

文章编号: 1000-7032(2026)05-0812-09

掺铒硼硅酸钙激光玻璃光通信 C 波段高增益特性

闫育辉¹, 杨 洁^{2*}, 郭春艳³, 吴 敏¹, 赵建斌⁴, GÉRARD Aka⁴,
万 诚⁵, 林 辉⁵, 罗 辉³, 郑丽和^{1*}

(1. 云南大学 物理与天文学院, 云南 昆明 650500;

2. 山西电子科技学院, 山西 临汾 041000;

3. 西南技术物理研究所, 四川 成都 610041;

4. 法国巴黎文理研究大学 巴黎高科化学学校, 法国 巴黎 75005;

5. 上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘要: 针对传统掺铒激光玻璃在光通信 C 波段(1 530~1 565 nm)存在增益低、带宽窄等问题, 本文采用高温熔融-淬火-退火三步法, 制备了 Er³⁺掺杂原子数分数为 2.26%~10.55% 的硼硅酸钙(Er: CBS)激光玻璃。通过 X 射线衍射、拉曼光谱、紫外/可见/近红外吸收光谱、稳态/瞬态荧光光谱等测试手段, 探究 Er³⁺掺杂浓度对玻璃微观结构、光谱性能及能级跃迁机制的调控规律。结果表明, 2.26%~10.55% Er: CBS 玻璃均具备非晶态结构。2.26% Er: CBS 最大声子能量为 1 067 cm⁻¹, 4.44%~10.55% Er: CBS 的最大声子能量均为 816 cm⁻¹, 均低于磷酸盐玻璃(约 1 200~1 350 cm⁻¹)。随着 Er³⁺掺杂原子数分数从 2.26% 增加到 10.55%, Er: CBS 玻璃在 1 535 nm 附近的发射截面从 4.44×10⁻²⁰ cm² 提高到 6.32×10⁻²⁰ cm², 荧光半高宽(FWHM)从 50 nm 提高到 70 nm, 增益带宽($\sigma_{em} \cdot FWHM$)从 222×10⁻²⁰ cm²·nm 增加到 442×10⁻²⁰ cm²·nm; 尽管荧光寿命从 1.17 ms 降低到 0.62 ms, 但光学品质因子($\sigma_{em} \cdot \tau$)保持在(3.92~5.19)×10⁻²⁰ cm²·ms 之间。结果表明, 2.26%~10.55% Er: CBS 激光玻璃在光通信 C 波段光放大领域具备一定的应用潜力, 有望为高性能光通信及激光雷达提供新型增益介质。

关键词: 激光玻璃; 铒离子(Er³⁺); 硼硅酸钙玻璃; 发射截面; 增益带宽; 荧光寿命

中图分类号: O482. 31; TN929. 1

文献标识码: A

DOI: 10. 37188/CJL. 20250273

CSTR: 32170. 14. CJL. 20250273

High-gain Spectral Properties of Erbium-doped Calcium Borosilicate Laser Glass at C-band Wavelengths

YAN Yuhui¹, YANG Jie^{2*}, GUO Chunyan³, WU Min¹, ZHAO Jianbin⁴, GÉRARD Aka⁴,
WAN Cheng⁵, LIN Hui⁵, LUO Hui³, ZHENG Lihe^{1*}

(1. Department of Physics and Astronomy, Yunnan University, Kunming 650500, China;

2. Shanxi University of Electronic Science and Technology, Shanxi 041000, China;

3. Southwest Institute of Technical Physics, Chengdu 610041, China;

4. PSL Université, Chimie ParisTech -CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, Paris 75005, France;

5. School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

* Corresponding Authors, E-mail: yangjie1@sxdzkj. edu. cn; wm18387176720@163. com; zhenglihe@ynu. edu. cn

Abstract: Aiming at the bottleneck of low gain and narrow bandwidth of traditional erbium-doped laser glasses in the C-band (1 530–1 565 nm) for optical communication, we designed erbium-doped calcium borosilicate (Er: CBS) laser glasses with Er³⁺ doping atom fraction ranging from 2. 26% to 10. 55% by adopting high-temperature

收稿日期: 2025-12-08; 修订日期: 2025-12-19

基金项目: 云南省科技计划项目(202505AF350083, 202401BF070001-010); 西南技术物理研究所稳定支持项目(WZ-13)
Supported by Yunnan Provincial Science and Technology Plan Project(202505AF350083, 202401BF070001-010); Stable Support Project of Southwest Institute of Technical Physics (WZ-13)

melting-quenching-annealing combined method. Through characterization techniques including X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, ultraviolet/visible/near-infrared (UV/Vis/NIR) absorption spectroscopy and steady-state/transient fluorescence spectroscopy, the regulation laws of Er^{3+} doping concentration on the glass's microstructure and spectral properties were investigated. The results show that all Er: CBS glasses maintain a stable amorphous structure. The maximum phonon energy of 2.26% Er: CBS is $1\,067\text{ cm}^{-1}$, while that of 4.44%–10.55% Er: CBS glass is 816 cm^{-1} , both lower than that of phosphate glass ($1\,200\text{--}1\,350\text{ cm}^{-1}$). As the Er^{3+} doping concentration increases from 2.26% to 10.55%, the emission cross-section of Er: CBS glass near $1\,535\text{ nm}$ increases from $4.44 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$ to $6.32 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$, the full width at half maximum (FWHM) of fluorescence rises from 50 nm to 70 nm , and the gain bandwidth ($\sigma_{\text{em}} \cdot \text{FWHM}$) increases from $222 \times 10^{-20}\text{ cm}^2 \cdot \text{nm}$ to $442 \times 10^{-20}\text{ cm}^2 \cdot \text{nm}$. Although the fluorescence lifetime decreases from 1.17 ms to 0.62 ms , the figure of merit ($\sigma_{\text{em}} \cdot \tau$) remains in the range of $(3.92\text{--}5.19) \times 10^{-20}\text{ cm}^2 \cdot \text{ms}$. These findings indicate that Er: CBS laser glasses with Er^{3+} doping concentrations of 2.26%–10.55% is potential in the field of C-band power amplification.

