

Yb^{3+} 掺杂的硅酸盐玻璃的物理性质和光谱性质

张佳新 祁长鸿 林凤英 胡和方

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要 详细研究了碱金属氧化物 K_2O 和 Na_2O 、碱土氧化物 CaO 、 SrO 、 BaO 以及 La_2O_3 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 氧化物对 Yb^{3+} 掺杂的硅酸盐玻璃的性质的影响, 尤其是对荧光寿命和受激发射截面的影响。考虑了荧光捕获效应对测量寿命的影响, 对高浓度掺杂 Yb^{3+} 的玻璃中的寿命猝灭现象作出了解释, 在所研究的硅酸盐玻璃中获得了较长荧光寿命和较大的受激发射截面。

关键词 Yb^{3+} 离子, 硅酸盐系统, 荧光寿命, 发射截面, 荧光捕获效应, 寿命猝灭。

1 引言

硅酸盐玻璃是最为常用的玻璃系统, 具有化学稳定性好、机械强度高等优点。而 Yb^{3+} 离子本身更有许多优点: Yb^{3+} 的能级结构简单, 只有 $F_{1/2}$ 基态和 $F_{3/2}$ 受激态, 浓度猝灭引起的交叉弛豫不会对受激发射和激发波长有影响^[1]; 没有激发态吸收(ESA)和多声子吸收; Yb^{3+} 离子吸收带较宽, 适合多种抽运机制。掺杂 Yb^{3+} 的晶体和玻璃用 InGaAs 激光二极管作为抽运源可获得高效输出^[1]。宽的荧光谱带使激光放大作用能在较宽的光谱区发生, Yb^{3+} 能提供 975~1200 nm 光谱区的放大^[2], 在用激光二极管和钛宝石激光器抽运的 Yb^{3+} 掺杂的石英光纤中获得了宽范围的激光输出^[3, 4]。此外染料激光器和高功率 Nd^{3+} 激光器也可以作为其抽运源。 Yb^{3+} 离子还能提供高输出功率和实现高浓度掺杂。这些优点是大多数稀土离子所没有的。由于掺杂 Yb^{3+} 的玻璃材料的荧光光谱有较大的光谱宽度, 利于激光脉冲的压缩, 产生高功率脉冲, 因此 Yb^{3+} 是下一代惯性约束核聚变(ICF) 中所感兴趣的激光工作离子^[1]。

由于硅酸盐玻璃具有优良的物理化学性质, 制备相对容易, 所以掺杂 Yb^{3+} 的激光玻璃材料受到越来越多的重视。它的缺点是熔炼温度一般较高, 受到污染的程度大, 除一般杂质外, 在使用铂坩埚熔炼时, 混入玻璃的铂粒子也增多。在我们所选择的体系中, 各样品的 SiO_2 摩尔分数为 0.70~0.75。研究了 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 BaO 、 La_2O_3 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 各种氧化物对玻璃性质的影响。

2 实验

样品制备:

选择了以 $75\text{SiO}_2 \cdot (12.5 - x)\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot 12.5M\text{O}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 为主要玻璃的体系进行实验, 摩尔组成比例见表 1。原料为化学纯(CP)级别的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 H_3BO_3 、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 SrCO_3 、 La_2O_3 、 Sb_2O_3 。每个玻璃样品均加入质量分数为 0.02 的 Yb_2O_3 。 Sb_2O_3 作为澄清剂引入, 质量分数为 0.005。所用 Yb_2O_3 的纯度为 99.95%。玻璃料为 150 g, 在铂坩埚中熔炼, 熔炼温度为 1450~1510°C, 搅拌 15~25 min。熔炼时间约 2.5~3.0 h, 玻璃于 580~600°C 退火。加工样品大小为 20 mm × 30 mm × 8 mm。利用阿基米德法测量密度 ρ , 以蒸馏水作为浸没液体。使用阿贝仪测量折射率 n_D 和阿贝数 v 。吸收光谱用 PERKIN-ELMER Lambda 9 分光光度计测量, 荧光光谱用 969 nm 波长的激光二极管抽运, 荧光通过光栅单色仪后由光电倍增管接收, 在脉宽 40 μs 的二极管抽运下, 在波长为 1.008 μm 处测得荧光寿命, 这一波长与受激发射截面 σ_{emi} 所在波长接近。

