

文章编号: 0258-7025(2004)09-1086-05

Cr³⁺, Yb³⁺, Er³⁺ 共掺磷酸盐钇玻璃中 Ce³⁺ 和 Cr³⁺ 离子对光谱性质的影响

柳祝平, 胡丽丽, 戴世勋, 姜中宏

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要 研究了 Cr³⁺, Yb³⁺, Er³⁺ 共掺磷酸盐钇玻璃的吸收光谱和荧光光谱性质。通过测定和计算各种 Cr³⁺, Yb³⁺, Er³⁺ 共掺磷酸盐钇玻璃的光谱参数, 初步探明了 Ce³⁺ 和 Cr³⁺ 离子浓度含量对 Cr³⁺, Yb³⁺, Er³⁺ 共掺磷酸盐钇玻璃光谱性质的影响。结果表明, CeO₂ 含量为 2.8 mol-%, Cr₂O₃ 含量为 0.08 wt.-% 玻璃的光谱性质较好。Ce³⁺ 离子价态的变化也对玻璃的光谱性质有重要影响。Ce³⁺ 离子的存在更有利于对抽运光的吸收和能量的传递。在 Cr³⁺, Yb³⁺, Er³⁺ 共掺磷酸盐钇玻璃中实现了 Er³⁺ 荧光寿命达 8 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 光谱学; Cr³⁺, Yb³⁺, Er³⁺ 共掺磷酸盐玻璃; 钇玻璃; 荧光寿命

中图分类号 TQ 171.73⁺5 **文献标识码** A

Effect of Ce³⁺ and Cr³⁺ on the Spectroscopy Properties of Cr³⁺, Yb³⁺, Er³⁺ Co-Doped Phosphate Glasses

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

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

Abstract The absorption spectra and fluorescent spectra property of Cr³⁺, Yb³⁺, Er³⁺ co-doped phosphate glass were measured. Some basic properties of spectroscopic properties were calculated. The effect of Ce³⁺ and Cr³⁺ concentrations on the spectroscopic properties of the phosphate erbium glasses was also discussed. It could be concluded that the co-doped phosphate glasses of 2.8 mol-% CeO₄ and 0.08 wt.-% Cr₂O₃ have the better spectral properties. On the other hand, the spectral properties are also affected by the valence change between the Ce³⁺ and Ce⁴⁺. Ce³⁺ is more favorable for the absorption of pumped light and energy transfer. The Cr³⁺, Yb³⁺, Er³⁺ co-doped phosphate erbium glass with fluorescent lifetime of 8 ms and stimulated emission cross section of 0.8 × 10⁻²⁰ cm² was achieved in the study. This provided good basis for the next laser experiments.

Key words spectroscopy; Cr³⁺, Yb³⁺, Er³⁺ co-doped phosphate glass; erbium glass; fluorescent lifetime

1 引 言

掺钇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、光通信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]。用于

激光二极管(LD)抽运的镱钇共掺磷酸盐激光玻璃在国内外都已有充分的研究^[3,4]。但到目前为止, 用于氙灯抽运的 Cr³⁺, Yb³⁺, Er³⁺ 共掺磷酸盐玻璃在军用激光测距方面仍占主导地位。研究低阈值、高激光输出功率的 Cr³⁺, Yb³⁺, Er³⁺ 共掺磷酸盐玻璃^[5,6]仍具有重要意义。美国的 Kigre 公司已成功研制了商品化的 QE-7S 磷酸盐钇玻璃^[7], 俄罗斯“IRE-POLUS”公司也有类似产品。在国内, 1991

收稿日期: 2003-04-03; 收到修改稿日期: 2003-07-25

作者简介: 柳祝平(1976—), 男, 湖北省荆州市人, 中国科学院上海光学精密机械研究所博士研究生, 主要从事稀土掺杂磷酸盐激光玻璃和微片激光器的研究工作。E-mail: liuzp121@citiz.net

