

文章编号: 1001-3806(2010)03-0377-04

## WO<sub>3</sub> 对掺铒碲酸盐玻璃的光谱性质的影响

刘丽莎, 吕树臣\*, 孙江亭  
(哈尔滨师范大学 物理系, 哈尔滨 150025)

**摘要:** 为了满足光通信技术发展对光放大器材料的带宽要求, 采用固相法制备了掺铒碲酸盐玻璃, 研究了其光谱性质和热稳定性。用 Judd-Ofelt 理论计算了光谱的强度参量, 根据 McCumber 理论计算了受激发射截面, 其最大受激发射截面为  $1.85 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , 荧光半峰全宽最大值为 104nm; 用差热法分析了玻璃的热稳定性, 析晶温度和转变温度之差最大值为 131℃。结果表明, 掺铒碲酸盐玻璃是一种良好的宽带放大器材料。

**关键词:** 材料; Er<sup>3+</sup>; 碲酸盐玻璃; 热稳定性

**中图分类号:** O482.31 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1001-3806.2010.03.026

## Effect of WO<sub>3</sub> on the spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup>-doped telluride glass

LIU Li-sha, LÜ Shu-chen, SUN Jiang-ting

(Department of Physics, Harbin Normal University, Harbin 150025, China)

**Abstract:** Because of the need for broad bandwidth of optical material in optical communication, tungsten-tellurite glass was prepared by means of solid-phase. Its optical properties and thermal stability were studied. Spectral intensity parameters were calculated based on Judd-Ofelt theory. According to the McCumber theory, its emission cross section was simulated with a maximum value of  $1.85 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  and a maximum full width half maximum of 104nm. The thermal stability of glass was analyzed with a maximum differential thermal temperature  $\Delta T$  of 131℃ (difference between glass transition temperature  $T_g$  and crystallization temperature  $T_x$ ). The results show that the erbium-doped tungsten-tellurite glass is a good material for broad bandwidth amplifiers.

**Key words:** materials; Er<sup>3+</sup>; tungsten-tellurite glass; thermal stability

### 引言

掺铒光纤放大器 (erbium-doped fiber amplifier, EDFA) 是实现光信号大容量、长距离传输的关键部件。随着计算机网络及其它数据传输业务的飞速发展, 长距离光纤传输对提高密集波分复用系统 (dense wavelength division multiplexing, DWDM) 传输容量的需求日益增长, 传统的掺 Er<sup>3+</sup> 石英光纤放大器由于其带宽的限制已不能满足这种需求。因此, 寻找一种新型的宽带放大器用掺铒光纤基质材料以实现宽带和高增益放大, 以扩大密集波分复用系统的通讯容量, 使光纤放大器放大性能由 C 波段 (1530nm ~ 1565nm) 向 L 波段 (1570nm ~ 1610nm) 扩展, 成为当前科学研究的热点之一。近年来, 研究人员把精力集中在磷酸盐玻璃<sup>[1-2]</sup>、碲酸盐玻璃<sup>[3]</sup> 和铋酸盐玻璃<sup>[4]</sup> 上。目前在已

报道的玻璃体系中, 以掺铒的铋酸盐和碲酸盐玻璃体系较为典型, 掺 Er<sup>3+</sup> 的碲酸盐玻璃在光通信 1.5μm 窗口处具有较大的发射截面和较宽的荧光半峰全宽, 并且具有较宽的红外透过区、较好的玻璃稳定性和抗蚀性能, 被认为是宽带放大器掺铒玻璃的理想基质材料<sup>[5]</sup>。但是碲酸盐玻璃的热稳定性比石英玻璃差, 给预制棒的制作和光纤的控制带来了很大困难, 上转换发光严重, 限制了实际的应用。如何克服其不足, 使其在满足宽的宽带特性的同时, 还具有良好的热稳定性、高的光纤控制温度和高的发光效率, 已是当务之急。WO<sub>3</sub> 是高声子氧化物, 把 WO<sub>3</sub> 引入碲酸盐中, 能有效地提高声子能量同时还提高了碲酸盐的转变温度, 铋酸盐玻璃能够有效抑制上转换发光, 还有较宽的荧光半峰全宽和高的折射率 (大于 2.0), 锗酸盐拥有良好的热稳定性和析晶稳定性, 因而掺铒新型碲酸盐玻璃有望成为具备良好稳定性和光学性能的光纤放大器的理想材料。

