玻璃具有更好的抗析晶能力, 更适宜于玻璃预制棒制作和光纤拉制, 具有更广泛的应用性。该硝酸盐玻璃具有优良的抗析晶能力主要在于组分 Bi₂O₃ 和 TiO₂ 的加入进一步提高了 TeO₂ 玻璃的形成能力。Te 的电负性为 2.1, Bi 的电负性为 1.8, Ti 的电负性为 1.5, O 的电负性为 3.5, 这样 Bi-O 键的离子性接近 50%, 显然 Bi₂O₃ 的存在有利于提高玻璃的形成能力。同时, Ti⁴⁺ 离子也能够获取玻璃中游离态氧, 并以 [TiO₄] 四配位形式进入网络, 将断裂的网络连接起来, 这样加强了网络结构, 玻璃的析晶倾向有了明显的降低, 从而提高了玻璃的热稳定性^[10]。

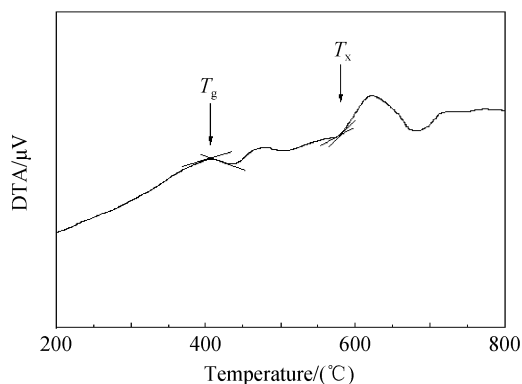


图 1 TBT₁ 玻璃的差热分析曲线
Fig. 1 DTA curve of TBT₁ glass

2.2 TBT 玻璃样品中 Er³⁺ 离子吸收光谱

具有优良热稳定性能的硝酸盐玻璃基质, 一般多由重金属氧化物组分熔制而成, 玻璃基质声子能量较低。掺杂其中的稀土 Er³⁺ 离子在 975 nm 泵浦光激励下极易引起激发态吸收产生上转换发光, 这不利于玻璃基质在 1.53 μm 波段宽带放大方面的应用。因此, 在重金属硝酸盐玻璃基质中往往引入其它稀土离子例如 Ce³⁺ 离子进行共掺以提高 Er³⁺ 离子 1.53 μm 波段的光谱性质。图 2 给出了不同 Ce³⁺ 离子掺杂浓度下 Er³⁺/Ce³⁺ 共掺 TBT 玻璃样品的吸收光谱。为了清晰起见, 将各玻璃样品的吸收光谱进行了适当上移和分离处理。可以看出, 随着 Ce³⁺ 离子掺杂浓度的增加, 玻璃样品紫外吸收边明显向长波方向移动。这是由于 Ce³⁺ 离子构型间跃迁 (4f¹: ²F_{5/2} → 4f⁰, 5d¹) 吸收位于可见光短波部分的结果^[11]。随着 Ce³⁺ 离子掺杂浓度的增加, 构型间跃

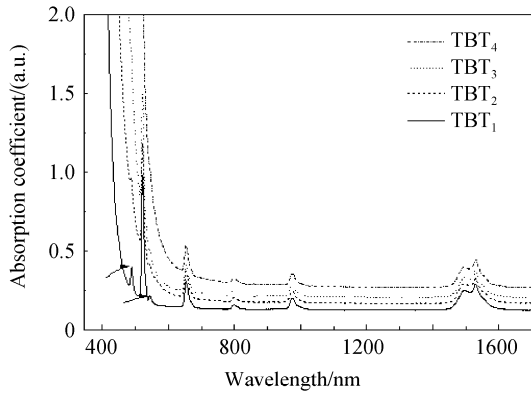


图2 Er^{3+} 单掺和 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 共掺 TBT 玻璃吸收光谱
Fig. 2 Absorption spectra of TBT glasses

迁对可见光短波部分吸收增强,所以玻璃样品紫外吸收边向长波方向移动. 图中 Er^{3+} 离子的各个吸收峰位置由相应激发态能级标示,表示了 Er^{3+} 离子基态能级 $^4\text{I}_{15/2}$ 到各激发态的吸收跃迁.