Keywords: laser glass; erbium ion (Er^{3+}); calcium borosilicate glass; emission cross section; gain bandwidth; fluorescence lifetime

1 引言

光通信C波段($1\,530\text{--}1\,565\text{ nm}$,即 4.4 THz)对应石英光纤最低损耗窗口,可大幅延长信号传输距离;同时,该波段属于人眼安全波段,且对烟雾等障碍物具有强穿透能力,在激光雷达、空间遥感等领域应用广泛。随着5G商用化普及与6G通信技术的前瞻布局,高增益、宽带宽、长寿命的光通信C波段激光增益介质需求持续激增^[1-5]。

稀土离子 Er^{3+} 因 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 能级跃迁可产生 $1\,550\text{ nm}$ 波段发射,成为实现C波段光放大的核心激活离子。目前,已报道的稀土离子掺杂玻璃体系包括磷酸盐、碲酸盐、锗酸盐、氟化物等^[6-14]。磷酸盐玻璃发光效率高,但化学稳定性与机械强度不足;氟化物玻璃声子能量低,却存在易析晶、难熔接等缺陷;硅酸盐玻璃兼具优异的机械性能、抗拉强度及光纤熔接兼容性,是光纤集成型增益介质的理想基质。与单一硅酸盐相比,硼硅酸钙熔融温度降低约 $150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$,在硅酸盐基质中引入碱土金属氧化物(CaO 、 MgO 等)可有效调控玻璃网络结构^[15],提升玻璃成型质量。与单一硼酸盐体系相比, SiO_2 可增强玻璃网络的刚性与机械强度,解决硼酸盐玻璃抗冲击性差、易潮解等缺陷^[16-17]; CaO 可提供“游离氧”,促使 B_2O_3 与 SiO_2 形成致密架状网络,调控硼氧结构单元的配位形态,促使硼氧三角体 $[\text{BO}_3]$ 向硼氧四面体 $[\text{BO}_4]$ 转变;此外, Ca^{2+} - Er^{3+} 弱相互作用可抑制 Er^{3+} 团簇化,提升稀土离子的溶解极限,为高浓度 Er^{3+} 掺杂提供结构基础。

本文以 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CBS)为基质,探究了不同浓度 Er_2O_3 掺入到Er: CBS玻璃中的光谱特征。重点分析 Er^{3+} 浓度对玻璃结构、 $1\,535\text{ nm}$ 波段发光性能及增益特性的影响,为高性能光通信C波段激光增益介质的开发提供光谱数据参考。

2 实验

2.1 样品制备

实验所用原料为 CaO 、 B_2O_3 、 SiO_2 (分析纯)及 Er_2O_3 (纯度 $>99.99\%$),玻璃组分为 $(100-x)[43.5\%\text{CaO}+15\%\text{B}_2\text{O}_3+41.5\%\text{SiO}_2]:x\%\text{Er}_2\text{O}_3$ (原子数分数)。前期预实验显示, Er^{3+} 浓度低于2%时发光强度微弱,高于11%时易出现失透。本工作主要探究浓度对结构与性能的调控规律,设定 Er^{3+} 掺杂原子数分数为2.26%、4.44%、6.54%、10.55%。采用高温熔融-淬火-退火方法制备玻璃。首先在玛瑙研钵中研磨原料30 min,置入刚玉坩埚,为避免硼组分过度挥发,置于马弗炉中 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 熔融2 h,随后升温至 $1\,430\text{ }^\circ\text{C}$ 保温30 min以确保熔液均匀;将熔液快速倒入预热至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 的不锈钢模具中淬火成型,随即转入预设退火程序的马弗炉进行退火处理。

2.2 退火工艺

本工作参考Nd: CBS玻璃转化温度(T_g)区间 $665\text{--}675\text{ }^\circ\text{C}$ ^[18],制定Er: CBS分段控温退火工艺。为了提高应力消除效率,先升温至 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 保温2 h;再以 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至 $500\text{ }^\circ\text{C}$,保温50 min;随后以 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至 $300\text{ }^\circ\text{C}$,保温100 min;最后以 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至室温,保温300 min,总退火时长450 min。退火

完成后,经金刚石线切割、双面抛光得到厚度均匀样品,用于后续测试。

2.3 测试与表征

结合阿基米德排水法,分别测定样品在空气与去离子水中的质量,计算 Er: CBS 玻璃密度。利用 X 射线衍射仪(XRD, DX-2700BH)测量并分析样品结晶状态, 2θ 为 $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$, 步进为 0.2° 。采用拉曼光谱仪(RENISHAW 公司)表征微观网络振动模式, 测量波数范围 $200\sim 1\,800\text{ cm}^{-1}$ 。采用紫外/可见/近红外分光光度计(Carry 5000)测试 $350\sim 1\,100\text{ nm}$ 吸收光谱。采用 980 nm 激光二极管(LD)泵浦源, 测量 $1\,450\sim 1\,650\text{ nm}$ 荧光光谱(FLS 980 稳态荧光光谱仪), 以及 $1\,550\text{ nm}$ 波段荧光寿命(FLS 1000 型瞬态荧光光谱仪)。以上测试均在室温完成。

3 结果与讨论

3.1 铒离子掺杂浓度与玻璃密度

表 1 给出了 Er: CBS 密度 ρ 、单位体积粒子数 N 和摩尔体积 V_m 随掺杂浓度 C_{Er} 的变化特征。基于各氧化物的摩尔质量($\text{CaO } 56.08\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 B_2O_3

$69.62\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $\text{SiO}_2\text{ } 60.08\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3\text{ } 382.52\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), 计算不同 x 值对应的玻璃摩尔质量 M , 进而计算得到摩尔体积 V_m 。由表 1 可见, 随着 C_{Er} 原子数分数从 2.26% 增大至 10.55% , N 从 $2.84\times 10^{20}\text{ ion}\cdot\text{cm}^{-3}$ 增加到 $13.99\times 10^{20}\text{ ion}\cdot\text{cm}^{-3}$, 密度从 $2.89\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 增至 $3.15\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, V_m 从 $23.21\text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 增至 $29.78\text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 。 Er^{3+} 浓度提升至 10.55% 仍无析晶迹象, 表明 CBS 基质对 Er^{3+} 具有较好容纳能力。

表 1 Er: CBS 密度 ρ 、单位体积粒子数 N 和摩尔体积 V_m 随掺杂浓度 C_{Er} 的变化特征

Tab. 1 Density ρ of Er: CBS, ions per unit volume N of Er^{3+} and molar volume V_m at different Er^{3+} dopant concentration

$C_{Er}(\text{at.})/\%$	$N/(10^{20}\text{ ion}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$V_m/(\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$
2.26	2.84	2.89	23.21
4.44	5.68	2.97	24.95
6.54	8.43	3.01	26.87
10.55	13.99	3.15	29.78

3.2 微观结构与声子能量分析

图 1 为 Er: CBS 玻璃的 XRD 图谱。所有样品在 2θ 为 $28.07^{\circ}\sim 29.29^{\circ}$ 与 $47.73^{\circ}\sim 49.58^{\circ}$ 范围内均呈现宽化峰, 无尖锐结晶衍射峰, 表明不同 Er^{3+} 掺

