

掺 Pr^{3+} 氟化物玻璃光谱和发光特性的研究*

胡和方 林凤英 裔关宏 郭冰 祁长鸿

(中国科学院上海光机所, 上海 201800)

提要 制备了几种不同化学成分的掺 Pr^{3+} 氟化物玻璃, 测定了玻璃的吸收光谱和荧光光谱。根据 Judd-Ofelt 理论模型研究了玻璃成分对 Pr^{3+} 发光性质的影响。结果表明, Pr^{3+} 在氟钨酸盐玻璃中的发光性能优于氟铝酸盐和氟磷酸盐玻璃中的发光性能, 随着 NaF 被 NaCl 的取代, 发光性能进一步改善。

关键词 氟化物玻璃, 光谱, Pr^{3+} 离子

近年来稀土掺杂氟化物玻璃作为一种新的激光工作物质获得了世界各国的注意, 并对它进行了广泛而深入的研究。至今 Nd^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 等稀土离子激活的氟钨酸盐玻璃光纤已在室温下获得了激光输出, 波长从 $0.45 \sim 3.5 \mu\text{m}^{[1]}$, 打破了在氧化物激光玻璃中激活离子由 Nd^{3+} 离子一统天下的现状。

Pr^{3+} 离子在可见至近红外区有多个较强的吸收带, Pr^{3+} 离子在硅酸盐玻璃中的吸收和荧光早在 60 年代就进行了研究, 测得最强荧光峰的位置在 860 nm 附近^[2], 但在氧化物玻璃中没有获得激光输出。重金属氟化物玻璃的声子能量低, 离子性强。稀土离子在这类玻璃中的能级机构和发光性能与氧化物玻璃中有很大的区别。近年来为获得有实用意义的 $1.3 \mu\text{m}$ 波段光放大器用的激光光纤, 对掺镨氟钨酸盐光纤进行了大量工作。1991 年 Allain 等人首先报道了用波长 476.5 nm 的 Ar 激光光泵掺镨氟钨酸盐玻璃光纤, 室温下在 $600 \sim 900 \text{ nm}$ 范围内实现了 6 个波段可调谐激光输出后^[3], 相继用波长 $1.017 \mu\text{m}$ 的 $\text{Ti} : \text{Al}_2\text{O}_3$ 激光光泵掺 Pr^{3+} 氟钨酸盐玻璃光纤获得了 $1.3 \mu\text{m}$ 附近的激光输出, 用这种光纤制成的 $1.3 \mu\text{m}$ 波段的光放大器的增益也超过 $38 \text{ dB}^{[4]}$ 。在用波长 $1.01 \mu\text{m}$ 和 $0.85 \mu\text{m}$ 激光同时光泵这种光纤下, 实现了波长为 491 nm 和 520 nm 的上转换激光输出^[5]。此外对玻璃基质组成对 Pr^{3+} 发光性能的影响也做了许多工作, 但大部分工作都局限于 $1.3 \mu\text{m}$ 的发光。本文选择了几种性能较好的玻璃, 系统研究了氟化物玻璃基质组成对 Pr^{3+} 离子光谱和发光特性的影响。

1 实验部分

1.1 样品的制备

基质玻璃成分见表 1。 Pr^{3+} 用 PrF_3 引入, 掺入量为 $1.0 \text{ wt-}\%$ 。玻璃原料用分析纯无水氟

* 国家“863”和自然科学基金资助项目。

化物和 NaCl, Ba(PO₃)₂。配合料中外加一定量的 NH₄HF₂ 混合均匀后放入铂坩锅中在硅碳棒电炉中熔化,然后浇注在模具中,退火后加工成样品。氟锆酸盐玻璃熔制温度和退火温度分别为 850~900 ℃和 260~290 ℃;氟铝酸盐玻璃分别为 1000~1100 ℃和 420 ℃;氟铝磷酸盐玻璃分别为 1100 ℃和 460 ℃。

Table 1 Chemical composition of glasses studied (mol-%)

No.	ZrF ₄	BaF ₂	LaF ₃	AlF ₃	NaF	YF ₃	MgF ₂	CaF ₂	SrF ₂	NaCl	Ba(PO ₃) ₂
1		10		35		15	10	20	10		
2		4		35		15	10	20	10		6
3	57	34	5	4							
4	53	20	4	3	20						
5	53	20	4	3	18.5					1.5	
6	54.6	20.6	4.2	3.1	9.2					8.3	
7	55.2	20.9	4.3	3.1	5.3					11.3	
8	56.0	21.2	4.3	3.1						15.4	

