文章编号: 0258-7025(2005)03-0365-05

Yb^{3+}掺杂锌锗碲酸盐玻璃的热分析、光谱和激光性质

汪国年, 戴世勋, 张军杰, 胡丽丽, 姜中宏
(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要 设计了组成为 $0.70TeO_2$-$(0.20-x)ZnO$-$xGeO_2$-$0.05La_2O_3$-$0.025K_2O$-$0.025Na_2O$-$0.01Yb_2O_3$ (摩尔分数 $x=0$, 0.05, 0.10, 0.15 和 0.20)的碲酸盐激光玻璃,测试了热学性质、吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命。计算了 Yb^{3+} 离子的吸收截面、受激发射截面、荧光有效线宽等参数。结果表明,组成为 $0.70TeO_2$-$0.20GeO_2$-$0.05La_2O_3$-$0.025K_2O$-$0..025Na_2O$ 的玻璃具有优于著名的碲锌钠(TZN)玻璃的热稳定性, 高的受激发射截面(1.23 pm^2),长的荧光寿命(0.92 ms)和宽的荧光有效线宽(77 nm)。通过激光性能评价,最小抽运强度为 0.98 kW/cm^2,表明掺 Yb^{3+} 组份的碲酸盐玻璃是实现高能短脉冲可调谐激光器的理想增益介质。

关键词 材料;碲酸盐玻璃;光谱性质;经典方程;Yb^{3+} 离子
中图分类号 TQ 171.73+5 **文献标识码** A

Thermal, Spectra and Laser Properties of Yb:Zinc-Germanium-Tellurite Glasses for Laser

WANG Guo-nian, DAI Shi-xun, ZHANG Jun-jie, HU Li-li, JIANG Zhong-hong
(*Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai* 201800, *China*)

Abstract A series of new multi-component glasses of $0.70TeO_2$-$(0.20-x)ZnO$-$xGeO_2$-$0.05La_2O_3$-$0.025K_2O$-$0.025Na_2O$-$0.01Yb_2O_3$ (mole fraction $x=0$, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20) were presented. Thermal stability of the system, spectra and laser properties of Yb^{3+} ions were measured. The result shows that the composition glass of $x=0.20$ has good thermal stability, large stimulated emission cross-section of 1.23 pm^2 for the $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ transition, longer fluorescence lifetime of 0.92 ms, broad fluorescence effective linewidth of 77 nm and minimize pump intensity of 0.98 kW/cm^2. Evaluated from the good potential laser parameters, it is desirable for high-average power and short pulse tunable laser.

Key words materials; tellurite glass; spectroscopic property; empirical equation; Yb^{3+} ions

1 引 言

Yb^{3+} 离子由于具有能级结构简单、储能效率高、荧光寿命长、增益带宽宽以及在 970 nm 附近与固体二极管激光器抽运波长(900～1100 nm)耦合效果好等特点,在半导体激光器抽运的激光装置上具有广阔的应用前景[1]。作为 Yb^{3+} 掺杂的基质材料,传统熔石英和硅酸盐玻璃等基质由于其较低的掺杂浓度和较窄的增益带宽,已不能满足宽带调谐高能激光器及放大器的要求。碲酸盐玻璃具有较宽的红外透过范围、较低的声子能量、较高的稀土离子掺杂浓度等特性,近年来成为研究的热点[2~4]。特别是碲酸盐玻璃所具有的较大发射截面和较宽的荧光线宽是激光器和放大器的理想基质材料;但由于碲酸盐独特的三角双锥结构,热稳定性和化学稳定性还不太理想[5]。目前对 Yb^{3+} 掺杂碲酸盐玻璃的

收稿日期:2003-12-23; 收到修改稿日期:2004-08-17
基金项目:国家自然科学基金(60207006)和上海青年科技启明星项目(04QMX1448)资助项目。
作者简介:汪国年(1975—),男,中国科学院上海光学精密机械研究所博士研究生,主要从事稀土掺杂玻璃材料方面的研究。E-mail: wangwgn2942@mail.siom.ac.cn

研究相对较少，主要集中在二元和三元体系[6,7]；其中，碲锌钠玻璃（简称 TZN，0.75TeO_2-0.20ZnO-0.05Na_2O 摩尔分数）因热学和化学性质稳定、稀土离子溶解度高而被视为下一代玻璃激光器和放大器的理想基质[3]，但对该体系掺 Yb^{3+} 离子的光谱性质的研究尚少见报道。