本文中报道了掺铒的碲酸盐玻璃材料, 应用 Judd-Ofelt 理论计算了该系列玻璃的强度参量  $\Omega(t=2, 4, 6)$ , 用 McCumber 理论受激发射截面和有效发射

基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目 (A200812)

作者简介: 刘丽莎 (1981-), 女, 硕士研究生, 现主要从事稀土掺杂材料红外发光特性的研究。

\* 通讯联系人。E-mail: lushuchen63@yahoo.com.cn

收稿日期: 2009-05-27; 收到修改稿日期: 2009-07-09

带宽等光谱参量。研究表明,适量的  $\text{WO}_3$  代替  $\text{GeO}_2$  能有效改善玻璃材料的内部结构、增大受激发射截面和有效发射带宽,并且具有良好的热稳定性。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

玻璃基质的组分为:  $0.55\text{TeO}_2-0.10\text{Bi}_2\text{O}_3-(0.25-x)\text{GeO}_2-0.10\text{Na}_2\text{O}-x\text{WO}_3-0.05\text{Er}_2\text{O}_3$  (摩尔分数  $x$  分别为 0, 0.05, 0.10, 0.15), 根据  $x$  由小到大样品依次命名为  $\text{BTG}_1, \text{BTG}_2, \text{BTG}_3, \text{BTG}_4$ 。其中  $\text{Na}_2\text{O}$  以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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。 $\text{Er}_2\text{O}_3$  以高纯的形式引入。精确称量 10g 样品, 原料充分混合后, 放入到 15mL 的陶瓷坩埚中, 先在  $200^\circ\text{C}$  的炉中烘干 2h, 置于  $1100^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$  的硅钼棒电炉中熔化 40min, 然后将熔融液体倒入到预热的铁板上, 并迅速放入电阻炉中, 在玻璃的转变温度附近退火 3h, 然后自然冷却到室温取出, 样品经加工后用于测试。

### 1.2 性能测试

折射率采用 V 型棱镜法测得, 玻璃的密度用 Archimedes 法测量, 用蒸馏水作为浸没介质。吸收光谱在 JAS2 COV2570 型光谱仪上测得, 测量范围为  $400\text{nm} \sim 1700\text{nm}$ 。荧光光谱由 TRIAX550 光谱仪测量得到, 波长为  $976\text{nm}$  的半导体激光器作为激发源。采用 ZRY-2P 综合热分析仪测量了玻璃转变温度  $T_g$  和开始析晶温度  $T_x$ , 升温速率为  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 。所有测量均在室温下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸收光谱与 J-O 理论

图 1 为  $\text{Er}^{3+}$  在  $\text{BTG}_1, \text{BTG}_2, \text{BTG}_3, \text{BTG}_4$  样品的吸收光谱, 吸收范围是  $400\text{nm} \sim 1700\text{nm}$ , 分别对应  $\text{Er}^{3+}$  基态  $^4\text{I}_{15/2}$  到  $^4\text{I}_{13/2}, ^4\text{I}_{11/2}, ^4\text{I}_{9/2}, ^4\text{F}_{9/2}, ^4\text{F}_{7/2}, ^4\text{S}_{3/2}, ^4\text{F}_{7/2}, ^4\text{F}_{5/2}$  各能级的吸收跃迁。