1.2 光谱性能的测试和计算 ●

用 Perkin-Elmer 580B 型分光光度计测定了各种不同组成氟化物玻璃的吸收光谱,用日立 650-60 型荧光光谱仪测定了这些玻璃在 400~600 nm 范围内的荧光光谱。应用 Judd-Ofelt 理论模型^[6,7]计算了玻璃中 Pr³⁺ 离子的发光特性。按照该理论模型,Pr³⁺ 离子从 *j* 能级至 *j'* 能级的自发辐射跃迁几率 *A*, 荧光分支比 β 及 *j* 能级的辐射寿命 τ₀ 可按下式计算

$$A(j; j') = \frac{64\pi^4 e^2 n}{3h(2j+1)\lambda^3} \frac{(n^2+2)^2}{9} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} (\langle 4f^N j \| U^{(\lambda)} \| 4f^N j' \rangle)^2 \quad (1)$$

$$\beta = \frac{A(j; j')}{\sum A(j; j')} \quad (2)$$

$$\tau_0 = [\sum A(j; j')]^{-1} \quad (3)$$

式中 Ω_λ 是与基质组成有关的 Judd-Ofelt 强度参量,根据玻璃的吸收光谱用计算机拟合而得。U^(λ) 是矩阵元,选自文献[8]。Pr³⁺ 离子某一荧光峰的受激发射截面 σ_p, 则用下式求得

$$\sigma_p = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2} \frac{A(j; j')}{\Delta\lambda_{\text{eff}}} \quad (4)$$

式中 λ_p 和 Δλ_{eff} 分别为荧光峰的中心波长和有效宽度。

2 结果与讨论

图 1 给出了掺锆氟化物玻璃的透射光谱,图 2 是几种氟化物玻璃中 Pr³⁺ 离子在 450~750 nm 波段的荧光光谱及对应的电子跃迁。由图可见,Pr³⁺ 离子在可见和近红外波段均有多个较强的吸收和荧光。当用 443 nm 光激发时,其最强荧光带中心位于 479 nm,属 ³P₀ - ³H₄ 跃迁,次强荧光带中心是在 603 nm 和 635 nm,分别属 ³P₀ - ³H₆ 和 ³P₀ - ³F₂ 跃迁,此外在 520 nm, 535 nm 和 717 nm 附近还存在一些较弱的荧光带,均属 ³P₀ 或 ³P₁ 能级开始的跃迁。结合表 2 中给出的从 ³P₀ 能级产生各荧光带的辐射跃迁几率 *A*, 荧光带宽 Δλ 和受激发射截面 σ_p, 可见,这些荧光带均以较高的辐射跃迁几率(10³ ~ 10⁴ s⁻¹), 较窄的荧光带宽(几个 nm)和高的受激发射截面

($10^{-20} \sim 10^{-19} \text{ cm}^2$)为特征,其值均优于商用激光钕玻璃 $1.06 \mu\text{m}$ 荧光的相应参数^[9],因此可以认为, Pr^{3+} 离子激活的氟化物玻璃是一种性能优异的,输出波长在可见光区的激光工作物质。

