

文章编号: 1000-324X(2006)02-0351-06

Er³⁺ 在 TeO₂-WO₃-La₂O₃ 玻璃中的光谱性质和热稳定性研究

朱 琳, 徐铁峰, 聂秋华, 沈 祥

(宁波大学信息科学与工程学院, 宁波 315211)

摘 要: 制备了掺铒的玻璃样品 TeO₂-WO₃-La₂O₃. 测试了样品的吸收光谱、荧光光谱以及玻璃的热稳定性. 应用 Judd-Ofelt 理论计算了玻璃的三个强度参数 $\Omega_t(t=2, 4, 6)$, 电偶极跃迁谱线强度以及磁偶极跃迁谱线强度, 分析了强度参数 Ω_2 和玻璃成分变化的关系. 应用 McCumber 理论计算了 Er³⁺ 在 1.5 μ m 处的受激发射截面. TeO₂-WO₃-La₂O₃ 玻璃在 La₂O₃ 的含量 >5mol% 时, 未发现析晶开始温度 (T_x), 说明这种玻璃材料适合于光纤的拉制. 研究表明 TeO₂-WO₃-La₂O₃ 是制备宽带光纤放大器的理想基质材料.

关 键 词: 硝酸盐玻璃; Er³⁺; 光谱性质; 热稳定性

中图分类号: TQ 171 **文献标识码:** A

1 引言

随着信息容量的快速增长和对灵活组网的需求, 人们对于可用于 WDM 系统的在通信窗口拥有宽带宽、增益平坦光放大器的需求越来越迫切. 目前应用的掺铒光纤放大器 (EDFA) 是由硅基玻璃制成, 其较小的增益带宽 (~30nm) 已经不能满足当前的需求. 因此, 寻求新的掺铒基质材料使光纤放大器的放大性能从 c 波段 (1530~1565nm) 向 L 波段 (1570~1610nm) 扩展已经成为目前研究的热点 [1~5]. 掺杂 Er³⁺ 的硝酸盐玻璃在光通信 1.5 μ m 窗口处具有较大的发射截面和较宽的荧光半高宽, 并且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, 因此硝酸盐玻璃被认为是宽带放大器掺铒玻璃理想的基质材料 [3]. 但硝酸盐玻璃的热稳定性比石英玻璃差, 对预制棒的制作和光纤的拉制带来了很大困难, 限制了实际的应用 [3]. 本文研究了 Er³⁺ 掺杂碲钨镧玻璃系统 (TWL), 测量了其热稳定性性能, 分析了样品的吸收和荧光光谱性质, 应用 Judd-Ofelt 理论计算三个强度参量, 应用 McCumber 理论计算了受激发射截面.

2 实验

2.1 样品的制备

选取了 (80-x)TeO₂-20WO₃-xLa₂O₃ (x=0、5、7.5、10、12.5、15) 系统作为研究对象, Er³⁺ 的掺杂浓度为 1.3wt%, 其中 TeO₂、WO₃、La₂O₃ 的纯度都为 99.99%. 称取混合

收稿日期: 2005-04-07, 收到修改稿日期: 2005-05-26

基金项目: 国家自然科学基金 (60272034); 浙江省自然科学基金 (Y104498); 宁波市科技局重点博士基金 (02J20101-01)

作者简介: 朱 琳 (1978-), 女, 硕士研究生. E-mail: zhulinyezi@126.com

料 15g, 充分混合, 搅拌均匀, 放入 Al_2O_3 坩锅中于 $800\sim 900^\circ\text{C}$ 的硅碳棒电炉中熔化 1h, 将熔融液体倒入预热后的铁模中, 置于退火炉中退火, 退火温度为 $400\sim 420^\circ\text{C}$, 保温 2h 后, 以 $10^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度降至室温. 将退火后的玻璃样品研磨、抛光, 制成 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 2\text{mm}$ 的样品以供测试用.