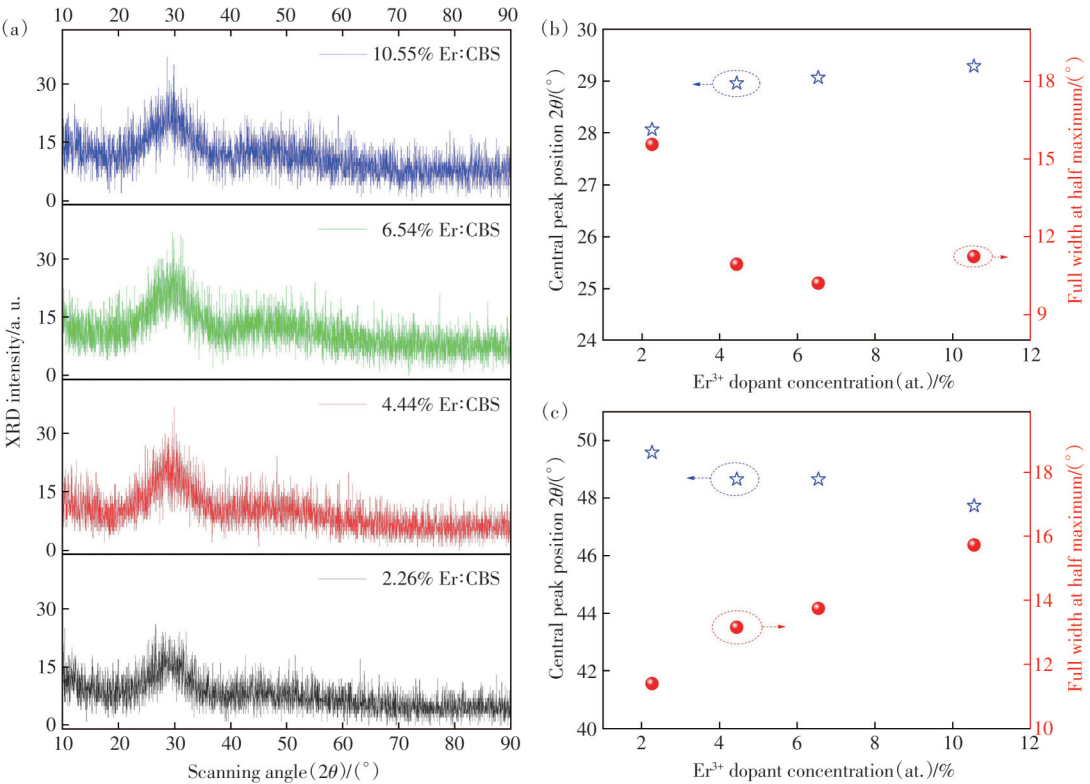


图 1 (a)2.26%~10.55% Er: CBS 玻璃 XRD 图谱; (b) $28.07^{\circ}\sim 29.29^{\circ}$ 中心峰位半高宽随 Er^{3+} 掺杂浓度的变化规律; (c) $47.73^{\circ}\sim 49.58^{\circ}$ 中心峰位半高宽随 Er^{3+} 掺杂浓度的变化

Fig.1 (a) XRD patterns of 2.26%–10.55% Er: CBS glass. (b) The full width at half maximum (FWHM) of signal band at $28.07^{\circ}\sim 29.29^{\circ}$. (c) The FWHM of signal band at $47.73^{\circ}\sim 49.58^{\circ}$

杂浓度样品均具有非晶态结构。随着 Er^{3+} 掺杂原子数分数从2.26%增加到6.54%,位于 $28.07^\circ \sim 29.29^\circ$ 的中心峰位半高宽从 15.56° 依次降低到 10.94° 、 10.21° 。该变化可能源于低浓度 Er^{3+} 填充网络空隙,减少结构缺陷与不均匀性,使玻璃网络趋向致密有序,表现为XRD峰宽收窄。但当 Er^{3+} 原子数分数增至10.55%时,半高宽回升到 11.24° ,这可能是由于高浓度 Er^{3+} 发生局部团簇聚集,打破周围 $\text{Si}-\text{O}-\text{B}$ 或 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 桥键,导致网络有序度下降,峰宽再次展宽。位于 $47.73^\circ \sim 49.58^\circ$ 峰位半高宽依次从 11.40° 升高到 13.16° 、 13.75° 、 15.73° ,表明增加 Er^{3+} 浓度对玻璃网络具有扰动效应。

图2为2.26%~10.55% Er: CBS玻璃的归一化拉曼光谱。经Lorentz分峰拟合看出,2.26% Er: CBS玻璃在 495 cm^{-1} 、 819 cm^{-1} 和 1067 cm^{-1} 处存在特征振动峰。拉曼谱峰 495 cm^{-1} 对应于 $\text{Si}-\text{BO}-\text{Si}$ 弯曲振动;拉曼谱峰 816 cm^{-1} 对应于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 桥键。在硼硅酸钙玻璃基质中,部分 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 桥键在CaO提供的“游离氧”作用下断裂,形成 $\text{Si}-\text{O}$ 非桥氧键,非

桥氧参与的 $\text{Si}-\text{O}$ 伸缩振动产生 1067 cm^{-1} 特征拉曼谱峰^[16-20]。当 Er^{3+} 浓度提升至4.44%~10.55%时,Er: CBS归一化拉曼光谱峰位完全重合, 495 cm^{-1} 与 819 cm^{-1} 两个特征峰的波数无偏移,半高宽(FWHM)无显著展宽,说明引入 Er^{3+} 未造成玻璃网络结构畸变,基质结构稳定性良好。而 1067 cm^{-1} 峰消失,可能是 Er^{3+} 强电荷吸引力引发玻璃网络重构, Er^{3+} 取代 Ca^{2+} 后,与周围 $\text{Si}-\text{O}^-$ 非桥氧形成离子键相互作用,使 $\text{Si}-\text{O}$ 键的电子云分布发生改变,振动模式从自由非桥氧伸缩模式转变为 Er^{3+} 配位约束下的 $\text{Si}-\text{O}$ 伸缩模式,该振动模式的能量转移至 816 cm^{-1} 附近的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 桥键振动峰中,导致 1067 cm^{-1} 特征峰消失。低浓度2.26% Er: CBS玻璃最大声子能量(1067 cm^{-1})大于4.44%~10.56% Er: CBS玻璃中的 816 cm^{-1} ,但均低于磷酸盐玻璃(约 $1200 \sim 1350\text{ cm}^{-1}$)^[21-24]。根据无辐射跃迁理论,低声子能量可有效抑制 Er^{3+} 能级间多声子弛豫等无辐射跃迁损耗,可为 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的长荧光寿命奠定结构基础。