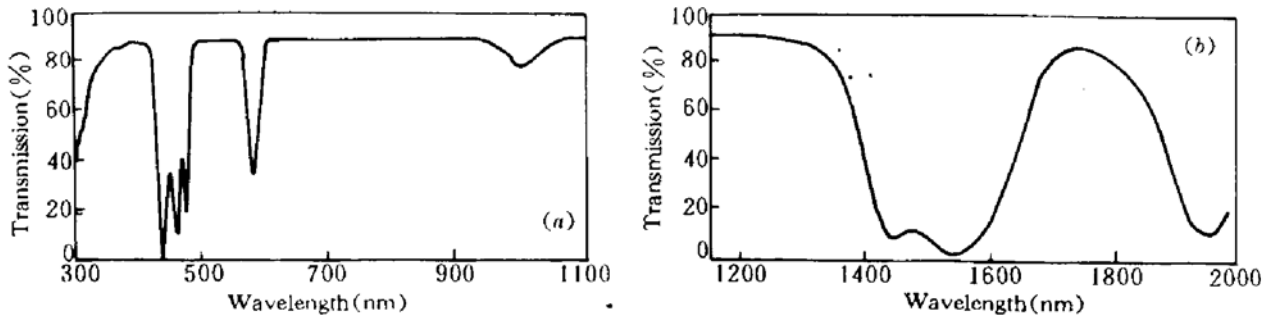


Fig. 1 The transmission spectra of Pr^{3+} -doped fluoride glasses

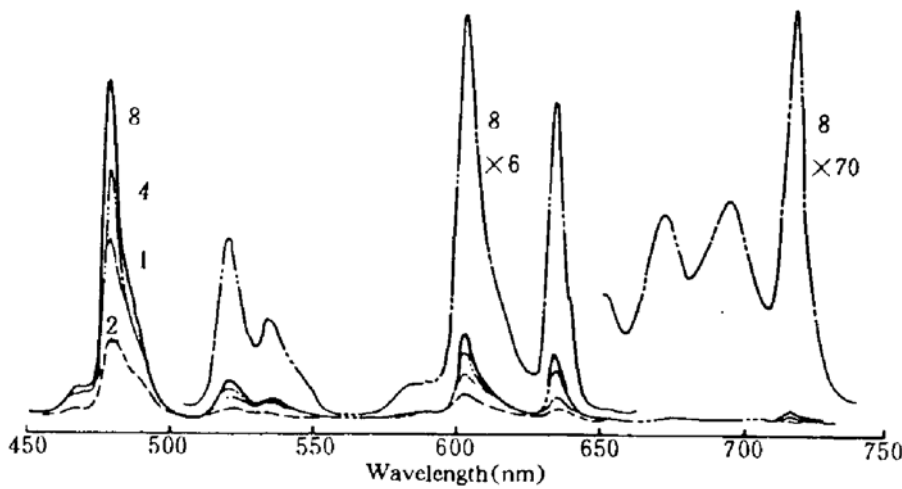


Fig. 2 Fluorescence spectra of Pr^{3+} -doped fluoride glasses in the visible region

Table 2 Fluorescence properties of Pr^{3+} -doped fluoride glasses in visible region

No.	$^3P_0 - ^3H_4$ (479 nm)			$^3P_0 - ^3H_6$ (603 nm)			$^3P_0 - ^3F_2$ (635 nm)			$^3P_0 - ^3F_4$ (717 nm)		
	A	$\Delta\lambda$	σ_f	A	$\Delta\lambda$	σ_f	A	$\Delta\lambda$	σ_f	A	$\Delta\lambda$	σ_f
	s^{-1}	nm	10^{-20} cm^2	s^{-1}	nm	10^{-20} cm^2	s^{-1}	nm	10^{-20} cm^2	s^{-1}	nm	10^{-20} cm^2
1	6850	11.6	2.04	3040	12.7	2.06	4530	8.0	6.05	1430	9.6	2.57
2	7560	13.4	1.86	3730	14.7	2.08	5310	8.5	6.36	1570	10.1	2.57
3	8910	7.8	3.49	4270	9.1	3.58	5920	6.3	8.88	1860	7.4	4.05
4	9320	7.2	4.05	4010	9.1	3.43	6530	6.2	10.20	1940	7.6	3.99
6	9170	6.8	4.12	3980	8.2	3.76	5320	6.1	8.36	1910	7.0	4.22
7	8520	6.9	3.85	4110	8.4	3.81	5890	6.0	9.48	1770	6.9	4.01
8	9730	6.8	4.41	4110	8.4	3.76	6650	6.0	10.54	2030	6.9	4.52

实验结果还表明,掺镨氟化物玻璃的荧光性能与玻璃组成仍有很大的关系。由图 2 可见,含氯的氟钨酸盐玻璃中 Pr^{3+} 的荧光最强,依次为氟钨酸盐玻璃,氟钼酸盐玻璃,而在氟磷酸盐玻璃中 Pr^{3+} 的荧光最弱,荧光强度之差可达 4 倍以上。表 2 中 Pr^{3+} 离子的辐射跃迁几率也是在含氯氟钨酸盐玻璃中为最高,依次为氟钨酸盐玻璃,氟磷酸盐玻璃及氟钼酸盐玻璃。而荧光宽度则在含氯氟钨酸盐玻璃中为最窄,其次为氟钨酸盐玻璃和氟钼酸盐玻璃,在氟磷酸盐玻璃中, Pr^{3+} 离子处于 O^{2-} 和 F^- 两种配位场中,加剧了谱线的不均匀加宽,故其荧光宽度值较

