

掺稀土离子玻璃的吸收光谱

茅 森 毛涵芬 应雄信 杨来娣

(中国科学院上海光机所, 201800)

提要: 在硼硅酸盐玻璃和磷酸盐玻璃中掺入稀土离子 Sm^{3+} , Er^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , 用红外分光光度计测定了透射率, 并研究了这些玻璃的吸收光谱。

关键词: 玻璃, 吸收光谱

Absorption spectra of rare-earth ion doped glasses

Mao Sen, Mao Hanfen, Ying Xiongxin, Yang Laidi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai)

Abstract: The absorption spectra have been studied for Sm^{3+} , Er^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} doped borosilicate and phosphate glasses, and infrared spectroscopy were used to determine transmission.

Key words: glass, absorption spectra

一、引 言

玻璃的光吸收是由于溶解在玻璃中的过渡金属离子或稀土金属离子的电子跃迁引起的, 吸收光谱是光吸收的大小表示为波长的函数。

以往对稀土元素的研究^[1~3]均在离子浓度较低的情况下进行, 本工作是在研究激光防护玻璃基础上^[4], 用稀土离子 Sm^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+} , $[\text{Dy}^{3+}$ 等的氧化物, 掺入硼硅酸盐玻璃或磷酸盐玻璃中, 由于掺入离子浓度较高, 所以吸收特征明显, 测定和研究了这些玻璃的吸收光谱。

二、实 验

2.1 熔制玻璃

硼硅酸盐玻璃均在硅碳棒电炉中, 用 100 ml 铂坩埚熔制, 并进行高温搅拌, 低温浇注成型徐冷到室温。

磷酸盐玻璃, 由于它侵蚀铂坩埚^[5], 所以用 200 ml 的透明石英坩埚熔制, 刚玉质叶桨搅拌, 也放置在硅碳棒电炉中进行, 熔制温度比硼硅酸盐低 200°C, 一般在 1150°C~1200°C, 制备的玻璃组分列于表 1, 稀土氧化物属外加组分。

Table 1 Composition of rare earth glasses

| Number | Chemical Composition (wt%) | | | | | | | | | | |
|--------|--|-------------------|------------------|-------------------------------|--|------|------|--|--------------------------------|---|--------------------------------|
| | SiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | B ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | CaO | ZnO | Er ₂ O ₃ | Sm ₂ O ₃ | H ₂ O ₃ | Yb ₂ O ₃ |
| 73 | 58.60 | 12.75 | 8.70 | 12.50 | 2.00 | 3.00 | 2.00 | 30.00 | / | / | / |
| 69 | 58.60 | 12.75 | 8.70 | 12.50 | 2.00 | 3.00 | 2.00 | / | 36.60 | / | / |
| 74 | 58.60 | 12.75 | 8.70 | 12.50 | 2.00 | 3.00 | 2.00 | / | / | 30.00 | / |
| 76 | 58.58 | 12.76 | 8.66 | 15.00 | 2.00 | 3.00 | / | / | / | / | 60.00 |
| 02 | 65.59 | 12.75 | 7.66 | 5.00 | 2.00 | 4.00 | 3.00 | / | / | / | / |
| 04 | 65.59 | 12.75 | 8.66 | 15.00 | 2.00 | 4.00 | 2.00 | Dy ₂ O ₃ 5.00 | / | Cu ₂ O 2.00 | / |
| 79 | P ₂ O ₅ 51.43 | BaO 17.50 | SrO 12.15 | K ₂ O 11.54 | Al ₂ O ₃ 7.38 | | | | | Sm ₂ O ₃ 12.24 | |

2.2 吸收光谱的测定

玻璃切割磨制成 $20 \times 30 \times 2$ mm 尺寸, 两大面抛光的样品, 用 LAMBDA-9 型分光光度计, 测定吸收光谱。

三、结果与讨论

3.1 Sm³⁺, Er³⁺ 离子吸收光谱

美国光学公司的 R. F. Woodcock^[6] 曾用 50 wt% 的 Er₂O₃ 掺入硼硅酸盐玻璃中作激光滤光玻璃, 获得了 530, 515, 488 nm 波段的强吸收峰, 本工作从激光防护玻璃角度考虑掺 30 wt% Er₂O₃ 入硼硅酸盐玻璃, 玻璃组分列于表 1, 编号为 73*, 吸收光谱见图 1, 由图 1 可知 Er³⁺ 主吸收峰为 375 nm, 520 nm, 650 nm, 488 nm, 这与 Woodcock 研究结果相一致, 说明 Er³⁺ 离子的吸收峰位置不随离子浓度而变化。