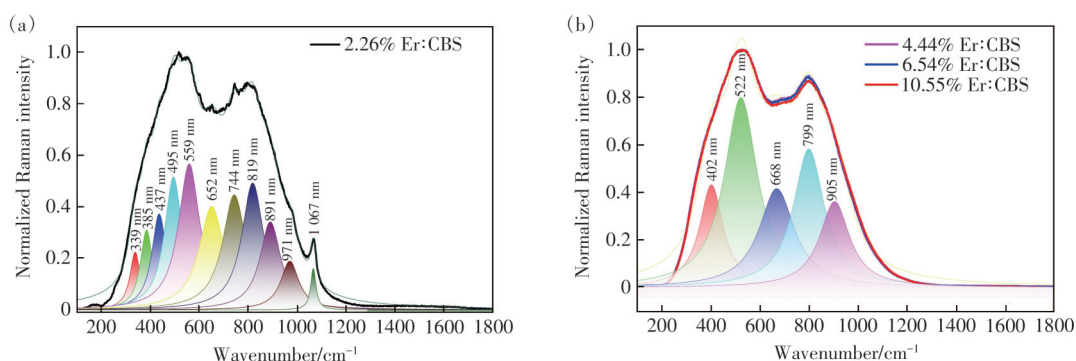


图2 Er: CBS归一化拉曼光谱及 Lorentz 分峰拟合结果: (a) 2.26% Er^{3+} ; (b) 4.44%~10.55% Er^{3+}

Fig.2 Normalized Raman spectra of Er: CBS glass. (a) 2.26% Er^{3+} . (b) 4.44%~10.55% Er^{3+}

3.3 吸收特性

图3给出了2.26%~10.55% Er: CBS玻璃在350~1100 nm的吸收系数。 Er^{3+} 基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 向不同能级跃迁的特征吸收峰包括: 366 nm ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{9/2}$)、379 nm ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$)、452 nm ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$)、489 nm ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$)、521 nm ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$)、545 nm ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$)、652 nm ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$)、799 nm ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$)、978 nm ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$)。结合 $\alpha = 2.303 \cdot \lg(1/T)/L$ 与 $\sigma_{\text{abs}} = \alpha/N$,计算 Er^{3+} 在各特征峰位的吸收系数与吸收截面。其中, α 为吸收系数, T 为玻璃透过率, L 为测试样品厚度, σ_{abs} 为吸收截面, N 为单位体积粒子数(见表1)。图4给出了2.26%~10.55% Er: CBS玻璃在350~1100 nm的吸收截面,以及521 nm、

652 nm、799 nm与978 nm特征峰位吸收截面的变化规律。表2给出了Er: CBS在978 nm、521 nm处的吸收系数与吸收截面的具体数值。结合表2和图4可以看出,随着 Er^{3+} 掺杂原子数分数从2.26%增加到10.55%,波长峰位978 nm处的吸收系数依次从 0.59 cm^{-1} 增长至 1.12 cm^{-1} 、 1.64 cm^{-1} 、 2.40 cm^{-1} ,相应的吸收截面为 $(0.19 \pm 0.02) \times 10^{-21}\text{ cm}^2$,源于 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 跃迁的本征弱吸收特性,后续可通过 Yb^{3+} 共掺敏化提升泵浦效率。波长峰位521 nm处的吸收系数依次从 6.68 cm^{-1} 提高至 11.99 cm^{-1} 、 18.22 cm^{-1} 、 26.76 cm^{-1} ,吸收截面为 $(2.13 \pm 0.22) \times 10^{-20}\text{ cm}^2$,表明Er: CBS激光玻璃可与多款泵浦源匹配使用。

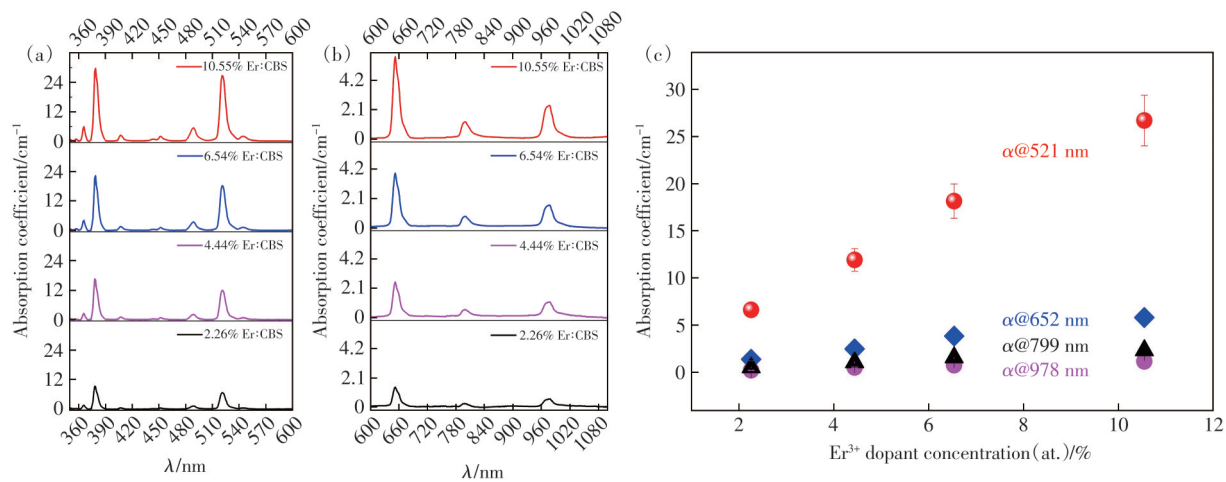


图 3 2.26%~10.55% Er: CBS 玻璃的吸收系数:(a)350~600 nm;(b)600~1 100 nm;(c)521 nm、652 nm、799 nm 与 978 nm 特征峰位吸收系数的变化规律

Fig.3 Absorption coefficient of 2.26%–10.55% Er: CBS glass: (a) 350–600 nm; (b) 600–1 100 nm; (c) variation at specific wavelength of 521 nm, 652 nm, 799 nm and 978 nm

