

# 高发射截面掺镱氧化物玻璃\*

姜 淳 邓佩珍 张俊洲 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘 要** 在国外报道的一些掺镱( $\text{Yb}^{3+}$ )激光玻璃基础上, 实验研究得到发射截面更大的掺  $\text{Yb}^{3+}$  玻璃。其中掺  $\text{Yb}^{3+}$  锗碲酸盐、硼酸盐和硅铌酸盐玻璃的发射截面大于  $1.9 \text{ pm}^2$ ; 磷酸盐玻璃的发射截面较小但有较长的荧光寿命。优良的光谱性质使这些玻璃有望成为高平均功率和高峰值功率激光器增益介质的候选基质。

**关键词**  $\text{Yb}^{3+}$ , 发射截面, 氧化物玻璃。

## 1 引 言

在激光二极管抽运的材料探索中, 掺  $\text{Yb}^{3+}$  激光材料引起了极大的关注。 $\text{Yb}^{3+}$  电子构型为  $4f^{13}$ , 有两个电子态, 即基态和激发态( $\tilde{F}_{7/2}$ ,  $\tilde{F}_{5/2}$ )。在配位场作用下, 基态和激发态产生斯塔克分裂, 形成准四能级的激光运行机构。 $\text{Yb}^{3+}$  激光材料的强吸收峰位于  $970 \text{ nm}$  附近, 能与  $\text{InGaAs}$  激光二极管抽运波长( $0.9 \sim 1.1 \mu\text{m}$ )有效耦合; 普遍认为, 作为能级结构最简单的激活离子,  $\text{Yb}^{3+}$  不存在上转换、激发态吸收和浓度淬灭, 极大降低了材料的热负荷, 具有很高的能量转换效率, 可获得很好的激光输出光束; 具有较长的荧光寿命, 能有效储存能量。

基于  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂激光材料的上述特点, 目前许多国际著名研究机构都在纷纷展开研究, 将其视为发展高功率激光的一个主要途径<sup>[1-4]</sup>。研究大多集中在寻找高发射截面的玻璃基质上。研究表明, 在硼酸盐、磷酸盐玻璃中分别加入  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  可降低  $\text{Yb}^{3+}$  离子格位的对称性, 积分吸收截面升高, 发射截面增大<sup>[2]</sup>。在所报道的玻璃中, 发射截面小于  $1.40 \text{ pm}^2$ 。

本文报道  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂硼酸盐、磷酸盐、硅铌酸盐和锗碲酸盐玻璃系统中发射截面较大的研究结果, 并与国外研究开发中的激光玻璃进行比较。

## 2 实 验

### 2.1 玻璃样品制备

所有原料为分析纯氧化物或碳酸盐。 $\text{Yb}_2\text{O}_3$  为光谱纯。精确称量相当于 20 克玻璃样品的原料充分混合、加入 50 ml 铂金坩埚中, 坩埚置于温度控制精度为  $\pm 2^\circ\text{C}$  的硅碳棒电炉中升温熔化。澄清 1 小时后浇入铁模, 然后在转变温度附近保温 1 小时, 最后以  $10^\circ\text{C}/\text{h}$  的速率降温

\* 国家自然科学基金资助课题(批准号: 69578026)。

收稿日期: 1999-01-22; 收到修改稿日期: 1999-04-21

到 300°C 时切断电源自然冷却。将样品加工成尺寸 20 mm × 20 mm × 3 mm，两大面抛光，用于吸收光谱、荧光寿命和发射光谱等性质的测试。

## 2.2 光谱测量

光谱测试在常温下进行。吸收光谱用 Lambda 9 UV/VIS/NIR 光谱仪测定。发射光谱在 HITACHI330 型光谱仪上测试。所用抽运源为 InGaAs 激光二极管，抽运波长为 970 nm，单色仪为国产 WDG30 型，光电倍增管是 R940-02 型，荧光信号由 XWT-264 型记录仪记录。测定荧光寿命时，将抽运源脉冲频率调到 25 Hz，测量时激发位置离样品边缘 1 mm，以尽量减少发射光自吸收的影响。记录仪显示荧光衰减曲线，可直接读出荧光寿命。

