

文章编号: 0258-7025(2001)05-0467-04

Yb³⁺, Er³⁺ 共掺磷酸盐铈玻璃光谱性质研究

柳祝平 戴世勋 胡丽丽 祁长鸿 姜中宏

(中国科学院上海光机所 上海 201800)

摘要 研究了 Yb³⁺, Er³⁺ 共掺磷酸盐铈玻璃的吸收光谱和荧光光谱性质。通过测定和计算各种 Yb³⁺, Er³⁺ 共掺磷酸盐铈玻璃光谱参数, 初步探明了 Yb³⁺ 离子浓度、碱金属氧化物 R₂O(R = Li, Na, K) 和碱土金属氧化物 MO(M = Zn, Mg, Ca, Ba) 的引入及网络生成体 P₂O₅ 的含量对 Yb³⁺, Er³⁺ 共掺磷酸盐铈玻璃光谱性质的影响。在 Yb³⁺, Er³⁺ 共掺磷酸盐铈玻璃中实现了 Er³⁺ 荧光寿命达 7.5 ms, 受激发射截面为 0.8 × 10⁻²⁰ cm² 的光谱特性, 为今后该玻璃的激光实验提供了重要参数。

关键词 Yb³⁺, Er³⁺ 共掺磷酸盐玻璃, 铈玻璃, 光谱性质

中图分类号 TQ 171.73⁺5 **文献标识码** A

Study on Spectroscopy of Yb³⁺ and Er³⁺ Co-doped Phosphate Glasses

LIU Zhu-ping DAI Shi-xun HU Li-li QI Chang-hong JIANG Zhong-hong

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

Abstract The absorption and fluorescent spectra and fluorescent lifetime of Yb³⁺ and Er³⁺ co-doped phosphate glass were measured. Some basic properties of spectroscopic properties such as absorption cross section and stimulated emission cross section have been calculated. The effect of P₂O₅ and Yb₂O₃ concentrations, alkali metal oxides, alkaline earth metal oxides and OH⁻ on spectroscopic properties of phosphate erbium glasses have been discussed. The Yb³⁺ and Er³⁺ co-doped phosphate erbium glass with fluorescent lifetime of 7.5 ms and stimulated emission cross section of 0.8 × 10⁻²⁰ cm² has been achieved in present work. This provides good basis for the future laser experiments.

Key words ytterbium and erbium co-doped phosphate glass, erbium glass, spectroscopy

1 引 言

掺铈激光玻璃因其激光波长为 1.53 ~ 1.56 μm, 荧光寿命长的特性, 在军事、医疗、光通讯等领域具有极大的应用前景^[1], 对这种材料的研究一直受到广泛的重视。

已有研究结果表明, 用 Yb³⁺ 敏化的 Er³⁺ 离子在磷酸盐基质玻璃中有较高的激光效率^[2]。美国的 Kigre 公司已成功研制了商品化的 QE-7S 磷酸盐铈玻璃^[3]。近年来, 随着大功率 LD 的发展和商品化, 国际上已开展了用 LD 抽运掺铈激光玻璃的研究^[4]。国内也有类似报道, 但所用材料是 Kigre 公司制造的^[5]。

本文研究了用 LD 抽运 Yb³⁺, Er³⁺ 共掺磷酸盐铈玻璃的光谱性质。探讨了玻璃中 Yb³⁺ 离子浓度,

碱金属氧化物 R₂O(R = Li, Na, K), 碱土金属氧化物 MO(M = Mg, Ca, Ba, Zn), 以及玻璃形成体 P₂O₅ 的含量对玻璃中稀土离子光谱性质的影响。计算了掺 Yb³⁺, Er³⁺ 磷酸盐激光玻璃的吸收截面和受激发射截面, 测定了 Er³⁺ 离子荧光寿命, 并对结果进行了讨论。

