

$[\text{PO}_3]^-$ 含量对掺 Yb^{3+} 氟磷玻璃的光谱性质的影响*

尹红兵 邓佩珍 张俊洲 干福熹

(中国科学院上海光机所, 上海 201800)

提要 实验研究了氟磷玻璃中 $[\text{PO}_3]^-$ 含量的变化对 Yb^{3+} 的光谱性质的影响。结果表明, 随着 $[\text{PO}_3]^-$ 含量的增大, Yb^{3+} 的受激发射截面积增大, 吸收光谱和荧光光谱谱线位置向长波方向移动, 反映出 Nephelauxetic 效应。随 $[\text{PO}_3]^-$ 含量增大, 玻璃中引入的 OH^- 离子浓度增大, 极大降低了 Yb^{3+} 荧光寿命。

关键词 $[\text{PO}_3]^-$ 含量, Yb^{3+} , 氟磷玻璃, 光谱性质

1 引言

目前, 掺 Yb^{3+} 激光材料的研究引起了人们的广泛兴趣和极大热情。相对常规的稀土离子, 例如, Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} 主要优势有两点: (1) Yb^{3+} 的吸收波长处在 970 nm 附近, 激光输出波长为 1.03 μm 附近, 两者能量差极小, 很大降低了材料中的热效应; (2) Yb^{3+} 的能级结构非常简单, 仅有两个电子态, 即基态 $^2F_{7/2}$ 和激发态 $^2F_{5/2}$, 因此, 不存在上转换和激发态吸收, 具有很高的光-光转换效率。

Yb^{3+} 离子的上述特点表明, 掺 Yb^{3+} 激光材料用于高功率激光器是十分理想的。目前, 掺 Yb^{3+} 激光材料的研究主要集中在晶体材料, 特别是 YAG: Yb 和 FAP: Yb 类晶体上^[1,2], 玻璃材料的研究则还未开展起来。

我们制备出了多种 $[\text{PO}_3]^-$ 含量的掺 Yb^{3+} 氟磷玻璃, 测定了它们的吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命。结合红外光谱, 研究了 $[\text{PO}_3]^-$ 含量变化对 Yb^{3+} 光谱性质的影响。

2 实验

玻璃样品是在非隔绝空气下, 用铂金坩埚熔制的, 玻璃液熔化搅拌均匀后, 倒入预热的铜模子中, 在温度 $T_c \sim T_f$ 下退火 3 h。玻璃成份是以氟化物玻璃为基玻璃 ($40\text{AlF}_3 \cdot 15\text{MgF}_2 \cdot 15\text{CaF}_2 \cdot 15\text{SrF}_2 \cdot 15\text{BaF}_2$), 通过加入 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 来增加玻璃中 $[\text{PO}_3]^-$ 含量。制备了五种 $[\text{PO}_3]^-$ 含量的玻璃, $[\text{PO}_3]^-$ 含量分别为 0, 7.5, 15, 80, 100 mol-%。玻璃中 Yb^{3+} 的掺杂浓度相同, 为 $5.0 \times 10^{20} \text{Yb}^{3+} / \text{cm}^3$ 。

* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1995年11月9日; 收到修改稿日期: 1995年12月26日

光谱测试在常温下进行。吸收光谱在 Lambda 9 UV/VIS/NIR 光谱仪上测定的。测定荧光光谱所用泵浦源为可调谐高频钛宝石激光器,泵浦波长是 940 nm,所用单色仪是国产 WDG30 型,光电倍增管是日本产的 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,荧光信号由波长设定在 1025 nm 的单色仪监控,用示波器记录。不同泵浦波长的荧光寿命测量由日本大坂大学激光工程研究所提供,532 nm,8 ns,50 Hz 的激光束经可调谐光参量转换器调制,获得波长在 840~1040 nm 间可调的泵浦光^[3]。红外光谱是在 2750-50 型红外光谱仪上测定的。