2.3 Er^{3+} 离子上转换光谱

975 nm 波长泵浦方式下 Er^{3+} 离子上转换发光主要来源于激发态 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级上 Er^{3+} 离子对于泵浦光子的再次吸收(即激发态吸收),这对于 1.53 μm 波段荧光发射跃迁是不利的,降低了泵浦效率. 图 3 给出了 975 nm 波长激励下测得的 TBT 玻璃样品上转换发光光谱. 可以看到,在硝酸盐玻璃中存在着三个强烈的位于 525, 545 nm 的绿光和 663 nm 的红光发光峰,分别对应于 Er^{3+} 离子的 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 能级间跃迁. 随着玻璃中 Ce^{3+} 离子掺杂浓度的增加,玻璃样品的红光和绿光上转换发光强度均显著降低,到 TBT4 样品时几乎观察不到上转换发光现象,说明 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级的激发态吸收得到了明显抑制. 其主要原因归结于 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 离子间发生的能量传递: $\text{Ce}^{3+} : ^2\text{F}_{5/2} + \text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow \text{Ce}^{3+} : ^2\text{F}_{7/2} + \text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2}$ (图 4). 该能量传递过程使得布居在 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级上的 Er^{3+} 离子迅速返回到 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级上,参与激发态吸收的 Er^{3+} 离子大量减少. 由于 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{11/2}$ 与 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级相差约

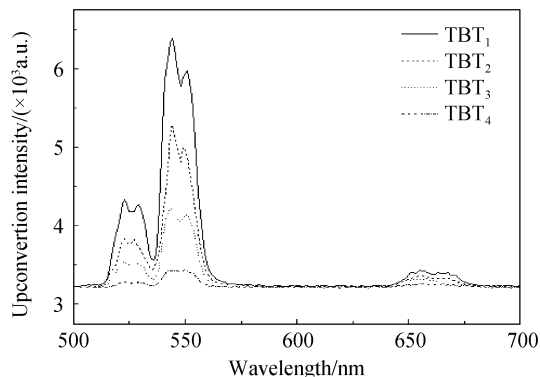


图3 Er^{3+} 单掺和 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 共掺样品上转换发光光谱
Fig. 3 Up-conversion emission spectra of TBT glasses

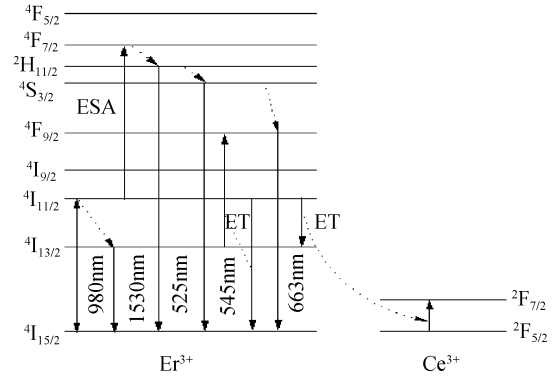


图4 Er^{3+} 离子与 Ce^{3+} 离子间的能量转移原理

Fig. 4 Transitions of Er^{3+} and its energy transfer with Ce^{3+} 为 3 600 cm^{-1} ,而 Ce^{3+} 离子 $^2\text{F}_{7/2}$ 和 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级间隔约为 2 400 cm^{-1} 左右^[6], Er^{3+} 离子和 Ce^{3+} 离子相应能级间的失配度较小,仅需要两个基质声子能量的协助就可以补偿,因此 $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 间的无辐射能量传递过程是很容易发生的. 另外一个原因可能是随着 Ce^{3+} 离子浓度的增加,使得 Er^{3+} 离子与 Ce^{3+} 离子间的距离减少,这样也会使 $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 间的无辐射能量传递过程更容易发生.

对红光和绿光上转换发光积分强度计算表明,随着 Ce^{3+} 离子浓度增加,红色荧光带的抑制要快于绿色荧光带. 例如,当掺杂浓度由 0 \rightarrow 1 mol% 时,红光上转换发光积分强度减小了约 70%,而绿光上转换发光积分强度减小了约 62%. 其主要原因是,当 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级的粒子布居数减少时, $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的粒子数布居会比 $^2\text{H}_{11/2}$ ($^4\text{S}_{3/2}$) 能级的粒子数布居减少得要快^[12]. 这样,当 Ce^{3+} 离子浓度增加, $\text{Ce}^{3+} : ^2\text{F}_{5/2} + \text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow \text{Ce}^{3+} : ^2\text{F}_{7/2} + \text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2}$ 的能量传递增加而导致 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级粒子数减少时,红光的减弱要快于绿光.