图 2 为掺 36.60 wt% Sm₂O₃ 玻璃的吸收光谱, 表 1 中编号 69*, 曲线 1; 掺 12.24 wt% Sm₂O₃ 玻璃(表 1 编号 79), 曲线 2, 其主要吸收峰位置为 440 nm, 475 nm, 1075 nm, 1230 nm,

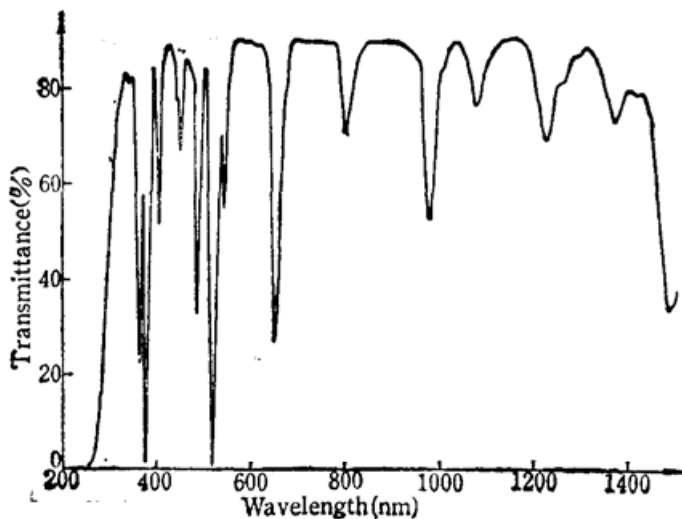


Fig. 1 Absorption spectrum of borosilicate glass doped with 30% (wt) Er₂O₃

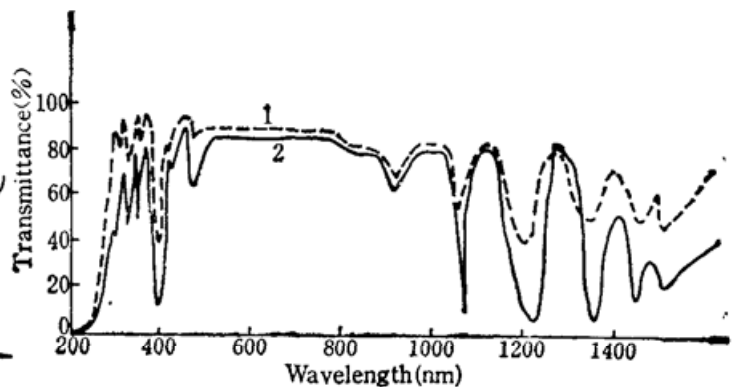


Fig. 2 Absorption spectrum of borosilicate glass doped with 36.60% (wt) Sm₂O₃ (1) and phosphate glass doped with 12.24% (wt) Sm₂O₃ (2)

从曲线 1 与曲线 2 相比, 吸收峰的位置不变, 峰值强度随着浓度的增加而变大, 而玻璃基质从硼硅酸盐改为磷酸盐仍不影响峰值位置, 这是稀土离子 Sm^{3+} 的固有特性。其主吸收峰 1075 nm 跃迁能级为 ${}^6F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$, 1230 nm 的跃迁能级为 ${}^6H_{7/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ 。

3.2 Ho^{3+} , Dy^{3+} 离子的吸收光谱

掺 30% (wt) Ho_2O_3 硼硅酸盐玻璃(编号 74)的吸收光谱如图 3 所示, 玻璃呈浅黄色; 其主吸收峰位置分别为 360 nm, 450 nm, 540 nm, 640 nm, 相应的跃迁能级为 450 nm 为 ${}^5G_6 \rightarrow {}^5I_8$; ${}^5F_1 \rightarrow {}^5I_8$, 640 nm 为 ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$; 掺 Dy_2O_3 5% (wt) 与 Cu_2O 2% (wt) 玻璃, (编号为 04), 吸收光谱如图 4 所示, 其主吸收峰位置为 780 nm, 790 nm, 800 nm, 850 nm, 890 nm, 1270 nm, 其中 800 nm, 890 nm, 1270 nm, 三个吸收峰为 Dy^{3+} 离子的本征吸收^[2], 其跃迁能级^[2]分别为 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$, ${}^6H_{7/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$, ${}^6H_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ 。