以碲锌钠玻璃为基础，调整组成为 0.70TeO_2-(0.20 − x) ZnO-$x$$GeO_2-0.05La_2O_3-0.025K_2O-0.025Na_2O-0.01Yb_2O_3$（摩尔分数 x = 0，0.05，0.10，0.15 和 0.20 分别记为 TZG1～5）。通过 Yb^{3+} 离子掺杂对该系列玻璃的热学、光谱和激光参数进行了分析，评价了该多元碲酸盐玻璃作为新一代激光基质材料的可行性。

2 实验及测试

所用原料均为分析纯原料，其中 Yb_2O_3 纯度＞99.99%。精确称取原料约 30 g 混合均匀后倒入铂金坩埚中于 750～900 ℃左右的硅碳棒电炉中熔化 30～35 min，中间通氧气排水，搅拌澄清后，浇注在铁模上，移入预热到一定温度（T_g 以上 30 ℃左右）的马弗炉中退火至室温。退火后的玻璃加工成 10 mm×20 mm×1 mm 两大面抛光试样，用排水法测比重；V 棱镜法测试玻璃折射率；CRY-2 型差热分析仪（DTA）测试试样的转变温度（T_g）和初始析晶温度（T_x），升温速度为 10 ℃/min；Perkin Elmer Lambda900 光谱仪测试 870～1100 nm 处的吸收光谱；功率为 500 mW，输出波长为 940 nm 的半导体激光器作为激发源测试试样的荧光光谱。以上测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 物理性质

玻璃的密度和折射率的测定结果如图 1 所示，随着 GeO_2 逐渐替代 ZnO，玻璃的密度从 5.387 g/cm^3 呈线性增加到 5.430 g/cm^3，折射率由 1.989 增加到 2.058。当 GeO_2 逐渐取代 ZnO 时，由于 GeO_2 的分子量大于 ZnO，随着 GeO_2 含量从 0 增加到 0.20 摩尔分数，单位体积玻璃的平均分子量增加，玻璃的密度增加；同时玻璃的分子折射度 R 增加，因此折射率也相应增加。

表 1 给出了玻璃的转变温度 T_g，初始析晶温度 T_x，转变温度和初始析晶温度之差 $\Delta T(T_x - T_g)$ 三个温度参数。在 TZG 玻璃系列中，随着 GeO_2 含量的逐渐增多，T_g 依次上升，说明玻璃网络结构增强；当 GeO_2 的摩尔分数从 0～0.20 时，差热分析仪曲线上没有显示出初始结晶温度 T_x，表明玻璃热学性质非常稳定。ΔT 通常作为评价玻璃的形成能力或稳定性的参数。激光玻璃预制棒和光纤拉制是一个再加热的过程，在拉制过程中若出现析晶则会增加光纤的散射损耗从而降低光学性能。ΔT 越大则光纤拉制的工作范围越大，析晶的倾向就越小，所以玻璃基质的 ΔT 越大越好[8]。一般来说，ΔT＞100 ℃时拉制的光纤不易析晶。在 TZG 体系玻璃中，T_x 一直没有出现，说明本体系玻璃的热稳定性好于著名的碲锌钠玻璃[9]（ΔT = 118 ℃），非常适合光纤的拉制。

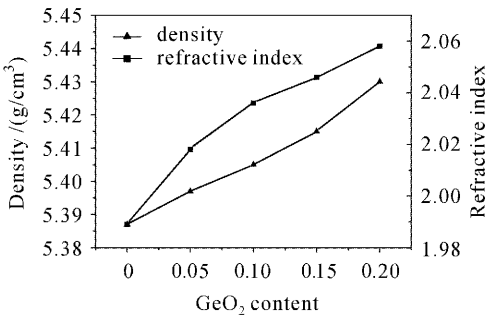

图 1 TZG 体系中不同 GeO_2 含量的折射率和密度

Fig. 1 Refractive index and density in different GeO_2 content of TZG system glasses

表 1 不同 GeO_2 含量对应的 TZG 玻璃的热学参数

Table 1 T_g, T_x and ΔT in different GeO_2 content TZG glasses

x	ρ /(g/cm^3)	n_d	T_g /℃	T_x /℃	$T_x - T_g$ /℃
0	5.387	1.989	335	—	∞
0.05	5.397	2.018	340	—	∞
0.10	5.405	2.036	346	—	∞
0.15	5.415	2.046	354	—	∞
0.20	5.430	2.058	366	—	∞