2.4 Er^{3+} 离子荧光光谱

图 5 是在 975 nm LD 激发下 TBT 玻璃中 Er^{3+} 离子的荧光光谱强度随着 Ce^{3+} 离子掺杂浓度的变化. 由图中可以看出,随着 Ce^{3+} 离子掺杂浓度的增加,TBT 玻璃的荧光强度逐渐增强,这主要在于 $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 间的无辐射能量传递使得布居在 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级上的 Er^{3+} 离子迅速返回到 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级上,参与 1.53 μm 波段荧光发射的 Er^{3+} 离子数大量增加的结果. 因此,在掺 Er^{3+} 硝酸盐玻璃中引入 Ce^{3+} 离子共掺可以改善光谱特性,提高 1.53 μm 波段泵浦效率. 同时由图 5 可以看到各 TBT 玻璃中 Er^{3+} 离子荧光半高宽 (Full Width at Half Maximum, FWHM) 均维持在 70 nm 左右(误差 $< 3\%$),基本上不随 Ce^{3+} 离子掺杂浓度而变. 这一数值远大于 Er^{3+} 离子掺杂的硅酸盐玻璃 (45 nm)^[13], 磷酸盐玻璃 (37 nm)^[14], 这对于宽带光纤放大器的应用是十分

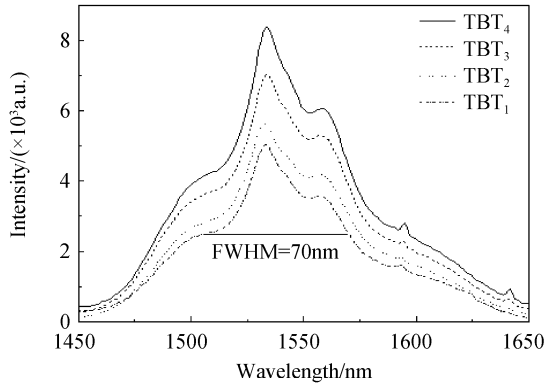


图5 TBT玻璃样品荧光强度随Ce₂O₃含量变化
Fig. 5 Fluorescent intensities as a function of Ce₂O₃ content in TBT glasses

有益的。

2.5 受激发射截面及⁴I_{13/2}能级增益截面

根据 McCumber 理论^[15], Er³⁺ 离子⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} 能级间跃迁对应的受激发射截面可以由 Er³⁺ 离子⁴I_{15/2} → ⁴I_{13/2} 能级间跃迁的吸收截面得到,即

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \exp \left[\frac{(\epsilon - h\nu)}{kT} \right] \quad (1)$$

式中, ϵ 是与温度有关的激发能量, 其值参照文献^[15], k 是玻尔兹曼常量, T 是样品温度, h 是普朗克常量, $\sigma_a(\lambda)$ 是 Er³⁺ 离子⁴I_{15/2} → ⁴I_{13/2} 能级间跃迁的吸收截面, 可以由测量到的吸收光谱计算得到

$$\sigma_a = 2.303 \lg(I_0/I) / NL \quad (2)$$

式中, $\lg(I_0/I)$ 是玻璃吸收光密度, N 为稀土离子掺杂浓度 (ion/cm³), L 是样品的厚度 (cm)。

图6是根据式(1)和(2)计算得到的 TBT₂ 玻璃样品中 Er³⁺ 离子跃迁对应的吸收截面和受激发射截面谱。内插图中实线和虚线分别为 TBT 玻璃中 Er³⁺ 离子的吸收截面和受激发射峰值截面随着 Ce³⁺ 离子掺杂浓度的变化。可以看出, 随着 Ce³⁺ 离子掺杂浓度的增加, TBT 玻璃中 Er³⁺ 离子的吸收截面和受激发射峰值截面呈现出增大趋势, 此处吸收截面和发射截面的计算可能有一定的误差, 但误

