

# 稀土元素在氟铝酸盐玻璃中吸收损耗\*

裔关宏 胡和方 叶安敏

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海, 201800)

测量了各种稀土元素在氟铝酸盐中的透射光谱, 计算了它们在  $0.3\sim 8\mu\text{m}$  之间的吸收系数  $\alpha(\text{cm}^{-1})$  及吸收损耗  $L(\text{dB}/\text{km}/\text{ppm})$ . 结果表明稀土元素 Ce、Pr、Nd、Sm、Eu 和 Dy 除了在紫外区有吸收峰外, 在  $2\sim 5\mu\text{m}$  红外区也有尖锐的吸收峰, 它们的吸收损耗为  $1.5\sim 60\text{dB}/\text{km}/\text{ppm}$ . 为获得  $2.5\mu\text{m}$  波长处损耗低于  $1\text{dB}/\text{km}$  的氟铝酸盐玻璃光纤, Nd 浓度必须低于  $10\text{ppb}$ , Pr、Sm、Eu 和 Dy 浓度必须低于  $100\text{ppb}$ .

关键词: 稀土元素, 氟铝酸盐玻璃, 吸收损耗.

## 1 引言

氟铝酸盐玻璃和氟铝酸盐玻璃是制备中红外远距离通讯光纤的两个很好的材料. 而氟铝酸盐玻璃具有更低的折射率、色散和非线性折射率以及较好的化学稳定性和机械强度<sup>[1]</sup>. 它在红外光学材料、红外通讯光纤、红外传输光纤、激光器窗口材料及纤维激光器激活材料等方面均有广阔的应用前景. 本文主要研究各种稀土元素在氟铝酸盐玻璃中的吸收光谱性质以及引起的吸收损耗.

## 2 实验

### 2.1 玻璃样品的制备

基质玻璃的组成为  $35\text{AlF}_3$ 、 $20\text{CaF}_2$ 、 $15\text{YF}_3$ 、 $10\text{MgF}_2$ 、 $10\text{SrF}_2$  和  $10\text{BaF}_2(\text{mol}\%)$ , 引入原料纯度都是分析纯级, 各稀土元素引入量分别列于表 1. 熔制方法为在配合料中外加一定量  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , 混合均匀后装入铂金坩埚, 放入  $400^\circ\text{C}$  电炉中保温 2 小时, 然后升至  $1050^\circ\text{C}$  通  $\text{N}_2$  均匀 1 小时, 降至  $750^\circ\text{C}$ , 倒入不锈钢模具中, 经退火后加工成  $20\times 15\times 4\text{mm}$  两大面抛光的样品.

### 2.2 光谱性质测试

用两台 Perkin-Elmer 580B 型分光光度计(光谱范围分别为  $0.20\sim 2.5\mu\text{m}$  和  $0.2\sim 25$

本文 1990 年 10 月 12 收到, 修改稿 1991 年 1 月 15 日收到.

• 国家自然科学基金资助项目.

表1 各种稀土元素掺入浓度  
Table 1 Rare earth additions

元素	掺入浓度(wt%)	元素	掺入浓度(wt%)
Ce	0.5	Dy	2.0
Pr	0.5	Er	2.0
Nd	2.0	Tm	0.5
Sm	0.5	Gd	0.5
Eu	2.0	Yb	0.5

$\mu\text{m}$ )测定掺入各种稀土元素的氟铝酸盐玻璃在 $0.3\sim 8\mu\text{m}$ 波长范围内的透散光谱,并根据下列公式<sup>[2]</sup>:

$$\alpha = (\ln T_1 - \ln T_2) / l \quad (1)$$

计算各稀土元素在 $0.3\sim 8\mu\text{m}$ 波长范围内的吸收系数,并绘制吸收系数 $\alpha$ 与波长关系的光谱图。式中 $\alpha(\text{cm}^{-1})$ 是吸收系数, $T_1$ 为光谱图上的上限透过率, $T_2$ 是下限透过率, $l(\text{cm})$ 为玻璃样品厚度。用下列公式<sup>[2]</sup>:

$$L = 0.43429 \times 10^6 (\alpha / c) \quad (2)$$

计算各稀土元素在 $1\sim 5\mu\text{m}$ 波长范围内的吸收损耗率 $L(\text{dB}/\text{km}/\text{ppm})$ 。式(2)中 $0.43429$ 是换算系数, $\alpha$ 是吸收系数, $c$ 是稀土掺入浓度。