3.2 光谱性质

3.2.1 Yb^{3+} 离子的吸收特性

Yb^{3+} 离子 $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ 跃迁的吸收截面可计算为[10]

$$\sigma_{abs} = \frac{2.303\log(I_0/I)}{NL}, \tag{1}$$

其中 N 为稀土离子浓度（ions/cm^3），L 为试样厚度（mm），$\log(I_0/I)$ 为样品的吸收光密度。图 2 给出

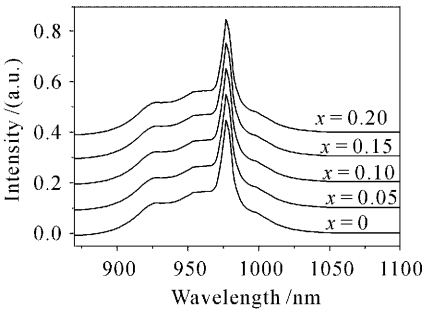

图 2　不同 GeO_2 含量的 TZG 系列试样的吸收光谱图

Fig. 2　Absorption spectra of Yb^{3+}-doped TZG system glasses

了当 $x=0,0.05,0.10,0.15$ 和 0.20 摩尔分数时样品的吸收截面。各种组份吸收截面形状基本相似，说明 GeO_2 含量的改变对 Yb^{3+} 离子在 ${}^2F_{7/2}\rightarrow{}^2F_{5/2}$ 跃迁的吸收截面影响不大；但随着 GeO_2 含量的逐渐增加，吸收截面峰值由 1.49 pm^2 增加到 1.62 pm^2。Yb^{3+} 离子的电子构型为 $4f^{13}$，它仅有两个能级状态，上能级 ${}^2F_{5/2}$ 和下能级 ${}^2F_{7/2}$。Yb^{3+} 玻璃的光谱特性由下能级 ${}^2F_{7/2}$ 的四个子能级和上能级 ${}^2F_{5/2}$ 的三个子能级之间的迁移决定。Yb^{3+} 离子的吸收强度受其近邻配位场的影响，配位场越不均匀，吸收强度越大[11]。根据文献[12]：在二元 TeO_2-ZnO 体系玻璃中，ZnO作为网络修饰剂存在。随着ZnO含量的增加，Te 原子的配位状态从 TeO_4 双三角锥配位经由 TeO_{3+1} 多面体配位转变到 TeO_3 三角锥体配位；体系中存在 Te－O－Te 桥氧和 Te－O－Zn，Zn－O－ZnO 非桥氧结构[12]。由于 GeO_2 是性质优良的玻璃形成剂[10]，可以推测，在 TeO_2-GeO_2 体系中，GeO_2 作为网络形成剂存在。随着 Ge^{4+} 增加，碲酸盐网络形成体变复杂，形成体结构变形加大，网络的无序性增加，导致 Yb^{3+} 离子的极化率增大，使 Yb^{3+} 近邻的非对称性增加，其配位场的不均匀程度相应增大。因此当 GeO_2 增加时，吸收截面相应增大。

3.2.2　Yb^{3+} 离子的发射特性

倒易法是利用玻璃吸收光谱来计算受激发射截面的方法，适合于计算能级结构简单、荧光光谱较弥散的稀土离子，计算公式为[13]

$$\sigma_{emi}(\lambda)=\sigma_{abs}(\lambda)\frac{Z_l}{Z_u}\exp\left(\frac{E_{zl}-hc\lambda^{-1}}{kT}\right),\qquad(2)$$

其中 Z_l，Z_u 分别代表下能级和上能级的配分函数，室温下 Z_l/Z_u 近似为简并度之比，约为 4/3；E_{zl} 为零线能量，对应 ${}^2F_{5/2}$ 和 ${}^2F_{7/2}$ 的最低斯塔克能态能量差，即 ${}^2F_{5/2}(1)$ 和 ${}^2F_{7/2}(1)$ 的能量差，相当于 $hc\lambda p^{-1}$；k 为玻尔兹曼常数，h 为普朗克常数，c 为真空中的光速。由于倒易法确定的受激发射截面是波长的函数，仅取决于吸收光谱，与荧光光谱测试结果无关，从而避免了荧光光谱测试中再吸收引起的误差。