其他玻璃大得多。受上述两者的综合影响,含氟钆酸盐玻璃中 Pr³⁺ 离子的各荧光带的受激发射截面为最高,其次为氟钆酸盐玻璃,而氟磷酸盐玻璃和氟铝酸盐玻璃则较低。表 3 和表 4 中给出的 Pr³⁺ 离子自 ¹D₂ 和 ¹G₄ 能级产生的各荧光带的发光性质与玻璃组成的关系也与此相类似。

Table 3 Fluorescence properties of Pr³⁺-doped fluoride glasses from ¹D₂ level

No.	¹ D ₂ - ³ H ₄ (585 nm)		¹ D ₂ - ³ H ₅ (695 nm)		¹ D ₂ - ³ H ₆ (785 nm)		¹ D ₂ - ³ F ₂ (837 nm)		¹ D ₂ - ³ F ₃ (945 nm)		¹ D ₂ - ³ F ₄ (1014 nm)		¹ D ₂ - ¹ GF ₄ (1326 nm)		ΣA s ⁻¹	τ ₀ μs
	A, s ⁻¹	β, %	A, s ⁻¹	β, %	A, s ⁻¹	β, %	A, s ⁻¹	β, %	A, s ⁻¹	β, %	A, s ⁻¹	β, %	A, s ⁻¹	β, %		
1	524	35.7	7	0.5	139	9.5	138	9.4	46	3.1	416	28.3	198	13.5	1468	681
2	634	36.7	8	0.5	157	9.1	153	8.9	52	3.0	488	28.3	234	13.6	1726	579
3	729	37.0	10	0.5	184	9.3	179	9.1	60	3.0	546	27.7	264	13.4	1970	507
4	696	34.3	10	0.5	189	9.3	189	9.3	65	3.2	601	29.6	280	13.8	2030	492
5	672	36.0	10	0.5	184	9.9	181	9.7	58	3.1	514	27.5	248	13.3	1868	535
6	687	37.0	10	0.5	186	10.0	181	9.4	56	3.0	492	26.5	242	13.1	1855	538
7	702	36.6	9	0.5	176	9.2	172	9.0	58	3.0	543	28.3	260	13.5	1920	520
8	715	34.4	10	0.5	197	9.5	196	9.5	66	3.2	607	29.1	284	13.7	2075	481

Table 4 Fluorescence properties of Pr³⁺-doped fluoride glasses from ¹G₄ level

No.	¹ G ₄ - ³ H ₄ (1.01 μm)		¹ G ₄ - ³ H ₅ (1.33 μm)		¹ G ₄ - ³ H ₆ (1.82 μm)		¹ G ₄ - ³ F ₂ (2.30 μm)		¹ G ₄ - ³ F ₃ (2.96 μm)		¹ G ₄ - ³ F ₄ (3.39 μm)		ΣA s ⁻¹	τ ₀ μs
	A, s ⁻¹	β, %	A, s ⁻¹	β, %	A, s ⁻¹	β, %	A, s ⁻¹	β, %	A, s ⁻¹	β, %	A, s ⁻¹	β, %		
1	21	5.8	242	67.4	78	21.8	2	0.4	3	0.8	14	3.8	358	2792
2	25	5.8	288	66.9	96	22.3	2	0.4	3	0.7	17	3.8	430	2326
3	28	5.8	323	67.1	106	22.2	2	0.4	4	0.8	19	3.8	482	2076
4	30	5.8	352	68.0	110	21.3	2	0.4	4	0.8	20	3.8	518	1931
5	30	5.8	355	68.4	108	20.9	2	0.4	4	0.8	20	3.8	519	1926
6	30	5.8	347	67.5	112	21.8	2	0.4	4	0.8	20	3.8	515	1941
7	33	5.8	385	67.3	126	21.9	2	0.4	4	0.8	22	3.8	572	1746
8	35	5.8	407	66.6	138	22.6	2	0.3	5	0.8	24	3.9	612	1634

从表 2 至表 4 的结果还可见,随着氟钆酸盐玻璃中 NaF 逐渐被 NaCl 所取代,Pr³⁺ 离子各荧光带的辐射跃迁几率增加,荧光带宽减小,受激发射截面增加。

