

掺镱硅铈酸盐和锆碲酸盐玻璃光谱性质的成分依赖性

姜 淳^① 曾庆济^② 干福熹^②

(^①上海交通大学电子信息学院宽带光网技术研究开发中心, 上海 200030; ^②中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800. Email: cjiang@online.sh.cn)

摘要 实验系统研究了硅铈酸盐、锆碲酸盐和碲酸盐玻璃成分对光谱性质的影响, 结果表明, 其变化规律与 Nd^{3+} 离子在相应基质中的变化规律相似, 即在网络骨架结构为主的玻璃中, 随着修饰体阳离子场强增加或高价阳离子的引入, 稀土离子的格位扭曲加剧, 非对称性上升, 吸收截面和发射截面升高. 这些玻璃有较高的发射截面, 其值高于发展中的掺 Yb^{3+} 激光玻璃.

关键词 镱离子 硅铈酸盐 锆碲酸盐 玻璃 光谱性质

到目前为止, 玻璃的光谱性质研究至今已覆盖所有的简单系统玻璃, 但研究不够深入, 如多组分玻璃光谱性质的研究不多, 远没有 Nd^{3+} 光谱性质的研究那么系统. 文献[1]报道了硼酸盐和磷酸盐多组分玻璃成分对光谱性质的影响, 研究中发现引入 La_2O_3 , Nb_2O_5 等氧化物可提高发射截面积. 本文研究含 La_2O_3 , Nb_2O_3 的硅铈酸盐、锆碲酸盐和碲酸盐玻璃成分对光谱性质的影响, 即搜索这 3 个系统具有较高吸收截面和发射截面等综合性质达到较佳的玻璃成分.

1 材料和方法

1.1 样品制备

所有原料为分析纯氧化物或碳酸盐. Yb_2O_3 纯度为 99.99%. 精确称量相当于 50 g 玻璃样品的原料充分混合、加入 50 mL 铂金坩锅中, 坩锅置于已升温到 $900\sim 1400^\circ\text{C}$ 的硅碳棒电炉中熔化. 在熔化过程中通干燥氧气鼓泡 0.5 h, 以减少玻璃中的 OH 基含量, 然后表面保护澄清 0.5 h 后浇入铁模, 在 $150\sim 400^\circ\text{C}$ 附近保温 1 h, 最后以 $10^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率降温到 300°C 时闭电自然冷却.

将以上样品加工, 尺寸为 $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 3\text{ mm}$, 两大面和直角抛光, 用于吸收光谱、荧光寿命、发射光谱、折射率和密度的测试.

1.2 物理性质的测量

用 Archimedes 法测量, 用蒸馏水做浸没介质, 在精密电光天平上称量, 精度为 $\pm 0.0001\text{ g}$. 折射率用 V 棱镜折射仪测量, 精度为 ± 0.0001 .

1.3 光谱的测量

光谱测试在常温下进行. 吸收光谱、发射光谱分别在 Lambda 9 UV/VIS/NIR 型、HITACHI330 型光谱仪上测定. 发射光谱所用泵浦源为 InGaAs 发光二极管, 泵浦波长为 970 nm, 单色仪为国产 WDG30 型, 光电倍增管是 R940-02 型, 荧光信号由 XWT-264 型记录仪记录. 测定荧光寿命时, 将泵浦源脉冲频率调到 25 Hz, 测量时激发位置离样品边缘 1 mm, 以尽量减少发射光自吸收的影响. 示波器显示荧光衰减曲线, 可直接读出荧光寿命. 荧光寿命的测量精度为 $\pm 0.02\text{ ms}$, 激发波长和发射波长的测量精度分别为 ± 1 和 $\pm 0.5\text{ nm}$.

1.4 光谱性质的计算

Yb^{3+} 离子 $^2\text{F}_{5/2}\text{-}^2\text{F}_{7/2}$ 跃迁的发射截面用传统的 Fuchbauer-Ladenburger^[2] 公式计算:

$$s_{\text{emp}} = \frac{l_{\text{em}}^4 A_{\text{R}}}{8\delta cn^2 \Delta l_{\text{eff}}}, \tag{1}$$

其中

$$\Delta l_{\text{eff}} = \frac{\int I(l)dl}{I_{\text{max}}}, \tag{2}$$

$$A_{\text{R}} = 8\delta n^2 c l_{\text{p}}^4 \frac{g_j}{g_i} \int s_{\text{abs}}(l)dl, \tag{3}$$

$$s_{\text{abs}}(l_{\text{p}}) = \frac{2.303 \log \frac{I_0}{I}}{NL}, \tag{4}$$

Δl_{eff} 为荧光有效线宽, A_{R} 为自发辐射跃迁几率, $I(\lambda)$, I_{max} 分别为波长 λ 处荧光强度和峰值荧光强度; g_i , g_j 分别为自发辐射跃迁始态能级和终态能级的简并度; l_{p} 为吸收峰值波长; $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$ 为波长 λ 处吸收截面; $\log(I_0/I)$, N , L , n 和 c 分别为吸收强度、 Yb^{3+} 离子掺杂浓度、样品厚度、折射率和光速.