年祁长鸿等报道了三掺的 Li-Al 磷酸盐玻璃的实验结果^[8]。其激光阈值为 220 J,当输入 1 kJ 抽运能量时,获得 3 J 的 1.54 μm 激光输出。

本文研究了用于氙灯抽运的 Cr³⁺, Yb³⁺, Er³⁺ 共掺磷酸盐钇玻璃的光谱性质。探讨了玻璃中 Ce³⁺ 离子浓度, Cr³⁺ 浓度对玻璃中稀土离子光谱性质的影响。计算了掺 Cr³⁺, 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-CeO₂-Al₂O₃-Yb₂O₃-Er₂O₃-Cr₂O₃ 磷酸盐玻璃为研究对象。其中 CeO₂ 含量为 1 mol-%~3 mol-%, Cr₂O₃ 含量为 0.5 wt.-%~0.8 wt.-%。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,倒入石英坩埚中,再将石英坩埚置于温度约 1300℃ 的硅碳棒电炉中熔化 30 min,用 O₂+CCl₄ 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 LANBDA 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 Er³⁺ 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受,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。

表 1 Cr³⁺ 在磷酸盐玻璃中的吸收峰位置,相应的能级跃迁及参数 D_q 和 B 值

Table 1 Absorption peak position, corresponding transition, and parameters D_q and B of Cr³⁺ ions

Transition energy level	⁴ A _{2g} , ² E(G)	⁴ T _{2g}	² T _{1g}	⁴ T _{1g}	⁴ T _{1g} (P)	D _q	B
Absorption peaks /cm ⁻¹	14600(685 nm)	15100(623 nm)	15750(635 nm)	21900(457 nm)	33200(313 nm)	1510	750

图 2 为三掺钇玻璃中离子的能级跃迁和敏化过程。由于 Er³⁺ 离子的 ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} 跃迁是三能级系统,激光阈值较高,只有用相当低的 Er³⁺ 浓度才

3 结果与讨论

3.1 Ce³⁺ 离子和 Cr³⁺ 离子在磷酸盐钇玻璃中的作用

Cr³⁺ 离子属于过渡金属离子,其掺杂的玻璃吸收光谱随其价态和对称性的变化而变化。由于玻璃基质与过渡金属(TM)离子之间的强而无序的相互作用,激活的 TM 离子能量无辐射地向基质转移的过程是很大的。有关 TM 发光和弛豫方面的工作目前开展的并不多。在还原性气氛下熔炼的 Cr³⁺ 离子掺杂的玻璃具有较稳定的价态和对称性, Cr³⁺ 离子处于八面体中^[9]。

图 1 为 Cr³⁺ 离子能级图。根据 Cr³⁺ 离子能级图, ⁴T₂ 和 ²E 能级间隔取决于晶格场强。高场强情况下(E(²E) - E(⁴T₂)) > 0),发生 ²E → ⁴A₂ 跃迁,由于这是自旋禁戒跃迁,荧光窄;低场情况下(E(²E) - E(⁴T₂)) < 0),产生 ⁴T₂ → ⁴A₂ 跃迁的宽带荧光。在玻璃中,最低激发态通常是 ⁴T₂ 带的底部,且是宽带,观察到的 Stokes 位移的跃迁来自 ⁴T₂ → ⁴A₂。这是由于玻璃中配位场分裂值 D_q 较小,由于玻璃中的发光是自旋允许的共振跃迁,因此发光的寿命短(μs),谱线宽。

表 1 列出了 Cr³⁺ 在磷酸盐玻璃中的吸收峰位置,相应的能级跃迁及参数 D_q 和 B 值。

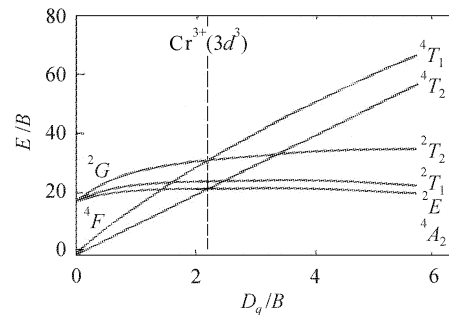
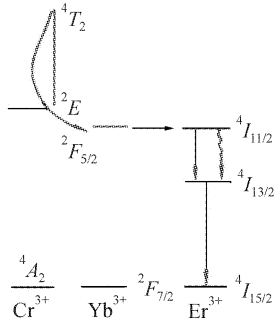