众所周知,稀土激活离子与玻璃基质相互作用的无辐射跃迁过程被看作是一种多声子弛豫过程。多声子无辐射跃迁几率可描述为^[10]

$$A_{nr} = \exp(-\alpha\Delta E) \left(\frac{\exp(h\nu/KT)}{\exp(h\nu/KT) - 1} \right)^{p_i} \quad (5)$$

$$p_i = \Delta E/h\nu \quad (6)$$

式中 ΔE 是激活离子二能级间的能隙, hν 是最高的声子能量, ν 是基质玻璃网络的最高振动频率, p_i 是声子阶数, c, α 均为与基质有关的常数。即 A_{nr} 主要取决于玻璃结构网络的最高振动频率,在所研究的玻璃中,氟磷酸盐玻璃中 P—O 键的振动频率最高,依次为 Al—F 键、Zr—F 键和 Zr—Cl 键,因此在氟化物玻璃中 Pr³⁺ 的发光性质也是与基质玻璃的最高振动频率有关。

3 结 论

3.1 Pr^{3+} 离子在各种氟化物玻璃中在可见光波段有多个强而窄的荧光带,均以较高的自发辐射跃迁几率,窄的荧光半宽度和较大的受激发射截面为特点。

3.2 Pr^{3+} 离子在不同化学组成的氟化物玻璃中其发光性能有较大的差别,在含氟的氟锆酸盐玻璃中 Pr^{3+} 的发光性能最佳,依次为氟锆酸盐玻璃,氟铝酸盐玻璃,最差为氟磷铝酸盐玻璃,上述差别是与基质中结构网络的最高振动频率有关。

参 考 文 献

- 1 M. Monerie. Status of fluoride fiber lasers. *SPIE*, 1991, 1581 : 2
- 2 Gan Fuxi, Jiang Zhonghong, Cai Yingshi. Optical and spectral properties of rare-earth oxides in inorganic glasses. *Scientia Sinica*, 1965, 14 : 1159
- 3 J. Y. Allain, M. Monerie, H. Poignant. Tunable CW lasing around 610, 635, 695, 715, 885 and 910 nm in praseodymium-doped fluorozirconate fiber. *Electronics Lett.*, 1991, 27 : 189
- 4 R. G. Smart, D. C. Hanna, A. C. Tropper. CW room temperature upconversion lasing at blue, green and red wavelengths in infrared-pumped Pr^{3+} -doped fluoride fiber. *Electronics Lett.*, 1991, 27 : 1307
- 5 Y. Miyajima, T. Sugawa, Y. Fukasaku. 35.2 dB amplification at 1.31 μm and possibility of 0.98 μm pumping in Pr^{3+} -doped fluoride fiber. *Electronics Lett.*, 1991, 27 : 1706
- 6 B. R. Judd. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Phys. Rev.*, 1962, 127 : 750
- 7 G. S. Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *J. Chem. Phys.*, 1962, 37 : 511
- 8 M. J. Weber. Spontaneous emission probability and quantum efficiencies for excited states of Pr^{3+} in LaF_3 . *J. Chem. Phys.*, 1968, 48 : 4774
- 9 曾汉民主编. 高技术新材料要览. 北京: 中国科学技术出版社, 1993. 686
- 10 P. F. Liao, H. P. Weber. Fluorescence quenching of the $^4F_{3/2}$ state in Nd-doped Yttrium Aluminum garnet (YAG) by multiphonon relaxation. *J. of Appl. Phys.*, 1974, 45(7) : 2931~2934

The Spectroscopic and Fluorescent Properties of Pr^{3+} -doped Fluoride Glass

Hu Hefang Lin Fengying Yi Guanhong Guo Bing Qi Changhong

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800)

Abstract Several Pr^{3+} -doped fluoride glasses with different chemical compositions were prepared. The absorption and fluorescence spectra of the glasses were measured, and some fluorescent properties of glass were calculated by using the Judd-Ofelt theoretical model. It is shown that the fluorescence properties of Pr^{3+} ion in fluorozirconate glasses are better than those in fluoroaluminate and fluorophosphate glasses, and the radiative transition probability and the stimulated emission cross section increase. Its fluorescence bandwidth decreases with the increased substitution of NaCl for NaF in the fluorozirconate glasses.

Key words fluoride glass, spectrum, Pr^{3+} ion