2 实验结果

2.1 硅铌酸盐玻璃

2.1.1 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 比值对光谱性质的影响 $(60-x)\text{SiO}_2$ - $x\text{Nb}_2\text{O}_5$ -40BaO 和 $(50-x)\text{SiO}_2$ - $x\text{Nb}_2\text{O}_5$ -50BaO 玻璃的光谱性质随 Nb_2O_5 含量的变化见表 1.

表 1 Yb^{3+} 掺杂硅铌酸盐玻璃的光谱性质随 Nb_2O_5 含量的变化

x	n_{d}	l_{p}/nm	s_{p}/pm^2	$S_{\text{abs}} \times 10^4/\text{pm}^3$	$A_{\text{R}}/\text{s}^{-1}$	$\Delta l_{\text{eff}}/\text{nm}$	l_{em}/nm	$s_{\text{em}}/\text{pm}^2$	t_{m}/ms
20 ^{a)}	1.890	974.8	1.65	6.12	2 431	51	1 024	1.60	0.74
30 ^{a)}	2.023	975.0	1.66	6.36	2 894	52	1 026	1.63	0.74
15 ^{b)}	1.863	974.6	1.02	3.69	1 426	55	1 025	0.89	0.90
20 ^{b)}	1.930	974.8	1.43	5.90	2 446	58	1 028	1.37	0.80

a) $(60-x)\text{SiO}_2$ - $x\text{Nb}_2\text{O}_5$ -40BaO 玻璃; b) $(50-x)\text{SiO}_2$ - $x\text{Nb}_2\text{O}_5$ -50BaO 玻璃

如表 1 所示, 随 Nb_2O_5 含量增加, 吸收波长 l_{p} 和发射波长 l_{em} 红移, 峰值吸收截面 s_{p} , 积分吸收截面 S_{abs} , 自发辐射跃迁几率 A_{R} , 荧光有效线宽 Δl_{eff} 和发射截面 s_{em} 增加.

2.1.2 修饰体含量对光谱性质的影响 从表 1 中可知, 当 BaO 含量从 40 到 50(摩尔百分比) 时, 发射峰值波长红移, 自发发射跃迁几率 A_{R} 和有效线宽增大, 积分吸收截面 S_{abs} 、发射截面 s_{em} 下降, 荧光寿命 t_{m} 延长.

2.1.3 修饰体离子场强对光谱性质的影响

表 2 表明在 40SiO_2 - $20\text{Nb}_2\text{O}_5$ -20BaO-20RO 玻璃中, 随着 R^{2+} 离子场强的增大, 即 RO 从 BaO 到 ZnO, 玻璃的自发辐射跃迁几率、积分吸收截面和发射截面呈上升趋势, 吸收波长和发射波长基本不变. 但 MgO 的情形例外, 这与 Izumitani 在研究 Nd^{3+} 掺杂硅酸盐玻璃光谱性质的成分依赖性时有类似的结

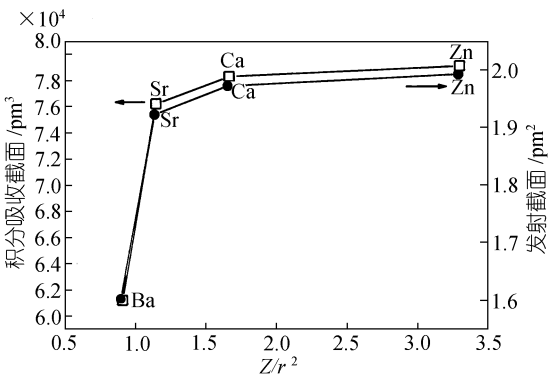


图 1 硅铌酸盐玻璃积分吸收截面和发射截面与修饰体阳离子场强的关系

果^[3]. 图 1 为积分吸收截面和发射截面随修饰体阳离子场强增加的变化趋势. 这说明, Yb³⁺离子的格位对称性随着修饰体阳离子场强的增加而下降.