3.3 Yb^{3+} , Nd^{3+} 离子吸收光谱

Yb^{3+} 是掺钕激光玻璃优良的敏化剂, 但掺 wt60% Yb_2O_3 的硼硅酸盐玻璃在近红外波段有较大的吸收, 其主吸收峰位置为 975 nm, 相应的跃迁能级^[2]为 ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$, 吸收光谱如

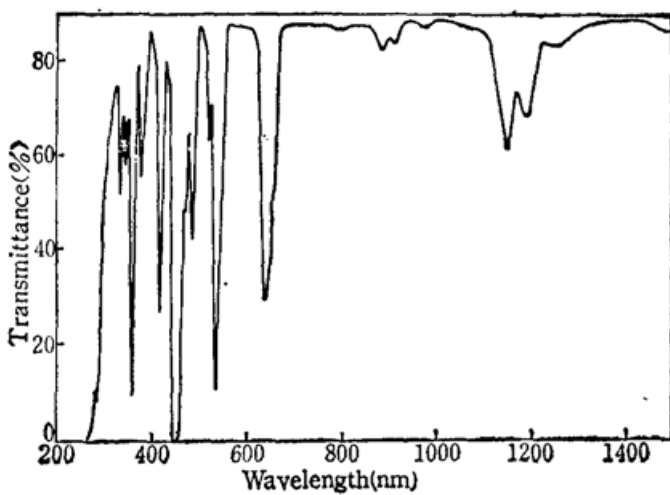


Fig. 3 Absorption spectrum of borosilicate glass doped with 30% (wt) Sm_2O_3

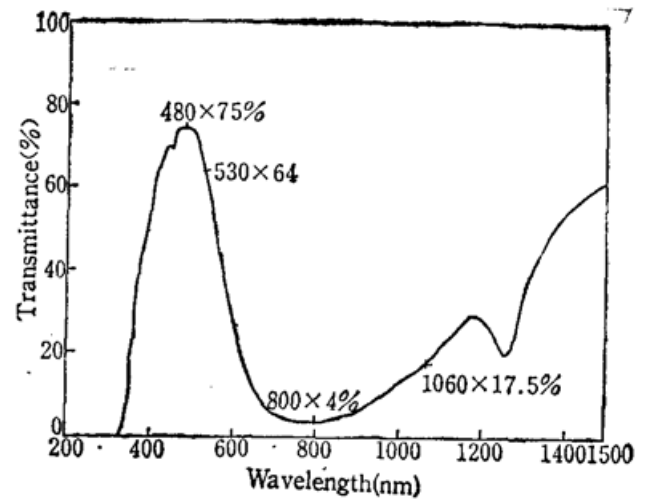


Fig. 4 Absorption spectrum of borosilicate glass doped with 5% (wt) Dy_2O_3 and Cu_2O 2% (wt)