### 3 结果和讨论

#### 3.1 吸收光谱和吸收损耗

(1) 稀土价态与基质玻璃关系。根据测量所得各种稀土元素在氟铝酸盐玻璃中的透过曲线计算所得的吸收光谱及吸收损耗如图1~6所示。

稀土元素Ce在玻璃中有 $\text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{Ce}^{4+}$ 不同价态存在。在氧化物玻璃中是两种价态共存的, $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 值与玻璃组成有关。在氟铝酸盐玻璃中是以 $\text{Ce}^{3+}$ 状态存在的。掺Ce的氟铝酸盐玻璃,中红外区吸收是由 $f-f$ 电子跃迁引起,而紫外区吸收是由 $4f-d$ 电子跃迁引起。Sm及Eu在玻璃中也有 $\text{Sm}^{2+}$ 和 $\text{Sm}^{3+}$ 及 $\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Eu}^{3+}$ 两种不同状态存在,但在氟铝酸盐玻

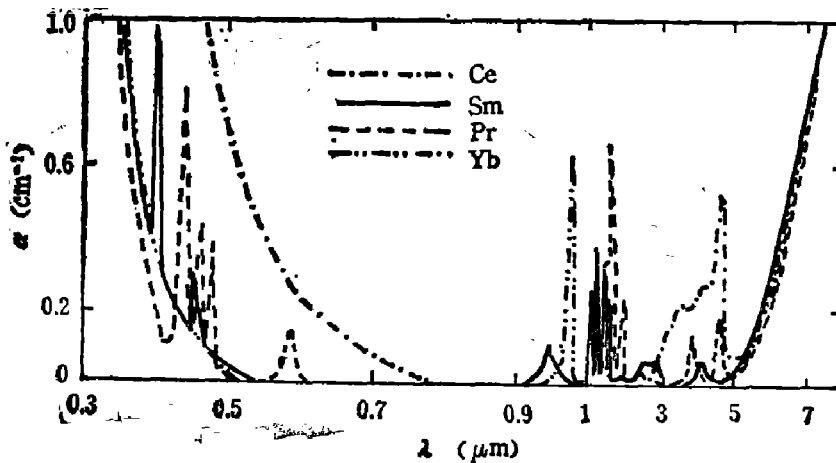


图1 (wt%) 0.5Ce, 0.5Sm, 0.5Pr, 0.5Yb 氟铝酸盐玻璃吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of Ce, Sm, Pr and Yb in the fluoroaluminate glass

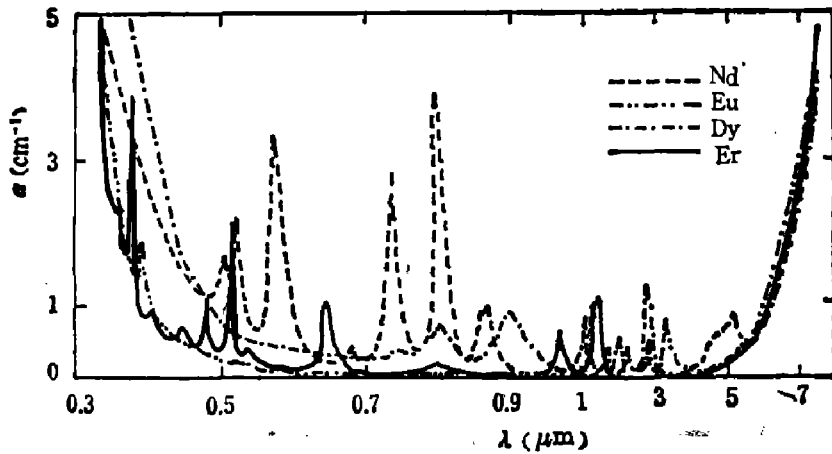


图 2 (wt%) 2Nd, 2Eu, 2Dy, 2Er 氟铝酸盐玻璃吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectra of Nd, Eu, Dy and Er in the fluoroaluminate glass