2 实 验

选取 P₂O₅-R₂O-MO-B₂O₃-Al₂O₃-Yb₂O₃-Er₂O₃ (R = Li, Na, K; M = Mg, Ca, Ba, Zn) 磷酸盐玻璃为研究对象。其中 P₂O₅ 含量为 55 mol-% ~ 65 mol-%, R₂O + MO 含量为 17 mol-% ~ 18 mol-%, B₂O₃ 含量为 3 mol-% ~ 5 mol-%, Al₂O₃ 含量为 5 mol-% ~ 14 mol-%。玻璃熔制所用原料均为分析纯。玻璃中 Yb³⁺ 和 Er³⁺ 离子浓度分别为 (1.0 ~ 2.0) × 10²¹ cm⁻³ 和 1 × 10²⁰ cm⁻³。

按配方称取 60 g 左右的玻璃料, 混合均匀, 倒入石英坩锅中, 再将石英坩锅置于温度约 1300℃ 的硅碳棒电炉中熔化 30 min, 用 POCl_3 除水后澄清 15 min, 将玻璃液浇注在铁模上, 移到预先升温的马弗炉中退火, 待玻璃完全冷却至室温后取出。将玻璃加工成两种尺寸的样品。一种为 15 mm × 20 mm × 2 mm 两大面抛光用于测吸收光谱的样品, 另一种为 15 mm × 20 mm × 5 mm 的三面抛光(两大面、一端面)用于测荧光光谱的样品。

用排水法测玻璃比重, 用 PERKIN-ELMER LAMBDA 9 型分光光度仪测玻璃的吸收光谱, 用发光波长为 976 nm, 输出功率为 500 mW 的半导体激光器作抽运光源测试 Er^{3+} 离子的发射光谱和荧光寿命。抽运光从端面入射, 荧光信号从样品侧面接收, 与抽运光成 90° 直角。发射信号经过一个截止波长为 1.2 μm 的滤波片, 经探测仪和光电倍增管放大后, 分别传递到记录仪和示波器上, 以记录荧光光谱和测定荧光寿命。

3 结果与讨论

3.1 Yb^{3+} , Er^{3+} 吸收截面和受激发射截面的计算

Yb^{3+} , Er^{3+} 在波长 λ 的吸收截面 $\sigma_{\text{ab}}(\lambda)$ 根据以下公式计算

$$\sigma_{\text{ab}}(\lambda) = \frac{2.303 \lg(I_0/I)}{Nl} \quad (1)$$

式中 $\lg(I_0/I)$ 为光密度, N 为单位体积激活离子浓度, l 为样品厚度。

根据 McCumber 公式^[6], 可由吸收截面 $\sigma_{\text{ab}}(\lambda)$ 推导出铒离子在波长 λ 的受激发射截面 $\sigma_{\text{em}}(\lambda)$

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \sigma_{\text{ab}}(\lambda) \exp\left(\frac{\epsilon - hc\lambda^{-1}}{kT}\right) \quad (2)$$

ϵ 可由下式求得

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(\frac{\epsilon}{kT}\right) \quad (3)$$

式中 N_2 , N_1 分别为室温没有外界光抽运条件下处于上能级⁴ $I_{13/2}$ 与下能级⁴ $I_{15/2}$ 的粒子数。

根据近似计算^[7], 在磷酸盐铒玻璃中

$$\exp\left(\frac{\epsilon}{kT}\right) \approx 1.1 \exp\left(\frac{E_0}{kT}\right) \quad (4)$$