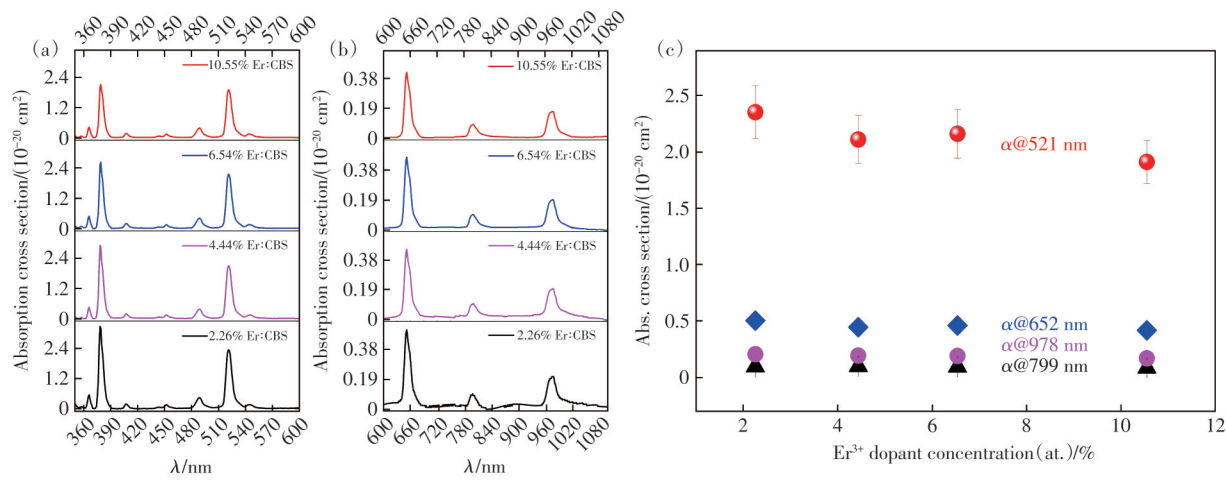


图 4 2.26%~10.55% Er: CBS 玻璃的吸收截面:(a)350~600 nm;(b)600~1 100 nm;(c)521 nm、652 nm、799 nm 与 978 nm 特征峰位吸收截面的变化规律

Fig.4 Absorption cross section σ_{abs} of 2.26%–10.55% Er: CBS glass: (a) 350–600 nm; (b) 600–1 100 nm; (c) σ_{abs} variation at 521 nm, 652 nm, 799 nm and 978 nm

表 2 Er: CBS 在 978 nm、521 nm 处的吸收系数与吸收截面

Tab. 2 Absorption coefficient (α) and absorption cross-section (σ_{abs}) at 978 nm and 521 nm in Er: CBS glass				
C_{Er} (at.)/%	$\alpha_{978 \text{ nm}}/\text{cm}^{-1}$	$\sigma_{\text{abs}}(978 \text{ nm})/(10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\alpha_{521 \text{ nm}}/\text{cm}^{-1}$	$\sigma_{\text{abs}}(521 \text{ nm})/(10^{-20} \text{ cm}^2)$
2.26	0.59	0.21	6.68	2.35
4.44	1.12	0.20	11.99	2.11
6.54	1.64	0.19	18.22	2.16
10.55	2.40	0.17	26.76	1.91

3.4 荧光特性与增益性能

采用指数函数 $\tau = (A_1 t_1^2 + A_2 t_2^2) / (A_1 t_1 + A_2 t_2)$ 对 Er: CBS 荧光衰减曲线进行拟合, 计算出平均荧光寿命。图 5(a) 给出了荧光寿命 τ 变化趋势。随着 Er³⁺ 掺杂原子数分数从 2.26% 增加到 10.55%,

Er³⁺ 的 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级荧光寿命从 1.17 ms 降低到 0.62 ms, 呈现出持续下降趋势。这是由浓度猝灭与能量迁移等物理机制共同作用的结果, 分析如下。首先, 结合表 1 提供的单位体积粒子数 N 及图 1 展示的结构特性可知, N 从 $2.84 \times 10^{20} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-3}$ 增至 $13.99 \times$

$10^{20} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-3}$, 局部区域可能出现 Er^{3+} 团簇, 导致激发态能量通过无辐射方式在 Er^{3+} 离子间传递并耗散, 缩短 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的粒子布居时间^[25-27]。其次, Er^{3+} 浓度增加可使玻璃网络中的 Er^{3+} 空间分布更密集, 能量迁移路径增多, 激发态能量更易从发光中心迁移至缺陷位点(如非桥氧空位), 并以热能形式释

放, 导致荧光寿命降低。由图 5(a) 可看出, 2.26%~10.55% Er: CBS 玻璃的荧光寿命变化满足公式 $\tau = 1013.6 + 135.3C_{\text{Er}} - 32.4C_{\text{Er}}^2 + 1.5C_{\text{Er}}^3$, 拟合优度 $R^2 = 0.994$ 。由图 5(b) 可看出, 2.26%~10.55% Er: CBS 玻璃的光学品质因子变化趋势满足公式 $P = 4.14 - 0.0631C_{\text{Er}}$ 。

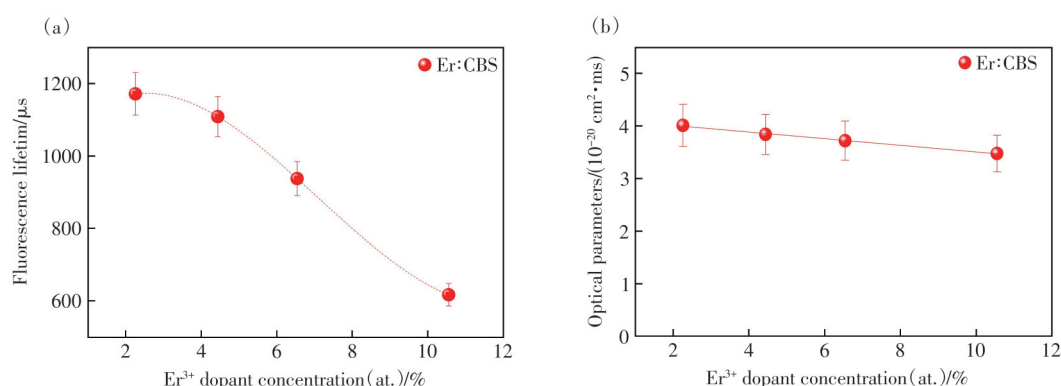


图5 2.26%~10.55% Er: CBS玻璃的(a)荧光寿命 τ 变化趋势;(b)光学品质因子 $\sigma_{\text{em}} \cdot \tau$ 变化趋势

Fig.5 (a) Fluorescence lifetime and (b) figure of merit in 2.26%~10.55% Er: CBS glass

