

掺镱硼酸盐激光玻璃的光谱性质*

戴世勋 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)

泉谷彻郎

(松下电子部品株式会社, 日本大阪 571-8506)

摘 要 测试了掺镱硼酸盐玻璃的吸收光谱和荧光光谱; 计算了掺镱硼酸盐玻璃光谱参数; 讨论了网络修饰体种类、 B_2O_3 含量和高价离子 La^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 氧化物的引入对掺镱硼酸盐玻璃光谱性质的影响, 通过两种不同的方法对其受激发射截面进行计算, 对结果进行了比较和分析。

关键词 掺镱激光玻璃, 掺镱硼酸盐玻璃, 光谱特性。

1 引 言

掺 Yb^{3+} 激光材料能级简单, 储能效率高, 荧光寿命长, 加之它在 970 nm 附近有一强吸收峰, 能与 InGaAs 二极管抽运波长 (900~1100 nm) 有效地耦合^[1]等优点, 使它在半导体阵列抽运的高功率激光装置上具有良好的应用前景。近年来, 国内外开展了许多 Yb^{3+} 激光材料的研究^[2~4]。Weber^[5]通过对氧化物为基质的 Yb^{3+} 玻璃的研究发现, 硼酸盐玻璃的受激发射截面较大。Izumitani 等^[2]在掺镱硼酸盐玻璃中得到了受激发射截面大、荧光寿命长和非线性折射率小的 Yb^{3+} 激光玻璃。本文研究了掺镱硼酸盐玻璃的吸收光谱和荧光光谱, 讨论了 B_2O_3 含量、网络修饰体种类和高价离子 La^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 的引入对光谱性质的影响, 通过两种不同的计算方法对掺镱硼酸盐玻璃的受激发射截面进行计算并对结果进行了比较和分析。

2 实 验

选取 $xB_2O_3 \cdot (94-x)BaO \cdot 5R_mO_n \cdot 1Yb_2O_3$ 和 $xB_2O_3 \cdot (94-x)ZnO \cdot 5R_mO_n \cdot 1Yb_2O_3$ ($R = La, Ti, Nb, Ta$) 玻璃系列 (摩尔分数 $\times 10^{-2}$, 下同)。玻璃熔制实验用纯度优于 99.6% 的 H_3BO_3 、 ZnO 、 $BaCO_3$ 、 TiO_2 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 和高纯度 Yb_2O_3 (纯度优于 99.9%) 作为原料, 按配方称取原料约 100 g 放入 100 ml 的铂坩埚中于 1300℃ 左右的硅碳棒电炉中熔化 30~35 min, 然后搅拌 30 min, 通氧气 30 min, 澄清 15 min 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。将玻璃加工成尺寸为 10 mm \times 10 mm \times 2

* 国家科委 863 高科技项目。

收稿日期: 1999-03-04

mm 二大面抛光的样品。用排水法测其体积质量; 玻璃的吸收光谱用 PERKIN-ELMER LANBDA 9 型分光光度仪测得; 发射光谱是用波长为 $0.97 \mu\text{m}$ 、输出功率为 500 mW 的 In-GaAs 半导体二极管作为泵浦光源测试的; 发光信号通过探测器、单色仪并经光电倍增管放大后, 分别传递到记录仪和示波器, 以记录荧光光谱和测定荧光寿命。

3 结果与讨论

3.1 理论基础

Yb^{3+} 离子的电子构型为 $4f^{13}$, 它仅有两个能级状态, 即上能级 $^2F_{5/2}$ 和下能级 $^2F_{7/2}$ 。由于玻璃的低对称性结构, $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 能级只有克拉默斯简并, 掺 Yb^{3+} 玻璃的光谱特性由下能级 $^2F_{7/2}$ 的四个状态和上能级 $^2F_{5/2}$ 的三个状态之间的迁移所决定, 掺 Yb^{3+} 玻璃的能级图见图 1。

图 2 给出了四个掺 Yb^{3+} 硼酸盐玻璃的吸收曲线, 吸收峰位于 974 nm , 在 $920 \sim 940 \text{ nm}$ 范围有一较为弥散的吸收次峰。 974 nm 的吸收峰对应 Yb^{3+} 离子 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 两能级的最低斯塔克能态之间的跃迁, 如图 1 所示, 用 $^2F_{7/2}(1) \rightarrow ^2F_{5/2}(1)$ 来表达。由于来自基态 $^2F_{7/2}$ 的强吸收, 掺 Yb^{3+} 玻璃的荧光光谱形状和荧光衰减都会受到影响, 因此测定掺 Yb^{3+} 玻璃的荧光光谱及荧光寿命时要从样品的前端面激发, 样品也要尽可能薄 ($1 \sim 2 \text{ mm}$) 以减少自吸收对荧光测试结果的影响。