3 结果与讨论

图 1,图 2 是 $[\text{PO}_3]^-$ 含量分别为 0, 7.5, 15mol-% 的掺 Yb^{3+} 玻璃的吸收、荧光光谱图。荧光寿命 τ 与 $[\text{PO}_3]^-$ 含量的关系见图 3。图 4 表明了玻璃中荧光寿命与泵浦波长的关系。图 5 是 $[\text{PO}_3]^-$ 含量分别为 0, 7.5, 15, 100mol-% 的掺 Yb^{3+} 玻璃的红外吸收光谱图。

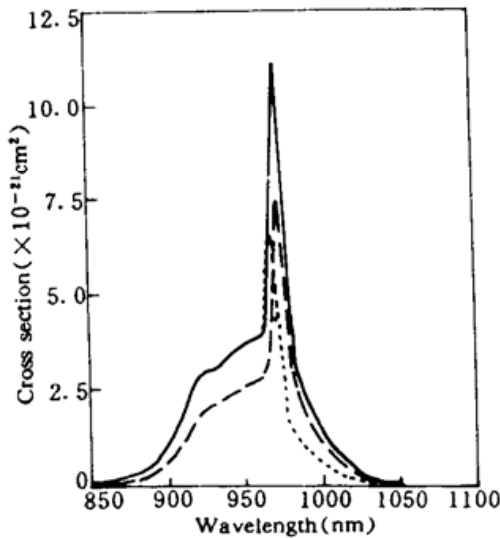


Fig. 1 Absorption spectra of Yb^{3+} in FP glasses

—: 15 mol-% PO_3^- FP glass;
 ---: 7.5 mol-% PO_3^- FP glass;: Fluoride

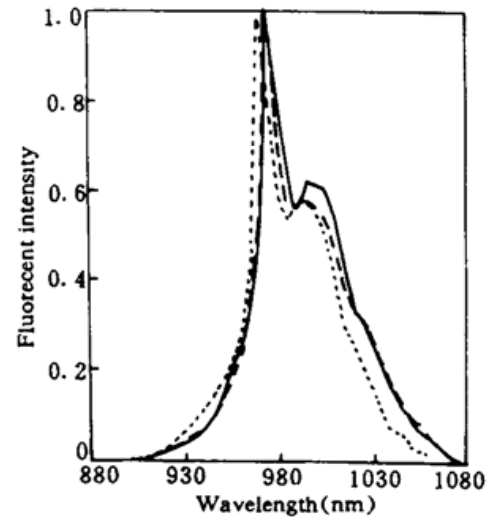


Fig. 2 Emission spectra of Yb^{3+} in FP glasses

—: 15 mol-% PO_3^- FP glass;
 ---: 7.5 mol-% PO_3^- FP glass;: Fluoride

从图 1,图 2 可见,随着 $[\text{PO}_3]^-$ 含量的增大, Yb^{3+} 吸收光谱和荧光光谱谱线位置向长波方向移动,反映出 Nephelauxetic 效应^[4]。这是由于,增大 $[\text{PO}_3]^-$ 含量意味着氟磷玻璃中的 F^- 被 $[\text{PO}_3]^-$ 取代,玻璃中的共价键成份加大,玻璃网络离子与 Yb^{3+} 的极化作用增强,使 Yb^{3+} 离子内部电子相互作用减弱,内能降低。

$[\text{PO}_3]^-$ 含量的变化对 Yb^{3+} 的受激发射截面积值也有影响。在氟化物玻璃中, Yb^{3+} 的受激发射截面积值为 $5.5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$,在低 $[\text{PO}_3]^-$ 含量氟磷玻璃中为 $7.4 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$,磷酸盐玻璃则为 $8.2 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 。可见, $[\text{PO}_3]^-$ 含量的增大有利于提高 Yb^{3+} 的受激发射截面积值,这是因为在高 $[\text{PO}_3]^-$ 含量的玻璃中 Yb^{3+} 的吸收系数大。

玻璃中的 $[\text{PO}_3]^-$ 含量对 Yb^{3+} 荧光寿命的影响非常明显(见图 3)。在氟化物玻璃中,加入少量的 $[\text{PO}_3]^-$, Yb^{3+} 荧光寿命就迅速降低, Yb^{3+} 荧光寿命与 $[\text{PO}_3]^-$ 含量呈现负指数衰减的关系。