Table 1. Glass composition/Molar fraction

sample No.	SiO_2	K_2O	Na_2O	SrO	CaO	BaO	La_2O_3	B_2O_3	Al_2O_3	Yb_2O_3
SKN ₀	75	12.5	0	12.5						*
SKN ₁	75	10.0	2.5	12.5						*
SKN ₂	75	7.5	5.0	12.5						*
SKN ₃	75	5.0	7.5	12.5						*
SKN ₄	75	2.5	10.0	12.5						*
SKN ₅	75	0	12.5	12.5						*
SrL ₁	75	7.5	5	12.5			2			*
SrL ₂	75	7.5	5	12.5			4			*
SrL ₃	75	7.5	5	12.5			6			*
SrL ₄	75	7.5	5	12.5			8			*
SrL ₅	75	7.5	5	12.5			10			*
CaL ₁	75	7.5	5		12.5		2			*
BaL ₁	75	7.5	5			12.5	2			*
YL ₀	75	7.5	5	12.5			0			4
YL ₁	75	7.5	5	12.5			1			3
YL ₂	75	7.5	5	12.5			2			2
YL ₃	75	7.5	5	12.5			3			1
AL ₁	75	7.5	5	12.5			2		2	*
BL ₁	75	7.5	5				2	12.5		*

Note: Mass fraction of Sb_2O_3 in every sample is 0.005, mass fraction of Yb_2O_3 in sample labeled with '*' is 0.02 (corresponding molar fraction is about 0.0035)

3 理 论

吸收截面由下式给出^[1]

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{2.303 \log (I_0/I)}{Nl}, \quad (1)$$

I_0 为入射光强度, I 为透射光强度, N 为掺杂 Yb^{3+} 的粒子数, l 为样品厚度。计算受激发射截面 σ_{emi} , 使用菲希特鲍尔-拉登堡(Füchtbauer-Ladenburg)方程

$$\sigma_{\text{emi}}(\lambda_p) = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta \lambda_{\text{eff}}} A [(\bar{F}_{\%}); (\bar{F}_{\%})], \quad (2)$$

c 为光速, n 是波长为 λ_p 时的折射率, n 值的计算利用 Fujino 等人^[5] 所用的近似方法。 $\Delta \lambda_{\text{eff}}$ 为通过对 $\bar{F}_{\%} - F_{\%}$ 的荧光谱带积分、并对峰值强度归一化得到有效发射线宽。在本文的玻璃体系中, 此值只有轻微的波动, 故 $\Delta \lambda_{\text{eff}}$ 均取 48 nm。

$$A = \frac{32}{3} \frac{\pi c}{\lambda^4} n^2 \Sigma_{\text{abs}}, \quad (3)$$

$\bar{\lambda}$ 为吸收带的平均波长, n 是该波长下的折射率, 将(3)式代入(2)式得到

$$\sigma_p = \frac{4 \Sigma_{\text{abs}}}{3 \Delta \lambda_{\text{eff}}}, \quad (4)$$

亦即 Weber^[6] 所采用的计算公式。

其中,

$$\Sigma_{\text{abs}} = \int \sigma_{\text{abs}}(\lambda) d\lambda, \quad (5)$$

寿命 τ 由下式计算

$$\tau_R = \frac{1}{A}, \quad (6)$$

宽的荧光峰处的发射截面 σ_s 在硅酸盐玻璃中出现于 1.006 μm 附近。它与 σ_p 的关系可由下式得到

$$\frac{\sigma_s}{\sigma_p} = \left(\frac{n_p}{n_s} \right)^2 \left(\frac{\lambda_s}{\lambda_p} \right)^5 \left[\frac{(dI/d\lambda)_s}{(dI/d\lambda)_p} \right]. \quad (7)$$

通过对各样品的荧光谱微分分析可得到 σ_s/σ_p 的比值。

4 结果和讨论

4.1 密度和折射率

折射率和密度与玻璃组分变化之间的关系分别示于图 1 和图 2。除 YL 型号样品之外, SrL、SKN 型号样品的密度和折射率的变化规律是一致的。SrL 型玻璃系列密度随着加入的阳离子半径的增大而增大, 这因为原子量大的金属离子更有利于对网络填充。根据洛伦兹-洛伦茨(Lorentz-Lorenz)公式, SrL 型玻璃折射率的增大反映了随金属离子半径的增大金属离子极化率与分子体积之比的增大。SKN 型玻璃中 Na₂O 和 K₂O 的性质差别不大, 所以没有性质上的明显波动。该系统中样品 SKN₂ 具有最小的密度和折射率。从图 1 和 2 可看出, YL 型玻璃的折射率和密度出现了反常现象, 折射率和密度变化趋势相反。根据镧系收缩现象, 离子

