

文章编号: 1001-3806(2007)04-0348-03

铒镱共掺铋磷酸盐玻璃光谱性能的研究

曾 彬¹, 官周国², 吕景文^{1*}, 薛汇丽¹, 徐 伟², 谢秋香²

(1. 长春理工大学, 长春 130022; 2. 西南技术物理研究所, 成都 610041)

摘要: 基于光通信技术发展对光放大器材料的带宽要求, 研究了掺铒铋磷酸盐玻璃的结构、熔制性能, 以及其光谱性能, 并且用 Judd-Ofelt 理论进行了光谱计算分析。得到了一种以铋磷酸盐为基质的光放大器玻璃材料, 其折射率为 1.778, 荧光半峰全宽为 54nm, 发射截面为 $0.61 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 其荧光寿命达到了 8ms。结果表明, 铒镱共掺铋磷酸盐玻璃是一种良好的宽带放大器材料。

关键词: 材料; 铋磷酸盐; Judd-Ofelt 理论; 铒镱共掺

中图分类号: TQ171.73⁺5 **文献标识码:** A

Study on the spectral properties of erbium ytterbium co-doped bismuth phosphate glass

ZENG Bin¹, GUAN Zhou-guo², LÜ Jing-wen¹, XUE Hui-li¹, XU Wei², XIE Qiu-xiang²

(1. Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China; 2. Southwest Institute of Technical Physics, Chengdu 610041, China)

Abstract: Because of the need for broad bandwidth of optical materials with the development of optical communication, the spectral properties, the fusion properties and the structure of erbium doped bismuth phosphate glass were studied, and the spectrum was calculated based on the Judd-Ofelt theory. A suitable material for optical amplifiers was obtained with refractive index of 1.778, half of the fluorescence width of 54nm, the emission cross section of $0.6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ and the fluorescence lifetime of 8ms. The results show that erbium ytterbium co-doped bismuth phosphate glass is a good material for broad bandwidth amplifiers.

Key words: materials; bismuth phosphate; Judd-Ofelt theory; erbium ytterbium co-doped

引 言

掺铒光纤放大器 (erbium doped fiber amplifier, EDFA) 是光纤通信发展史上的重要发明之一。这项技术不仅使限制光纤传输距离的重要因素——光传输信号能量损耗得到解决, 而且极大地增加了光通信的容量。但是, 目前使用的掺铒石英光纤放大器由于其使用的增益带宽只在 C 波段 (1530nm ~ 1565nm), 增益带宽较窄 (约 35nm), 仅覆盖石英单模光纤低损耗窗口的一部分, 严重制约了光纤固有能够容纳的波长信道数。因此 L 波段材料的研制, 就成为了当今研究的主要方向。L 波长 EDFA 可有效增加信号放大带宽, 传输大约在 1570nm ~ 1605nm。目前人们获得了掺铒铋磷酸盐玻璃, 在 1.54 μm 荧光半峰全宽达 70nm, 被认为是提高密集波分复用的 1.54 μm 放大波段传输容量的较为

理想的基质材料。但是, 由于磷酸盐玻璃较差的热稳定性、严重的上转换以及其原料的价格昂贵等缺点, 限制了其在实际生产中的应用。所以, 自从日本 NTT 公司报道了用铋酸盐玻璃制备成了光放大器材料后, 人们对这类玻璃进行了大量的研究。铋酸盐玻璃本身有许多优点, 可以有很大带宽、形成的玻璃声子能量低、价格便宜、形成的玻璃化学稳定性好等优点。作者结合磷酸盐玻璃稀土溶解度大, 成本低以及铋酸盐的一些特点, 对掺铒铋磷酸盐玻璃进行了研究^[1~3]。

1 实 验

选用的基质配方为 60% P₂O₅-20% B₂O₃-10% (mA_{1/2}O₃ + nAlF₃)-10% X₂O, 由于氧化铋具有很强的还原性能, 且氧化物质的声子能量很高, 所以原料选用了一定的方式引入, 这样来控制其原料的氧化还原气氛。

将 100g 的玻璃原料称好, 混合均匀, 放入 100mL 的刚玉坩埚中, 将硅碳棒电炉升温至 1400℃, 保温 30min, 待原料全部熔化完之后, 通入 O₂ 和 CCl₄ 的混合气体共 4h, 然后降温至 1150℃ 将玻璃液倒出至事先预热的模具当中, 放入 500℃ 马福炉中。马福炉温度