## 2.3 光谱性质的计算

发射截面用通用的 Fuchbauer-Ladenburger 公式计算<sup>[5]</sup>：

$$\sigma_{em} = \frac{\lambda_p^4 A_R}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{eff}}, \quad (1)$$

其中：

$$\Delta\lambda_{eff} = \frac{\int(\lambda) d\lambda}{I_{max}}, \quad (2)$$

$$A_R = 8\pi n^2 c \lambda_p^4 \frac{g_i}{g_j} \int \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda, \quad (3)$$

$\lambda_{eff}$  为有效荧光线宽， $A_R$  为自发辐射跃迁几率， $g_i$ 、 $g_j$  分别为自发辐射跃迁始态能级和终态能级的简并度。 $\lambda_p$  为吸收峰值波长。 $\sigma_{abs}(\lambda)$  为波长  $\lambda$  处吸收截面， $n$ 、 $c$  分别为折射率和光速。

# 3 实验结果

## 3.1 吸收光谱和发射光谱

图 1 到图 4 分别为 Yb<sup>3+</sup> 掺杂磷酸盐(PNK)、锗碲酸盐(GTN)、硅碲酸盐(SN)和硼酸盐(BL)玻璃的吸收光谱和发射光谱。这些玻璃的吸收峰值波长( $\lambda_p$ )、发射次强波长( $\lambda_{em}$ ，激光波长)和计算后的峰值吸收截面( $\sigma_p$ )及实测的荧光寿命( $\tau_m$ )列于表 1 中。

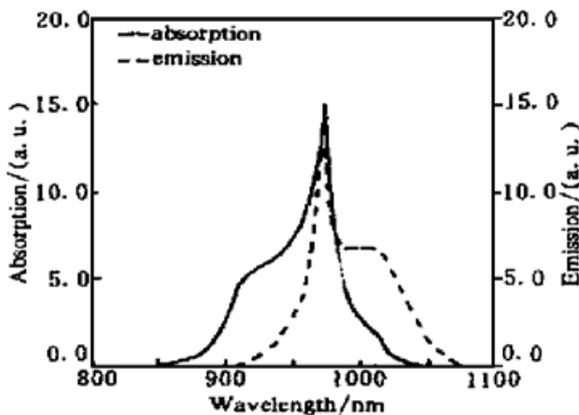


Fig. 1 Absorption and emission spectra of Yb<sup>3+</sup>-doped phosphate glass

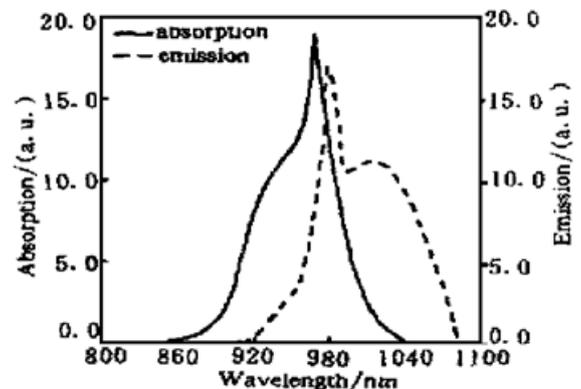


Fig. 2 Absorption and emission spectra of Yb<sup>3+</sup>-doped tellurogermanate glass

从图中可知，在这些玻璃中，锗碲酸盐玻璃具有最强的吸收和发射强度，吸收和发射峰值波长分别在 975 nm、980 nm 左右，具有较大的斯托克斯位移，发射谱和吸收谱重叠较小，即发射光有较小的自吸收。按吸收、发射强度排列，依次为硅碲酸盐，硼酸盐和磷酸盐玻璃。