表 2 Yb³⁺掺杂硅铌酸盐玻璃的光谱性质随修饰体离子场强的变化^{a)}

RO	Z/r ²	n _d	l _p /nm	s _p /pm ²	S _{abs} ×10 ⁴ /pm ³	A _R /s ⁻¹	Δl _{eff} /nm	l _{em} /nm	s _{em} /pm ²	t _m /ms
BaO	0.91	1.890	974.8	1.65	6.12	2 431	51	1 026.0	1.60	0.79
SrO	1.15	1.872	974.2	1.52	7.62	2 678	53	1 026.0	1.92	0.78
CaO	1.67	1.862	974.2	1.64	7.83	2 754	53	1 027.0	1.97	0.68
ZnO	3.30	1.859	974.6	1.70	7.91	2 770	51	1 026.0	1.99	0.60
MgO	3.30	1.841	974.2	0.90	4.40	1 695	51	1 026.0	1.15	0.90

a) 玻璃成分(摩尔百分比): 40SiO₂-20Nb₂O₅-20BaO-20RO

2.1.4 高价阳离子对光谱性质的影响 La₂O₃, TiO₂, Ta₂O₅, WO₃ 对光谱性质的影响列于表 3 中. 显然, 分别用 5La₂O₃, 5TiO₂, 5WO₃ 取代 5BaO 后, S_{abs} 和 s_{em} 上升.

表 3 硅铌酸盐玻璃中高价离子氧化物对镱离子光谱性质的影响^{a)}

R _m O _n	n _d	l _p /nm	s _p /pm ²	S _{abs} ×10 ⁴ /pm ³	A _R /s ⁻¹	Δl _{eff} /nm	l _{em} /nm	s _{em} /pm ²	t _m /ms
La ₂ O ₃	1.922	974.8	1.35	6.67	2 742	51	1 024.0	1.74	0.70
TiO ₂	1.912	974.4	1.37	6.44	2 618	53	1 029.0	1.62	0.74
Ta ₂ O ₅	1.934	974.4	1.41	6.95	2 896	54	1 024.0	1.72	0.65
WO ₃	1.906	974.4	1.34	6.55	2 568	54	1 027.0	1.62	0.75

a) 玻璃成分(摩尔百分比): 40SiO₂-20Nb₂O₅-35BaO-5R_mO_n

2.1.5 La₂O₃, TiO₂, ZnO 含量对光谱性质的影响 40SiO₂-20Nb₂O₅-(40-x)BaO-xR_mO_n 玻璃中 La₂O₃, TiO₂, ZnO 含量对光谱性质的影响见表 4. 显然, 当 La₂O₃ 含量从 0, 5 到 10(摩尔百分比)时, 积分吸收截面S_{abs}从 6.12, 6.67 增加到 7.12, 发射截面s_{em}从 1.60, 1.74 增加到 1.90 pm²; 当 TiO₂ 从 0, 5 到 10(摩尔百分比)时, 积分吸收截面S_{abs}从 6.12, 6.44 增加到 6.53, 发射截面s_{em}从 1.60, 1.62 到 1.72 pm², 随着 ZnO 含量的增加, S_{abs} 和 s_{em} 增加.

表 4 硅铌酸盐玻璃中高价离子氧化物含量对镱离子光谱性质的影响^{a)}

R _m O _n	n _d	l _p /nm	s _p /pm ²	S _{abs} ×10 ⁴ /pm ³	A _R /s ⁻¹	Δl _{eff} /nm	l _{em} /nm	s _{em} /pm ²	t _m /ms
La ₂ O ₃	0	1.890	974.8	1.65	6.12	2 421	51	1 026	0.74
	5	1.922	974.8	1.35	6.67	2 742	51	1 024	0.70
	10	1.953	974.8	1.37	7.12	3 021	50	1 029	0.82
TiO ₂	0	1.890	974.8	1.65	6.12	2 431	51	1 026	0.74
	5	1.912	974.4	1.37	6.44	2 618	53	1 029	0.74
	10	1.933	974.8	1.50	6.53	2 715	53	1 029	0.76
ZnO	0	1.890	974.8	1.65	6.12	2 431	51	1 026	0.74
	10	1.889	974.0	1.37	6.44	2 564	53	1 027	0.88
	20	1.841	974.6	1.70	6.81	2 570	51	1 026	0.60

a) 玻璃成分(摩尔百分比): 40SiO₂-20Nb₂O₅-(40-x)BaO-xR_mO_n

2.1.6 La₂O₃/Nb₂O₅, TiO₂/Nb₂O₅ 对光谱性质的影响 La₂O₃/Nb₂O₅, TiO₂/Nb₂O₅ 对光谱性质的影响见表 5. 在 40SiO₂-20Nb₂O₅-30BaO-10TiO₂ 玻璃中, 用 10La₂O₃ 或 10TiO₂ 取代 10Nb₂O₅ 时, 积分吸收截面S_{abs}从 6.53 增加到 7.53 或 7.02×10⁴ pm³, 发射截面s_{em}从 1.72 增加到 2.07 或 1.88 pm².