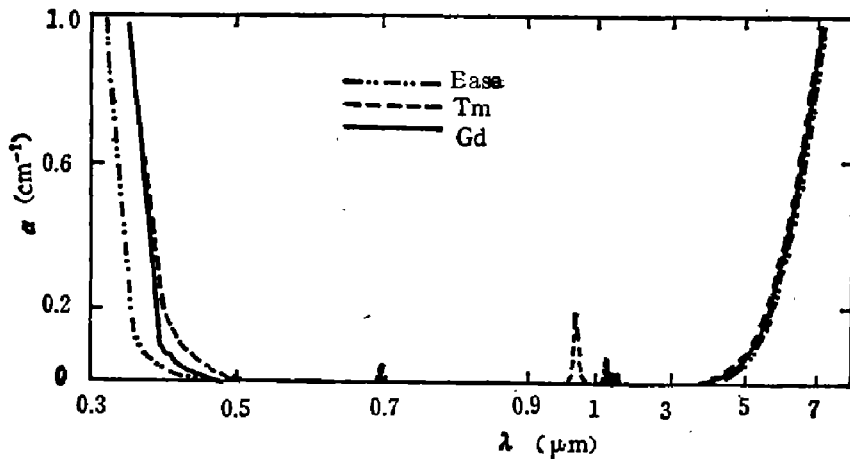


图 3 基质及 (wt%) 0.5Tm, 0.5Gd 氟铝酸盐玻璃吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectra of Tm and Gd in the fluoroaluminate glass

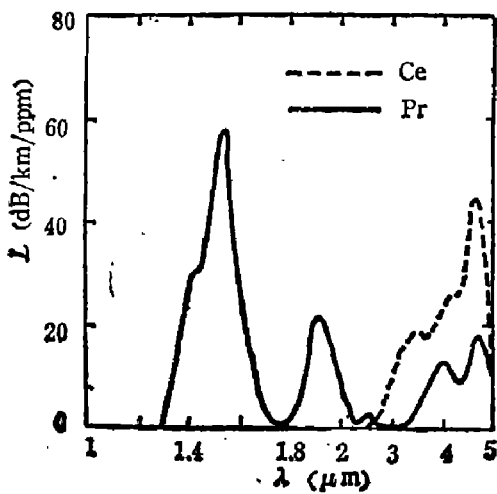


图 4 Ce, Pr 在氟铝酸盐玻璃中的吸收损耗  
Fig. 4 Calculated absorption loss spectra due to 1ppm of rare earths

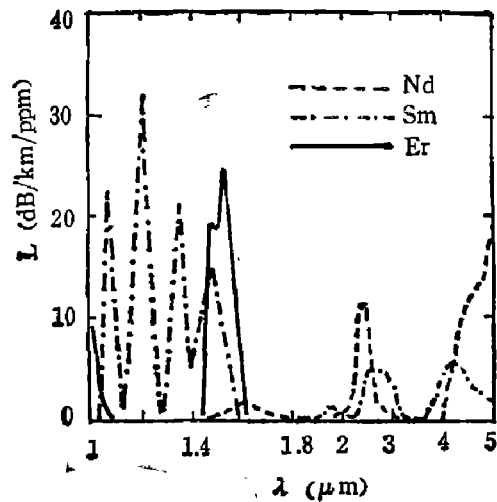


图 5 Nd, Sm, Er 在氟铝酸盐玻璃中的吸收损耗  
Fig. 5 Calculated absorption loss spectra due to 1ppm of rare earths

璃中都以  $\text{Sm}^{3+}$  及  $\text{Eu}^{3+}$  状态存在, Pr、Nd、Dy、Er、Yb、Tm 和 Gd 等在氟铝酸盐玻璃中都以三价状态存在。

(2) 各种稀土元素对基质玻璃吸收边的影响,从图 1~3 中可知,基质玻璃在  $0.4\sim 5\mu\text{m}$  波长范围内无吸收峰出现,掺入各种不同稀土离子后,紫外吸收边都往长波方向移动,其中掺 Ce 的氟铝酸盐玻璃移动最多,而对红外吸收边的影响不大,并且在  $0.5\sim 5\mu\text{m}$  波长范围内都出现大小不同的吸收峰。其中掺有 Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Dy 和 Er 的玻璃,除了在紫外区和可见区有较强的吸收峰外,在中红外区 ( $1\sim 5\mu\text{m}$ ) 也有较尖锐的吸收带。