图 1 Cr³⁺ 离子在八面体对称中 d³ 电子组态的能级图

Fig. 1 Energy level diagram of Cr³⁺

能得到激光输出,但 Er³⁺ 离子具有少而弱的吸收光谱带,直接抽运 Er³⁺ 离子不能有效吸收抽运光。为提高抽运效率,钇玻璃中需要用 Yb³⁺ 离子作敏化

图 2 Cr³⁺, Yb³⁺, Er³⁺ 共掺玻璃的能级跃迁示意图Fig. 2 Energy level transition diagram of Cr³⁺, Yb³⁺, Er³⁺-codoped glass

剂, Yb³⁺ 离子在 880~1200 nm 区域内具有宽而强的吸收, 吸收的能量可以非辐射形式转移到 Er³⁺ 离子的 ⁴I_{11/2} 能级, 被激发的 Er³⁺ 离子迅速弛豫到亚稳态 ⁴I_{13/2} 能级。但在 Er³⁺ 和 Yb³⁺ 共掺的玻璃中, 闪光灯的抽运能量不能被 Yb³⁺ 离子充分有效地利用, 因为 Yb³⁺ 离子在可见区不具备 4f 吸收能级。而在磷酸盐玻璃中 Cr³⁺ 离子在紫外(UV)和可见区域存在三个宽而强的激发光谱带, 在近红外区的发射谱是与 Yb³⁺ 离子的吸收谱重叠的, 这就导致可见区的激发能量可通过无辐射跃迁过程快速转移到 Yb³⁺ 离子上。因此 Cr³⁺ 离子作为 Yb³⁺ 离子发光的有效敏化剂是可能的。

1s²2s²p⁶3s²p⁶d¹⁰4s²p⁶d¹⁰f²5s²p⁶6s² 为 Ce 原子的电子层结构, 它可以失去两个 6s 电子和 1 个 f 层电子形成 Ce³⁺ 离子, 也可以失去两个 6s 电子和 2 个 f 层电子形成 Ce⁴⁺ 离子。对于 Ce³⁺ 离子, 4f 基态到 5d 激发态的电偶极跃迁是宇称允许的, 其振子强度较大^[10]。

研究表明, Ce³⁺ 离子在近紫外区有很宽的吸收带, 其发射峰与 Cr³⁺ 离子有很大重叠, 因此其在玻璃中的作用主要是吸收抽运源在紫外区的能量, 并将能量转移到 Cr³⁺ 离子, 同时, Ce³⁺ 离子的存在能够保证三价铬离子不被氧化成高价态离子。

3.2 Ce³⁺ 离子价态变化及浓度对钇玻璃光谱性质的影响

图 3 为磷酸盐玻璃中 Ce³⁺ 离子在 300~800 nm 范围的吸收光谱。由图 3 可以看出, Ce³⁺ 离子在 300~400 nm 波段有很强的吸收。研究表明在硅酸盐玻璃中 Ce³⁺ 离子吸收区间位于 200~360 nm, 发射荧光峰位于 360 nm, 室温下荧光寿命为 120 ns^[11]。而 Ce⁴⁺ 离子在紫外区有很宽的吸收带, 发射峰位于 450 nm 左右, 和 Ce³⁺ 离子比较起来, 其

荧光发射强度要小得多^[11]。因此玻璃中要求尽可能少的 Ce⁴⁺ 离子以利于荧光发射。Ce⁴⁺ 离子价态的变化依赖于 Ce⁴⁺ 离子浓度、玻璃熔制过程中气氛的还原性以及玻璃基质的组成^[12]。