2.2 性能测试

采用排水失重法测玻璃密度; 采用最小偏向法测玻璃折射率. 折射率和密度如表 1 所示. 吸收光谱用 Perkin-Elmer-Lambda 950UV/VIS/NIR 型分光光度仪测试, 测量范围为 $400\sim 1700\text{nm}$; 荧光谱由法国 J-Y 公司的 TRIAX550 型荧光光谱仪测试, 用 970nm 的 LD 作为激发源; 热稳定性测试采用差热分析法 (DTA), 温度范围为 $200\sim 900^\circ\text{C}$, 升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$. 所有测试均在室温下进行. 实验测得的玻璃样品的折射率、密度、 Er^{3+} 浓度如表 1 所示.

表 1 碲钨铜玻璃成份, 密度 ρ 、折射率 n 、 Er^{3+} 离子浓度 N_e 、以及 Er^{3+} 离子 $^4I_{13/2}$ 能级寿命 τ_m
Table 1 Glass composition, weight density ρ , refractive index n , Er^{3+} concentration N_e , lifetimes of the level $^4I_{13/2}$ of Er^{3+} τ_m

Glass code	Composition/mol%	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	n	$N_e/10^{20}\text{ion}\cdot\text{cm}^{-3}$	τ_m/ms
TWL1	$80\text{TeO}_2\text{-}20\text{WO}_3$	6.679	2.188	2.805	2.916
TWL2	$75\text{TeO}_2\text{-}20\text{WO}_3\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3$	6.847	2.204	2.876	2.534
TWL3	$72.5\text{TeO}_2\text{-}20\text{WO}_3\text{-}7.5\text{La}_2\text{O}_3$	6.944	2.211	2.914	2.151
TWL4	$70\text{TeO}_2\text{-}20\text{WO}_3\text{-}10\text{La}_2\text{O}_3$	7.163	2.219	3.006	2.349
TWL5	$67.5\text{TeO}_2\text{-}20\text{WO}_3\text{-}12.5\text{La}_2\text{O}_3$	7.317	2.227	3.073	2.541
TWL6	$65\text{TeO}_2\text{-}20\text{WO}_3\text{-}15\text{La}_2\text{O}_3$	7.462	2.235	3.132	2.614

3 结果和讨论

3.1 吸收光谱性质

图 1 给出了 Er^{3+} 在 $(80-x)\text{TeO}_2\text{-}20\text{WO}_3\text{-}x\text{La}_2\text{O}_3$ 玻璃系统中的吸收光谱. 每一个吸收峰值由 Er^{3+} 激发态能级标示. 由于碲酸盐基质玻璃的紫外吸收截止波长约位于 350nm 附近, 所以 Er^{3+} 由基态向更高能级的跃迁无法在吸收谱中显示.

稀土离子跃迁的吸收截面定义为^[6]:

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

式中 $\log(I_0/I)$ 是玻璃吸收光密度, N 为单位体积的稀土离子掺杂浓度 (单位为 ions/cm^3), L 是样品的厚度 (单位为 cm). 积分吸收截面定义为^[6]:

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

表 2 给出了根据式 (1)、(2) 计算出的在 TWL 玻璃系统中 Er^{3+} 跃迁的吸收截面及积分吸收截面. 由表 2 可以看出: 随着 La_2O_3 的含量由 $0\text{mol}\%$ 增加到 $15\text{mol}\%$, Er^{3+} 在 $1.5\mu\text{m}$ 波段的积分吸收截面先增加而后降低, 在 TWL3 玻璃中达到最大值 $54.42\times 10^{-25}\text{cm}^3$; 跃迁的峰值

波长在 La_2O_3 的含量为 0mol% 时是 1528nm, 当样品中含有 La_2O_3 时, 跃迁峰值波长偏移到 1530nm, 但随着 La_2O_3 含量的增加, 峰值波长未发生变化. 峰值波长的偏移可能是因为 La^{3+} 的引入, 对玻璃结构单元的键力有所影响, 从而吸收峰位置稍有移动 [7].

