

文章编号:1673-9981(2010)04-0334-04

# Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺氟磷酸盐玻璃光谱性质的研究\*

张伟南, 梁金燕, 徐善辉, 钱奇, 杨中民

(特种功能材料教育部重点实验室, 华南理工大学光通信材料研究所, 广东 广州 510640)

**摘要:**氟磷酸盐玻璃由于其特殊的光学性能与优良的机械性能一直是特种玻璃材料领域内一个研究热点,本文研究了Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺氟磷酸盐玻璃的吸收光谱,荧光光谱,测得了Er<sup>3+</sup>离子<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>能级荧光寿命,并计算了其吸收与发射截面,实验结果显示Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺氟磷酸盐玻璃具有带宽宽,增益平坦的特点,是一种能作为实现超短脉冲输出的激光器和光纤放大器的基质玻璃材料。

**关键词:**氟磷酸盐玻璃; 超短脉冲; 光纤放大器

**中图分类号:** TB302.4

**文献标识码:** A

Er<sup>3+</sup>掺杂玻璃材料对于激光器和放大器来说是一种重要的增益材料,它的荧光峰位于对于人眼安全的1.5 μm附近,因而广泛应用于光通信、医药和气象等领域<sup>[1-2]</sup>。随着孤子传输系统以及波分复用技术(WDM)的发展,对宽带掺铒光纤放大器(EDFA)和在超短脉冲光源的要求越来越高,超短脉冲光源产生的一个重要前提是寻找一种在宽频范围类具有增益高且增益谱平坦的介质材料,传统的Er掺杂基质-石英玻璃在这方面并不具有优势,已经越来越不能满足当前信号传输高速大容量的要求。与之相比,氟化物玻璃基质的光纤放大器具有最为平坦的增益光谱和近似石英光纤放大器的效率,但氟化物玻璃的化学稳定性和热性能较差,机械强度低及拉丝困难等原因阻碍了其普及应用。近年来,兼具氟化物材料声子能量低和氧化物热稳定性好,机械强度高等特点的氟磷酸盐玻璃在作为增益平坦的宽带光纤放大器方面展现了良好的应用前景<sup>[4-5]</sup>。掺Er<sup>3+</sup>光纤激光器吸引了很多研究者的兴趣<sup>[6-7]</sup>,但是这些激光器的平均功率较低,大块磷酸盐玻璃可以用作产生高功率的基质材料,但其脉宽较宽,由于混合离子效应,在氟磷玻璃中有望实现线宽较宽且平坦。掺Nd氟磷酸盐玻璃已经展现出可以产生比磷酸盐玻璃更

窄的脉宽<sup>[8]</sup>。本文研究了Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺氟磷酸盐玻璃的光谱性质,并讨论了其产生激光的可能性,期望能够更宽的增益谱以及作为产生超短脉冲光源的介质材料。

## 1 样品制备与性能测试

选取摩尔组分为35AlF<sub>3</sub>-8RF-57MF<sub>2</sub>-0.5ErF<sub>3</sub>-xYbF<sub>3</sub>(x为0或1.5)的玻璃系统(R=Li,Na,M=Mg,Ca,Sr,Ba),所用原料均为分析纯,精确称取原料,充分混合,搅拌均匀后倒入刚玉坩埚,加盖在950℃的高温炉中熔制30min;完成后将玻璃液倒在预热的不锈钢模具上,经退火后将玻璃加工成10mm×10mm×1mm的玻璃片,玻璃片两面抛光以供测试使用。

红外光谱测试采用德国Bruker公司的VECTOR-33型红外光谱仪;荧光光谱采用法国Jobin Yvon公司的Triax320型荧光光谱仪测定,荧光寿命由荧光光谱仪和示波器联用读出;吸收光谱测试采用Lambda900UV/VIS/NIR分光光度计,测量范围为200~1800nm。

收稿日期:2010-10-20

\*基金项目:国家自然科学基金资助项目(60977060,2009,01-2011,12)

作者简介:张伟南(1954—)男,广东广州人,工程师。

## 2 结果及讨论

图1为Er<sup>3+</sup>单掺及Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺氟磷酸盐玻璃吸收光谱。从图1可以看出,它们都显示较高的紫外透过性。因为Yb<sup>3+</sup>发射(<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>)和Er<sup>3+</sup>吸收(<sup>1</sup>I<sub>15/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>)有很大的重叠区域且Er<sup>3+</sup>的<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>能级寿命很短,所以Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺玻璃存在由Yb<sup>3+</sup>到Er<sup>3+</sup>的能量传递(ET)为:Er<sup>3+</sup>(<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) + Yb<sup>3+</sup>(<sup>2</sup>F<sub>15/2</sub>)→Er<sup>3+</sup>(<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>) + Yb<sup>3+</sup>(<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>)。