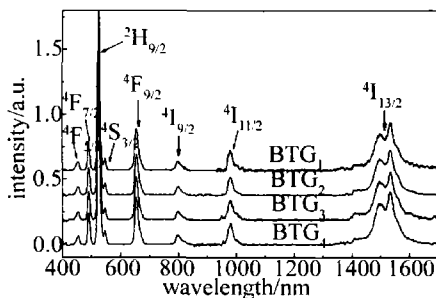


Fig. 1 Absorption spectra of  $\text{Er}^{3+}$  ions in BTG glass

Judd-Oflet 理论<sup>[6-7]</sup> 常常用于分析稀土离子在不同基质中的光谱性质, 如光谱强度参量  $\Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ )、

自发辐射跃迁概率、荧光分支比、辐射寿命等。光谱强度  $\Omega_t$  常用来分析玻璃基质的对称性、稀土离子与阴离子的共价性等。利用最小二乘法进行拟合, 得到了玻璃样品的  $\Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ ) 强度参量值, 如图 2 所示。从

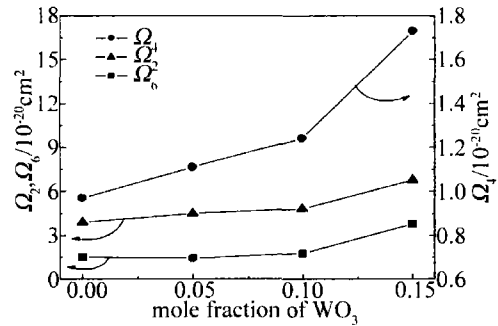


Fig. 2 Dependence of the  $\Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ ) parameters of  $\text{Er}^{3+}$  on  $\text{WO}_3$  content in BTG glass

图中可以看出  $\Omega_2, \Omega_4$  和  $\Omega_6$  均随  $\text{WO}_3$  含量的增加而增大。 $\Omega_2$  与稀土离子的超敏跃迁密切相关, 而超敏跃迁影响最显著的因素是玻璃结构中稀土离子的极化率和不对称性环境, 这种结构的不对称性和极化率越高, 相应的超敏跃迁也越强, 而  $\Omega_2$  值越强。 $\Omega_2$  随  $\text{WO}_3$  含量的增加逐渐增大, 说明该玻璃结构的非对称性随  $\text{WO}_3$  含量的增加逐渐增强。 $\Omega_4$  主要受玻璃的酸性影响, 玻璃的碱性越大,  $\Omega_4$  越小。这里,  $\Omega_4$  随  $\text{WO}_3$  含量的增加而增大, 说明玻璃的碱性随  $\text{WO}_3$  含量的增加而增强。 $\Omega_6$  与稀土离子的配位键的共价性有关, 随氧化物玻璃中  $\text{Er}-\text{O}$  键的共价性的增加而减小,  $\text{GeO}_2, \text{TeO}_2$  和  $\text{WO}_3$  均为玻璃形成体。当玻璃结构中  $\text{WO}_3$  含量增加, 能有效地提高硫酸盐的声子能量, 玻璃结构将倾向于  $[\text{WO}_4]$  含量增加, 而  $[\text{GeO}_4]$  含量减小, 适量的  $\text{GeO}_2$  使得与  $\text{Er}^{3+}$  配位的非桥氧数增多,  $\text{B}_2\text{O}_3$  在玻璃中以  $[\text{BO}_3], [\text{BO}_4]$  结构单元的形式存在, 因此  $\text{Er}-\text{O}$  键的共价性减小, 能级的 Stark 劈裂较弱, 有利于形成较宽的荧光光谱。

### 2.2 荧光光谱和受激发射截面

图 3 是  $976\text{nm}$  LD 激发的掺钕碲钨酸盐玻璃的荧

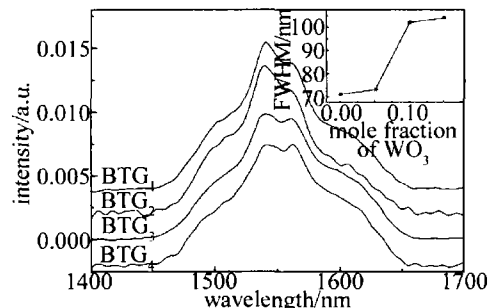


Fig. 3 Fluorescent spectrum of  $\text{Er}^{3+}$  in BGT glass (illustration for the relationship FWHM with the  $\text{WO}_3$  content increasing)