式中 E_0 为⁴ $I_{13/2}$ 与⁴ $I_{15/2}$ 最低 Stark 能级之间的能隙。

3.2 磷酸盐铒玻璃光谱性质及其影响因素

图 1 为实验所测得的玻璃中 Er^{3+} 的吸收光谱和荧光光谱。由图 1 可知, 吸收光谱和荧光光谱峰

值波长位置分别为 1532 nm 和 1533 nm, 二个峰值位置仅差 1 nm, 呈现出典型的三能级激活离子的光谱特征。荧光光谱较吸收光谱有些红移。在 1490 nm 和 1500 nm 吸收和荧光光谱分别有一个次峰, 这表明室温下部分 Er^{3+} 离子占据着较高 Stark 能级。在长波长方向荧光光谱比吸收光谱延伸得更长, 直到 1680 nm 仍有荧光发射。图 2 是根据 Er^{3+} 离子的吸收光谱, 利用公式(1)和 McCumber 公式计算所得不同波长处 Er^{3+} 的吸收截面和受激发射截面。图 2 表明在 $\lambda_p = 1532$ nm 处 Er^{3+} 离子吸收截面和受激发射截面均出现峰值。在 $\lambda > \lambda_p$ 的波长范围 $\sigma_{\text{em}} > \sigma_{\text{ab}}$, 而在 $\lambda < 1520$ nm 处, $\sigma_{\text{em}} < \sigma_{\text{ab}}$ 。增益系数 $\alpha(\lambda)$ 取决于下式^[6]

$$\alpha(\lambda) = N_2 \sigma_{\text{em}}(\lambda) - N_1 \sigma_{\text{ab}}(\lambda) \quad (5)$$

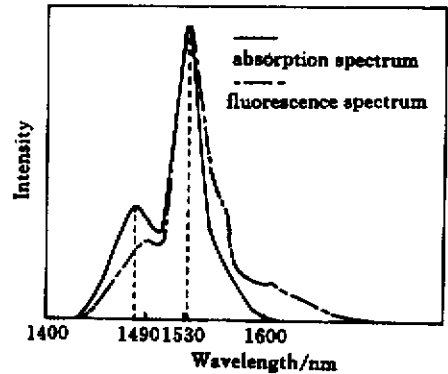


图 1 实验测得的玻璃中铒离子吸收光谱和发射光谱

Fig. 1 Measured absorption and emission spectra of Er^{3+} ions in phosphate glasses

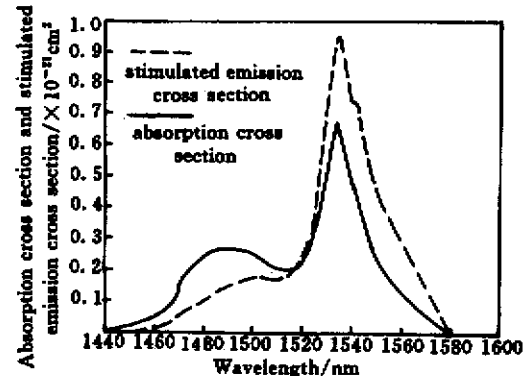


图 2 计算所得的玻璃中 Er^{3+} 的吸收截面和受激发射截面

Fig. 2 Calculated absorption cross section and stimulated-emission cross section of Er^{3+} ions in phosphate glasses

从(5)式可见, Er^{3+} 离子的吸收截面、受激发射截面以及 Er^{3+} 粒子分布均会影响激光输出增益。高的 σ_{em} 有利于降低激光抽运阈值能量, 并实现高的激

光效率。为提高抽运效率,钇玻璃中需要用 Yb^{3+} 离子作敏化剂,在 LD 抽运波段, Yb^{3+} 离子吸收截面越高,抽运效率越高。此外,研究表明 Er^{3+} 离子的荧光寿命将极大地影响激光输出效率和抽运阈值能量^[8],因此我们测定和计算了不同玻璃成分 Yb^{3+} 离子的峰值吸收截面, Er^{3+} 离子峰值受激发射截面和 Er^{3+} 离子的荧光寿命。以下分别讨论磷酸盐钇玻璃成分及制备工艺对上述光谱参数和荧光寿命的影响。