结合 Füchtbauer-Ladenburg 公式计算发射截面 $\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \lambda^5 \cdot I(\lambda) / [8 \cdot \pi \cdot n^2 \cdot c \cdot \tau \cdot \int \lambda \cdot I(\lambda) \cdot d\lambda]$ 。 $I(\lambda)$ 为荧光光谱某波长 λ 处荧光强度; τ_{rad} 是 Er^{3+} 在激光上能级 $^4\text{I}_{13/2}$ 的辐射寿命; c 是光速; n 是折射率, 取值 $1.60^{[18]}$ 。图 6 给出了 2.26%~10.55% Er: CBS 玻璃在 980 nm 激发下的发射截面, 以及 1 498 nm、1 534 nm、1 546 nm、1 557 nm 和 1 610 nm 等斯塔克能级分裂峰位的发射截面变化趋势, 主要源于 CBS 基质与 Er^{3+}

的 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级之间的电子-声子耦合作用。由图 6 可看出, Er: CBS 玻璃在 1 450~1 650 nm 具有宽带发射特征。为体现 Er: CBS 玻璃在光通信 C 波段的性能优势, 表 3 汇总了 2.26%~10.55% Er: CBS 与其他掺铒玻璃的光学参数对比^[28-33]。首先, 随着 Er^{3+} 掺杂浓度从 2.26% 增加到 10.55%, Er: CBS 玻璃在 1 535 nm 的发射截面从 $4.44 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 提高到 $6.32 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 且均高于硼酸盐 ($1.49 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)、磷酸盐 ($0.60 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)、硅酸盐 ($0.68 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)、氟碲酸盐玻璃 ($0.78 \times$

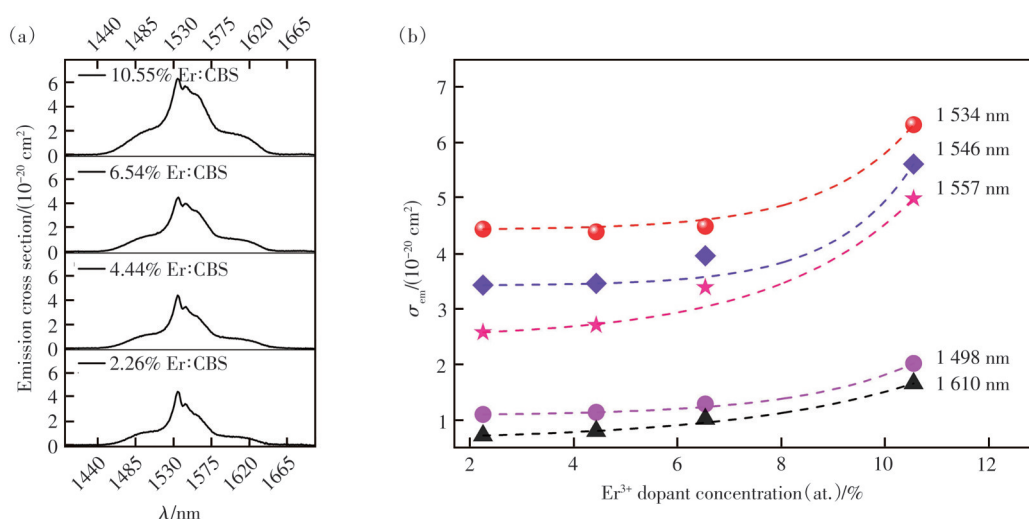


图6 2.26%~10.55% Er: CBS玻璃的发射截面:(a)1 450~1 650 nm;(b)1 498 nm、1 534 nm、1 546 nm、1 557 nm 和 1 610 nm 等峰位发射截面变化趋势

Fig.6 Emission cross section in 2.26%~10.55% Er: CBS glass: (a) around 1 440~1 630 nm; (b) at typical wavelength of 1 498 nm, 1 534 nm, 1 546 nm, 1 557 nm and 1 610 nm

表 3 2.26%~10.55% Er: CBS 与其他掺铒玻璃的关键光学参数对比
Tab. 3 Optical parameters of 2.26%–10.55% erbium-doped glasses

Glass sample	τ / ms	$\sigma_{em}(1\,535)/$ ($10^{-20}\,\text{cm}^2$)	$\sigma_{em}\cdot\tau/$ ($10^{-20}\,\text{cm}^2\cdot\text{ms}$)	FWHM/ nm	$\sigma_{em}\cdot\text{FWHM}/$ ($10^{-20}\,\text{cm}^2\cdot\text{nm}$)	Reference
2.26% Er: CBS	1.17	4.44	5.19	50	222	This work
4.44% Er: CBS	1.11	4.39	4.87	55	241	This work
6.54% Er: CBS	0.94	4.49	4.22	61	274	This work
10.55% Er: CBS	0.62	6.32	3.92	70	442	This work
Borate	—	1.49	—	70	103.8	[28]
Phosphate	0.87	0.60	0.52	34	20.4	[29]
Silicate	—	0.68	—	88	59.8	[30]
Fluorotellurite	8.20	0.78	6.40	69	53.6	[31]
Tellurite	3.21	0.90	2.90	78	70.3	[32]
Bisuthate	2.85	0.98	2.79	78	76.4	[33]

$10^{-20}\,\text{cm}^2$),体现了高浓度掺杂对辐射跃迁的增强效应。其次,随着 Er^{3+} 掺杂浓度增加,Er: CBS 玻璃的荧光半高宽(FWHM)从 50 nm 提高到 70 nm,这是由 Er^{3+} - Er^{3+} 能量传递引发的非均匀展宽所致;10.55% Er: CBS 的荧光中心峰位半高宽与硼酸盐、氟碲酸盐相当,优于磷酸盐(34 nm)。第三,2.26%~10.55% Er: CBS 玻璃的增益带宽($\sigma_{em}\cdot\text{FWHM}$)从 $222\times 10^{-20}\,\text{cm}^2\cdot\text{nm}$ 增加到 $442\times 10^{-20}\,\text{cm}^2\cdot\text{nm}$;其中,2.26% Er: CBS 的增益带宽是硼酸盐玻璃的 2.1 倍、硅酸盐玻璃的 3.7 倍、磷酸盐玻璃的 10.9 倍;10.55% Er: CBS 的增益带宽是磷酸盐玻璃的 21.7 倍、硅酸盐玻璃的 7.4 倍。第四,2.26%~10.55% Er: CBS 的光学品质因子($\sigma_{em}\cdot\tau$)保持在 $(3.92\sim 5.19)\times 10^{-20}\,\text{cm}^2\cdot\text{ms}$ 之间,虽低于氟碲酸盐($6.40\times 10^{-20}\,\text{cm}^2\cdot\text{ms}$),但高于硼酸盐、磷酸盐、碲酸盐等实用化潜力强的体系,比如,2.26% Er: CBS 的光学品质因子是磷酸盐玻璃的 10.0 倍,表明 Er: CBS 玻璃在宽带光放大领域具有一定优势;同时,随着浓度升高,光学品质因子($\sigma_{em}\cdot\tau$)从 $5.19\times 10^{-20}\,\text{cm}^2\cdot\text{ms}$ 逐步下降至 $3.92\times 10^{-20}\,\text{cm}^2\cdot\text{ms}$,表明浓度猝灭效应已开始影响综合性能。综上,Er: CBS 玻璃在增益带宽与光学品质因子的综合性能较好,可为其在高性能光通信及激光雷达领域的应用提供数据参考。