光光谱图 (光谱面积已被归一)。荧光光谱的中心波长都在  $1550\text{nm}$  附近, 随着玻璃成分的改变,  $\text{Er}^{3+}: ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow$

<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 跃迁的有效发射带宽在 71nm ~ 104nm 之间变化。图 3 中插图 为 BTG 系列样品中的荧光半峰全宽 (full width half maximum, FWHM) 随 WO<sub>3</sub> 含量的变化关系图,随着 WO<sub>3</sub> 含量的增加 FWHM 也增加,Er<sup>3+</sup> 在不同基质中的荧光发射主要取决于 Er<sup>3+</sup> 周围晶体场的性质以及由此产生的能级 Stark 分裂,能级 Stark 分裂的大小主要取决于晶体场的强弱。Er<sup>3+</sup> 周围晶体场的作用越弱,能级 Stark 分裂越弱,各个子能级间的能量间隔越小,粒子数在各子能级间倾向于均匀分布而形成较宽的荧光发射谱。Er<sup>3+</sup> 在玻璃中的光谱除了因玻璃结构的热振动形成的均匀加宽之外,由于玻璃网络结构的非周期特性,每个掺杂的 Er<sup>3+</sup>,各自都处于一个不完全相同的环境中,这个不完全相同的环境对各个 Er<sup>3+</sup> 的作用并不完全一样,随着 WO<sub>3</sub> 取代 GeO<sub>2</sub>, FWHM 由 72nm 增加到 104nm,这说明 [WO<sub>4</sub>] 基团的引入,使 Er<sup>3+</sup> 周围配位场的变化增加,使得 Er<sup>3+</sup> 的不均匀分布程度增强,因此引起发射谱的非均匀加宽增加。

根据测得的吸收光谱, Er<sup>3+</sup>: <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 的吸收截面的值为:

$$\sigma_a(\lambda) = \ln(I_0/I) / (NL) \quad (1)$$

式中,ln(I<sub>0</sub>/I) 为吸收光谱中对应于 λ 处的相对吸收强度;N 为样品中 Er<sup>3+</sup> 粒子数密度(单位是 m<sup>-3</sup>);L 为样品的透光厚度。

根据 McCumber 理论<sup>[8]</sup>, Er<sup>3+</sup>: <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可由下式计算得到:

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \exp\left[\left(E - \frac{hc}{\lambda}\right) / (kT)\right] \quad (2)$$

Table 2 Comparison stimulated emission cross section  $\sigma_e$  and FWHM of Er<sup>3+</sup> ions in different glass

samples	bismuth <sup>[12]</sup>	tellurite <sup>[12]</sup>	germanium <sup>[12]</sup>	tungstate-tellurite <sup>[12]</sup>	SWB <sub>3</sub>
FWHM/nm	79	65	42	78	104
$\sigma_e/10^{-20} \text{cm}^2$	0.70	0.75	0.57	0.86	0.76
$\sigma_e \times \text{FWHM} / (10^{-20} \text{cm}^2 \times \text{nm})$	55.4	48.8	23.9	67.1	79.0

### 2.3 玻璃的热稳定性

玻璃的热稳定性可用  $\Delta T = T_x - T_g$  来表征,ΔT 值越大,说明玻璃的稳定性越好,越有利于光纤拉制<sup>[13]</sup>。