作者简介: 曾 彬 (1979-), 男, 硕士研究生, 主要从事无机功能材料的研究。

* 通讯联系人。E-mail: ljwcc@126.com

收稿日期: 2006-05-15; 收到修改稿日期: 2006-06-05

从 500℃开始,以每小时 10℃降温至室温。取出后经过切割、研磨、抛光,加工成 10mm ×5mm ×2mm 的尺寸进行测试分析。

2 测 试

玻璃密度的测试采用排水法,根据公式 $d = m / V(\text{g}/\text{cm}^3)$,其中 d 为玻璃密度, m 为玻璃的质量, V 为玻璃排开水的体积;折射率的测试采用 V 棱镜法测试,光源采用的是钠光灯;铈离子浓度计算公式为: $N_0 = d/M_x \times m \times 6.02 \times 10^{23}$,其中 N_0 为单位体积内铈离子的浓度 (ions/cm^3), d 为样品的密度 (g/cm^3), M_x 为样品的平均分子量, m 为稀土离子的摩尔浓度;样品的吸收光谱采用的是 Lambda 900 UV/VIS/NIR Spectrometer 测定,用 Coherent Fap System 980nm 半导体激光作为激发源, ADVNTEST Q83344A optical Spectrum Analyzer 测定玻璃的荧光光谱。

3 结果与讨论

3.1 物理性能

掺铈铋磷酸盐玻璃的密度、折射率以及稀土离子的掺杂浓度其测试结果如表 1 所示。

Table 1 Physical properties of erbium doped bismuth phosphate glass

properties	density/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	refractive index	concentration of erbium/($\text{unit} \cdot \text{cm}^{-3}$)
result	3.45	1.778	2.172×10^{20}

3.2 吸收光谱测试

掺铈铋磷酸盐玻璃的波长与吸收系数的关系如图 1 所示,从吸收光谱图中可以知道,铈离子在 300nm ~

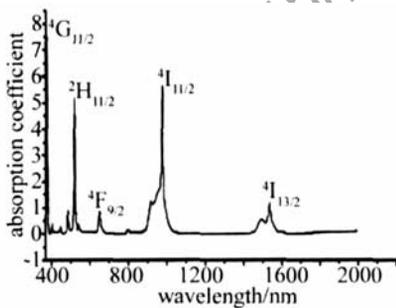


Fig 1 Absorption spectrum of erbium doped bismuth phosphate glass 1600nm 波段范围内共存在 5 个较大的吸收峰,分别对应的光谱项符号以及波长为 $^4G_{11/2}$ (357nm), $^2H_{11/2}$ (521nm), $^4F_{9/2}$ (651nm), $^4I_{11/2}$ (975nm), $^4I_{13/2}$ (1534nm), 其中在 $^4I_{11/2}$ (975nm) 处的吸收截面最大。

掺铈铋磷酸玻璃在加入了铈离子之后,在 980nm 处的铈离子的吸收截面明显增加。其具体的能量传递过程是: $\text{Yb} (^2F_{5/2}) + \text{Er} (^4I_{1/2}) \rightarrow \text{Yb} (^2F_{7/2}) + \text{Er} (^4I_{1/2})$,其具体的能量传递过程能级图如图 2 所示。

根据吸收光谱图用 Judd-Ofelt 理论进行了计算^[4,5]:

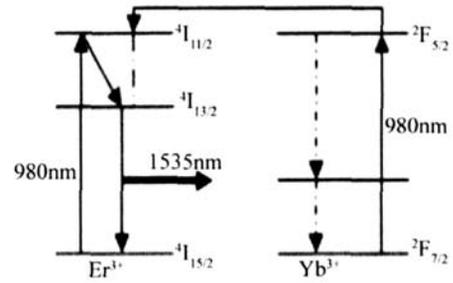


Fig 2 Energy level of erbium doped bismuth phosphate glass

首先根据由吸收光谱确定出跃迁振子的强度为 $f_{sp} = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 N_0} \int \alpha(\nu) d\nu$,其中 m_e , e , c 分别为电子的质量、电子的电荷和光速; N_0 为单位体积内 Er^{3+} 的浓度; l 为样品厚度 (cm); $\alpha(\nu)$ 为玻璃样品在波数 ν 上的吸收系数。