表 2 TWL 玻璃系统中 Er^{3+} 跃迁的吸收截面、积分吸收截面、跃迁峰值波长、 S_{ed} , S_{md} 及 $S_{\text{ed}}/(S_{\text{ed}}+S_{\text{md}})$

Table 2 Absorption cross-section (σ_{abs}), integrated absorption cross-section (Σ_{abs}), S_{ed} , S_{md} and $S_{\text{ed}}/(S_{\text{ed}}+S_{\text{md}})$ of TWL glasses

Glass code	σ_{abs} / 10^{-20}cm^2	Σ_{abs} / 10^{-25}cm^3	Peak-wavelength /nm	S_{ed} / 10^{-20}cm^2	S_{md} / 10^{-20}cm^2	$S_{\text{ed}}/(S_{\text{ed}}+S_{\text{md}})$
TWL1	0.606	37.6	1528	1.042	0.602	0.634
TWL2	0.6536	44.56	1530	1.128	0.602	0.652
TWL3	0.806	54.42	1530	1.399	0.602	0.699
TWL4	0.696	47.76	1530	1.185	0.602	0.663
TWL5	0.645	42.81	1530	1.123	0.602	0.651
TWL6	0.616	40.78	1530	1.037	0.602	0.633

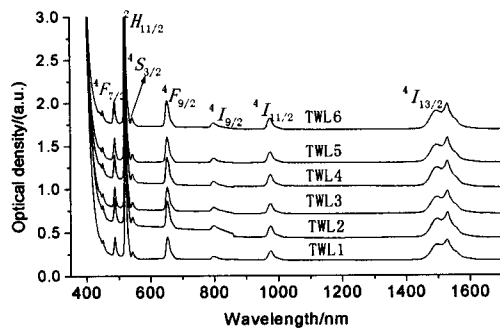


图 1 TWL 玻璃中 Er^{3+} 的吸收光谱
Fig. 1 Absorption spectra of Er^{3+} doped TWL glasses

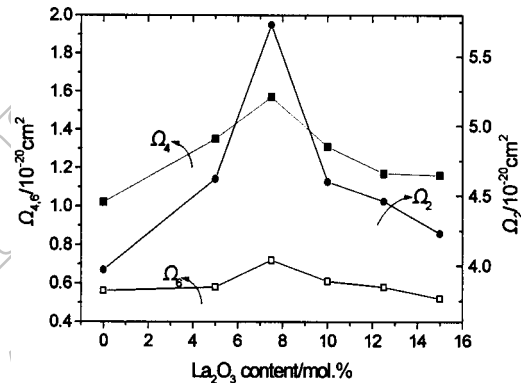


图 2 TWL 中 Er^{3+} 强度参数 Ω_t ($t=2, 4, 6$) 随 La_2O_3 含量的变化
Fig. 2 Dependence of the Ω_t ($t=2, 4, 6$) on La_2O_3 content

Judd-Ofelt (J-O) 理论 [8,9] 常用来分析计算 Er^{3+} 在不同基质环境中的强度参数、电偶极跃迁谱线强度 S_{ed} 以及磁偶极跃迁谱线强度 S_{md} . 玻璃的三个强度参数 Ω_t ($t=2, 4, 6$) 可以通过实验测得的吸收光谱和最小二乘法获得 [10,11]. 具体计算方法请参考文献 [12]. 图 2 显示了三个强度参数 Ω_t ($t=2, 4, 6$) 与玻璃中 La_2O_3 含量的关系.

由图 2 可知, 三个强度参数 Ω_t ($t=2, 4, 6$) 随 La_2O_3 含量的增加先增加, 在含量为 7.5mol% 时达到最大, 然后下降. 其中 Ω_2 的变化幅度 $> \Omega_4$ 、 Ω_6 的变化幅度. 根据 Tanaba 等人的研究 [11,12], Ω_2 与玻璃结构和配位场的非对称性密切相关, 对玻璃成分变化最敏感. 另外, Er-O 键的共价性对 Ω_2 也会产生影响 [13,14]. Er-O 键的共价性越强, Ω_2 值就越大.