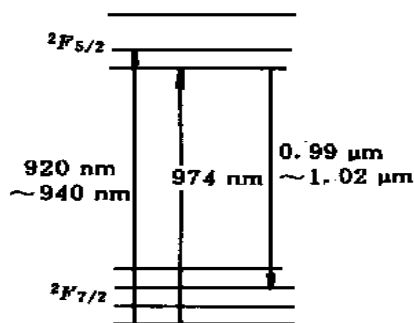


Fig 1 Energy level diagram of Yb^{3+} glass

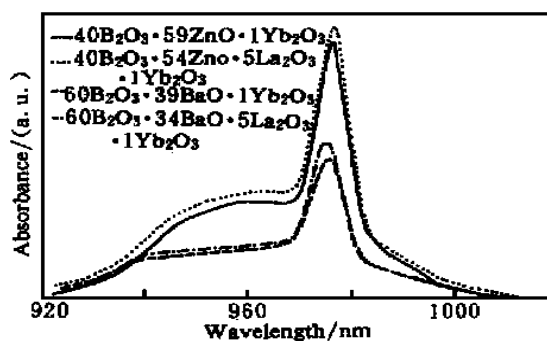


Fig 2 Absorption spectra of ytterbium borate glasses

已有研究表明掺 Yb^{3+} 玻璃受激发射截面主要取决于积分吸收截面^[3]。玻璃的积分吸收截面越大, 相应的受激发射截面就越大。积分吸收截面 Σ_{abs} 定义如下^[3]:

$$\Sigma_{\text{abs}} = \int \sigma_{\text{abs}}(\lambda) d\lambda = \int \frac{303 \log(I_0/I)}{N l} d\lambda \quad (1)$$

式中 σ_{abs} 为吸收截面, $\log(I_0/I)$ 为玻璃吸收系数, N 为玻璃单位体积中 Yb^{3+} 离子浓度, l 为样品的厚度。

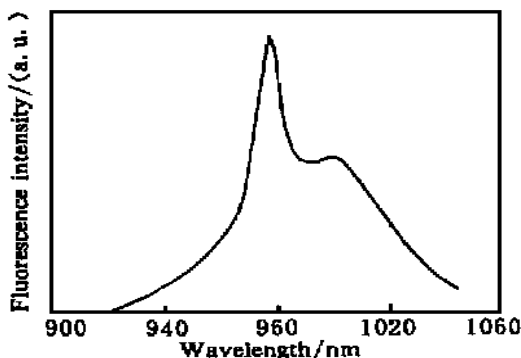


Fig 3 The measured emission spectrum of $40\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 54\text{ZnO} \cdot 5\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$ glass

对于具有简单二能级的掺 Yb^{3+} 玻璃, Judd-O'flet 理论不能用于计算它的受激发射截面。这里引用两种方法计算掺 Yb^{3+} 玻璃的受激发射截面。一种是由 Weber^[5] 提出的根据测定的吸收光谱和荧光光谱计算受激发射截面的方法, 简称 Weber 法。另一种是仅由吸收光谱来推算受激发射截面的倒易法^[6]。掺 Yb^{3+} 玻璃的荧光光谱见图 3。荧光主峰位于 974 nm 附近, 对应的是 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 的最低能态之间的跃迁。在 $0.99 \sim 1.02 \mu\text{m}$ 附近有一个较为弥散的次峰, 它对应 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 的简并能级迁移。Weber 认为对应于荧光次峰的受激发射截

面 σ_p 可由下式计算^[5]:

$$\sigma_p = 4\sum_{\text{abs}}/3\Delta\lambda_{\text{eff}}, \quad (2)$$

式中 \sum_{abs} 为积分吸收截面, $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ 为荧光有效线宽, 它等于 $F_{3/2} \rightarrow F_{5/2}$ 积分荧光强度除以荧光峰的强度值。掺 Yb^{3+} 玻璃的荧光峰一般位于 $0.99 \sim 1.02 \mu\text{m}$, 它的受激发射截面 σ_s 是由 σ_p 和荧光强度决定的^[5]。

$$\sigma_s/\sigma_p = (n_p/n_s) (\lambda_s/\lambda_p)^5 [(dI/d\lambda)_s/(dI/d\lambda)_p], \quad (3)$$