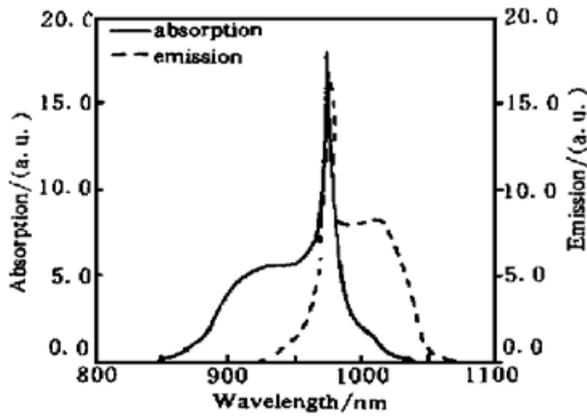


Fig. 3 Absorption and emission spectra of  $\text{Yb}^{3+}$ -doped niobosilicate glass

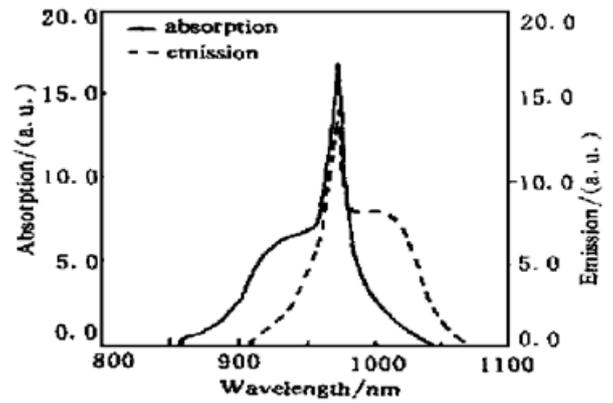


Fig. 4 Absorption and emission spectra of  $\text{Yb}^{3+}$ -doped borate glass

### 3.2 光谱性质

为了比较, 在表 1 中也列出了国外一些著名研究机构所开发的激光玻璃, 其中 ADY、LY 和 PN 为日本 HOYA 公司近期开发的高发射截面磷酸盐玻璃<sup>[1, 2]</sup>, QX 为美国 KIGRE 公司开发、目前报道输出能量较高的高热负荷磷酸盐玻璃<sup>[3]</sup>, FP 为德国 JENA 大学和 BONN-MAX 研究所共同开发、已实现飞秒超短脉冲激光输出的氟磷酸盐玻璃<sup>[4]</sup>。

从表 1 中可见,  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂磷酸盐玻璃(PNK)比 ADY、LY 和 FP 具有较高的发射截面和较长的荧光寿命, 比 QX 具有高得多的截面, 而荧光寿命相同。PNK 玻璃的发射截面虽比 PN 低, 但具有较长的荧光寿命。另外, 在所有玻璃中, PNK 有最高的  $\sigma_{\text{em}} \times \tau_{\text{m}}$  值; GTN 玻璃具有最高的发射截面, 其  $\sigma_{\text{em}} \times \tau_{\text{m}}$  值与 PNK 玻璃接近; SN、BL 玻璃具有相近的发射截面, 但前者具有较长的寿命, 因而有较大的  $\sigma_{\text{em}} \times \tau_{\text{m}}$  值。

Table 1. Spectroscopic properties of  $\text{Yb}^{3+}$ -doped PNK, GTN, SN, BL and ADY, LY, PN, QX, FP glasses

| glass | $\lambda_{\text{p}}$<br>/nm | $\sigma_{\text{p}}$<br>/pm <sup>2</sup> | $\sigma_{\text{em}}$<br>/pm <sup>2</sup> | $\tau_{\text{m}}$<br>/ms | $\lambda_{\text{em}}$<br>/nm | $\tau_{\text{m}}\sigma_{\text{em}}$<br>/(ms · pm <sup>2</sup> ) |
|-------|-----------------------------|---|--|--------------------------|------------------------------|---|
| PNK   | 972.0                       | 0.68                                    | 1.09                                     | 2.0                      | 1019                         | 2.07  |
| GTN   | 975.0                       | 1.52                                    | 2.29                                     | 0.90                     | 1030                         | 2.06  |
| SN    | 974.2                       | 1.45                                    | 1.92                                     | 1.00                     | 1026                         | 1.92  |
| BL    | 974.0                       | 0.98                                    | 1.93                                     | 0.90                     | 1016                         | 1.74  |
| ADY   | 971.0                       | 0.60                                    | 1.03                                     | 1.58                     | 1020                         | 1.63  |
| LY    | 970.5                       | 0.55                                    | 0.80                                     | 1.68                     | 1028                         | 1.35  |
| PN    | 973.0                       | 1.00                                    | 1.35                                     | 1.09                     | 1019                         | 1.48  |
| QX    | 970.5                       | 0.50                                    | 0.70                                     | 2.00                     | 1010                         | 1.40  |
| FP    | 970.0                       | 0.43                                    | 0.50                                     | 1.20                     | 1005                         | 0.60  |