表 5 硅铌酸盐玻璃中高价离子氧化物种类对镱离子光谱性质的影响^{a)}

R_mO_n	n_d	l_p/nm	s_p/pm^2	$S_{\text{abs}}\times 10^4/\text{pm}^3$	A_R/s^{-1}	$\Delta l_{\text{eff}}/\text{nm}$	l_{em}/nm	$s_{\text{em}}/\text{pm}^2$	t_f/ms
Nb_2O_5	1.933	974.8	1.50	6.53	2 715	53	1 029	1.72	0.76
La_2O_3	1.946	975.0	1.54	7.53	3 169	51	1 026	2.07	0.80
TiO_2	1.883	974.6	1.67	7.02	2 772	54	1 021	1.88	0.68

a) 玻璃成分(摩尔百分比): $40\text{SiO}_2\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}30\text{BaO}\text{-}10\text{TiO}_2\text{-}10\text{R}_m\text{O}_n$

2.2 锆铈酸盐玻璃

2.2.1 TeO_2 含量对光谱性质的影响 从表 6 和图 2 可知, 在 $(70-x)\text{GeO}_2\text{-}x\text{TeO}_2\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}20\text{BaO}$ 玻璃中, 随着 x 增大, 即 TeO_2 含量增加时, 玻璃的自发辐射跃迁几率和发射截面上升, 到 $x = 40$ 时, 达到最大值, 然后下降, 而荧光寿命变化不大. 吸收波长和发射波长红移.

表 6 Yb^{3+} 掺杂锆铈酸盐玻璃的光谱性质随 TeO_2 含量的变化^{a)}

x	n_d	l_p/nm	s_p/pm^2	$S_{\text{abs}}\times 10^4/\text{pm}^3$	A_R/s^{-1}	$\Delta l_{\text{eff}}/\text{nm}$	l_{em}/nm	$s_{\text{em}}/\text{pm}^2$	t_f/ms
10	1.829	974.2	1.21	4.35	1 623	44	1 016	1.32	0.80
20	1.871	974.3	1.35	6.10	2 379	46	1 020	1.77	0.76
30	1.923	974.6	1.40	7.90	3 252	48	1 024	2.29	0.65
40	1.970	974.8	1.56	8.54	3 687	46	1 028	2.38	0.69
50	2.010	975.0	1.52	7.73	3 471	45	1 030	2.29	0.66
60	2.030	975.0	1.41	7.23	3 312	44	1 030	2.20	0.76

a) 玻璃成分(摩尔百分比): $(70-x)\text{GeO}_2\text{-}x\text{TeO}_2\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}20\text{BaO}$

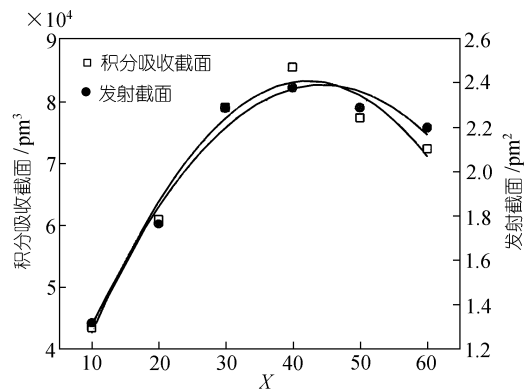


图 2 锆铈酸盐玻璃积分吸收截面和发射截面与 TeO_2 含量(摩尔百分比)的关系

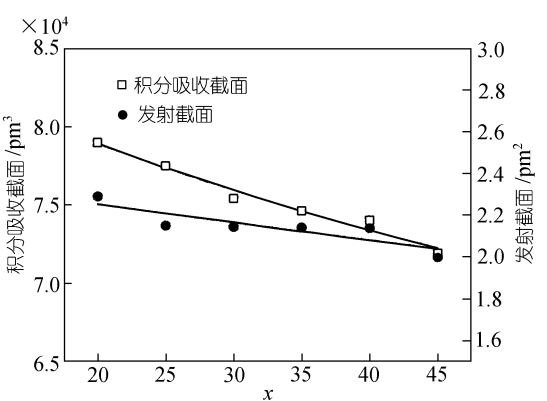


图 3 锆铈酸盐玻璃积分吸收截面和发射截面与 BaO 含量(摩尔百分比)的关系

2.2.2 玻璃生成体含量对光谱性质的影响 如表 7 和图 3 所示, $(60-x)\text{GeO}_2\text{-}30\text{TeO}_2\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}x\text{BaO}$ 玻璃中, 随着 x 的增大, 即 BaO 含量增加而 GeO_2 含量相应下降时, 自发辐射跃迁几率、积分吸收截面和发射截面下降, 但荧光寿命变化不大. 吸收波长有蓝移趋势而发射波长有红移趋势.