式中 n_s 、 n_p 和 λ_s 、 λ_p 分别是次峰和主峰的折射率和波长。

倒易法 (Reciprocity Method) 是利用玻璃吸收光谱来计算受激发射截面的方法, 它适合于计算能级简单、荧光光谱较弥散的稀土离子, 其计算公式如下^[6]:

$$\sigma_{\text{emi}}(\lambda) = \sigma_{\text{abs}}(\lambda) (Z_l/Z_u) \exp [(E_{z_l} - hc\lambda^{-1})/kT], \quad (4)$$

式中 Z_l/Z_u 为配分函数, 对玻璃来说可近似取为 1.0。 E_{z_l} 是零线能量, 对应 $F_{3/2}$ 和 $F_{5/2}$ 的最低斯塔克能态能量差, 也即 $F_{3/2}(1)$ 和 $F_{5/2}(1)$ 的能量差。由倒易法确定的受激发射截面仅取决于吸收光谱, 与荧光光谱测试结果无关。因此与 Weber 提出的计算截面方法相比, 这一方法计算的截面值受实验误差的影响较小。

3.2 吸收光谱和积分吸收截面 \sum_{abs}

图 2 给出了四个厚度相同的掺 Yb^{3+} 硼酸盐玻璃的吸收光谱。由图 2 可以明显看到在同样摩尔分数为 0.01 的 Yb_2O_3 掺杂浓度的情况下, 掺镱 B_2O_3 - ZnO 玻璃的吸收大于掺镱 B_2O_3 - BaO 玻璃的吸收。 Yb^{3+} 离子吸收强度取决于其周围环境的不对称性作用的影响, 不对称性越大, 吸收越大^[2~4]。 ZnO 具有四面体结构, 它和 $[\text{BO}_4]$ 、 $[\text{BO}_3]$ 分布在 $[\text{YbO}_6]$ 八面体周围, 增加了 $[\text{YbO}_6]$ 八面体的不对称性, 因此掺镱 B_2O_3 - ZnO 玻璃的吸收大于掺镱 B_2O_3 - BaO 玻璃的吸收。表 1 给出了本工作所研究的掺 Yb^{3+} 硼酸盐玻璃的体积质量, 积分吸收截面和吸收峰波

Table 1. The density and absorption parameters of Yb^{3+} borate glasses

| glass composition/ 10^{-2} mol fraction | d /($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) | \sum_{abs} /(10^4 pm^3) | λ_p /nm |
|--|---|---|--------------------|
| 60 $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 39\text{BaO} \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$ | 3.85 | 3.59 | 973.8 |
| 65 $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 34\text{BaO} \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$ | 3.67 | 3.52 | 974.1 |
| 70 $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 29\text{BaO} \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$ | 3.48 | 4.00 | 974.6 |
| 40 $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 59\text{ZnO} \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$ | 3.73 | 4.63 | 974.0 |
| 45 $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 54\text{ZnO} \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$ | 3.61 | 4.57 | 974.2 |
| 50 $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 49\text{ZnO} \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$ | 3.51 | 4.70 | 974.2 |
| 60 $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 34\text{BaO} \cdot 5\text{Tl}_2\text{O}_2 \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$ | 3.68 | 4.56 | 974.4 |
| 60 $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 34\text{BaO} \cdot 5\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$ | 3.95 | 4.46 | 974.2 |
| 60 $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 34\text{BaO} \cdot 5\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$ | 4.02 | 4.20 | 974.4 |
| 60 $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 34\text{BaO} \cdot 5\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$ | 3.74 | 4.51 | 974.2 |
| 40 $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 54\text{ZnO} \cdot 5\text{Tl}_2\text{O}_2 \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$ | 3.65 | 4.51 | 974.2 |
| 40 $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 54\text{ZnO} \cdot 5\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$ | 3.96 | 4.63 | 974.2 |
| 40 $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 54\text{ZnO} \cdot 5\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$ | 3.81 | 5.28 | 974.4 |
| 40 $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 54\text{ZnO} \cdot 5\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$ | 4.19 | 5.42 | 974.4 |