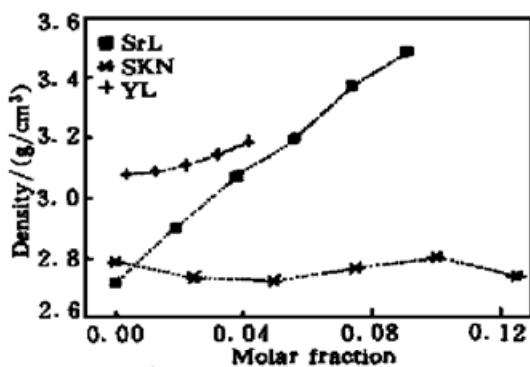


Fig. 1 Density vs. changing components of glass sample of each system

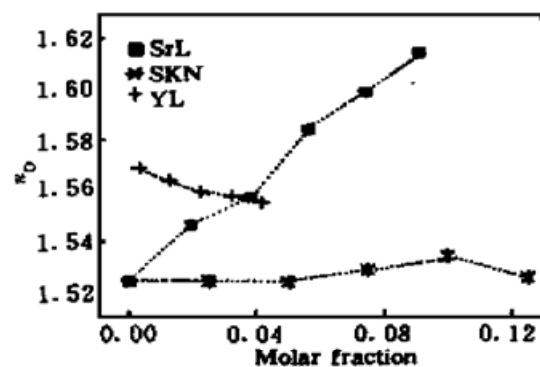


Fig. 2 Refractive index vs. changing components of glass sample of each system

半径 $R_{\text{La}}^{3+} > R_{\text{Yb}}^{3+}$ 。而 Yb 的原子量大于 La 的原子量, 对网络的填充程度更有利, 故密度随 Yb_2O_3 的含量增加而增大。对于折射率, 必须考虑两方面相反的因素的作用: 一方面, 阳离子与氧离子键力随阳离子半径的增加而减小, 所以阳离子半径增大时不仅本身极化率大, 而且也使与之配位的氧离子的极化率也增大, 对玻璃折射率的贡献也增大。这将导致含 La^{3+} 的玻璃具有较大的折射率。另一方面, 从离子结构上看, La^{3+} 离子为惰性气体型, Yb^{3+} 离子为非惰性气体型, 因为同属镧系, 离子半径是 $R_{\text{La}}^{3+} > R_{\text{Yb}}^{3+}$, 故 Yb^{3+} 离子极化力大于 La^{3+} 离子。这将导致含 Yb^{3+} 的玻璃具有较大的折射率。综合两方面的因素, 作者认为, 第一方面的因素是起主要作用的, 所以会有如图 2 所示的结果。各个玻璃样品的阿贝数在 44~46 之间。

4.2 光谱峰值位置

观察各玻璃样品的吸收光谱和荧光光谱, 发现光谱线型基本一致, 说明影响光谱线型的主要因素是玻璃的基质组成。各样品吸收峰都为两个, SKN、SrL 系统的样品次吸收峰位置在 906~907 nm 之间, 主吸收峰在 973~975 nm 之间。YL 系统的玻璃样品次吸收峰在 906.6~908.4 nm, 主吸收峰位于 974~976 nm 左右。由于高浓度掺杂时存在着 Yb^{3+} 的自吸收对荧光光谱的强度和的影响, 结果是使荧光强度减小, 自吸收产生的红移使荧光峰位向长波略有移动。图 3 为所研究体系中具有代表性的样品 SrL₁ 的吸收和荧光光谱。其吸收峰位分别为 906 nm 和 973.6 nm, 荧光峰位分别为 974 nm 和 1006 nm。各样品荧光谱与吸收谱成近似轴对称, 对于各样品荧光光谱, 荧光峰位分别位于 974~975 nm 和 1006 nm 附近。

4.3 荧光寿命和受激发射截面

本文中以 τ_{em} 、 τ_{rad} 、 Σ_{abs} 和 σ_s 分别用来表示测量的荧光寿命、理论荧光寿命、积分吸收截面和 1.006 μm 处的受激发射截面。测量的荧光寿命 τ_{em} 与变化组分之间的关系示于图 4。理