表 7 Yb^{3+} 掺杂锆铈酸盐玻璃的光谱性质随玻璃生成体含量的变化^{a)}

x	n_d	l_p/nm	s_p/pm^2	$S_{\text{abs}}\times 10^4/\text{pm}^3$	A_R/s^{-1}	$\Delta l_{\text{eff}}/\text{nm}$	l_{em}/nm	$s_{\text{em}}/\text{pm}^2$	t_f/ms
20	1.923	974.6	1.40	7.90	3 252	48	1 024	2.29	0.65
25	1.954	974.8	1.40	7.75	3 294	48	1 025	2.15	0.70
30	1.970	974.5	1.41	7.54	3 259	47	1 025	2.14	0.60
40	1.988	974.5	1.38	7.40	3 257	46	1 026	2.14	0.64
45	2.010	974.0	1.26	7.19	3 242	48	1 024	2.00	0.65

a) 玻璃成分(摩尔百分比): $(60-x)\text{GeO}_2\text{-}30\text{TeO}_2\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}x\text{BaO}$

2.2.3 修饰体离子对光谱性质的影响 修饰体离子对光谱性质的影响见表 8 和图 4 所示。

在 60TeO₂-10GeO₂-10Nb₂O₅-20RO 玻璃中, 随阳离子场强的增加, 玻璃的发射截面增加, 自发辐射跃迁几率从 BaO 到 ZnO+La₂O₃ 呈上升趋势, 而荧光寿命呈下降趋势, 吸收波长和发射波长有蓝移趋势。

表 8 Yb³⁺掺杂锆硝酸盐玻璃的光谱性质随修饰体离子场强的变化^{a)}

RO	Z/r ²	n _d	l _p /nm	s _p /pm ²	S _{abs} ×10 ⁴ /pm ³	A _R /s ⁻¹	Δl _{eff} /nm	l _{em} /nm	s _{em} /pm ²	t _f /ms
BaO	0.91	2.031	975.0	1.41	7.23	3 316	44	1 030	2.20	0.76
SrO	1.15	2.001	975.0	1.45	7.30	3 248	44	1 030	2.21	0.80
CaO	1.67	1.985	975.0	1.51	7.34	3 215	44	1 029	2.23	0.74
MgO	3.30	1.954	974.8	1.65	7.64	3 242	44	1 028	2.29	0.65
ZnO	3.30	1.976	975.0	1.73	8.00	3 472	47	1 029	2.32	0.70
5La ₂ O ₃	4.00	1.991	974.0	2.10	8.54	3 763	48	1 029	2.37	0.65

a) 玻璃成分(摩尔百分比): 60GeO₂-10TeO₂-10Nb₂O₅-20RO

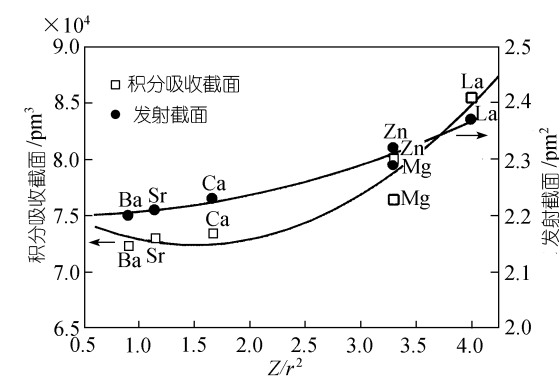


图 4 锆硝酸盐玻璃积分吸收截面和发射截面与阳离子场强的关系

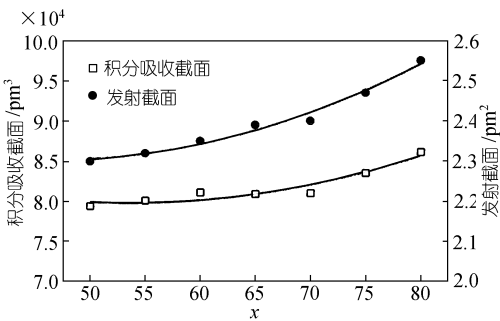


图 5 硝酸盐玻璃积分吸收截面和发射截面与TeO₂含量(摩尔百分比)的关系

2.3 硝酸盐玻璃

表 9 和图 5 为 Yb³⁺掺杂硝酸盐玻璃成分与光谱参数之间的关系。

在(90-x)TeO₂-xZnO-10La₂O₃ 玻璃中, 随着 ZnO 含量的增加, 自发辐射跃迁几率和发射截面下降, 而荧光寿命有延长趋势, 吸收波长和发射波长蓝移。