在 TWL 玻璃系统中, Ω_2 的变化可从下面两点解释: 1) 从碲钨酸盐玻璃的结构分析可知 [15] 随着 TeO_2 含量的减小, TeO_2 的三种网络结构体 TeO_4 、 TeO_3 和 TeO_{3+1} 逐渐减少,

导致 Er^{3+} 周围配位场非对称性增强,而由已往的研究可知^[17], Er^{3+} 周围配位场的非对称性增强导致 Ω_2 值增大. 2) 随着 La_2O_3 的增加,作为网络外体的 La^{3+} 的数量增加,与非桥氧相连,从而使玻璃网络中非桥氧数量减小, $\text{Er}-\text{O}$ 的共价性减弱, Ω_2 减小. 因此, TWL 玻璃系统中 Ω_2 先增加后减小可能的原因为: 当 La_2O_3 的含量较小时, Ω_2 主要由 Er^{3+} 周围配位场非对称性决定,从而增加; 当 La_2O_3 的含量 $>7.5\text{mol}\%$ 时, Ω_2 主要由 $\text{Er}-\text{O}$ 键的共价键性决定,从而减小. Ω_6 和玻璃基质的刚性有关, Ω_4 由 Ω_2 和 Ω_6 共同决定^[14].

根据 J-O 理论,对于满足跃迁选择定则 $\Delta S=\Delta L=0, \Delta J=0, \pm 1$ 能级间的跃迁,存在磁偶极跃迁的贡献^[16]. 为了获得宽带高增益的发射谱,提高电偶极跃迁的相对比率是一种有效的方法. 因为磁偶极跃迁不依赖于配位场强弱和基质材料的性质,而电偶极跃迁是配位场的函数. 对于铒离子 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的发射,电偶极跃迁的谱线强度可表示为^[16]:

$$S_{\text{ed}}[^4I_{13/2}; ^4I_{15/2}] = 0.0188\Omega_2 + 0.1176\Omega_4 + 1.4617\Omega_6 \quad (3)$$

由 (3) 式可见, S_{ed} 的变化主要取决于 Ω_6 . 提高 Ω_6 的值可使电偶极跃迁的谱线强度得到有效的增大. 由表 2 可以看出, S_{ed} 和 Ω_t 的变化是一致的, 在 La_2O_3 的含量为 $7.5\text{mol}\%$ 时, S_{ed} 达到最大值 1.399, 同时 $S_{\text{ed}}/(S_{\text{ed}}+S_{\text{md}})$ 的比值达到最大为 0.699.

根据 JO 理论,稀土离子的积分吸收截面和电偶极子的谱线强度成正比,可表示为^[17]:

$$\int \sigma_{\text{abs}}(\lambda) d\lambda \sim S_{\text{ed}} \quad (4)$$

从表 2 可知,随着 La_2O_3 含量的增加, S_{ed} 先增加后减小,所以 Er^{3+} 在 $1.5\mu\text{m}$ 波段的积分吸收截面也发生相同的变化.

3.2 荧光谱和发射截面

图 3 为 Er^{3+} 在玻璃 TWL3 中用 970nm LD 激发下的荧光光谱. 玻璃 TWL3 中 Er^{3+} 在 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁具有非常宽的发射谱,其荧光半高全宽 (FWHM) 值可以达到 76nm . 这对应用于带宽宽的光纤放大器非常有益. 根据 McCumber 理论^[18], Er^{3+} 离子的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁的受激发射截面可以根据跃迁 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 吸收截面求得,其表示式为:

$$\sigma_{\text{e}}(\lambda) = \sigma_{\text{a}}(\lambda) \exp[\varepsilon - h\nu/kT] \quad (5)$$

在 (5) 中 ε 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 Er^{3+} 离子从

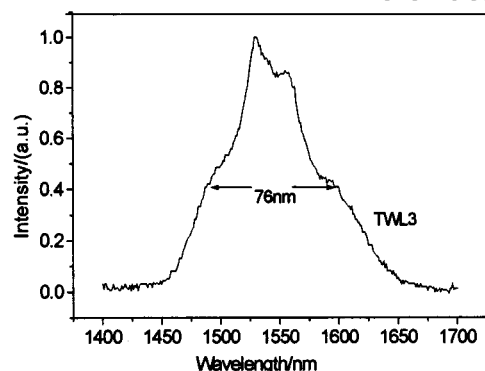


图 3 Er^{3+} 在玻璃 TWL3 中的荧光光谱

Fig. 3 Emission spectra of Er^{3+} in TWL3 glass

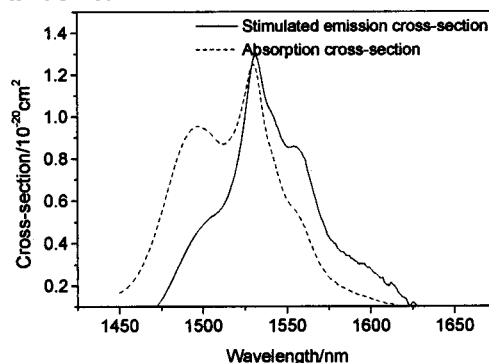


图 4 Er^{3+} 在玻璃 TWL3 中的吸收截面和由 McCumber 理论计算的受激发射截面

Fig. 4 Absorption cross-section and the stimulated emission cross-section calculated by McCumber theory of Er^{3+} in TWL3 glass