表 3 为碲钨酸盐玻璃和其它硝酸盐样品的玻璃转变温度 T<sub>g</sub>、开始析晶温度 T<sub>x</sub> 及差值 ΔT 和玻璃成分的关系。从表 3 中可看出,随着 WO<sub>3</sub> 含量的增加,ΔT 先减小后增加,因为 WO<sub>3</sub> 与硝酸盐结合能有效的提高 TeO<sub>2</sub> 的声子能量同时提高了玻璃的转换温度。ΔT 在 BTG<sub>3</sub> 玻璃中达到最大值 131℃,从表 3 中比较可以看出,比单掺硝酸盐以及二元的碲钨酸盐、碲铈酸盐的热稳定性都要好。结果表明,碲钨酸盐玻璃具有较好的热稳定性。

式中,σ<sub>a</sub>(λ) 是 Er<sup>3+</sup> 的 <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 跃迁的吸收截面,由 (1) 式计算得出;h 为普朗克常数;k 为玻尔兹曼常数;E 为在温度 T 下,将一个 Er<sup>3+</sup> 从基态 <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 激发到 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级所需要的净自由能。

表 1 为 Er<sup>3+</sup> 在本系列玻璃样品和其它玻璃样品中,1.5μm 处的 σ<sub>a</sub>, σ<sub>e</sub> 值。从表 1 可以看出,随着 Table 1 Absorption and emission cross-sections a of Er<sup>3+</sup> in BTG glass and different component glass at 1.5μm

samples	λ/nm	$\sigma_a/10^{-20} \text{cm}^2$	$\sigma_e/10^{-20} \text{cm}^2$
BTG <sub>1</sub>	1538	0.91	0.68
BTG <sub>2</sub>	1540	1.06	0.72
BTG <sub>3</sub>	1541	1.05	0.76
BTG <sub>4</sub>	1539	1.06	0.85
Te-B-Si <sup>[9]</sup>	1538	0.44	0.48
Te-W-Bi <sup>[10]</sup>	1540	1.03	0.68

WO<sub>3</sub> 含量的增加,Er<sup>3+</sup> 在 1.5μm 处的 σ<sub>a</sub> 值单调增加,在 BTG<sub>4</sub> 玻璃中达到最大值,其值为 1.85 × 10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup>。碲钨酸盐玻璃中 Er<sup>3+</sup> 的 σ<sub>e</sub> 和值均大于其它的硝酸盐玻璃的值。这说明碲钨酸盐玻璃具有极佳的红外宽带放大特性。

FWHM 和受激发射截面 σ<sub>e</sub> 对光纤放大器实现宽带和高增益放大是非常重要的参量。光纤的宽带特性可用 σ<sub>e</sub> 与 FWHM 乘积来衡量,两者的乘积越大带宽性越好<sup>[11]</sup>。不同玻璃基质中 Er<sup>3+</sup> 的 <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 跃迁发射的 FWHM, σ<sub>e</sub> 和 σ<sub>e</sub> × FWHM 如表 2 所示。通过比较可以看出,TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃是一种制备宽带掺铒光纤放大器的理想基质材料。

Table 3 Transition temperature T<sub>g</sub>, crystallization temperature T<sub>x</sub>, and the ΔT in BTG and different component glass

samples	T <sub>g</sub> /°C	T <sub>x</sub> /°C	ΔT/°C
BTG <sub>1</sub>	373	433	63
BTG <sub>2</sub>	375	471	96
BTG <sub>3</sub>	372	503	131
BTG <sub>4</sub>	379	480	101
Te	325	415	90
Te-W-Na <sup>[14]</sup>	377.1	488	114.4
Te-Bi-Ti <sup>[15]</sup>	382	457	87
Te-Ge-Na-Zn <sup>[16]</sup>	229	403	111