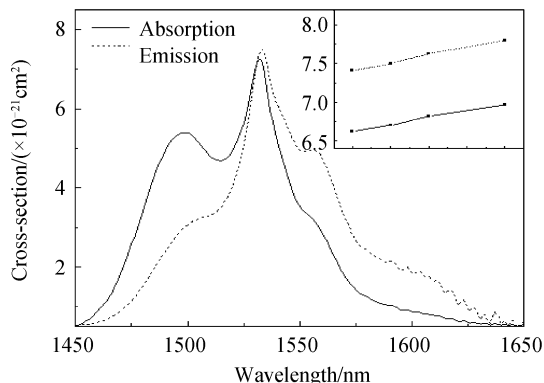


图6 TBT₂ 中 Er³⁺ 离子 1.53 μm 波段的吸收和发射截面
Fig. 6 Absorption cross-section and emission cross-section of Er³⁺ ion at 1.53 μm in TBT₂ glass

表2 不同基质玻璃中 Er³⁺ 离子 FWHM 和 σ_e 的比较

Table 2 FWHM and σ_e of Er ³⁺ in various glasses				
Glass	TBT ₂	Germanate	Silicate	Phosphate
FWHM/nm	70	53	45	37
$\sigma_e/10^{-21} \text{ cm}^2$	7.503	5.68	5.5	6.40
FWHM × σ_e	525.21	301.0	247.5	236.8
Ref.	This paper	[17]	[13]	[14]

差控制在 1% 内, 故可认为吸收截面和受激发射峰值截面增大的趋势是 Ce³⁺ 离子掺杂浓度的增加引起的。应用于通信中的光纤放大器在 1.53 μm 波段处的带宽特性主要由荧光半高宽 (FWHM) 和受激发射峰值截面 (σ_e) 乘积大小决定 FWHM × σ_e 乘积越大, 带宽特性就越好^[16]。由表 2 可知, TBT 玻璃具有较大的 FWHM × σ_e 乘积值, 其值大于铬酸盐、硅酸盐、磷酸盐玻璃, 说明该新型碲酸盐玻璃在 1.53 μm 波段处具有潜在的宽带特性。

根据 Er³⁺ 离子吸收截面和受激发射截面, 可以得到 Er³⁺ 离子⁴I_{13/2} 能级的增益截面

$$\sigma_g = \beta \sigma_e - (1 - \beta) \sigma_a \quad (3)$$

式中, β 表示 Er³⁺ 离子⁴I_{13/2} 能级上粒子数占掺杂总数的比例, ⁴I_{13/2} 能级的增益截面决定了掺 Er³⁺ 玻璃作为光纤放大器增益介质时的信号增益谱形状^[18]。

图7是在不同的⁴I_{13/2} 能级粒子数分布情形下, 得到的 TBT₂ 玻璃样品中 Er³⁺ 离子⁴I_{13/2} 能级增益截面谱线。其中, 对应 $\beta=0$ 和 1 的增益截面谱线分别是 Er³⁺ 离子⁴I_{13/2} ↔ ⁴I_{15/2} 能级间的吸收截面和受激发射截面谱, 可以看到, 相对于吸收截面, 在长波段区域的 Er³⁺ 离子受激发射截面分布要大于前者, 这一特性对于实现该长波段区域的信号放大是有利的。在实际应用中, 激发态⁴I_{13/2} 能级上粒子数占掺杂 Er³⁺ 离子总数的比例, 即 β 值取决于泵浦光源的功率。一般情况下, 很容易实现 $\beta=0.5$ 的粒子数反转分布, 由图可见, 这时增益截面谱线呈现出了一个宽带 (1 540 ~ 1 650 nm) 平坦的分布特征, 再次揭示出

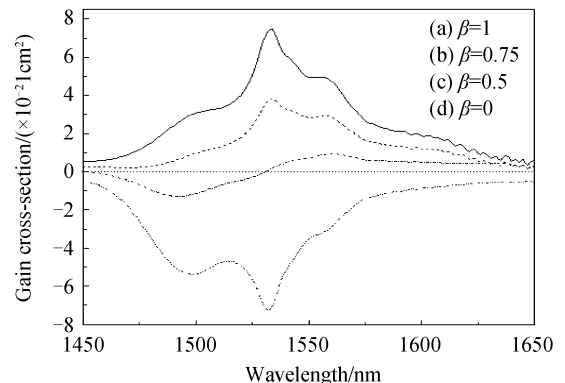


图7 不同粒子数分布情形下的⁴I_{13/2} 能级增益截面曲线
Fig. 7 Gain cross-section of ⁴I_{13/2} level for different population distribution of TBT₂ glass