基态 $^4I_{15/2}$ 激发到能级 $^4I_{13/2}$ 所需要的自由能, 用文献 [19] 的方法计算, 求得 $\varepsilon=6552\text{cm}^{-1}$, K 是波尔兹曼常数, T 是样品温度, h 是普朗克常数, $\sigma_a(\lambda)$ 是 Er^{3+} 的 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 跃迁的吸收截面, 可以由 (1) 式求出. 由 (5) 式计算得到的受激发射截面谱如图 4 所示, 其峰值发射截面 $\sigma_{\text{peak}}=9.002 \times 10^{-21}\text{cm}^2$.

荧光发射半高宽 (FWHM) 和受激发射截面 σ_e 对于光纤放大器实现宽带放大非常重要. 光纤放大器的带宽特性可以用 $\text{FWHM} \times \sigma_e$ 乘积大小衡量, 两者乘积越大, 则增益带宽特性越好 [16]. TWL3 玻璃的 $\sigma_e=9.002 \times 10^{-21}\text{cm}^2$, $\text{FWHM}=76\text{nm}$, 则 $\text{FWHM} \times \sigma_e$ 乘积为 684, 其乘积与其他基质的玻璃相比较: 硅酸盐玻璃 (~ 554)、锆酸盐玻璃 (~ 301) 和磷酸盐玻璃 (~ 236.8) [16], 因此 TWL 玻璃具有较好的带宽性能.

3.3 玻璃的热稳定性

玻璃的热稳定性通常采用玻璃的析晶开始温度 (T_x) 和玻璃的转变温度 (T_g) 之间的差值 ΔT 大小来衡量 [20]. ΔT 越大, 说明玻璃热稳定性越好, 越有利于光纤的拉制.

表 3 给出了玻璃样品的 T_g 、 T_x 以及 ΔT 数值. 从表中可以看出, T_g 随着 La_2O_3 的含量的增大而增大, 说明 La_2O_3 的加入增强了玻璃结构的紧密性, 这与参考文献 [21] 的说法相一致. 当 La_2O_3 的含量 $>5\text{mol}\%$, 未发现玻璃的析晶峰, 说明 TWL 玻璃具有较好的抗析晶能力, 适合于光纤的拉制.

表 3 玻璃样品的 T_g 、 T_x 以及 ΔT 数值
Table 3 T_g , T_x and ΔT of TWL glasses

Glass code	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$T_x/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T/^{\circ}\text{C}=T_x - T_g$
TWL1	420	605	185
TWL2	439	615	176
TWL3	445	/	∞
TWL4	460	/	∞
TWL5	470	/	∞
TWL6	479	/	∞

4 结论

1. 应用 J-O 理论计算了玻璃的强度参数 $\Omega_t(t=2, 4, 6)$, 发现随着 La_2O_3 含量的增加 $\Omega_t(t=2, 4, 6)$ 先增加, 在 La_2O_3 含量为 $7.5\text{mol}\%$ 时达到最大, 然后下降. J-O 理论分析表明 Ω_2 先增加后减小可能的原因为: 当 La_2O_3 的含量较小时, Ω_2 主要由 Er^{3+} 周围配位场非对称性决定, 从而增加; 当 La_2O_3 的含量 $>7.5\text{mol}\%$ 时, Ω_2 主要由 Er-O 键的共价键性决定, 从而减小.