再由电偶极跃迁的阵子强度表达式 $f_{cal}^d = \frac{8\pi^2 m_e c \nu}{3h(2J+1)} \times \frac{1}{n} \left[\frac{n^2+2}{9} \right]^2 S_{JJ'}$,计算出吸收强度 $S_{JJ'}$,然后利用最小二乘法根据公式 $\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} U_{JJ'}^{(\lambda)} = S_{JJ'}$ 拟合出参数 $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$,其中 $U_{JJ'}^{(\lambda)}$ 为约化矩阵元。将拟合数据与别的基质的铈玻璃进行了比较,其结果见表 2。

Table 2 Parameters of Judd-Ofelt theory

base materials	$\Omega_2 / 10^{-20} \text{cm}^2$	$\Omega_4 / 10^{-20} \text{cm}^2$	$\Omega_6 / 10^{-20} \text{cm}^2$	reference
silicate glass	5.64	1.13	1.56	[4]
phosphate glass	3.89	1.01	0.55	[6]
fluorine phosphate glass	2.91	1.63	1.26	[6]
borate glass	3.9	1.84	1.46	[7]
germanium glass	11.49	3.96	1.89	[8]
tellurate glass	6.23	1.90	1.11	[9]
bismuth glass	3.86	1.52	1.17	[10]
bismuth phosphate glass	11.1	2.25	1.55	this text

从实验可以知道,铋磷酸盐玻璃的各个 Judd-Ofelt 参数都接近于锆酸盐玻璃,比纯的铋酸盐玻璃和磷酸盐玻璃都大。研究表明,在氧化物玻璃中, Ω_2 受玻璃基质中稀土离子的非对称性的影响较大,而 Ω_4, Ω_6 主要与配位体和稀土离子之间的共价度成反比。共价性越弱, Ω_6 越大,共价性越强, Ω_6 越小。

在本文中的 Ω_2 值很大,主要因为氧化铋在一定的条件下可以形成玻璃生成体,从而与磷酸盐形成一种混合形成体;另外玻璃中的气氛导致部分氧化铋被还原,从而形成一种掺杂离子,在玻璃形成体空隙中与铈离子、铈离子形成共掺的形式。由于这两种原因导致所测试的铋磷酸盐玻璃的 Ω_2 偏大。而 Ω_6 的值比磷酸盐玻璃大很多,主要是在进行玻璃原料的引入时,引进了 F^- ,从而部分改变了 $\text{Er}-\text{O}$ 之间的作用

力,共价性降低。但是这和其它基质玻璃的差别不是很大,原因是由于F不能引入太多,如果太多,玻璃的上转换效应会很强,同时玻璃的熔制性能不好,会出现大量条纹。通过多次实验确定氟的引入量大约在15%,这样少量的引入可以降低玻璃的声子能量,提高量子效率,同时还能够降低玻璃的熔制温度。

3.3 荧光光谱

激光玻璃的荧光光谱是其重要的一个性质。测试的掺铒铋磷酸盐玻璃的荧光光谱图如图3所示。

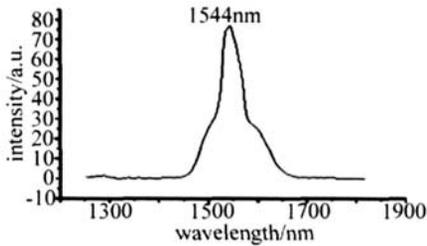


Fig 3 Fluorescent spectrum of erbium doped bismuth phosphate glass

从荧光光谱可以看出,掺铒铋磷酸盐玻璃的峰值在1544nm,比通常的铒离子在其它玻璃基质中的发射

峰值1535nm大,这对寻找在L波段的放大器材料非常有利。这种红移的原因可能是由于氧化铋的存在,改变了以磷酸盐为玻璃形成体的振动频率,形成了以 $[\text{PO}_4]$, $[\text{BiO}_4]$ 为玻璃形成体的结构。根据资料,氧化铋在800nm抽运时,荧光宽度在1200nm~1600nm,这有可能与铒离子的荧光光谱重叠,从而导致玻璃的荧光光谱出现红移现象^[11]。

掺铒铋磷酸盐玻璃的荧光半峰全宽为54nm,这比普通的磷酸盐玻璃40nm的宽度,提高了很多。根据McCumber理论,发射截面和吸收截面的关系为 $\sigma_{\text{emit}}(\nu) = \sigma_{\text{abs}}(\nu) e^{(\epsilon - h\nu)/kT}$,其中 σ_{emit} 是基质中 Er^{3+} 的发射截面, σ_{abs} 是吸收截面, ν 是波数, ϵ 是 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{3/2}$ 到 $^4\text{I}_{5/2}$ 的平均跃迁能量, h 是普朗克常量, k 是玻耳兹曼常数, T 是温度。吸收截面可以直接从吸收光谱中得到: $\sigma_{\text{abs}}(\lambda) = \frac{2.303 \lg(I_0/I)}{Nl}$,其中 $\lg(I_0/I)$ 为光密度, N 为单位体积激活离子浓度, l 为样品厚度。表3是掺铒铋磷酸盐玻璃的光谱性能与美国Kigre公司的