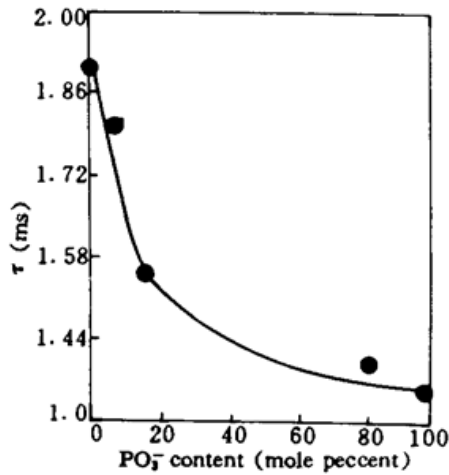
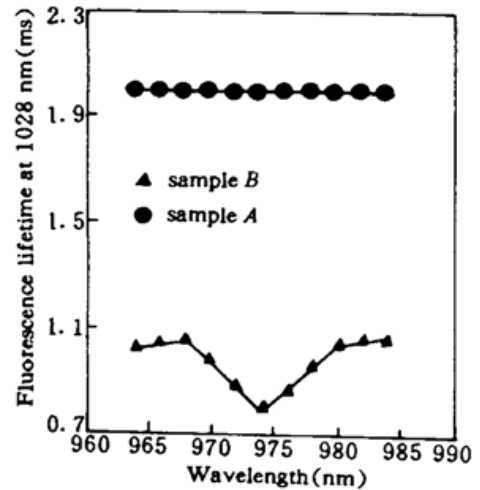
Fig. 3 τ versus PO_3^- content in FP glasses

Fig. 4 Fluorescence lifetime vs pumping wavelength in the Yb-doped Fluorophosphate glass

上述现象表明,随着 $[\text{PO}_3]^-$ 的引入,玻璃中进入了某种离子,通过无辐射跃迁的形式转移掉了 Yb^{3+} 的能量,降低了 Yb^{3+} 荧光寿命。在掺 Yb^{3+} 的玻璃中,混入少量的稀土离子,特别是 Er^{3+} ,会造成 Yb^{3+} 荧光寿命的降低。因为 Yb^{3+} 上能级 $^2F_{5/2}$ 的能量与 Er^{3+} 能级 $^4I_{11/2}$ 的能量非常接近,能量从 Yb^{3+} 转移到 Er^{3+} 的几率大。从图4可见,在不同的泵浦波长下,测得的样品(A)荧光寿命是恒定的,而样品(B)的荧光寿命随泵浦波长变化,在峰值吸收波长974 nm处降为最小,我们推测样品(B)荧光寿命的降低可能与玻璃中杂质离子(例如 Er^{3+})的存在有关。样品(A)为掺 Yb^{3+} 的氟磷玻璃,为本实验样品,样品(B)为掺 Yb^{3+} 的硅酸盐玻璃,两样品的 Yb_2O_3 来源不同,前者为国产原料,后者为日本产原料。在本实验样品的光谱测试中没有发现别的杂质稀土离子的存在。因此,随着 $[\text{PO}_3]^-$ 引入玻璃中的有可能是 OH^- 。玻璃的红外吸收光谱图(见图5)证实了这种推测。在氟磷玻璃中, OH^- 的红外吸收峰处于3.5 μm ,随着 $[\text{PO}_3]^-$ 含量的增加, OH^- 的吸收系数增大,表明玻璃中 OH^- 的浓度变大。

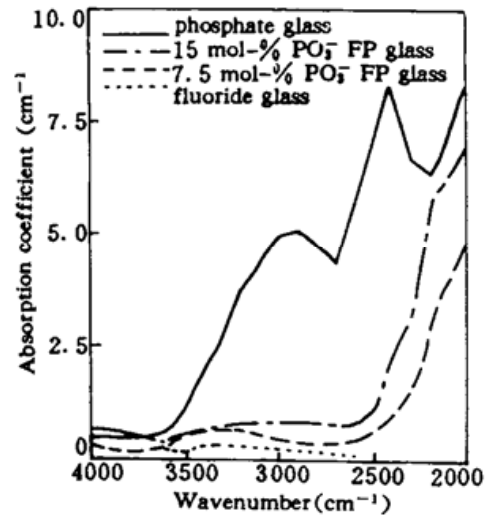


Fig. 5 Near infrared absorption spectra of FP glasses with various phosphate contents