## 4 讨 论

增益系数  $G$  与  $\sigma_{\text{em}} \times \tau_{\text{m}}$  值有如下关系:

$$G = N^* \times \sigma_{\text{em}}, \quad (4)$$

$$N^* = N_0 \times P \times \tau_{\text{m}}, \quad (5)$$

$$G \propto \sigma_{em} \times \tau_m, \quad (6)$$

其中  $N^*$ 、 $N_0$ 、 $P$  分别为反转粒子数、发光离子掺杂浓度和抽运能流密度,  $N^*$  取决于发光离子掺杂浓度、抽运能流密度。发光离子掺杂浓度、抽运能流密度与基质无关。可见, 增益系数与  $\sigma_{em} \times \tau_m$  成正比。因此, 可预计  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的 PNK 和 GTN 玻璃具有最高的增益系数, 其次为 SN、BL、ADY、PN 等。

**结 论** 实验研制得到四种掺镱( $\text{Yb}^{3+}$ ) 激光玻璃, 其中掺  $\text{Yb}^{3+}$  锗碲酸盐玻璃具有最高的发射截面; 硼酸盐、硅铌酸盐和磷酸盐玻璃次之。预计掺  $\text{Yb}^{3+}$  磷酸盐、锗碲酸盐玻璃具有最大的增益系数, 其次为硅铌酸盐和硼酸盐玻璃。这些玻璃的光谱性质优于国外发展中的掺  $\text{Yb}^{3+}$  激光玻璃, 有望成为高平均功率激光器和高峰值功率激光器增益介质的候选基质。

### 参 考 文 献

- [1] Peng B, Izumitani T. Next generation laser glass for nuclear fusion. *The Review of Laser Engineering*, 1993, **21**(12): 1234~ 1244
- [2] Zou Xuelu, Toratani H. Evaluation of spectroscopic properties of  $\text{Yb}^{3+}$ -doped glasses. *Phy. Rev. (B)*, 1995, **52**(22): 15889~ 15897
- [3] Koch R, Griebner U, Schonngel H *et al.*. Efficiency room temperature CW  $\text{Yb}^{3+}$ : Glass laser pumped by a 946 nm Nd:YAG laser. *Opt. Commun.*, 1997, **134**(1~ 6): 175~ 178
- [4] Petrov V, Griebner U, Ehrt D *et al.*. Femtosecond self mode locking of Yb:fluoride phosphate glass laser. *Opt. Lett.*, 1997, **22**(6): 19~ 23
- [5] Kruppe W F. Dependence of the  $F_{3/2} - F_{11/2}$  induced-emission cross section for  $\text{Nd}^{3+}$  on glass composition. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1974, **QE-80**(11): 450~ 461

## Yb·Oxide Glass with High Emission Cross Section

Jiang Chun      Deng Peizhen      Zhang Junzhou      Gan Fuxi

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

(Received 22 January 1999; revised 21 April 1999)

**Abstract** Based on  $\text{Yb}^{3+}$ -doped laser glass reported abroad, the  $\text{Yb}^{3+}$ -doped glasses with higher emission cross section are obtained experimentally. In these glasses, the  $\text{Yb}^{3+}$ -doped tellurogermanate, borate and niobosilicate glasses have emission cross sections over  $1.9 \text{ pm}^2$ , the phosphate glass has lower cross section but longer fluorescence lifetime. The better spectroscopic properties should make these glasses to be candidates of gain medium for high average power and high peak power lasers.

**Key words**  $\text{Yb}^{3+}$ , emission cross section, oxide glass.