表 2　不同 GeO_2 含量的 Yb^{3+} 掺杂 TZG 系列玻璃的光谱性质参数

Table 2　Spectroscopic parameters of Yb^{3+}-doped tellurite glasses with different GeO_2 content

x	λ_{zl} /nm	σ_p /pm^2	Σ_{abs} /10^4 pm^3	A_R /s^{-1}	$\Delta\lambda_{eff}$ /nm	λ_{em} /nm	σ_{em} /pm^2	τ_f /ms	$\sigma_{em}\tau_f$ /(pm^2 · ms)
0	977	1.49	5.24	2286	72.47	1006.5	1.06	0.98	1.04
0.05	977	1.56	5.59	2534	74.92	1007.0	1.10	0.97	1.06
0.10	977	1.57	5.64	2578	75.50	1007.0	1.13	0.95	1.07
0.15	977	1.59	5.70	2632	76.11	1008.0	1.17	0.94	1.10
0.20	977	1.62	5.77	2696	76.88	1008.0	1.23	0.92	1.13

Yb^{3+} 离子的自发辐射几率 (A_{rad})，积分吸收截面(Σ_{abs}) 和有效荧光线宽($\Delta\lambda_{eff}$) 可表示为[14]

$$A_{rad}=\frac{8\pi cn^2(2J'+1)}{\lambda_p^4(2J+1)}\Sigma_{abs},\qquad(3)$$

$$\Sigma_{abs}=\int\sigma_{abs}(\lambda)\mathrm{d}\lambda,\qquad(4)$$

$$\Delta\lambda_{eff}=\int\frac{I(\lambda)\mathrm{d}\lambda}{I_{max}},\qquad(5)$$

式中 n 为折射率，J 和 J' 为上、下能级总角动量，λ_p 为吸收峰值波长，$I(\lambda)$ 为受激发射强度，I_{max} 为受激发射强度最大值。表 2 列出了测量和计算的有关光谱性质参数。

图 3 为通过倒易法计算的在不同 GeO_2 含量的试样中 Yb^{3+} 离子在 940 nm 半导体激光器抽运下的受激发射截面。从图 3 和表 2 可见，不同 GeO_2 含量的 Yb^{3+} 离子发射截面的形状基本相似，截面峰值有所变化。发射主峰位置在 977 nm，次峰位置随着 GeO_2 含量的增加从 1006.5 nm 逐渐漂移到 1008 nm。当 GeO_2 的摩尔分数从 0 上升到 0.20 时，Yb^{3+} 的受激发射截面由 1.06 pm^2 增加到 1.23 pm^2，说明 GeO_2 对 ZnO 的替换有利于增加 Yb^{3+} 离子在 ${}^2F_{7/2}\rightarrow{}^2F_{5/2}$ 跃迁的受激发射截面。从式(2)中可以看出，其他条件不变，Yb^{3+} 离子的受激发射

截面与吸收截面成正比关系，随着吸收截面随 GeO_2 含量增加而增大，受激发射截面也相应增大。

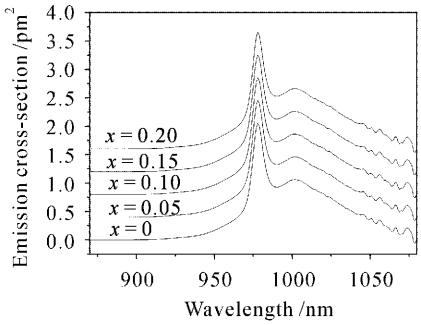

图 3 不同 GeO_2 含量的 TZG 系列试样的发射截面

Fig. 3 Emission cross-section of Yb^{3+}-doped TZG system

3.2.3 自发辐射寿命和荧光有效线宽

由于吸收光谱和发射光谱在 975～1025 nm 范围大量重叠，不可避免地会发生荧光捕获效应，延长了实测的荧光寿命。根据文献[15]，荧光捕获效应主要受样品厚度和稀土离子浓度影响。当样品厚度为 0.3 mm 左右时能大大减少荧光捕获效应。本实验的样品厚度均为 0.5 mm，测试荧光寿命时相对误差<10%，有效地抑制了荧光捕获效应。实测的自发辐射寿命 τ_f 见表 2。可以看出，当 GeO_2 的摩尔分数从 0 依次增加到 0.20 时，τ_f 呈逐渐下降的趋势(0.98→0.92 ms)。另外，本体系具有很宽的 $\Delta\lambda_{eff}$ 并随着 GeO_2 对 ZnO 的替换一直呈上升趋势(72.47→76.88 nm)。如此宽的荧光有效线宽并且具有高的吸收截面(在 977 nm 处为 1.62 pm^2)是短脉冲二极管抽运激光器和可调谐激光器的重要特征。