(3) 各种稀土元素在基质玻璃中引起的吸收及吸收损耗。各种稀土元素离子在氟铝酸盐玻璃中红外区 ( $1\sim 5\mu\text{m}$ ) 引起的光吸收及吸收损耗如图 1~6 所示。吸收峰强度与掺入浓度有关,而吸收损耗率与掺入浓度无关。从图 4~6 中可知,各种稀土元素在氟铝酸盐玻璃中所引起的吸收损耗率分别在  $1.5\sim 60\text{dB/km/ppm}$  之间。

从图 1~6 中可知,在玻璃中掺入  $0.5\text{wt}\%$  Ce 的氟铝酸盐玻璃有三个吸收峰,最大的位于  $4.60\mu\text{m}$  处,其  $\alpha=0.524\text{cm}^{-1}$ ,  $L=45.5\text{dB/km/ppm}$ ; 掺有  $0.5\text{wt}\%$  Pr 的玻璃有 7 个吸收峰,最大的峰位于  $1.52\mu\text{m}$  处,其  $\alpha=0.67\text{cm}^{-1}$ ,  $L=58.19\text{dB/km/ppm}$ ; 掺有  $2\text{wt}\%$  Nd 的玻璃有 4 个吸收峰,最大的峰位于  $5.09\mu\text{m}$  处,其  $\alpha=0.84\text{cm}^{-1}$ ,  $L=18.24\text{dB/km/ppm}$ ; 掺有  $0.5\text{wt}\%$  Sm 的玻璃有 8 个吸收峰,最大的位于  $1.23\mu\text{m}$  处,其  $\alpha=0.38\text{cm}^{-1}$ ,  $L=33.35\text{dB/km/ppm}$ ; 掺有  $2\text{wt}\%$  Eu 的玻璃有 5 个吸收峰,最大的位于  $3.35\mu\text{m}$  处,  $\alpha=0.78\text{cm}^{-1}$ ,  $L=16.85\text{dB/km/ppm}$ ; 掺有  $2\text{wt}\%$  Dy 的玻璃有 4 个吸收峰,最大的位于  $2.82\mu\text{m}$  处,  $\alpha=1.35\text{cm}^{-1}$ ,  $L=29.26\text{dB/km/ppm}$ ; 掺有  $2\text{wt}\%$  Er 的玻璃有一个吸收峰,位于  $1.53\mu\text{m}$  处,  $\alpha=1.16\text{cm}^{-1}$ ,  $L=25.19\text{dB/km/ppm}$ ; 掺有  $0.5\text{wt}\%$  Tm,  $0.5\text{wt}\%$  Gd 和  $0.5\text{wt}\%$  Yb 的各玻璃在中红外区均无吸收峰。

### 3.2 最低损耗波长处的吸收损耗

氟铝酸盐玻璃固有的最低损耗位于  $2.55\mu\text{m}$  波长处,掺入各种稀土元素的氟铝酸盐玻

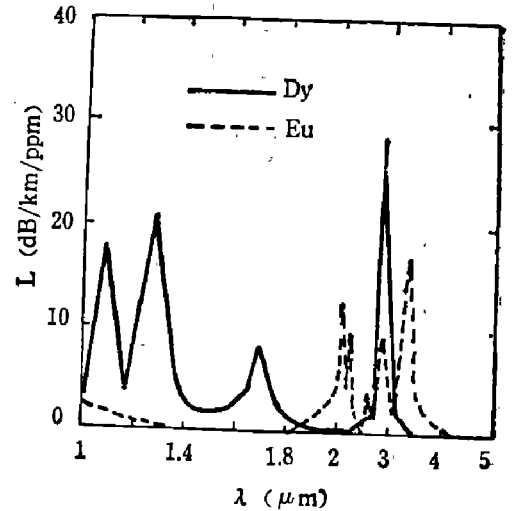


图 6 Dy, Eu 在氟铝酸盐玻璃中吸收损耗  
Fig. 6 Calculated absorption loss spectra due to 1ppm of rare earths