长。掺 Yb^{3+} 硼酸盐玻璃的吸收峰均位于 974 nm 附近。在掺镜 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ 二元玻璃系统中, 发现改变玻璃形成体 B_2O_3 的含量对积分吸收截面有一定的影响, 在 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 和 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ 系统中 $45\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 54\text{ZnO} \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$ 和 $65\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 34\text{BaO} \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$ 玻璃分别具有最小的积分吸收截面。这可能与硼酸盐玻璃中 $[\text{BO}_4]$ 、 $[\text{BO}_3]$ 两种多面体的比例随 B_2O_3 含量而变化有关。图 2 和表 1 均表明高价离子 La^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 的引入可明显提高掺 Yb^{3+} 硼酸盐玻璃的吸收强度和积分吸收截面。上述高价离子的引入增加了 O^{2-} 的极化率, 从而提高 $[\text{YbO}_6]$ 八面体的不对称性, 增加了掺镜硼酸盐玻璃的吸收强度和积分吸收截面^[2]。

3.3 荧光光谱和受激发射截面

图 3 是实验测定的掺镜硼酸盐玻璃荧光光谱, 图 4 是用倒易法计算出的掺镜硼酸盐玻璃

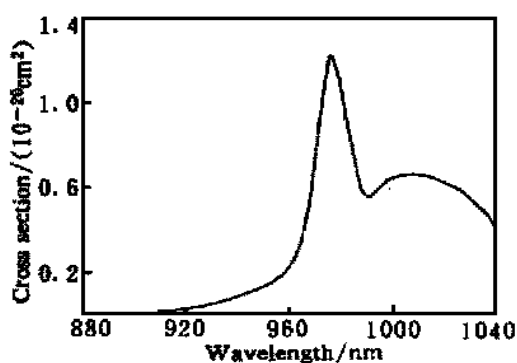


Fig. 4 The calculated emission spectrum of $40\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 54\text{ZnO} \cdot 5\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$ glass

荧光曲线, 两者形状相同。荧光光谱的主峰在 974 nm 附近, 次峰在 $1.0 \mu\text{m}$ 附近。根据 Weber 法和倒易法计算出的受激发射截面见表 2。表 2 还列出了这两种方法计算的受激发射截面误差值 Δ 和实验测定的荧光寿命值。由倒易法计算的受激发射截面是波长的函数, 表 2 给出的是由倒易法计算的荧光次峰处的受激发射截面。Weber 法计算的受激发射截面是 σ_s 。由表 2 可知两种计算方法得出的受激发射截面误差在 12%~37% 范围。这主要是由于荧光光谱形状易受 974 nm 再吸收的影响, 从而导致 Weber 法计算出的受激发射截面偏大。实验发现荧光光谱测定时, 激发光从不同点入射对荧光

光谱的形状有很大的影响。作者测定了 $40\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 54\text{ZnO} \cdot 5\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$ 玻璃由不同点激发的荧光光谱, 并用 Weber 法计算其受激发射截面 σ_s 。发现由激发点靠近玻璃样品最前端面时测出的荧光光谱计算的 σ_s 与倒易法计算得出的受激发射截面十分接近。比较而言倒易法受实验误差影响较小。表 2 中从 Weber 法和倒易法得出的受激发射截面呈现出同样的变化规律, 即掺镜 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系列玻璃的受激发射截面高于掺镜 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ 系列玻璃, 加入高价离子氧化物后掺 Yb^{3+} 玻璃的受激发射截面有明显的提高。这主要是因为 ZnO 为四面体结构, 在硼酸盐玻璃中与 $[\text{BO}_4]$ 、 $[\text{BO}_3]$ 多面体共同存在于 $[\text{YbO}_6]$ 八面体周围, 易造成 Yb^{3+} 周围环境的不对称性, 提高其受激发射截面。高价离子 La^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 的引入增加了 O^{2-} 的