3.2.1 碱金属氧化物 (R_2O) 和碱土金属氧化物 (MO) 对钇玻璃光谱性质的影响

图 3(a) 表明 18 mol-% 三种碱土金属氧化物 MgO , CaO , BaO 和 ZnO 对磷酸盐钇玻璃 Yb^{3+} 离子在 974 nm 吸收截面和 Er^{3+} 离子在 1532 nm 受激发射截面的影响。与其他三种碱土金属氧化物相比,

玻璃中含 ZnO 时 Yb^{3+} 离子峰值吸收截面和 Er^{3+} 离子峰值受激发射截面呈现最低值。 MgO , CaO , BaO 对磷酸盐钇玻璃 Yb^{3+} 峰值吸收截面和 Er^{3+} 峰值受激发射截面影响无明显区别。

图 3(b) 表明 12 mol-% 三种碱金属氧化物 Li_2O , Na_2O , K_2O 对磷酸盐钇玻璃光谱参数的影响。随着碱金属离子半径的增加,从 Li_2O 到 K_2O , 磷酸盐钇玻璃的 Yb^{3+} 峰值吸收截面和 Er^{3+} 峰值受激发射截面均明显增加。

图 3(c) 说明在玻璃中 K_2O 和 BaO 的总含量保持 17 mol-% 不变的情况下,增加 K_2O 的比例, Yb^{3+} 峰值吸收截面和 Er^{3+} 峰值受激发射截面有所增加。表明磷酸盐钇玻璃中 K_2O 比 BaO 对提高 Er^{3+} 受激发射截面更为有效。