该碲酸盐玻璃非常适合作为 C+L 波段区域宽带放大的玻璃基质,是一种制备宽带光纤放大器潜在的优良基质材料。

3 结论

制备了新型 $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 共掺碲酸盐玻璃($\text{TeO}_2-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$),分析了玻璃样品的热力学稳定性、光谱特性,研究了引入 Ce^{3+} 离子共掺对于 Er^{3+} 离子上转换发光强度以及 1.53 μm 波段发光性能参量的影响。研究表明,该新型碲酸盐玻璃不仅具有很好的热稳定性,而且通过 Ce^{3+} 离子 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级与 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级间的交叉弛豫作用,可以提高 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{11/2}$ 到 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级无辐射跃迁的几率,有效地减弱上转换发光强度,同时 1.53 μm 波段的受激发射截面及荧光强度也有一定程度的增加,呈现出优良的 1.53 μm 波段宽带发光性能。因此该新型碲酸盐玻璃很有希望用作宽带掺铒光纤放大器的基质材料。

参考文献

- [1] WANG J S, VOGEL E M, SNITZER E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices[J]. *Opt Mater*, 1994, **3**(53): 187-203.
- [2] YANG Jian-hu, DAI Shi-xun, WEN Lei, et al. Spectroscopic properties of erbium-doped bismuth-based glass [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(11): 1382-1386.
杨建虎,戴世勋,温磊,等.掺铒铋酸盐玻璃的光谱性质研究[J].光子学报,2002, **31**(11): 1382-1386.
- [3] FENG X, TANABE S, HANADA T. Spectroscopic properties and thermal stability of Er^{3+} doped germanotellurite glasses for broadband fiber amplifiers[J]. *American Ceramic Society*, 2004, **84**(1): 165-171.
- [4] SHEN S, RICHARDS B, JHA A. Enhancement in pump efficiency at 980nm in Er^{3+} , $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ doped tellurite glass fibers[J]. *Opt Express*, 2006, **14**(12): 5050-5054.
- [5] ZHOU Ya-xun, GAI Na, WANG Jun. Comparative investigation on spectroscopic properties of Er^{3+} between Ce^{3+} doped and B_2O_3 added bismuth glasses [J]. *Physics and Chemistry of Solids*, 2009, **70**(2): 261-265.
- [6] DAI Shi-xun, XIANG Wei-dong, XU Tie-feng, et al. Effect of radiation trapping on the emission properties of Er^{3+} : $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ transition in oxide glasses[J]. *Opt Mater*, 2008, **30**(9): 1355-1360.
- [7] CHEN D D, LIU Y H, ZHANG Q Y, et al. Thermal stability and spectroscopic properties of Er^{3+} -doped niobium tellurite glasses for broadband amplifiers[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, **90**(1): 78-82.
- [8] WANG Xu-ming. Investigation of thermal stability and spectroscopic properties in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped niobium tellurite glasses [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Bimolecular Spectroscopy*, 2008, **70**(1): 99-103.
- [9] ZHANG Xu-dong, XU Tie-feng, NIE Qiu-hua, et al. Investigation of spectral properties and thermal stability of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{TeO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses [J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, **56**(03): 1758-1765.
张旭东,徐铁锋,聂秋华,等. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺碲硼硅酸盐玻璃的光谱性质和热稳定性研究[J]. 物理学报, 2007, **56**(03): 1758-1765.
- [10] WANG Yan-ling, DAI Shi-xun, XU Tie-feng, et al. Thermal characteristics and optical band gap properties of $\text{TeO}_2-\text{TiO}_2-\text{Bi}_2\text{O}_3$ Glasses [J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, **28**(9): 1751-1757.
王艳玲,戴世勋,徐铁锋,等. $\text{TeO}_2-\text{TiO}_2-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系统玻璃的热学特性及光学带隙研究[J]. 光学学报, 2008, **28**(9): 1751-1757.
- [11] QIU J, SHIMIZUGAWA Y, IWABUCHI Y. Photo stimulated luminescence in Eu^{3+} doped silicate glasses [J]. *Appl Phys Lett*, 1997, **71**(6): 759-762.
- [12] XIAO Si-guo, YANG Xiao-liang, LIU Zheng-wei, et al. Up-converted luminescence quenching of Er^{3+} by energy transfer to Ce^{3+} [J]. *Laser Journal*, 2005, **26**(4): 40-41.
肖思国,阳效良,刘政威,等. Ce^{3+} 对 Er^{3+} 的上转换荧光淬灭[J]. 激光杂志, 2005, **26**(4): 40-41.
- [13] JIANG Shi-bin, LUO Tao, Borchyuan H, et al. Er^{3+} -doped phosphate glasses for fiber amplifiers with high gain per unit length [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, **263**(1): 364-368.
- [14] SHEN Shao-xiong, JHA A, LIU Xiao-bo. Tellurite glasses for broadband amplifiers and integrated optics [J]. *American Ceramic Society*, 2002, **85**(6): 1391-1395.
- [15] MCCUMBER D E. Theory of phonon-terminated optical masers [J]. *Phys Rev*, 1964, **134**(2A): A299-A306.
- [16] NIE Qiu-hua, GAO Yuan, XU Tie-feng, et al. Spectroscopic properties and thermal stability of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{TeO}_2-\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ glasses [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(5): 773-778.
聂秋华,高媛,徐铁锋,等. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{TeO}_2-\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ 玻璃系统的光谱性质和热稳定性研究[J]. 光子学报, 2005, **34**(5): 773-778.
- [17] LIN H, PUN E Y B, MAN S Q. Optical transitions and frequency up-conversion of Er^{3+} ions in $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ glasses [J]. *Optical Society of America*, 2001, **18**(5): 602-609.
- [18] XU Jun, SU Lian-bi, LI Hong-jun, et al. High quantum fluorescence yield of Er^{3+} at 1.5 μm in an Yb^{3+} , Ce^{3+} -codoped CaF_2 crystal [J]. *Opt Mater*, 2007, **29**(8): 932-935.