Table 2 Stimulated emission cross section and emission lifetime of Yb^{3+} borate glasses

| glass composition/ 10^{-2} mol fraction | τ/ms | $\sigma_{\text{RM}}/\text{pm}^2$ | $\sigma_{\text{Weber}}/\text{pm}^2$ | $\Delta/\%$ |
|---|------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------|
| $60\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 39\text{BaO} \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$ | 1.04 | 0.51 | 0.61 | 16 |
| $60\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 34\text{BaO} \cdot 5\text{TiO}_2 \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$ | 0.84 | 0.66 | 0.78 | 15 |
| $60\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 34\text{BaO} \cdot 5\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$ | 0.96 | 0.68 | 0.77 | 12 |
| $60\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 34\text{BaO} \cdot 5\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$ | 0.94 | 0.59 | 0.69 | 14 |
| $60\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 34\text{BaO} \cdot 5\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$ | 1.00 | 0.60 | 0.81 | 26 |
| $40\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 59\text{ZnO} \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$ | 0.80 | 0.55 | 0.93 | 30 |
| $40\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 54\text{ZnO} \cdot 5\text{TiO}_2 \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$ | 0.80 | 0.71 | 0.87 | 18 |
| $40\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 54\text{ZnO} \cdot 5\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$ | 0.90 | 0.61 | 0.85 | 29 |
| $40\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 54\text{ZnO} \cdot 5\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$ | 0.76 | 0.69 | 1.10 | 37 |
| $40\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 54\text{ZnO} \cdot 5\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$ | 0.80 | 0.85 | 0.99 | 15 |

极化率, 提高了玻璃的折射率, 从而提高 Yb^{3+} 的受激发射截面^[2]。比较表 1 的 Σ_{abs} 和表 2 的截面值可以发现, 掺 Yb^{3+} 玻璃的截面大小取决于 Σ_{abs} , 一般积分吸收截面大的玻璃受激发射截面也大。表 2 给出的荧光寿命表明掺镱 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系列玻璃的荧光寿命略低于掺镱 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ 系列玻璃。掺 Yb^{3+} 硼酸盐玻璃的荧光寿命在 0.76~1.0 ms 范围变化。实验表明玻璃熔制过程中通 O_2 可以适当提高掺镱硼酸盐玻璃的荧光寿命, 这可能与玻璃中存在少量 OH^{-1} 有关。通 O_2 可以减少玻璃中 OH^{-1} 的含量。

结 论 本研究结果表明掺 Yb^{3+} 硼酸盐玻璃中掺入适量的高价离子氧化物可以明显提高其积分吸收强度和受激发射截面。掺镱 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系统玻璃的受激发射截面大于掺镱 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ 系统玻璃。对于具有简单二能级的掺 Yb^{3+} 玻璃, 倒易法更适合于用来计算其受激发射截面。掺 Yb^{3+} 玻璃的受激发射截面主要取决于积分吸收强度。

本工作中玻璃荧光光谱和荧光寿命全部为黄国松高工所测, 作者表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] Hughes D W, Bar J R M. Laser diode pumped solid-state lasers *J. Phys (D)*, 1992, **25**(4) : 563~586
- [2] Izumitani T, Hu Lili, Dai Shixun. Yb^{3+} borate laser glasses containing high valency cations *Proc SPIE*, 1998, **3492** : 767~777
- [3] 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
- [4] Zou Xuelu, Toratani H. Evaluation of spectroscopic properties of Yb^{3+} -doped glasses *Phys Rev (B)*, 1995, **52**(22) : 15889~15897
- [5] Weber W J, Lynch J E, Blachburn D H *et al.*. Dependence of the stimulated emission cross section of Yb^{3+} on host glass composition *IEEE J. Quant Electron*, 1983, **QE-19**(10) : 1600~1607
- [6] McCumber D E. Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra *Phys Rev (A)*, 1964, **136**(4) : A954~A957

The Spectroscopic Characteristics of Ytterbium Borate Laser Glasses

Dai Shixun Hu Lili Jiang Zhonghong

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

Tetsuro Izumitani

(Panasonic Electronical Co. Osaka, Japan 571-8506)

(Received 4 March 1999)

Abstract The absorption and fluorescent properties of Yb^{3+} borate glasses were measured. The integrated absorption cross section and stimulated emission cross section of Yb^{3+} borate glasses were calculated. The effects of B_2O_3 content, glass modifiers (ZnO and BaO) and high valency cations (Ti^{4+} , La^{3+} , Ta^{5+} and Nb^{5+}) on the integrated absorption cross section and stimulated emission cross section of ytterbium borate glasses were studied. Two methods were used to evaluate the stimulated emission cross section of ytterbium borate glasses. It is found that the reciprocity method is more appropriate for calculating stimulated emission cross section of ytterbium laser glasses.

Key words ytterbium laser glasses, borate glasses, spectroscopic properties