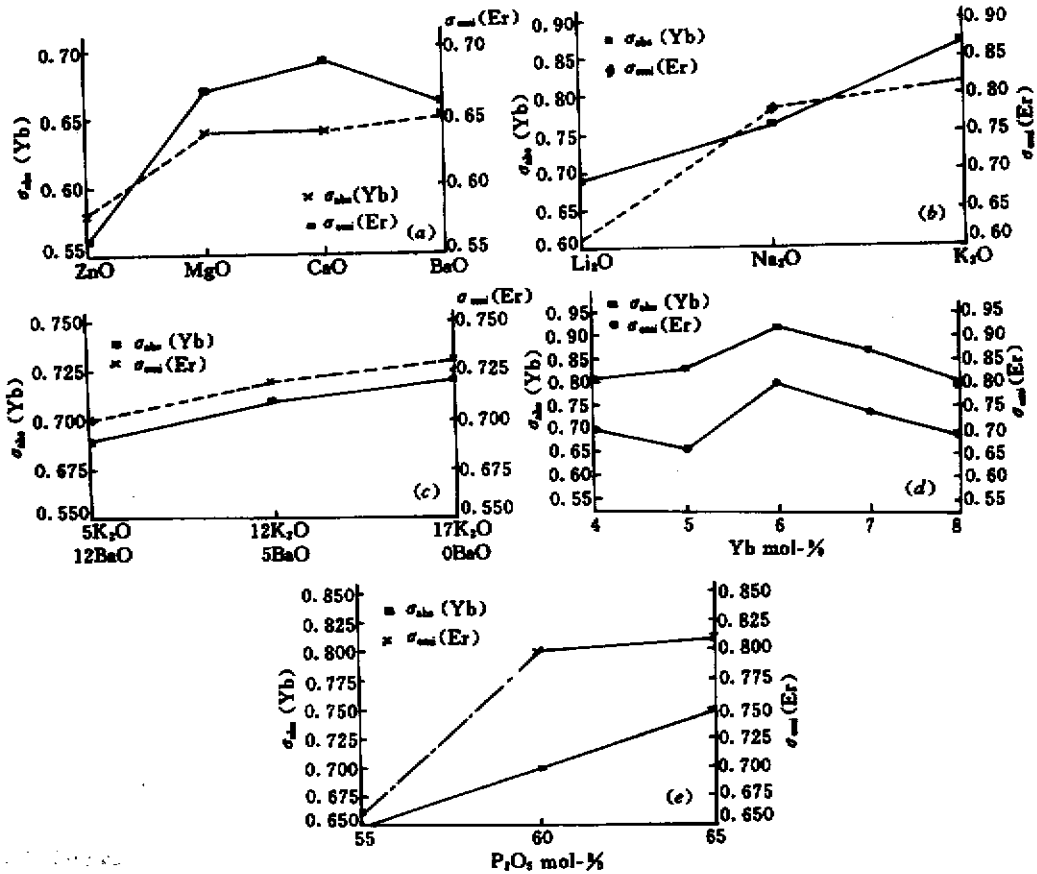


图 3 Yb^{3+} 峰值吸收截面和 Er^{3+} 峰值受激发射截面的变化规律

(a) 随碱土金属氧化物的变化; (b) 随碱金属氧化物的变化; (c) 随 K_2O 与 BaO 比例的变化;
(d) 随 Yb_2O_3 的变化; (e) 随 P_2O_5 的变化

Fig. 3 Variation of maximums $\sigma_{em}(\text{Er}^{3+})$ and $\sigma_{ab}(\text{Yb}^{3+})$

(a) with alkaline-earth metal oxides; (b) with alkali metal oxides; (c) with the ratios of K_2O : BaO ;
(d) with Yb_2O_3 concentrations; (e) with P_2O_5 concentrations

3.2.2 Yb₂O₃ 浓度对铈玻璃光谱性质的影响

为测试 Yb³⁺ 敏化离子的最佳浓度,在同一基质玻璃中选取了 4, 5, 6, 7 和 8 (mol-%) 5 种不同的 Yb₂O₃ 浓度。由图 3(d) 可见在所选 Yb₂O₃ 浓度范围内,玻璃中敏化剂最佳浓度约为 6 mol-%,此时 Yb³⁺ 峰值吸收截面和 Er³⁺ 峰值受激发射截面均达到最高。当 Yb₂O₃ 浓度高于 6 mol-% 时,上述光谱参数的降低可能与 Yb³⁺ 离子浓度过高引发稀土离子之间的能量交叉弛豫有关。荧光寿命的测试结果也表明当 Yb₂O₃ 浓度从 6 mol-% 增加到 8 mol-% 时,同一玻璃基质成分的荧光寿命从 7.5 ms 降低到 6.8 ms,降低了近 10%。说明在 Yb₂O₃ 浓度太高时,Yb³⁺ 离子到 Er³⁺ 离子的能量转移效率降低。当 Yb₂O₃ 浓度低于 6 mol-% 时,Er³⁺ 的荧光强度在减弱,表明从 Yb³⁺ 离子到 Er³⁺ 离子的能量转移效率下降。

3.2.3 网络生成体 P₂O₅ 含量对铈玻璃光谱性质的影响

考虑到玻璃形成区和玻璃稳定性等因素,选用了三种 P₂O₅ 浓度,分别为 55, 60, 65 (mol-%)。图 3(e) 表明玻璃中网络生成体 P₂O₅ 含量从 55 mol-% 增加到 65 mol-% 时 Yb³⁺ 峰值吸收截面和 Er³⁺ 峰值受激发射截面的变化规律。Yb³⁺ 离子的峰值吸收截面随着 P₂O₅ 含量的增加而增加。Er³⁺ 离子的峰值受激发射截面在 P₂O₅ 含量为 60 mol-% 时基本达到饱和。