表 2 各种稀土元素在几个不同波长处吸收损耗

Table 2 Absorptivities of rare earths at different wavelengths

元素	1.5 ( $\mu\text{m}$ )	2.0 ( $\mu\text{m}$ )	2.5 ( $\mu\text{m}$ )	3.0 ( $\mu\text{m}$ )	3.5 ( $\mu\text{m}$ )	4.0 ( $\mu\text{m}$ )
Ce	—	—	—	22.76	18.59	21.36
Pr	47.95	14.68	0.96	3.39	5.65	12.94
Nd	0.66	—	10.86	0.87	—	0.59
Sm	19.25	1.48	1.48	8.69	0.96	5.82
Eu	0.21	6.53	1.60	3.82	8.21	0.75
Dy	1.05	0.13	1.05	9.41	1.00	0.39
Er	19.04	—	—	—	—	—

璃,在中红外区( $1\sim 5\mu\text{m}$ )几个不同波长处的吸收损耗率列于表2.从表2可看出,在氟铝酸盐玻璃最低损耗波长 $2.55\mu\text{m}$ 处附近,引起吸收损耗的稀土元素是Pr,Sm,Nd,Eu和Dy.所引起的吸收损耗分别是 $0.96\text{dB/km/ppm}$ (Pr), $10.86\text{dB/km/ppm}$ (Nd), $1.48\text{dB/km/ppm}$ (Sm), $1.60\text{dB/km/ppm}$ (Eu), $1.05\text{dB/km/ppm}$ (Dy).其中Nd引起的吸收损耗最大.因此对氟铝酸盐玻璃来说,在 $2.55\mu\text{m}$ 波长处的损耗值要低于 $1\text{dB/km}$ ,而这些元素在玻璃中的浓度必须分别低于 $1.04\text{ppm}$ (Pr), $0.67\text{ppm}$ (Sm), $0.09\text{ppm}$ (Nd), $0.68\text{ppm}$ (Eu)和 $0.95\text{ppm}$ (Dy).如果考虑到制备过程中各种操作过程中带进的因素,那末为获得 $1\text{dB/km}$ 损耗的氟铝酸盐玻璃光纤,引入原料中Pr,Sm,Eu,Dy等稀土元素含量必须低于 $100\text{ppb}$ ,Nd的含量必须低于 $10\text{ppb}$ .

## 4 结 论

(1) 氟铝酸盐玻璃,在中红外区无吸收峰存在,可用以制备红外通讯光纤及红外传输光纤.

(2) 对氟铝酸盐玻璃在中红外区引起较强吸收损耗的稀土元素是Ce,Pr,Nd,Sm,Eu,Dy和Er.

(3) 在氟铝酸盐玻璃最低损耗波长 $2.55\mu\text{m}$ 处有吸收损耗的稀土元素是Pr,Nd,Eu和Dy,其中Nd最大.

(4) 为获得低于 $1\text{dB/km}$ 损耗的氟铝酸盐红外玻璃光纤,引入原料中Pr,Sm,Eu和Dy的含量必须低于 $100\text{ppm}$ ,Nd的含量必须低于 $10\text{ppb}$ .

## 参 考 文 献

- 1 胡和方,林凤英 et al. 红外研究,1987; 6 (2): 137~140
- 2 Odishi Y et al. *Physics Chem. Glasses*, 1983; 24 (5): 135~140

## OPTICAL ABSORPTION OF RARE EARTH ELEMENTS IN FLUOROALUMINATE GLASS

YI GUANHONG, HU HEFANG, YE ANMIN

*(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)*

The transmission spectra of rare-earth doped fluoroaluminate glass are measured. Their absorption coefficient  $\alpha$  (1/cm) and absorptivity  $L$ (dB/km/ppm) in the range from 0.3 to  $8\mu\text{m}$  are calculated. It is found that the rare earth elements, such as Ce, Pr, Nd, Sm, Eu and Dy have sharp absorption bands in the 2 to  $5\mu\text{m}$  region besides in the ultraviolet to near infrared region. Their peak absorptivity is in the range from 1.5 to 60 dB/km/ppm. It is suggested that the concentration of Nd should be reduced to below 10ppb and Pr, Sm, Eu and Dy to below 100ppb in the glass in order to obtain an ultra-low loss fluoroaluminate glass fiber with optical loss less than 1dB/km at  $2.5\mu\text{m}$ .

**Key words:** rare earth elements, fluoroaluminate glasses, absorption loss.