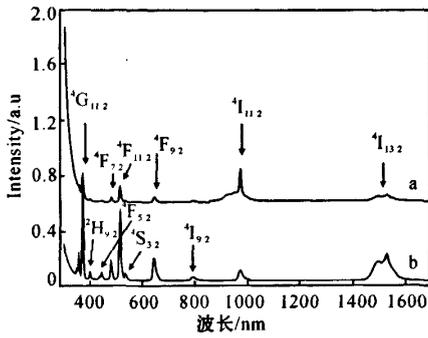


图1 Er<sup>3+</sup>单掺以及Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺氟磷酸盐玻璃吸收光谱 (a)Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺;(b)Er<sup>3+</sup>单掺

根据样品的吸收光谱,Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺样品在1530 nm吸收截面可由式(1)得到:

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

式(1)中, $I_0$ 为入射光强度, $I$ 为透射光强度, $lg(I_0/I)$ 是吸收光谱中的光密度, $N$ 为离子浓度, $l$ 为样品的厚度。

依据McCumber理论<sup>[9]</sup>,受激发射截面 $\sigma_{\text{em}}$ 可由相应波段的吸收截面得到

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \sigma_{\text{abs}}(\lambda) \frac{z_1}{z_u} \exp[E_{\text{ZPL}} - h\nu/kT] \quad (2)$$

式(2)中, $z_1$ 和 $z_u$ 分别代表下能级和上能级的配分函数,室温下 $z_1/z_u$ 近似为简并度的比,一般为4/3。 $k$ 为波尔兹曼常数, $T$ 为温度(此处为室温), $E_{\text{ZPL}}$ 为零线能量,在玻璃吸收光谱中对应于最大的吸收值。

图2为样品的吸收与发射截面谱,从图2中可以看出,Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺样品最大吸收截面达到了 $\sigma_{\text{abs}} = 6.657 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,由于高的吸收截面意味着更好的泵浦效率和更好的敏化<sup>[10]</sup>,Yb<sup>3+</sup>的高吸收截面和Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>间的高的能量转移效率,Er<sup>3+</sup>对

980 nm泵浦的吸收效率得以提高。Er<sup>3+</sup>的发射截面是激光玻璃的重要参数之一,高的发射截面有利于得到高的增益系数,根据McCumber理论结合吸收光谱可以得到Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺氟磷酸玻璃中Er<sup>3+</sup>在1.5波段的峰值发射截面 $\sigma_{\text{em}} = 7.54 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。

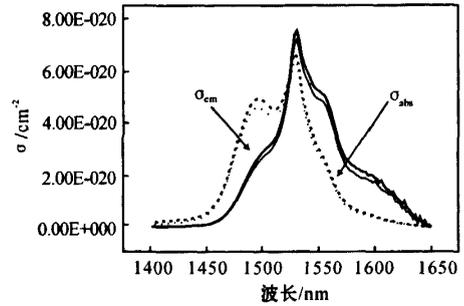


图2 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺氟磷酸盐玻璃吸收与发射截面

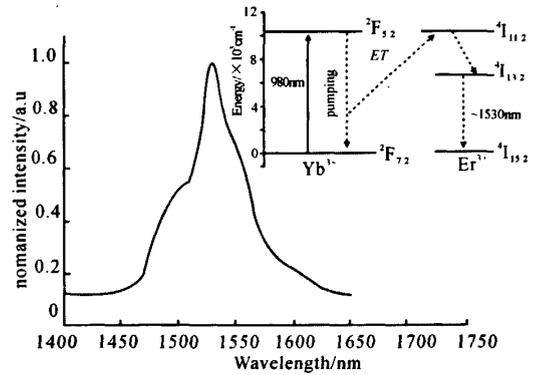


图3 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺氟磷酸盐玻璃归一化荧光光谱及能量转移过程示意图

图3为样品室温下的归一化荧光光谱及能量转移过程示意图,F<sup>-</sup>离子在玻璃网络中增加了非桥氟的位置,Er<sup>3+</sup>离子的掺杂更加剧了玻璃体系的复杂构型及非对称性,从而加剧了荧光光谱的非均匀展宽。根据公式(3),在本次试验中获得的样品有效荧光半高宽高达65.3 nm,此数值超过硅酸盐玻璃<sup>[11]</sup>和磷酸盐玻璃<sup>[12]</sup>。高的有效线宽是产生高的增益带宽的前提条件,而高的增益带宽是产生是利用锁模原理实现超短脉冲输出的一个重要条件,只有增益介质的增益带宽大,模式频率间隔小,能够在很宽的频谱范围内激励起多模振荡,从而为锁模创造条件。同时Er<sup>3+</sup>的有效线宽对于光纤放大器也是一个非常重要

的参数,宽的有效线宽可以很好的改善光纤放大器的放大带宽,增加光纤传输的信道数,提高波分复用的传输容量<sup>[13]</sup>.

$$\Delta\lambda_{\text{eff}} = \int \frac{I(\lambda)d\lambda}{I_{\text{max}}} \quad (3)$$

图4为Er<sup>3+</sup>离子<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>能级实际测得的荧光寿命,在本次试验中测得的荧光寿命高达8.51ms,如此长的荧光寿命可以降低由自发辐射引起的抽运能量的降低,并且荧光寿命越长则所需的泵浦阈值功率可能就越低.