3.2.4 玻璃成分及 OH⁻ 浓度对铈离子荧光寿命的影响

对所制备样品的荧光寿命测试结果表明,在玻璃熔制过程中通 POCl₃ 除水,磷酸盐铈玻璃的 Er³⁺ 离子荧光寿命可以达到 7.5 ms,这与 Kigre 公司的铈玻璃产品寿命相当。碱金属氧化物中 K₂O 的加入更有利于 Er³⁺ 荧光寿命的提高,在碱土金属氧化物中,CaO, BaO 的加入有利于荧光寿命的提高。此外,实验还表明,在玻璃中 K₂O 和 BaO 的总量保持 17 mol-% 不变的情况下,增加 BaO 的含量,则荧光寿命相应提高。这可能与含较重离子氧化物玻璃的声子能量较高,激活离子不易发生非辐射跃迁有关。同一基质玻璃成分,随着 Yb₂O₃ 含量从 6 mol-% 增加到 8 mol-%,由于稀土离子三能级交叉弛豫,Er³⁺ 离子荧光寿命也降低。影响荧光寿命的另一重要因素为玻璃中 OH⁻ 基团的含量。对部分铈玻璃红外透过谱测试结果表明,OH⁻ 含量较高的玻璃,荧光

寿命明显低。因此必须严格控制玻璃除水工艺,确保 OH⁻ 含量降到最低,以提高铈离子的荧光寿命。

4 结 论

通过对 P₂O₅-R₂O-MO-B₂O₃-Al₂O₃-Yb₂O₃-Er₂O₃ (R=Li, Na, K; M=Zn, Mg, Ca, Ba) 磷酸盐铈玻璃吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命的测定,以及对 Yb³⁺ 峰值吸收截面和 Er³⁺ 峰值受激发射截面的计算得出,在该磷酸盐铈玻璃中 Er³⁺ 峰值受激发射截面可达 $0.8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。铈玻璃中加入碱金属氧化物比加入碱土金属氧化物更有利于获得较高的 Er³⁺ 离子受激发射截面。碱金属氧化物以加 K₂O 效果最好。在成玻璃范围内,网络生成体 P₂O₅ 含量的增加能提高 Yb³⁺ 离子的吸收截面和 Er³⁺ 离子的受激发射截面,铈玻璃中 P₂O₅ 的含量在 60~65 mol-% 较合适。敏化剂 Yb₂O₃ 的浓度要适当,Yb₂O₃ 含量过高易引起浓度淬灭,并降低 Er³⁺ 离子受激发射截面和荧光寿命。Yb₂O₃ 含量过低时又会引起从 Yb³⁺ 离子到 Er³⁺ 离子的能量转移效率的下降。荧光寿命不仅受玻璃组成的影响,还与玻璃中水含量密切相关。经过充分除水后的磷酸盐铈玻璃最高荧光寿命已经达到了 7.5 ms,与国外公司激光铈玻璃产品的荧光寿命相当。

参 考 文 献

- Victor Fromzel, Igor Kuchma, Sergey Lunter *et al.*. Efficiency and tuning of the erbium-doped glass lasers. *SPIE*, 1991, 1839:166~172
- V. P. Gapontsev, S. M. Matitsin, A. A. Isineer *et al.*. Erbium glass lasers and their applications. *Optics and Laser Technology*, 1982, 14:189~196
- Shubin Jiang, John Myers, Dan Rhonehouse *et al.*. Laser and thermal performance of a new erbium doped phosphate laser glass. *SPIE*, 1994, 2138:166
- P. Laporta, S. Taccheo, S. Longhi *et al.*. 1.5- μm diode-pumped erbium-ytterbium glass lasers. *SPIE*, 1998, 3682: 24~35
- Song feng, Chen Xiaobo, Feng Yan *et al.*. Er³⁺ Yb³⁺ codoped phosphate glass laser pumped by LD. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1999, A26(9): 790~792 (in Chinese)
- J. N. Sandoe, P. H. Sarkies, S. Parke. Variation of Er³⁺ cross section for stimulated emission with glass composition. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1972, 5:1788~1799
- W. J. Miniscalco, R. S. Quimby. General procedure for the analysis of Er³⁺ cross sections. *Opt. Lett.*, 1991, 16(4):258~260
- Jiang Yasi, D. Rhonehouse, Wu Ruikun *et al.*. Effect of OH⁻ on fluorescence lifetime and laser performance of Er³⁺ glass. *Chinese J. Lasers*, 1995, B4(4):307~312 (in English)