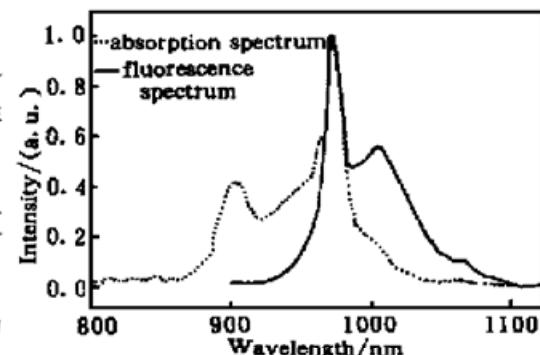


Fig. 3 Normalized absorption and fluorescence spectra of sample SrL₁ with composition 75SiO₂-7.5K₂O-Na₂O-12.5SrO-La₂O₃-0.38Yb₂O₃

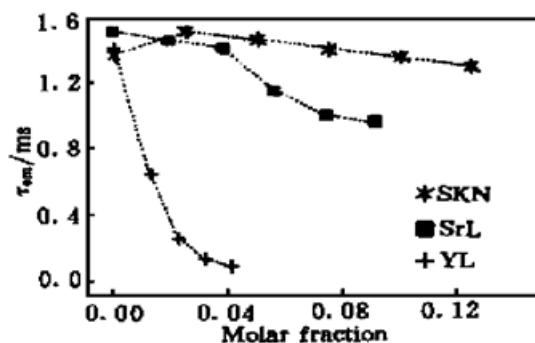


Fig. 4 The relationship between measured lifetimes and changing contents in glass system of SKN、SrL and YL. SrL₂ was also plotted in the curve corresponding to YL system in this figure to give comparison. For SrL₂ can also be regarded as one sample of YL glass system

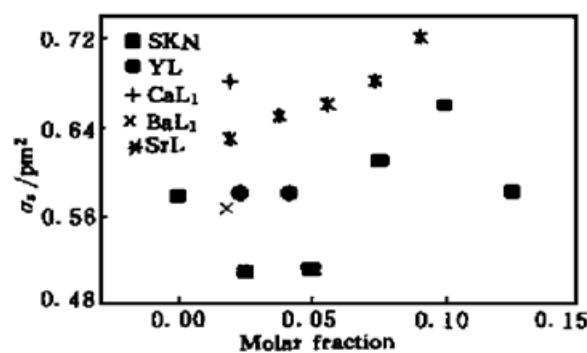


Fig. 5 Stimulated emission cross section of each samples

论的受激发射截面示于图 5。在系统 SKN 中以 Na_2O 逐渐取代 K_2O , 当摩尔比 $x(\text{Na}_2\text{O})/x(\text{K}_2\text{O}) = 4$ (两者总摩尔分数为 0.125)时得到最大发射截面 $\sigma_s = 0.6613 \text{ pm}^2$ 和较小的荧光寿命 $\tau_{\text{em}} = 1.35 \text{ ms}$, $x(\text{Na}_2\text{O})/x(\text{K}_2\text{O}) = 0.25$ 时得到最小发射截面 $\sigma_s = 0.51 \text{ pm}^2$ 和最长的荧光寿命 $\tau_{\text{em}} = 1.50 \text{ ms}$ 。系统 SrL 中随 La_2O_3 的增加荧光寿命逐渐下降, 受激发射截面 σ_s 逐渐增大。在 La_2O_3 的摩尔分数超过 0.04 时, 荧光寿命下降更加明显。系统 YL 中出现了明显的寿命猝灭现象。尽管 Yb_2O_3 不存在交叉弛豫, 但在本系统中 Yb_2O_3 的质量分数最大达到了 0.20(摩尔分数为 0.04)。所用的 Yb_2O_3 的纯度为 99.95%, 所含的少量杂质很可能是其他的稀土离子, 这些杂质离子形成了主要的猝灭中心。 Yb^{3+} 浓度增大, 使离子间距离缩短, 而共振传递作用是随 Yb^{3+} 之间的距离缩短而加强的, 因此共振传递造成能量转移到杂质猝灭中心的几率大大增加, 荧光寿命也就显著下降。当然高浓度时可能会存在合作上转换, 也可能是导致寿命下降的原因之一, 这需要得到进一步实验证实。根据文献[7], 掺杂 Yb^{3+} 的石英玻璃的荧光寿命和受激发射截面分别为 $\tau_{\text{em}} = 0.800 \text{ ms}$, $\sigma_{\text{emi}} = 0.55 \text{ pm}^2$ 。与之相比, 以 $75\text{SiO}_2 \cdot (12.5 - x)\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot 12.5\text{SrO}$ 为主要体系大多数玻璃都相对具有较长的荧光寿命和较大的受激发射截面。数据见表 2。