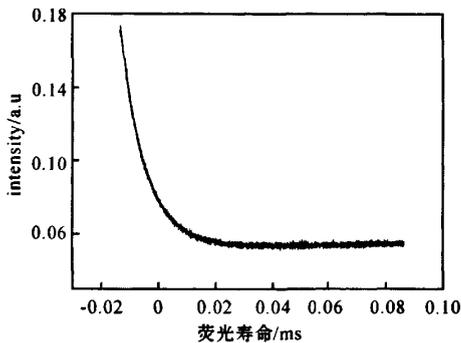


图4 实际测试Er<sup>3+</sup>离子<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>能级在氟磷酸盐玻璃中荧光寿命

### 3 结 论

氟磷酸盐玻璃具有良好的玻璃形成能力,高的吸收与发射截面,宽的有效荧光半高宽,长的荧光寿命,有望成为WDM传输系统中以及产生超短脉冲光源所需要的光纤基质材料.

#### 参考文献:

[1] TANABE S. Fluorescence properties of Er<sup>3+</sup> ions in glass ceramics containing LaF<sub>3</sub> nanocrystals[J] C R Chimie, 2002, 5:815.

- [2] SENESCHAL K, JIANG S B, LUO T, et al. Er-doped alkaline-free phosphate glass for optical fiber amplifier[J]. Proc SPIE, 2001, 4282:93.
- [3] Ainslie B J, Davey S T, Szebesta D et al. A review of fluoride fibres for optical amplification, J Non-cryst Solids, 1995, 184:225.
- [4] ONO H, NAKAGAWA K, YAMADA M, et al. Er-doped fluorophosphate glass fibre amplifier for WDM systems[J]. Electron Lett, 1996, 32:1586.
- [5] PHILIPPS J F, TOPFER T, EBENDORFF-HEIDPRIM H, et al. Spectroscopic and lasing properties of Er<sup>3+</sup>: Yb<sup>3+</sup>-doped fluoride phosphate glasses[J]. Appl phys B, 2001, 72:399.
- [6] NELSON L E, JONES D J, Tamura K, et al. Ultra-short-pulse fiber ring laser[J]. Appl Phys B, 1997, 65:277.
- [7] FERMAN M E, GALVANAUSKAS A, SUCHA G, et al. Fiber-lasers for ultrafast optics[J]. Appl. Phys B, 1997, 65:259.
- [8] KOPF D, KAERTNER F X, KELLER U, et al. Diode-pumped mode-locked Nd: glass lasers with an antiresonant Fabry-Perot saturable absorber [J]. Opt Lett, 1995, 20: 1169.
- [9] McCUMBER D E Theory of phonon-terminated optical masers[J]. Phys Rev A, 1964, 134:299.
- [10] SANDOE J N, SARKIES P H, PARKE S J. Variation of Er<sup>3+</sup> cross section for stimulated emission with glass composition[J]. Phys D, 1972, 5(10):1788-1799.
- [11] ZHANG L Y, HU L L. Evaluation of Broadband Spectral Properties of Erbium-Doped Aluminium Fluorophosphate Glass[J]. Chin Phys Lett, 2003, 20:1836.
- [12] JIANG S B, LUO T, HWANG B C et al. Er<sup>3+</sup>-doped phosphate glasses for fiber amplifiers with high gain per unit length [J]. J Non-Cryst Solids, 2000, 263&264:364.
- [13] 杨建虎, 戴世勋, 戴能利, 等. 掺Er<sup>3+</sup>铋酸盐玻璃的荧光光谱分析[J]. 光谱学和光谱分析, 2003, 23(6): 1065-1068.

## The investigation on the spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped fluorophosphate glass

ZHANG Wei-nan, LIANG Jin-Yan, XU Shan-hui, QIAN Qi, YANG Zhong-min

(Key Lab of Special Functional Materials, Ministry of Education, and Institute of Optical Communication Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Fluorophosphate glass is an important subject in the field of special optical glasses materials, due to its excellent optical properties and good mechanical properties. In this paper, the absorption spectra, emission spectra, and the lifetime of <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> energy level of Er<sup>3+</sup>, is investigated. we calculated the absorption cross-section and emission cross-section. these results indicate the fluorophosphate glass is candidate as the media for the broad-band, flat gain and the generation of ultrashort pulses and fiber amplifier.

**Key words:** fluorophosphate glass; ultrashort pulses; fiber amplifier