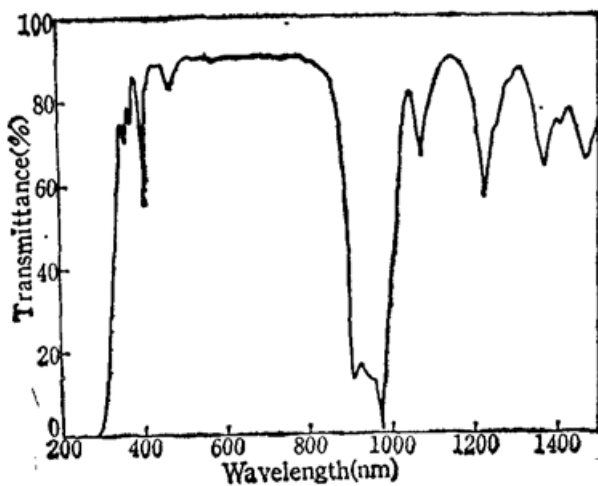


Fig. 5 Absorption spectrum of borosilicate glass doped with 60% (wt) Yb_2O_3

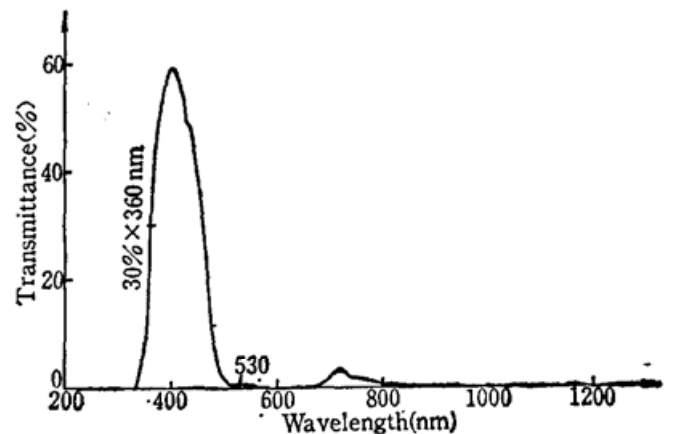


Fig. 6 Absorption spectrum of borosilicate glass doped with 4% FeCl_2 + 2% Nd_2O_3 + 0.4% Co_2O_3 (wt)

图 5 所示, 玻璃无色透明, 表 1 中玻璃编号 76。

图 6 为 Nd_2O_3 , FeCl_2 , Co_2O_3 混掺玻璃的吸收光谱, 表 1 中编号为 02, 玻璃呈紫蓝色, 吸

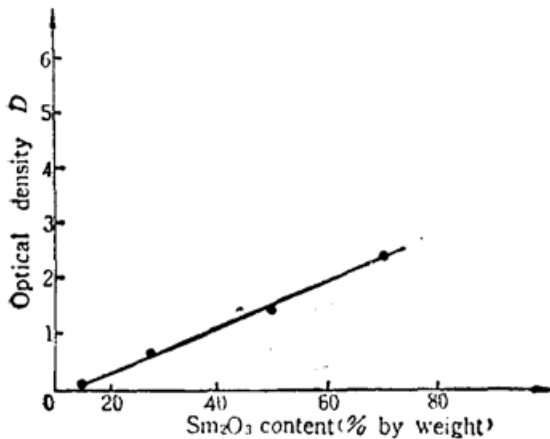


Fig. 7 Optical density dependence of Sm_2O_3 concentration

收峰位置分别为 530 nm, 588 nm, 885 nm, 其跃迁能级为^[2] ${}^2K_{13/2} - {}^4I_{9/2}$, ${}^2G_{5/2} - {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, 其余的吸收峰在 800~1400 nm 区域, 主要是 Fe^{2+} 离子本征吸收, 550~650 nm 吸收峰是 Co^{2+} 离子引起, Fe^{2+} 离子的跃迁能级为 ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$, Co^{2+} 跃迁能级为 ${}^4T_1 - {}^4T_2$ ^[7]。

3.4 掺入离子浓度与吸收光谱的关系

用表 1 中 69 号玻璃分别掺入 Sm_2O_3 70% 36.04%, 50%, 20%, 5% (wt), 然后将测定的吸收光谱, 计算 1075 nm 处的光密度, 得到如图 7

所示的光密度与掺入 Sm_2O_3 浓度的关系, 由图 7 可知光密度与 Sm_2O_3 浓度呈线性关系, 随着玻璃中掺入稀土离子含量的增加, 透过率降低, 光吸收增大, 光密度也增大。

四、结 论

1. 掺稀土离子 Sm^{3+} , Er^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+} 等玻璃的吸收光谱, 其吸收峰值位置不随基质玻璃成分的改变而变化, 无论是磷酸盐玻璃或是硼硅酸盐玻璃, 每种稀土离子特定吸收峰值位置不变。

2. 稀土离子与过渡金属离子混合掺入玻璃时, 稀土金属离子的吸收峰位置往往会被过渡金属离子的吸收峰掩盖, 例如图 6 中 Fe^{2+} 吸收峰掩盖了 Nd^{3+} 离子在 885 nm 的吸收峰, 但吸收峰的峰值位置不会改变。

3. 稀土金属离子吸收光谱中吸收峰值强度随掺入玻璃中离子浓度增加而增强。

参 考 文 献

- 1 W. A. Weyl, Coloured Glasses, The Society of Glass Technology, Sheffield, 1951
- 2 K. Patek, Glass Lasers, Landon Iliffe Books, 1970
- 3 C. R. Bamford, Colour Generation and Control in Glass, New York, 1977
- 4 茅森, 毛涵芬 *et al.*, 中国激光, **15** (7), 417 (1988)
- 5 茅森, 李捷, 光学材料, **4** (2), 66 (1982)
- 6 R. F. Woodcock, USP3, 959, 171, 1976
- 7 干福熹 *et al.*, 现代玻璃科学技术, 上海科学技术出版社, 1988, 273