Table 2. Refractive index, Peak stimulated emission cross sections, lifetimes both calculated and measured and integrated absorption cross section for the $F_{3/2} \rightarrow F_{1/2}$ at 300 K of each sample

sample No.	n_D	σ_s / pm^2	$\tau_{\text{em}} / \text{ms}$	$\tau_{\text{rad}} / \text{ms}$	$\Sigma_{\text{abs}} / (10^4 \text{ pm}^3)$
SKN ₀	1.5272	0.58	1.36	0.99	4.01
SKN ₁	1.5250	0.51	1.50	1.15	3.47
SKN ₂	1.5240	0.51	1.45	1.14	3.52
SKN ₃	1.5260	0.61	1.40	0.94	4.23
SKN ₄	1.5330	0.66	1.35	0.87	4.53
SKN ₅	1.5170	0.58	1.30	1.01	4.00
SrL ₁	1.5465	0.63	1.45	0.90	4.31
SrL ₂	1.5682	0.65	1.40	0.86	4.43
SrL ₃	1.5842	0.66	1.15	0.83	4.50
SrL ₄	1.5980	0.68	1.00	0.79	4.65
SrL ₅	1.6137	0.72	0.96	0.73	4.92
CaL ₁	1.4992	0.68	1.40	0.89	4.56
BaL ₁	1.5630	0.57	1.60	0.97	3.81
YL ₃	1.5634	-	0.64	-	-
YL ₂	1.5592	0.58	0.25	0.97	3.96
YL ₁	1.5576	-	0.13	-	-
YL ₀	1.5554	0.58	0.09	1.00	3.98
BL ₁	1.4760	0.77	1.40	0.70	5.17
AL ₁	1.5180	0.65	1.50	0.91	4.32

通过改变等量的碱土氧化物, 制备出三个样品 CaL₁、BaL₁ 和 SrL₁。它们的受激发射截面 σ_s 随着碱土金属离子半径增大的顺序而减小为 $\sigma_s(\text{CaO}) > \sigma_s(\text{SrO}) > \sigma_s(\text{BaO})$, 荧光寿命则相反, 为 $\tau(\text{BaO}) > \tau(\text{SrO}) > \tau(\text{CaO})$, 见图 4 和图 5。这与文献[1]报道是一致的。而把 B_2O_3 、 Al_2O_3 和 SrO 三个氧化物放在一起比较时, 它们在 BL₁、AL₁、和 SrL₁ 三个样品中对增大发射

截面 σ_s 的影响顺序是 $\sigma_s(\text{B}_2\text{O}_3) > \sigma_s(\text{Al}_2\text{O}_3) > \sigma_s(\text{SrO})$, 对荧光寿命影响顺序则为 $\tau(\text{Al}_2\text{O}_3) > \tau(\text{SrO}) > \tau(\text{B}_2\text{O}_3)$ 。 B_2O_3 的加入明显提高发射截面 σ_s , 荧光寿命略有下降。

对比测量的荧光寿命 τ_{em} 和计算的荧光寿命 τ_{rad} , 可发现 τ_{em} 明显大于 τ_{rad} 。一个很有力的解释是因为存在着荧光捕获效应^[8]。当荧光光谱与基态的吸收光谱有较大的光谱重叠区时, 光子从亚稳态产生的自发发射被基态离子再吸收。这些初始的激发态离子就通过自发发射更多的光子而弛豫, 这些光子被再吸收, 那么整个过程就被重复。总的结果是从块状的样品测得的荧光寿命比相应单个孤立离子的要长。在测量中, 由于这种因素的存在, 可使测量结果增大 30%^[8]。在这样的情况下计算得到的理论寿命将非常接近真实值, 故更加具有参考价值。因为受激发射截面的计算方法中并未直接采用测量寿命 τ_{em} , 故 σ_s 值的可靠性不会受到这种不利因素的明显影响。高浓度掺杂情况下测量的荧光寿命则明显小于理论寿命是因为寿命猝灭因素占主要的结果。这就是说在寿命猝灭因素占主要地位时, 这种衡量方法不适用, 例如本文中高浓度掺杂的 YL 系统样品的情况。