2. 应用 McCumber 理论计算了 TWL 玻璃系统中 Er^{3+} 离子从 $^4I_{13/2}$ 到 $^4I_{15/2}$ 跃迁的受激发射截面, 测试了 TWL 玻璃的半高宽. 其中 TWL3 的受激发射截面为 $\sigma_e=9.002 \times 10^{-21}\text{cm}^2$, $\text{FWHM}=76\text{nm}$. TWL 玻璃具有较大的 $\text{FWHM} \times \sigma_e=684$, 是一种制备宽带掺铒光纤放大器的理想基质材料.

3. TWL 玻璃具有较好的热稳定性, T_g 随着 La_2O_3 的含量的增大而增大, 当 La_2O_3 的

含量 $>5\text{mol}\%$, 未发现玻璃的析晶峰, 说明 TWL 玻璃具有较好的抗析晶能力, 适合于光纤的拉制.

参考文献

- [1] Mori A, Ohishi Y, Sudo S. *Electron. Lett.*, 1997, **33** (10): 863–864.
- [2] Le Neindre, Jiang S, Hwang B C. *J. Non-cryst. Solids.*, 1999, **255**: 97–101.
- [3] Wang J S, Vogel E M, Snitzer E. *Opt. Mater.*, 1994, **3**: 187–203.
- [4] Ding Y, Jiang S, Hwang B C, et al. *Opt. Mater.*, 2000, **15**: 123–130.
- [5] Yamada M, Mori A, Kobayashi K, et al. *IEEE Photonics Technology Letters*, 1998, **10** (9): 1244–1250.
- [6] Hocdé S, Jiang S, Peng X, et al. *Opt. Mater.*, 2004, **25**: 149–153.
- [7] 邱关明, 等编. 稀土光学玻璃, 北京: 兵器工业出版社, 1989. 85–89.
- [8] Judd B R. *Phys. Rev.*, 1962, **127** (3): 750–760.
- [9] Ofelt G S. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37** (3): 511–520.
- [10] Dhiraj K S, John B G, Bahram Z, et al. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**: 2041–2043.
- [11] Tanabe S, Ohyagi T, Soga N, et al. *phys. Rev. B.*, 1992, **46**: 3305–3310.
- [12] Weber M J. *Phys. Rev.*, 1967, **156** (2): 231–240.
- [13] Ebendorff-Heidepriem H, Ehrt D. *J. Non-cryst. Solids.*, 1996, **208**: 205–210.
- [14] Ebendorff-Heidepriem H, Ehrt D, Bettinelli M, et al. *J. Non-cryst. Solids.*, 1998, **240**: 66–71.
- [15] Shaltout I, Tang Y, Braunstein R, et al. *J. Phys. Chem. Solids.*, 1995, **56**: 141–146.
- [16] Yang J, Dai S, Zhou Y, et al. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93** (2): 977–983.
- [17] Tanabe S, Hanada T. *J. Non-cryst. Solids.*, 1996, **196**: 101–105.
- [18] McCumber D E. *Phys. Rev. A*, 1964, **134**: 299–310.
- [19] Miniscalco W J, Quimby R S. *Opt. Lett.*, 1991, **16**: 258–263.
- [20] Neindre L L, Jiang S, Hwang B C. *J. Non-cryst. Solids.*, 1999, **255**: 97–101.
- [21] 西北轻工业学院主编. 玻璃工艺学. 北京: 中国轻工业出版社, 1982. 22–23.

Spectral Properties and Thermal Stability of Erbium-doped $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ Glass

ZHU Lin, XU Tie-Feng, NIE Qiu-Hua, SHEN Xiang

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

Abstract: Er^{3+} -codoped $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ glasses were prepared. The thermal stability and spectral properties, such as absorption spectra, emission spectra of the glass samples were measured and investigated. Three intensity parameters, electric dipole transition, magnetic dipole transitions were calculated by Judd-Ofelt theory. The relationship of Ω_2 and glass composition was analyzed. The emission cross-section of the $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ transition of Er^{3+} ions was calculated by McCumber theory. When La_2O_3 content was up to $5\text{mol}\%$, glass samples showed no onset crystallization temperature (T_x), indicating that they are suitable for fiber drawing. The results show that $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ glass has a good thermal stability and will be a promising host material for $1.5\mu\text{m}$ broadband amplification.

Key words tungsten-tellurite glass; Er^{3+} ; spectral properties; thermal stability