表 9 Yb³⁺掺杂硝酸盐玻璃的光谱性质随 TeO₂ 含量的变化^{a)}

x	n _d	N ₀ ×10 ²⁰ /cm ³	l _p /nm	s _p /pm ²	S _{abs} ×10 ⁴ /pm ³	A _R /s ⁻¹	Δl _{em} /nm	l _{em} /nm	s _{em} /pm ²	t _m /ms
10	2.102	3.88	973.0	1.79	8.61	4 264	45	1 026	2.55	0.74
20	2.063	3.86	972.2	1.70	8.10	3 877	45	1 026	2.40	0.90
30	2.025	3.85	972.0	1.64	8.11	3 739	46	1 026	2.35	0.81
40	1.986	3.84	972.0	1.50	7.94	3 521	46	1 024	2.30	1.00

a) 玻璃成分(摩尔百分比): (90-x)TeO₂-10La₂O₃-xZnO

3 讨论

3.1 硅酸盐玻璃

根据上述结果, 在 Yb³⁺掺杂 40SiO₂-20Nb₂O₅-20BaO-20RO 系统中, 随着阳离子场强的增大, 玻璃的自发辐射跃迁几率和发射截面上升, 峰值吸收波长和发射波长保持不变; 当 Nb₂O₅

的含量增大时,玻璃的自发辐射跃迁几率和发射截面升高,吸收波长和发射波长红移.用 La_2O_3 , TiO_2 , Ta_2O_5 和 WO_3 部分取代 BaO , 玻璃的自发辐射跃迁几率、发射截面上升.

40SiO₂-10Nb₂O₅-10TiO₂-10La₂O₃-30BaO 玻璃具有最大的积分吸收截面和发射截面。Nb⁵⁺离子通常以[NbO₆]八面体的形式存在, Ti⁴⁺离子以[TiO₄]四面体和[TiO₆]八面体的形式存在^[4], 形成图6中的配位状态, 配位体的差异强烈扭曲了 Yb³⁺离子的格位对称性, 导致了最大的积分吸收截面。

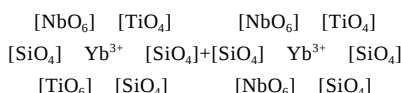


图6 40SiO₂-10Nb₂O₅-10TiO₂-10La₂O₃-30BaO 玻璃中 Yb³⁺离子可能的格位结构

40SiO₂-10Nb₂O₅-30BaO-10TiO₂-10La₂O₃ 玻璃的发射截面为 2.07 μm², 荧光寿命为 0.8 ms, 峰值吸收和发射波长分别为 975.0 和 1 026 nm. 图 7 为该成分的吸收光谱和发射光谱.

3.2 锗碲酸盐玻璃

锗铈酸盐玻璃发射截面较高的成分为 $30\text{GeO}_2\text{-}40\text{TeO}_2\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}20\text{BaO}$ 。我们曾研究过 $\text{GeO}_2\text{-TeO}_2\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-BaO}$ 系统玻璃的结构^[5]。当 $x < 40$ 时, Te^{4+} 离子主要以 $[\text{TeO}_4]$ 四面体形式存在, 形成配位如图 8(a) 所示。当 $x = 40$ 时, Te^{4+} 以 $[\text{TeO}_4]$ 四面体和变形四面体 (TeO_{3+1}) 以及三角双锥体 $[\text{TeO}_3]$ 存在, 形成配位如图 8(b) 所示。当 $x > 40$ 时, Te^{4+} 离子主要以变形四面体 (TeO_{3+1}) 和三角双锥体 $[\text{TeO}_3]$ 形式存在, 形成配位如图 8(c) 所示。图 8(b) 表明配位有最大的非对称性, 因此有最大的积分吸收截面。随 x 值增大的同时, GeO_2 含量减少, 在结构变化过程中可能出现了锗反常现象。

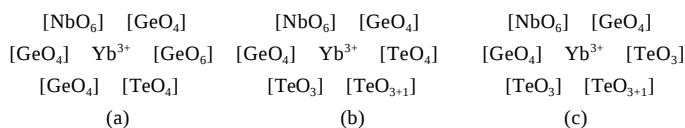


图 8 锆碲酸盐玻璃中 Yb^{3+} 离子的可能配位状态

30GeO₂-40TeO₂-10Nb₂O₅-20BaO 玻璃的发射截面为 2.38 pm², 荧光寿命为 0.69 ms, 峰值吸收和发射波长分别为 974.8 和 1 028 nm. 按上述变化规律, 如用 ZnO 或 La₂O₃ 部分取代 BaO, 发射截面还可以提高. 图 9 为 30GeO₂-40TeO₂-10Nb₂O₅-20BaO 的吸收光谱和发射光谱.