结合吸收光谱与发射光谱,图 7 给出了 Er^{3+} 在 Er: CBS 基质中的能级跃迁示意图。在 978 nm 激发下, Er^{3+} 基态粒子被激发至 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级,经多声子无辐射弛豫至 $^4\text{I}_{13/2}$ 亚稳态。当粒子数积累达到阈值后,通过辐射跃迁返回基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 的过程中,产生 1 535 nm 荧光或激光。

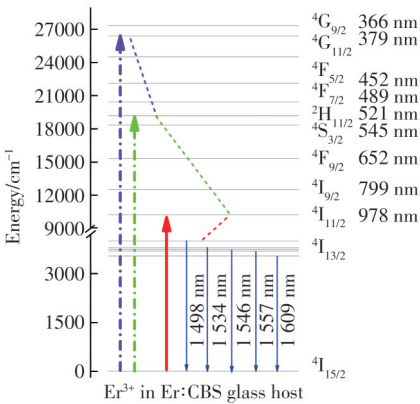


图 7 Er^{3+} 在 Er: CBS 基质中的能级跃迁示意图

Fig.7 Schematic diagram of energy level transition of Er^{3+} in Er: CBS matrix

4 结 论

本文基于高温熔融-淬火-退火工艺成功制备了 Er^{3+} 浓度为 2.26%~10.55% (at.) 的 Er: CBS 玻璃,实现了光通信 C 波段光谱精准调控。 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 非晶态基质具有较好的 Er^{3+} 容纳能力。2.26% Er: CBS 具有低声子能量 $1\,067\,\text{cm}^{-1}$,增益带宽 $\sigma_{em}\cdot\text{FWHM}$ 可达到硼酸盐玻璃的 2.1 倍、硅酸盐玻璃的 3.7 倍、磷酸盐玻璃的 10.9 倍,光学品质因子 $\sigma_{em}\cdot\tau$ 可达到磷酸盐玻璃的 10.0 倍,表明 Er: CBS 玻璃在宽带光放大领域具有一定的应用潜力。后续可通过引入 Yb^{3+} 离子共掺敏化,进一步提升泵浦吸收能力,为实用化波导放大器奠定基础。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址：
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250273>

参 考 文 献:

- [1] YANG Y M, CHEN R J, ZHANG Z P, *et al.* A 1.55 μm laser gain medium based on Yb^{3+} and Er^{3+} co-doped $\text{KBa}_{0.94}\text{Ca}_{0.06}\text{Y}(\text{MoO}_4)_3$ crystal with *in-situ* operating temperature self-monitoring capability [J]. *J. Rare Earths*, 2025, 43(9): 1784-1795.
- [2] 赵鹏, 叶重阳, 于曼, 等. $\text{KYb}_3\text{F}_{10}:\text{Er}^{3+}$ 纳米复合微晶玻璃制备与中红外发光特性 [J]. *发光学报*, 2022, 43(2): 174-181.
ZHAO P, YE C Y, YU M, *et al.* Elaboration and mid-infrared emission of $\text{KYb}_3\text{F}_{10}:\text{Er}^{3+}$ nanocrystals embedded in glass ceramics [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(2): 174-181. (in Chinese)
- [3] PHILIPPS J F, TÖPFER T, EBENDORFF-HEIDEPRIEM H, *et al.* Spectroscopic and lasing properties of $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ -doped fluoride phosphate glasses [J]. *Appl. Phys. B*, 2001, 72(4): 399-405.
- [4] KAYAALP A C, ERSUNDU A E, SENNAROĞLU A, *et al.* Optimisation of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped phosphate-based laser glasses for enhanced laser performance [J]. *Phys. Chem. Glasses-Eur. J. Glass Sci. Technol. Part B*, 2025, 66(4): 172.
- [5] MEEJITPAISAN P, DODDOJI R, KOTHAN S, *et al.* Downconversion luminescence studies in Er^{3+} activated $\text{P}_2\text{O}_5+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{NaF}+\text{AlF}_3$ glasses for 1.54 μm NIR laser applications [J]. *Infrared Phys. Technol.*, 2024, 136: 105073.
- [6] ZHENG L H, ZHAO J B, WANG Y X, *et al.* Mid-IR optical property of $\text{Dy}:\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ crystal fabricated by multicrucible temperature gradient technology [J]. *Crystals*, 2021, 11(8): 907.
- [7] ZHAO Y Q, WANG Q G, MENG L H, *et al.* Anisotropy of the thermal and laser output properties in $\text{Yb,Nd}:\text{Sc}_2\text{SiO}_5$ crystal [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2021, 19(4): 041405.
- [8] JIANG B B, ZHENG L H, JIANG D P, *et al.* Growth and optical properties of ytterbium and rare earth ions codoped $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ eutectic solid-solution ($\text{RE}=\text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{La}^{3+}$) [J]. *J. Rare Earths*, 2021, 39(4): 390-397.
- [9] XUE Y Y, ZHENG L H, JIANG D P, *et al.* Spectra properties of $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}:\text{Sc}_2\text{SiO}_5$ crystal [J]. *Chin. Phys. B*, 2019, 28(3): 037802.
- [10] ZOU Z T, ZHENG L H, WANG J T, *et al.* Crystal growth and photoluminescence spectra properties of $(\text{Yb}_x\text{Nd}_{1-x})_2\text{SiO}_5$ laser crystal [J]. *Laser Phys. Lett.*, 2018, 15(8): 085703.
- [11] 龚兴红, 陈雨金, 黄建华, 等. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 双掺 $\text{ScLuSi}_2\text{O}_7$ 混晶: 高性能 1.55 μm 波段激光晶体的构建及性能研究 [J]. *人工晶体学报*, 2025, 54(10): 1796-1810.
GONG X H, CHEN Y J, HUANG J H, *et al.* $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped $\text{ScLuSi}_2\text{O}_7$ mixed crystals: construction and performance investigation of high-performance 1.55 μm laser crystals [J]. *J. Synth. Cryst.*, 2025, 54(10): 1796-1810. (in Chinese)
- [12] 刘子玉, 郑雯雯, 冯亚刚, 等. 不同掺杂浓度 $\text{Er}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷的制备与性能研究 [J]. *人工晶体学报*, 2024, 53(11): 1892-1900.
LIU Z Y, ZHENG W W, FENG Y G, *et al.* Fabrication and properties of $\text{Er}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ transparent ceramics with different doping concentrations [J]. *J. Synth. Cryst.*, 2024, 53(11): 1892-1900. (in Chinese)
- [13] 杨洁, 赵建斌, 刘义尹, 等. 镱钠共掺氟化钙锶混晶近红外光谱与激光参数 [J]. *发光学报*, 2022, 43(3): 341-349.
YANG J, ZHAO J B, LIU Y Y, *et al.* Near-infrared spectra and laser parameters of Yb^{3+} and Na^{+} codoped $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ crystal [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(3): 341-349. (in Chinese)
- [14] ZHAO J B, WU M, WANG X X, *et al.* Application of Judd-Ofelt theory in analyzing $\text{Dy}:\text{SrCaF}_4$ single crystal [J]. *J. Lumin.*, 2024, 269: 120414.
- [15] YAN Y H, FENG W D, WU M, *et al.* Structural and photoluminescent properties of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped calcium borosilicate glass [J]. *Infrared Phys. Technol.*, 2026, 152: 106164.
- [16] YANG J, PENG L J, LIU R R, *et al.* Diode-pumped microchip laser from neodymium doped calcium borosilicate glass [J]. *Opt. Express*, 2025, 33(4): 7740-7752.
- [17] SANTOS C N, DE SOUSA MENESES D, ECHEGUT P, *et al.* Structural, dielectric, and optical properties of yttrium calcium borate glasses [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94(15): 151901.
- [18] 杨洁. 掺铒硼硅酸钙激光玻璃制备与性能研究 [D]. 昆明: 云南大学, 2025.
YANG J. *Study on the Preparation and Laser Performance of Neodymium-Doped Calcium Borosilicate Glass* [D]. Kun-