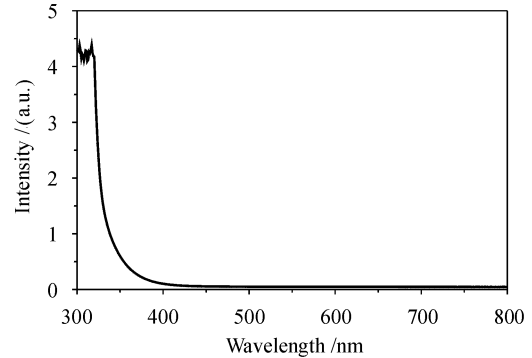
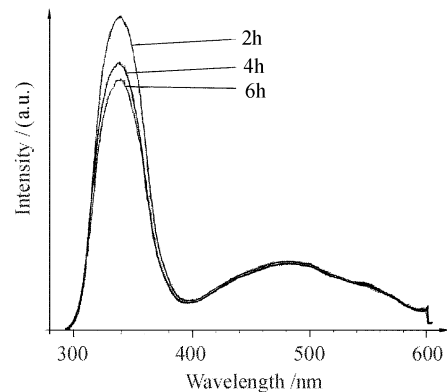
图 3 Ce³⁺ 离子吸收光谱(300~800 nm)Fig. 3 Absorption spectrum of Ce³⁺ (300~800 nm)图 4 Ce³⁺ 离子荧光光谱Fig. 4 Fluorescence spectra of Ce³⁺

图 4 为玻璃在 240 nm 激光激发下在 300~600 nm 范围的荧光发射谱。由图可以看出, 玻璃在该波段内有两个发光峰, 分别位于 335 nm (Ce³⁺ 离子发光峰) 和 480 nm (Ce⁴⁺ 离子发光峰), 主峰位于 335 nm。和硅酸盐玻璃中的结果比较, 在磷酸盐玻璃中, Ce³⁺ 离子和 Ce⁴⁺ 离子的发光峰都有所偏移, 这主要是由于两种离子所处配位场不同所致。图中三条曲线分别为通气 (CCl₄ + O₂) 时间不同时荧光光谱的变化情况。随着通气时间的延长, 335 nm 的荧光峰值降低, 而 480 nm 的荧光峰值则无明显变化。这主要是由于 Ce³⁺ 在氧化气氛下价态的变化 (Ce³⁺ → Ce⁴⁺) 导致 Ce³⁺ 减少, 从而影响了 335 nm 范围的荧光强度。和 Ce³⁺ 比较, Ce⁴⁺ 的荧光发射弱得多, 即使其数量增加, 对 480 nm 的荧光峰荧光发射影响也很小。

3.3 Ce^{3+} 离子和 Cr^{3+} 离子浓度对铋玻璃光谱性质的影响

图 5 为 Ce^{3+} 和 Cr^{3+} 离子双掺磷酸盐玻璃在 300~1100 nm 的吸收光谱。由图可见,玻璃在 300~800 nm 的范围内都有很大的吸收,峰值分别位于 450 和 660 nm,此外,玻璃在近紫外区的截止波长在 350 nm 附近。

表 2 列出了 Cr^{3+} , Ce^{3+} 共掺磷酸盐玻璃中 Cr^{3+} 离子浓度不变而改变 Ce^{3+} 离子浓度对 Cr^{3+} 吸收光谱的影响。

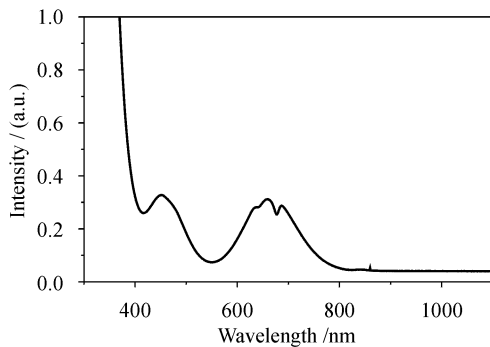


图 5 Ce^{3+} 和 Cr^{3+} 离子双掺磷酸盐玻璃在 300~1100 nm 的吸收光谱

Fig. 5 Absorption of the Ce^{3+} , Cr^{3+} co-doped phosphate glass at 300~1100 nm