3.3 激光性能评价

从稀土离子的吸收发射特性可以估计该激光材料的潜在激光性能，主要参数有吸收、发射截面以及上能级荧光寿命。Yb^{3+} 离子只有两个能级($^2F_{7/2}$，$^2F_{5/2}$)，吸收光谱和发射光谱部分重叠，因此激光输出波长处的共振吸收对激光振荡的效率影响很大，其参数可表征为获得零增益所需的激发态最小粒子数 β_{min}，饱和抽运强度 I_{sat}，表示实现基态耗尽模式激光运行的难易、克服阈值功率所需最小抽运强度 I_{min}。从激光性能来说，I_{min} 值越小越好。计算公式为[14]

$$I_{min} = \beta_{min} \cdot I_{sat}, \tag{6}$$

其中

$$\beta_{min} = \frac{\sigma_{abs}(\lambda_{em})}{\sigma_{em}(\lambda_{em}) + \sigma_{abs}(\lambda_{em})}, \tag{7}$$

$$I_{sat} = \frac{hc}{\lambda_p \sigma_{abs}(\lambda_p)\tau_f}。 \tag{8}$$

表 3 Yb^{3+} 掺杂不同玻璃的光谱性质和激光性质

Table 3 Spectroscopic and laser properties of some laser glasses doped with Yb^{3+}

Glasses	σ_{em} pm^2	τ_f /ms	λ_{em} /nm	$\sigma_{em}\tau_f$ /pm^2 · ms	I_{min} /(kW/cm^2)
QX	0.70	2.00	1018	1.40	1.80
ADY	1.03	1.58	1020	1.63	1.12
LY	0.80	1.68	1028	1.35	1.95
PN	1.35	1.36	1035	1.83	0.59
PNK	1.08	2.00	1016	2.16	1.29
FP	0.50	1.20	1020	0.60	0.80
Our glass	1.23	0.92	1008	1.13	0.98

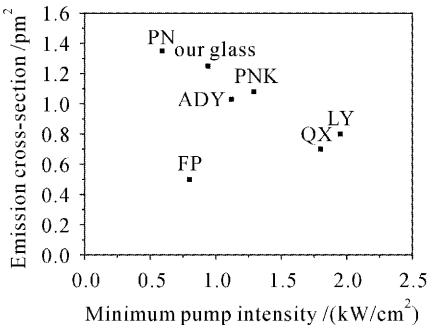

图 4 Yb^{3+} 掺杂不同玻璃的激光性能比较

Fig. 4 Comparison of laser properties with different glasses

为了评价本系列玻璃的激光性能，表 3 列出了 Yb^{3+} 掺杂不同玻璃基质的激发波长和激光性能参数[6,11,16~18]：最小抽运强度 I_{min}，受激发射截面 σ_{em}，实测荧光寿命 τ_f 和 $\sigma_{em}\tau_f$。荧光寿命越长，受激发射截面越大、最小抽运强度越小，则激光性能越好。图 4 示出了各种玻璃的受激发射截面和最小抽运强度。与本体系中的 TZG4 玻璃相比较，TZG4 玻璃阈值小，受激发射截面大，其激光性能与 PN 玻璃比较接近，高于其他系列的激光玻璃。

4 结 论

通过对 Yb^{3+} 掺杂 $0.70TeO_2$-$(0.20-x)ZnO$-$xGeO_2$-$0.05La_2O_3$-$0.025K_2O$-$0.025Na_2O$-$0.01Yb_2O_3$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15$ 和 0.20)玻璃的热稳定性、光谱性质和激光性能评价，结果显示当 $x=0.20$