结 论 1) Na_2O 和 K_2O 对玻璃的光谱性质有较大的影响, 两者加入比例在 SKN 型玻璃中对荧光寿命的影响有一个最佳值: $x(\text{Na}_2\text{O})/x(\text{K}_2\text{O}) = 4$ 时得到最大的荧光寿命。这说明玻璃网络修饰体组成对荧光寿命的影响存在最佳的浓度配比情况, 即组成对性质的影响是非线性的, 或者并不完全符合加和法的原则。SKN 型玻璃中荧光寿命是 $\tau_{\text{em}}(\text{SKN}_0) > \tau_{\text{em}}(\text{SKN}_5)$, 说明了在提高寿命方面 K_2O 的作用大于 Na_2O 。

2) 碱金属氧化物和碱土金属氧化物在玻璃中对荧光寿命和受激发射截面的影响呈现以下的规律: 金属离子半径增大使玻璃的吸收截面和受激发射截面增大, 但荧光寿命则随这些离子半径的增大而减小。增加 La_2O_3 使受激发射截面 σ_s 增加同时使荧光寿命 τ 下降。加入 Al_2O_3 对光谱性能没有明显的影响, 但可期望它会提高玻璃的化学稳定性。在 BL 型玻璃中以玻璃形成体 B_2O_3 代替 SrL 型玻璃中的碱土金属氧化物使网络形成体的摩尔分数达到 0.87, 寿命略有下降, 受激发射截面却有较大的提高。

3) 考虑到荧光捕获效应的存在, 认为理论计算的荧光寿命和受激发射截面具有很好的可靠性。

参 考 文 献

- [1] Takebe H, Murata T, Morinaga K. Compositional dependence of absorption and fluorescence of Yb^{3+} in oxide glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**(3): 681~687
- [2] Paschohra R, Nilsson T, Tropper A C et al.. Ytterbium-doped fiber amplifiers. *IEEE J. Quantun. Electron.*, 1997, **QE-33**(7): 1049~1056
- [3] Capontsev V P, Samartsev I E, Zayats A A et al.. Laser-diode pumped Yb-doped monomode tunable fibre laser. WC1-1, *Advanced Solid State Lasers*, Hiltonhead, March 1991.
- [4] Hanna D C, Percival R M, Perry I R et al.. Yb-doped monomode fibre laser: Broadly tunable operation from 1.010 μm to 1.162 μm and 3-level operation at 974 nm. *J. Modern Opt.*, 1990, **37**(4): 329~331
- [5] Fujino S, Takebe H, Morinaga K. Measurements of refractive index and factors affecting dispersion in oxide glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78**(5): 1179~1184
- [6] Weber M J, Lynch J E, Blackburn D H et al.. Dependence of the stimulated emission cross section of Yb^{3+} on host glass composition. *IEEE J. Quantum. Electron.*, 1983, **QE-19**(10): 1600~1608
- [7] Zou Xuelu, Hisayoshi T. Evaluation of spectroscopic properties of Yb^{3+} -doped glasses. *Phys. Rev. (B)*, 1995,

52(22) : 15889~ 15897

- [8] Sumida D S, Fan T Y. Effect of radiation trapping on fluorescence lifetime and emission cross section measurements in solid-state laser media. *Opt. Lett.*, 1994, 19(17) : 1343~ 1345

Spectroscopic and Physical Properties of Yb^{3+} -Doped Silicate Glasses

Zhang Jiaxin Qi Changhong Lin Fengying Hu Hefang

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

(Received 9 December 1998; revised 26 March 1999)

Abstract Alkali oxides K_2O , Na_2O and alkaline-earth oxides CaO 、 SrO 、 BaO , and La_2O_3 , Al_2O_3 、 B_2O_3 are used in Yb^{3+} -doped silicate glasses, their effects on physical and spectroscopic properties are studied, especially the lifetime and stimulated emission cross-section. Effect of radiation trapping on measured fluorescence lifetime is considered. Explanation of lifetime quenching in case of high level Yb^{3+} -doped glasses is given and relative long lifetime and large stimulated emission cross-section are obtained in our experiments.

Key words Yb^{3+} ions, silicate glass, lifetime, stimulated emission cross-section, radiation trapping, lifetime quenching.