### 3 结论

研究了  $\text{WO}_3$  对  $0.10\text{Bi}_2\text{O}_3-0.55\text{TeO}_2-(0.25-x)\text{GeO}_2-0.10\text{Na}_2\text{O}-x\text{WO}_3$  (摩尔分数  $x$  分别为 0, 0.05, 0.10, 0.15) 玻璃样品的光谱性质的影响, 随着  $\text{WO}_3$  含量的增加, 玻璃中  $\text{Er}^{3+}$  的  $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$  值、受激发射截面的值及有效发射带宽均增大。在  $\text{BTG}_4$  玻璃  $\text{Er}^{3+}$  的  $\Omega_2$  值为  $6.03 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ , 说明该玻璃基质中 Er—O 键的共价性最弱, 其受激发射截面的值和有效发射带宽值分别为  $1.85 \times 10^{-20} \text{cm}^2$  和 104nm。样品的受激发射截面和荧光半峰全宽的乘积为  $79 \times 10^{-20} \text{cm}^2 \times \text{nm}$ , 通过比较得出碲钨酸盐具有较好的带宽特性。随着  $\text{WO}_3$  含量的增加, 差热温度  $\Delta T$  先增加后减小,  $\Delta T$  最大值为  $131^\circ\text{C}$ , 比单掺碲酸盐以及二元的碲铋酸盐、碲锗酸盐的热稳定性都要好。

#### 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, LIU 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] JIA X H, LÜ Sh Ch, SUN J T, *et al.* Effects of  $\text{WO}_3$  on optical properties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped tungsten-tellurite glass[J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, 57(9): 602-605 (in Chinese).
- [4] TANABE S, SUGIMOTO N, ITO S, *et al.* Broad-band 1.5  $\mu\text{m}$  emission of  $\text{Er}^{3+}$  ions in bismuth-based oxide glass for potential WDM amplifier[J]. *Journal of Luminescence*, 2000, 87/89(4): 670-672.
- [5] JABA N, MANSOUR H B, KANOUN A, *et al.* Spectral broadening and luminescence quenching of 1.53  $\mu\text{m}$  emission in  $\text{Er}^{3+}$ -doped zinc tellurite glass[J]. *Journal of Luminescence*, 2009, 129(3): 270-276.
- [6] JUDD B R. Optical absorption intensities of rare earth ions[J]. *Phys Rev*, 1962, 127(3): 750-761.
- [7] OFELT G S. Intensities of crystal spectra of rare earth ions[J]. *Chem Phys*, 1962, 7(3): 511-520.
- [8] MCCUMBER D E. Theory of phonon-terminated optical masers[J]. *Phys Rev*, 1964, 134(2A): 299-306.
- [9] YOSHIDA S, MATSUOKA J, SOGA N. Crack growth behavior of zinc tellurite glass with or without sodium oxide[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 279(1): 44-50.
- [10] NANDI P, JOSE G. Erbium doped phosphor-tellurite glass for 1.5  $\mu\text{m}$  optical amplifiers[J]. *Opt Commun*, 2006, 265(2): 588-593.
- [11] YANG J H, DAI S 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): 509-512 (in Chinese).
- [12] JIA X H, LÜ Sh Ch. Spectroscopic properties of  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped bismuth glass[J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, 56(8): 4972-4975 (in Chinese).
- [13] FENG X, TANABE S, HANADA T. Spectroscopic properties and thermal stability of  $\text{Er}^{3+}$ -doped germanotellurite glass for broadband fiber amplifiers[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, 84(1): 165-171.
- [14] ZHAO S L, WANF X L, FANF D W, *et al.* Spectroscopic properties and thermal stability of  $\text{Er}^{3+}$ -doped tungsten-tellurite glass for waveguide amplifier application[J]. *Alloys and Compounds*, 2006, 424(1/2): 243-246.
- [15] UDOVIC M, THOMAS P, MIRGORODSKY A, *et al.* Thermal characteristics, Raman spectra and structural properties of new tellurite glass within the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-TeO}_2$  system[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179(10): 3252-3259.
- [16] RIVERA V A G, RODRIGUEZ E, CHILLCCE E F, *et al.* Waveguide produced by fiber on glass method using  $\text{Er}^{3+}$ -doped tellurite glass[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, 353(4): 339-343.