表 2 Ce^{3+} 离子浓度对 Cr^{3+} 离子吸收光谱的影响

Table 2 Relationship between the α_{450} and α_{660} of Cr^{3+} ions and the concentration of Ce^{3+} ions

$\text{CeO}_2/\text{mol-}\%$	2.8	2.6	1.4	1.0
$\alpha_{450}/\text{cm}^{-1}$	1.38	1.33	0.98	1.01
$\alpha_{660}/\text{cm}^{-1}$	1.30	1.26	1.07	1.05

表 3 四种不同浓度组合玻璃对应的吸收峰值及截止波长变化

Table 3 α_{450} , α_{660} , and λ_{ex} of the glasses with different composition

Glass	(1)		(2)		(3)		(4)	
	CeO_2	Cr_2O_3	CeO_2	Cr_2O_3	CeO_2	Cr_2O_3	CeO_2	Cr_2O_3
	2.6	0.05	2.6	0.08	2.8	0.05	2.8	0.08
$\alpha_{450}/\text{cm}^{-1}$	1.33		2.07		1.38		2.11	
$\alpha_{660}/\text{cm}^{-1}$	1.26		2.03		1.30		2.03	
$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	372		385		391		377	

由表 2 可以看出,随着 CeO_2 浓度的减少,在 450 nm 和 660 nm 的两个吸收峰都会变小。但是 CeO_2 浓度也不能太高,这是由于浓度猝灭效应以及

离子间价态的变化会导致荧光量子效率的降低^[11]。

表 3 列出了四种不同浓度组合玻璃对应的吸收峰值即截止波长的变化。由表 3 可见,在 Cr_2O_3 浓度不变的情况下增加 CeO_2 含量,则 α_{450} , α_{660} 都会有少许增大, λ_{ex} 向长波方向移动。在 CeO_2 浓度不变的情况下增加 Cr_2O_3 含量也有类似情况,但增幅更大。在增加 Cr_2O_3 含量而减少 CeO_2 含量,则 α_{450} , α_{660} 都会有显著增大,可见在光吸收过程中起主要作用的是 Cr_2O_3 含量。

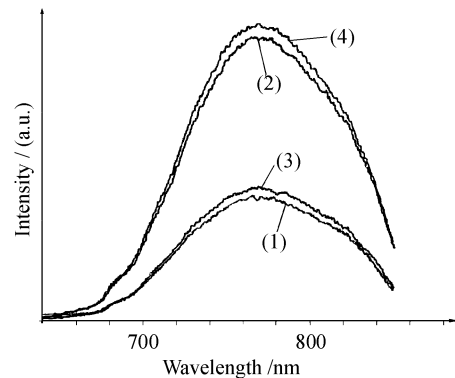


图 6 Cr^{3+} 离子荧光光谱

Fig. 6 Fluorescence spectra of Cr^{3+} ions

图 6 为用 Hitach650 荧光光谱仪测试所得四组成分在 640~880 nm 范围内的荧光光谱,激发光波长为 450 nm。由图 6 可以看出, Cr_2O_3 含量对 750 nm 发射有非常大的影响。含量为 0.08% 时荧光强度比含量为 0.05% 时强得多。而 CeO_2 的含量则对荧光强度的影响不明显,在浓度组合 (3) 和 (4) 中, CeO_2 含量为 2.8% 的要比 (1) 和 (2) 中 CeO_2 含量为 2.6% 的荧光峰稍高。