- ming; Yunnan University, 2025. (in Chinese)
- [19] ZHENG L H, ZHAO G J, YAN C F, *et al.* Raman spectroscopic investigation of pure and ytterbium-doped rare earth silicate crystals [J]. *J. Raman Spectrosc.*, 2007, 38(11): 1421-1428.
- [20] BANCROFT G M, DEAN P A W, HENDERSON G S, *et al.* New assignments of Raman spectra of tetrahedra and the effects of electronegativity. II. Silicate glasses [J]. *AIP Adv.*, 2023, 13(12): 125216.
- [21] CHAKRABORTY S, ARORA A K. Temperature evolution of Raman spectrum of iron phosphate glass [J]. *Vib. Spectrosc.*, 2012, 61: 99-104.
- [22] KASER S, GUÉRINEAU T, STRUTYNSKI C, *et al.* Novel optical amorphous phosphate materials with a low melting temperature [J]. *Mater. Adv.*, 2022, 3(11): 4600-4607.
- [23] ISA N Y M, SAZALI E S, HISAM R, *et al.* Physical, structural, and Raman spectroscopic traits of neodymium-doped lead oxyfluoride zinc phosphate glass [J]. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2021, 1892: 012027.
- [24] TAQIULLAH S M, ALSHAHRANI T, SHARIQ M, *et al.* Utilization of infrared, Raman spectroscopy for structural analysis of alkali boro-germanate glasses [J]. *J. Taibah Univ. Sci.*, 2022, 16(1): 820-827.
- [25] PETERS P M, HOUDE-WALTER S N. Local structure of Er^{3+} in multicomponent glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, 239(1-3): 162-169.
- [26] RIGHINI G C, PELLI S, BRENCI M, *et al.* Active optical waveguides based on Er- and Er/Yb-doped silicate glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, 284(1-3): 223-229.
- [27] CHEN Q L, WANG H, CHEN Q P. Spectroscopic study of high Er and Er/Yb concentration doped photosensitive silicate glasses for integrated optics application [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2014, 391: 43-48.
- [28] 高艳阳, 金露, 汤国玉, 等. 钪铋共掺硼酸盐玻璃的光谱特性 [J]. *中国激光*, 2013, 40(12): 1215002.
GAO Y Y, JIN L, TANG G Y, *et al.* Spectral properties of Er^{3+} - Bi^{3+} co-doped borate glasses [J]. *Chin. J. Lasers*, 2013, 40(12): 1215002. (in Chinese)
- [29] LINGANNA K, RATHAIAH M, VIJAYA N, *et al.* 1.53 μm luminescence properties of Er^{3+} -doped K-Sr-Al phosphate glasses [J]. *Ceram. Int.*, 2015, 41(4): 5765-5771.
- [30] QIAN Q, WANG Y, ZHANG Q Y, *et al.* Spectroscopic properties of Er^{3+} -doped Na_2O - Sb_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2008, 354(18): 1981-1985.
- [31] MIGUEL A, AL-SALEH M, AZKARGORTA J, *et al.* Spectroscopic properties of Er^{3+} -doped fluorotellurite glasses [J]. *Opt. Mater.*, 2013, 35(11): 2039-2044.
- [32] LIN H, TANABE S, LIN L, *et al.* Near-infrared emissions with widely different widths in two kinds of Er^{3+} -doped oxide glasses with high refractive indices and low phonon energies [J]. *J. Lumin.*, 2007, 124(1): 167-172.
- [33] 张宁, 林志文, 满石清. Er^{3+} 掺杂 Li_2O - SrO - ZnO - Bi_2O_3 玻璃中 Er^{3+} 离子在 1.53 μm 处的荧光发射特性 [J]. *无机化学学报*, 2021, 37(6): 984-988.
ZHANG N, LIN Z W, MAN S Q. Luminescence properties of Er^{3+} ions in Er^{3+} -doped Li_2O - SrO - ZnO - Bi_2O_3 glasses with 1.53 μm emission [J]. *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2021, 37(6): 984-988. (in Chinese)



闫育辉(1998-),男,陕西渭南人,博士研究生,2020年于云南大学获得学士学位,主要从事稀土离子发光、固态激光研究。
E-mail: yanyuhui@mail.ynu.edu.cn



郑丽和(1983-),女,浙江乐清人,博士,教授,2009年于中国科学院上海硅酸盐研究所获得博士学位,主要从事激光材料与器件、异质键合器件、皮秒固态激光器研究。
Email: zhenglihe@ynu.edu.cn



杨洁(1997-),女,山西临汾人,博士,讲师,2025年于云南大学获得博士学位,主要从事稀土离子发光、固态激光研究。
E-mail: yangjie1@sxdzkj.edu.cn