3.3 硝酸盐玻璃

硝酸盐玻璃发射截面较高的成分为 $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO-}10\text{La}_2\text{O}_3$ 。如图 10 所示, 当 TeO_2

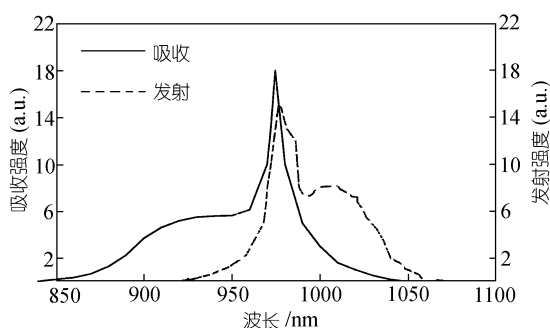


图 7 Yb^{3+} 掺杂 $40\text{SiO}_2\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}30\text{BaO}\text{-}10\text{TiO}_2\text{-}10\text{La}_2\text{O}_3$ 玻璃的吸收发射光谱

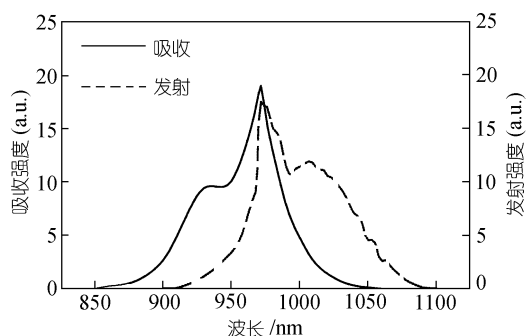


图9 Yb^{3+} 掺杂 $30\text{GeO}_2\text{-}40\text{TeO}_2\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}20\text{BaO}$ 玻璃的吸收发射光谱

含量较低时, Te^{4+} 离子主要以 $[\text{TeO}_4]$ 四面体和 $[\text{TeO}_3]$ 三角双锥体形式存在^[6], 形成配位如图 10(a) 所示. 当 TeO_2 较高时, Te^{4+} 以 $[\text{TeO}_4]$ 四面体和变形四面体 (TeO_{3+1}) 以及 $[\text{TeO}_3]$ 三角双锥体形式存在, 形成配位如图 10(b) 所示. 显然图 10(b) 有最大的非对称性, 因而, 有最大的积分吸收截面.

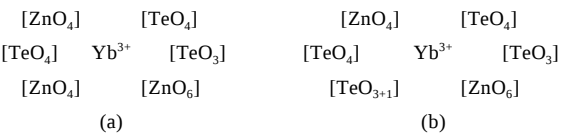


图 10 碲酸盐玻璃中 Yb^{3+} 离子可能的格位结构

80 TeO_2 -10 ZnO -10 La_2O_3 玻璃的发射截面为 2.55 μm^2 , 荧光寿命为 0.74 ms, 峰值吸收和发射波长分别为 973.0 和 1 026 nm. 图 11 为 Yb^{3+} 掺杂 80 TeO_2 -10 ZnO -10 La_2O_3 玻璃的吸收光谱和发射光谱.

3.4 光谱性质优化的激光玻璃

前面系统研究了 Yb^{3+} 离子掺杂硅铈酸盐、锗碲酸盐和碲酸盐玻璃的光谱性质和激光性能参数的成分依赖性. 优选出发射截面较高、荧光寿命较长的玻璃成分. 下面将前两种玻璃与国外发展中的激光玻璃进行比较和讨论.

表 10 列出了国外一些研究机构所开发的激光玻璃, 其中 ADY, LY 和 PN 为日本 Hoya 公司近期开发的高发射截面磷酸盐玻璃^[7,8], QX 为美国 Kigre 公司开发、目前报道输出能量最高的高热负荷磷酸盐玻璃^[9], FP 为德国 Jena 大学和 Bonn-Max 研究所共同开发、已实现飞秒超短脉冲激光输出的掺 Yb^{3+} 氟磷酸盐玻璃^[10]. 为了比较起见, 我们也在表 11 中列出了本文研究的硅铈酸盐和锗碲酸盐玻璃(SN, GT).

从表 10, 11 和图 12 中可见, GT 和 SN 玻璃比 ADY, LY, FP 和 QX 具有较高的发射面和较短的荧光寿命. GT 玻璃的 $s_{\text{em}} \times t_f$ 在所有玻璃中为最高值, 即具有最高的抽运效率. SN 玻璃比 GT 具有较低的发射截面, 较短的荧光寿命, $s_{\text{em}} \times t_f$ 比 GT 玻璃略低.