时，玻璃具有优良的热稳定性、高的吸收和发射截面（分别为 1.62 pm^2 和 1.23 pm^2），宽的有效荧光线宽（78 nm）和长的荧光寿命（0.92 ms）以及低的阈值（0.98 kW/cm^2），表明 TZG4 体系玻璃是实现高能短脉冲可调谐激光器的理想增益介质。

参 考 文 献

1 L. C. Courrol, L. R. P. Kassab, A. S. Morais *et al.*. Study of the most suitable new glass laser to incorporate ytterbium: alkali niobium tellurite, lead fluorborate or heavy metal oxide [J]. *J. Luminescence*, 2003, **102-103**: 106～111

2 D. L. Sidebottom, M. A. Hruschka, B. G. Potter *et al.*. Structure and optical properties of rare earth-doped zinc oxyhalide tellurite glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, **222**: 282～289

3 J. S. Wang, E. M. Vogel, E. Snitzer. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices [J]. *Opt. Mater.*, 1993, **3**(3): 187～203

4 Liu Zhuping, Dai Shixun, Hu Lili *et al.*. Study on spectroscopy of Yb^{3+} and Er^{3+} co-doped phosphate glasses [J]. *Chinese J. Lasers*, 2001, **A28**(5): 467～470
柳祝平，戴世勋，胡丽丽 等. Yb^{3+}，Er^{3+}共掺磷酸盐钾玻璃光谱性质研究[J]. 中国激光, 2001, **A28**(5): 467～470

5 El-Mallawany Raouf. Tellurite glasses, Part 2. Anelastic, phase separation, Debye temperature and thermal properties [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 1999, **60**(2): 103～131

6 Chun Jiang, Fuxi Gan, Junzhou Zhang *et al.*. Yb: tellurite laser glass with high emission cross-section [J]. *Mater. Lett.*, 1999, **41**(4): 209～214

7 Xian Feng, Changhong Qi, Fengying Lin *et al.*. Tungsten-tellurite glass: a new candidate medium for Yb^{3+}-doping [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, **256&257**: 372～377

8 L. Neindre, S. Jiang, B.-C. Hwang. Effect of relative alkali content on absorption linewidth in erbium-doped tellurite glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, **255**(1): 97～102

9 Yang Jianhu, Dai Shixun, Hu Lili *et al.*. Influence of Ce^{3+} ion on the spectroscopic properties of Er^{3+}-doped tellirite glass [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(3): 267～270
杨建虎，戴世勋，胡丽丽 等. Ce^{3+}离子对掺 Er^{3+}碲酸盐玻璃光谱性质的影响[J]. 中国激光, 2003, **30**(3): 267～270

10 H. Takebe, T. Murata, K. Morinaga. Compositional dependence of absorption and fluorescence of Yb^{3+} in oxide glasses [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**(3): 681～687

11 X. Zou, H. Toratani. Evaluation of Spectroscopic properties of Yb^{3+}-doped glasses [J]. *Phys. Rev. B*, 1995, **52**(22): 15889～15897

12 G. D. Khattak, M. A. Salim. X-ray photoelectron spectroscopic studies of zinc-tellurite glasses [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2002, **123**(4): 47～55

13 D. E. McCumber. Theory of phonon-terminated optical masers [J]. *Phys. Rev.*, 1964, **136**(3): 954～961

14 Guonian Wang, Shiqing Xu, Shixun Dai *et al.*. Thermal stability, spectra and laser properties of Yb: lead-zinc-tellurite oxide glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2004, **336**(3): 102～106

15 Shixun Dai, Jianhu Yang, Lei Wen *et al.*. Effect of radiative trapping on measurement of the spectroscopic properties of Yb^{3+}: phosphate glasses [J]. *Journal of Luminescence*, 2003, **104**(1-2): 55～63

16 V. Petrov, U. Griebner, D. Ehrt *et al.*. Femtosecond self mode locking of Yb: fluride phosphate glass laser [J]. *Opt. Lett.*, 1997, **22**(6): 408～410

17 R. Koch, W. A. Clarhson, D. C. Hanna *et al.*. Efficient room temperature cw Yb: glass laser pumped by a 946 nm Nd: YAG laser [J]. *Opt. Commun.*, 1997, **134**: 175～178

18 L. D. Deloach, S. A. Payne, L. K. Smith *et al.*. Laser and spectroscopic properties of $Sr_5(PO_4)_3F$: Yb [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1994, **11**(2): 269～276