Thermal Stability and Spectral Properties of the Er³⁺/Ce³⁺ Co-doped TeO₂-Bi₂O₃-TiO₂ Glasses

WANG Da-gang¹, ZHOU Ya-xun¹, DAI Shi-xun^{1,2},

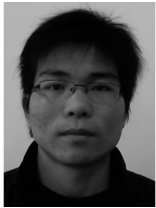
WANG Xun-si¹, SHEN Xiang¹, XU Tie-feng¹, NIE Qiu-hua¹

(1 Faculty of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

(2 State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China)

Abstract: Er³⁺/Ce³⁺ codoped tellurite glasses (TeO₂-Bi₂O₃-TiO₂) are prepared by conventional melt-quenching method. The thermal stability of the glass is studied by the DTA (Differential Thermal Analysis) technique, and the absorption spectra, up-conversion spectra and the fluorescence spectra of the Er³⁺ ion are measured and analyzed with the different Ce³⁺ ion doped concentration. The results show that the tellurite glass has good thermal stability, and the difference ($\Delta T = T_x - T_g$) between the glass transition temperature T_g and the crystallization onset temperature T_x has come to 185°C, which is higher than the other reported results. The energy transfer from Er³⁺ ion to Ce³⁺ ion ($Ce^{3+} : ^2F_{5/2} + Er^{3+} : ^4I_{11/2} \rightarrow Ce^{3+} : ^2F_{7/2} + Er^{3+} : ^4I_{13/2}$) aroused by Ce³⁺ ion codoping can suppress the upconversion emission and improve the 1.53 μm band emission intensity efficiently. And, the emission cross-section of Er³⁺ ion increases with the increasing content of Ce₂O₃. The excellent thermal stability and spectral properties indicate that Er³⁺/Ce³⁺ codoped tellurite glass is a promising gain host material for broadband erbium-doped amplifiers.

Key words: Tellurite glasses; Thermal stability; Spectral properties; Er³⁺ ion; Ce³⁺ ion



WANG Da-gang was born in 1984. He received the B. S. degree from Anhui University of Technology and Science in 2008. Now he is studying for the M. S. degree at Ningbo University, and his major research interests focus on fiber optic communications.



ZHOU Ya-xun was born in 1965. He received the M. S. degree in 1990 from Nankai University. Now he is a professor and his research interests focus on fiber optic communications.