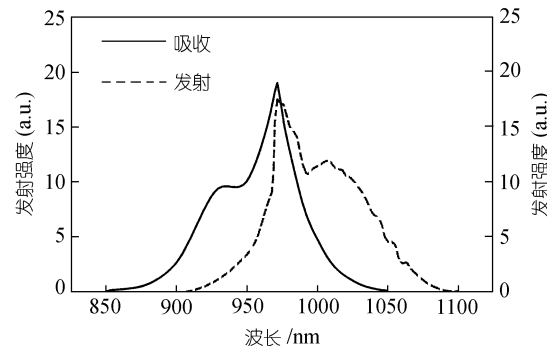


图 11 Yb^{3+} 掺杂 80 TeO_2 -10 ZnO -10 La_2O_3 玻璃的吸收光谱和发射光谱

表 10 Yb^{3+} 掺杂 ADY, LY, PN, QX 和 FP 玻璃的光谱性质

玻璃	l_p/nm	$s_p/\mu\text{m}^2$	$s_{\text{em}}/\mu\text{m}^2$	t_m/ms	l_{em}/nm	$t_m \cdot s_{\text{em}}/\text{ms} \mu\text{m}^2$
ADY	971.0	0.70	1.03	1.58	1 020	1.63
LY	970.5	0.55	0.80	1.68	1 028	1.35
PN	973.0	1.00	1.35	1.09	1 019	1.48
QX	970.5	0.50	0.70	2.00	1 010	1.40
FP	970.0	0.43	0.50	1.20	1 005	0.60

表 11 Yb³⁺掺杂 SN 和 GT 玻璃的光谱性质

玻璃	l_p/nm	s_p/pm^2	s_{em}/pm^2	t_m/ms	l_{em}/nm	$t_m \cdot s_{em}/\text{ms pm}^2$
GT	975.0	1.65	2.29	0.90	1 030	2.06
SN	974.2	1.52	1.92	1.00	1 026	1.92

4 结 论

通过上述结果和讨论，可得出如下结论：

(1) 玻璃成分对光谱性质的影响规律与 Nd³⁺离子在相应基质中的变化规律相似，即在网络骨架结构为主的硅酸盐和锗酸盐玻璃中，随着修饰体阳离子场强增加或高价阳离子的引入，稀土离子的格位扭曲加剧，非对称性上升，吸收截面和发射截面升高。

(2) 硅铌酸盐、锗碲酸盐和碲酸盐玻璃有很高的发射截面；其发射截面和抽运效率高于国外发展中的掺 Yb³⁺激光玻璃。

致谢 本工作为国家自然科学基金资助项目(批准号: 69578026)。

参 考 文 献

1 姜 淳, 干福熹. 掺镱硼酸盐和磷酸盐玻璃光谱性质的成分依赖性. 科学通报, 2000, 45(11): 1123~1132

2 Krupe W F. Dependence of the ⁴F_{3/2}-⁴F_{11/2} induced-emission cross section for Nd³⁺ on glass composition. IEEE J Quantum Electron, 1974, 80: 450 ~ 461

3 Izmutani T, Toratani H, Kuroda K. Radiation and non-radiation properties of neodymium doped silicate and phosphate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, 1982, 47: 87 ~ 100

4 Gan F X. Spectroscopic and Optical Properties of Glasses. Shanghai: Shanghai Science & Technology Press, 1992. 189

5 Jiang C, Zhang J, Mao H, et al. Formation, properties and structures of TeO₂-GeO₂-Nb₂O₅ BaO glasses. Glass Technology, 1998, 39(6): 200 ~ 203

6 Lindguist B H, Shelby J E. Glass formation, properties of glasses in the TeO₂ based system. Physics and Chemistry of Glasses, 1994, 35(1): 1 ~ 5

7 Peng B, Izumitani T. Next generation laser glass for nuclear fusion. Review of Laser Engineering, 1993, 21(12): 1234 ~ 1244

8 Zou X L, Toratani H. Evaluation of spectroscopic properties of Yb³⁺-doped glasses. Physical Review B, 1995, 52(22): 15889 ~ 15897

9 Koch R, Griebner U, Schonnagel H, et al. Efficiency room temperature CW Yb³⁺: glass laser pumped by a 946 nm Nd : YAG laser. Optical Communication, 1997, 134(1-6): 175~178

10 Petrov V, Griebner U, Ehrtd D, et al. Femtosecond self mode locking of Yb: fluoride phosphate glass laser. Optics Letters, 1997, 22(6): 19~23

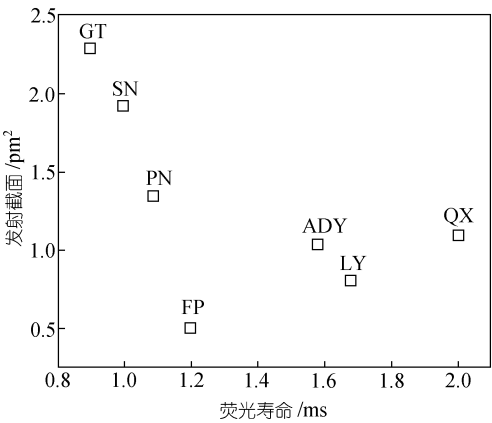


图 12 本文研究的激光玻璃与国外一些激光玻璃的发射截面和荧光寿命的比较

(1999-11-05 收稿, 2000-03-19 收修改稿)