Yb^{3+} 荧光寿命与 $[\text{PO}_3]^-$ 含量呈现负指数衰减的关系,我们认为有两种因素在起作用,一种因素是 OH^- 浓度,另一种因素是 OH^- 的声子阶数^[5]。在低的 $[\text{PO}_3]^-$ 含量,即低的 OH^- 浓度下, Yb^{3+} 与 OH^- 均为电偶跃迁,能量转移几率主要由离子间的距离决定,与离子间的距离的六次方成反比,即与 OH^- 浓度的平方成正比,因此, Yb^{3+} 荧光寿命对 OH^- 浓度的变化响应迅速,随 OH^- 浓度的增大而快速地降低;当 $[\text{PO}_3]^-$ 含量大到一定程度,即高的 OH^- 浓度下, OH^- 离子间距离的变化不大, Yb^{3+} 与 OH^- 间的能量转移几率主要由 OH^- 的声子阶数决定,这样, Yb^{3+} 荧光寿命对 OH^- 浓度变化的响应不灵敏了。

综上所述,增大氟磷玻璃中 $[\text{PO}_3]^-$ 含量,使 Yb^{3+} 的吸收、荧光峰位置向长波长方向移动,可增大受激发射截面积值,但极为不利的是,由此引入的 OH^- 会严重降低 Yb^{3+} 荧光寿命。因

综上所述,增大氟磷玻璃中 $[\text{PO}_3]^-$ 含量,使 Yb^{3+} 的吸收、荧光峰位置向长波长方向移动,可增大受激发射截面积值,但极为不利的是,由此引入的 OH^- 会严重降低 Yb^{3+} 荧光寿命。因

此,作为高功率激光器用的掺 Yb^{3+} 激光玻璃应以低 $[\text{PO}_3]^-$ 含量的氟磷玻璃为好。

参 考 文 献

- 1 P. Lacovara, H. K. Choi, C. A. Wang *et al.*. Room-temperature diode-pumped Yb : YAG laser. *Opt. Lett.*, 1991, 16 : 1089~1091
- 2 S. A. Payne, L. K. Smith, L. D. DeLoach *et al.*. Laser, optical, and thermomechanical properties of Yb-doped fluorapatite. *IEEE J. Quant. Electr.*, 1993, 30(1) : 170~179
- 3 N. Srinivasan, H. Kirijama, T. Kimura *et al.*. Efficient low-energy near-infrared KTiOPO_4 optical parametric converter. *Opt. Lett.*, 1995, 20(11) : 1265
- 4 干福熹 著. 玻璃的光学和光谱性质. 上海: 上海科学技术出版社, 1992. 225
- 5 干福熹 著. 玻璃的光学和光谱性质. 上海: 上海科学技术出版社, 1992. 235

Dependance of Spectral Properties of Yb^{3+} on $[\text{PO}_3]^-$ Content in Fluorophosphate Glasses

Yin Hongbing Deng Peizheng Zhang Junzhou Gan Fuxi

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

Abstract The spectral properties of Yb^{3+} are investigated in fluorophosphate glasses with different $[\text{PO}_3]^-$ contents. In fluorophosphate glasses the results indicate that as the $[\text{PO}_3]^-$ content increases in glasses, the stimulated emission cross section of Yb^{3+} increases, and the absorption and emission peaks shift to longer wavelengths, showing the Nephelauxetic effect. Also, with the increase of $[\text{PO}_3]^-$ content in the glass, more OH^- exists in the glass, exerts strong influence on the fluorescence lifetime of Yb^{3+} .

Key words $[\text{PO}_3]^-$ content, Yb^{3+} , fluorophosphate glass, spectral properties