Table 3 Spectrum properties of erbium phosphate glass

sample	width of half peak /nm	absorption cross section/ 10^{-20}cm^2	emission cross section/ 10^{-20}cm^2	fluorescence lifetime/m s
MM-2 glass of America	55		0.8	7.9
Kigre corporation ^[12]				
this text	54	0.555	0.61	8

MM-2通讯用玻璃相比较结果。

4 结论

(1)设计并成功制备出了掺铒铋磷酸盐玻璃。(2)对铋磷酸盐玻璃的结构进行了讨论,认为氧化铋可能以两种形式在玻璃中存在:一种是玻璃形成体;一种是以掺杂离子的形式存在。(3)用Judd-Ofelt理论进行了掺铒铋磷酸盐玻璃参数的拟合, $\Omega_2 = 11.11 \times 10^{-20}$, $\Omega_4 = 2.25 \times 10^{-20}$, $\Omega_6 = 1.55 \times 10^{-20}$ 。(4)制备出来的铒铋共掺铋磷酸盐玻璃荧光半峰全宽为54nm,吸收截面为 $0.555 \times 10^{-20} \text{cm}^2$,发射截面为 $0.61 \times 10^{-20} \text{cm}^2$,荧光寿命为8ms。

参考文献

- [1] WANG L, WANG J, HU Sh *et al* Gain spectrum expanded of EDFA using a long period fiber grating [J]. *Laser Technology*, 2004, 28 (4): 366~369 (in Chinese).
- [2] CHE J B, YANG Y P, LU Sh *et al* Gain summarization of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped phosphate glass fiber amplifiers [J]. *Laser Technology*, 2006, 30 (1): 82~85 (in Chinese).
- [3] WU Ch G, YAO L Z, XIA H P. Spectroscopic properties of erbium-doped bismuth based glasses at 1.54 μm [J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2005, 18 (2): 218~222 (in Chinese).
- [4] ZOU K Sh. Preparation and optical spectroscopy of multi-component oxide glasses doped with Er^{3+} ions [D]. Xi'an: Xi'an Institute of Optics And Procession Mechanics, 2004. 53~65 (in Chinese).
- [5] ZHANG Q L, HE W, SUN D L *et al* Judd-Ofelt optical theory [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, 25 (3): 329~333 (in Chinese).
- [6] YANG J H, DA I Sh X, DA I N L *et al* Effect of Bi_2O_3 on the spectroscopic properties of erbium-doped bismuth silicate glasses [J]. *Optical Society of America*, 2003, 20 (5): 810~815.
- [7] TANABE S, OHYAGI T, SOGA N *et al* Composition dependence of Judd-Ofelt parameters of Er^{3+} ions in alkali metal borate glasses [J]. *Phys Rev*, 1992, B46 (6): 3305~3310.
- [8] MOORTHY L R, RAO T S, JANARDH NAM K *et al* Absorption and emission characteristics of Er^{3+} ions in alkali chloroborophosphate glasses [J]. *Spectrochimica Acta Part*, 2000, A56 (9): 1759~1771.
- [9] CHEN H, LU Y H, ZHOU Y F *et al* Study on preparation and spectral properties of Er^{3+} -doped tellurite glass [J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2004, 32 (2): 166~170 (in Chinese).
- [10] YANG J H, DA I Sh X, WEN L *et al* Spectroscopic properties and thermal stability of a new erbium-doped bismuth-based glass [J]. *Acta Physica Sinica*, 2003, 52 (2): 508~514 (in Chinese).
- [11] PENG M Y, QU J R, CHEN D P *et al* Bismuth activation photon glass with ultra-bandwidth near infrared [J]. *Laser and Optical Electron Progress*, 2005, 42 (12): 16~17 (in Chinese).
- [12] XIE Zh Y, DENG Z D, YANG G F *et al* Development of high gain in Er^{3+} doped phosphate laser glass [J]. *Glass and Enamel*, 2005, 33 (2): 46~51 (in Chinese).