4 结 论

用于闪光灯抽运的三掺磷酸盐铋玻璃中 Ce^{3+} 和 Cr^{3+} 离子的含量及其价态的变化对玻璃的光谱性质有很重要的影响,研究结果表明, Ce^{3+} 和 Cr^{3+} 离子的含量太低会导致玻璃对抽运能量吸收不够充分,但 Ce^{3+} 离子含量太高会使 Ce^{3+} 离子的自吸收加剧,导致浓度猝灭。 Cr^{3+} 离子浓度太低,能量传递效率受到影响,浓度太高会导致玻璃过热,影响激光性能和玻璃的实用寿命^[13]。实验结果显示, CeO_2 含量为 2.8 mol-%, Cr_2O_3 含量为 0.08 wt.-% 玻璃光谱性质较好。此外, Ce^{3+} 离子价态的变化也对玻璃的光谱性质有重要影响。 Ce^{3+} 离子的存在更有利于对抽运光的吸收和能量的传递。因此,在通气

除水过程中,必须要控制通气时间。经过充分除水的 Cr^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} 共掺磷酸盐铒玻璃中实现了 Er^{3+} 荧光寿命达 8 ms,受激发射截面为 $0.8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 的光谱特性。和美国 Kigre 公司研制的 QE-7S 玻璃光谱参数相当,达到实用水平。

参 考 文 献

- 1 V. Fromzel, I. Kuchma, S. Lunter *et al.*. Efficiency and tuning of the erbium-doped glass lasers [C]. *SPIE*, 1991, **1839**:166~172
- 2 Zhuping Liu, Changhong Qi, Shixun Dai *et al.*. Spectra and laser properties of Er^{3+} , Yb^{3+} :phosphate glasses [J]. *Optical Materials*, 2003, **21**(4):789~794
- 3 Liu Zhuping, Hu Lili, Zhang Debao *et al.*. Judd-Ofelt parameter analysis and spectroscopic properties of Er^{3+} -doped phosphate glasses [J]. *Acta Physica Sinica*, 2002, **51**(11):2629~2634
柳祝平,胡丽丽,张德宝等. Yb^{3+} , Er^{3+} 离子共掺磷酸盐铒玻璃的 Judd-Ofelt 光谱参数与光谱性质[J]. *物理学报*, 2002, **51**(11):2629~2634
- 4 P. Laporta, S. Taccheo, S. Longhi *et al.*. 1.5- μm diode-pumped erbium-ytterbium glass lasers [C]. *SPIE*, 1998, **3682**:24~35
- 5 Zhuping Liu, Changhong Qi, Shixun Dai *et al.*. Spectra and lasing properties of Er^{3+} , Yb^{3+} :phosphate glasses [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(1):37~40
- 6 Baoyu Chen, Shilong Zhao, Lili Hu. New chemically stable Er^{3+} - Yb^{3+} co-doped phosphate glass for optical waveguide lasers and amplifiers [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(12):699~701
- 7 Shibin Jiang, J. Myers, D. Rhonehouse *et al.*. Laser and thermal performance of a new erbium doped phosphate laser glass [C]. *SPIE*, 1994, **2138**:166~174
- 8 Qi Changhong, Zhang Xiurong, Jiang Yasi *et al.*. Optical transitions and laser operation of Er^{3+} ions in phosphate glass [J]. *Chinese J. Lasers*, 1991, **18**(1):16~20
祁长鸿,张秀荣,蒋亚丝等. Er^{3+} 离子在磷酸盐玻璃中的光跃迁和激光输出[J]. *中国激光*, 1991, **18**(1):16~20
- 9 Gan Fuxi, Deng Peizhen. Laser Materials [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1996. 50
干福熹,邓佩珍. *激光材料*[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1996. 50
- 10 R. Reisfeld, A. Patra, G. Panczer *et al.*. Spectroscopic properties of cerium in sol-gel glasses [J]. *Optical Materials*, 1999, **13**(1):81~88
- 11 R. Reisfeld, H. Minti, A. Patra *et al.*. Spectroscopic properties of cerium in glasses and their comparison with crystals [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 1998, **54**:2143~2150
- 12 G. K. DasMohapatra. A spectroscopic study of cerium in lithium-alumino-borate glass [J]. *Materials Letters*, 1998, **35**:120~125
- 13 Y. E. Sverchkov, B. I. Denker, G. V. Maximova *et al.*. Lasing parameters of GPI erbium glasses [C]. *SPIE*, 1992, **1627**:37~40