

文章编号: 0253-2239(2004)07-973-5

碱土金属离子对掺铒磷酸盐玻璃除水性质的影响*

杨钢锋¹ 邓再德¹ 冯洲明¹ 印 冰¹ 英廷照¹ 姜中宏^{1,2}

(¹ 华南理工大学材料学院光通信材料研究所, 广州 510640)
(² 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要: 以掺铒磷酸盐玻璃中铒离子寿命随 OH 含量变化为依据, 系统研究了碱土金属离子类型和含量对磷酸盐铒玻璃除水性质的影响。结果表明, 采用通干燥 O₂ 和 CCl₄ 除水工艺可有效降低玻璃中 OH 含量, 除水效果在通气的最初阶段最为明显, 玻璃中 OH 含量降低速率随通气时间延长而减慢, 最终趋于动态平衡。值得指出的是, 在相同通气时间, 磷酸盐铒玻璃的荧光寿命随碱土金属离子半径增大而减短。含有较高浓度碱土金属离子的磷酸盐铒玻璃具有较短的荧光寿命, 并且在停止通气后熔体重新吸水的能力变大。

关键词: 掺铒磷酸盐玻璃; 除水; 碱土金属离子; 荧光寿命

中图分类号: TQ171 文献标识码: A

Effect of Alkaline-Earth Metal Ions on Removing OH Groups from Erbium-Doped Phosphate Glasses

Yang Gangfeng¹ Deng Zaide¹ Feng Zhouming¹ Yin Bing¹

Ying Tingzhao¹ Jiang Zhonghong^{1,2}

(¹ Institute of Optical Communication Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510641
² Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(Received 9 June 2003; revised 26 August 2003)

Abstract: The effects of the type and concentration of alkaline-earth metal ions are systemically investigated on removing OH groups of erbium-doped phosphate glasses, by using fluorescent lifetime of erbium-doped phosphate glasses varying with OH concentration. The experimental results indicate that bubbling dry O₂ and CCl₄ gases into glasses could effectively reduce OH groups. The OH groups were removed rapidly at the beginning, then slowed down with increasing bubbling time, and finally, the removing and absorbing of OH groups of erbium-doped phosphate glasses reached equilibrium. It should be mentioned here that the fluorescence lifetimes at the same bubbling time decrease with increasing alkali-earth ions radius in the order of Ca > Sr > Ba. The erbium-doped phosphate glasses which have a high alkaline-earth metal ions concentration, exhibit a short fluorescence lifetime and a strong reabsorbing ability of OH⁻ groups after stopping bubbling gas.

Key words: erbium-doped phosphate glasses; OH removing; alkaline-earth metal ions; fluorescence lifetime

1 引 言

掺铒磷酸盐玻璃由于激光波长位于 1.53 ~ 1.56 μm 波段, 可作为长距离通信系统中 1.5 μm 光放大器以及“人眼安全”的激光器增益介质, 近年来

* 广东省自然科学基金重点项目(013013)、广东省科技计划项目(2002B11604)资助课题。

E-mail: goflying@263.net

收稿日期: 2003-06-09; 收到修改稿日期: 2003-08-26

受到人们越来越多的关注^[1~3]。

但由于磷酸盐玻璃熔体与水有强烈的亲和力,如果不采取特殊的除水工艺,玻璃中将含有较高浓度的 OH⁻,会对磷酸盐玻璃的发光性能产生严重影响^[4,5]。目前比较有效且使用最多的方法是通干燥气体鼓泡,并由气体携带入某种有效的除水剂^[6,7],获得了一定的除水效果。

本文采用对含不同碱土金属离子的掺铒磷酸盐玻璃熔体通 O₂ 和 CCl₄ 鼓泡除水的工艺,制备出 OH 浓度不同的样品,探讨碱土金属离子对磷酸盐玻璃通气除水效果的影响。根据 OH 基会明显降低稀土离子的荧光寿命^[8]并且存在着一定的对应关系^[9],采用 Er³⁺ 离子⁴I_{13/2} 能级荧光寿命的变化来衡量玻璃中 OH 基相应的变化。通过本研究,旨在探明不同碱土金属离子以及含量对磷酸盐铒玻璃除水效率的影响,以期得到含水率更低、性能更佳的掺铒磷酸盐玻璃。

2 实 验

选取 P₂O₅-Al₂O₃-MO(M=Ca, Sr, Ba)磷酸盐玻璃为研究对象。玻璃熔制所用原料均为分析试剂(AR)级,Er³⁺ 离子掺杂浓度均为 1.0 × 10²⁰ ion/cm³。玻璃主要组成见表 1。

Table 1 Composition of various phosphate glasses /mol

	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	CaO	SrO	BaO
1 [#]	0.72	0.08	0.20	0	0
2 [#]	0.72	0.08	0	0.20	0
3 [#]	0.72	0.08	0	0	0.20
4 [#]	0.62	0.08	0.30	0	0
5 [#]	0.62	0.08	0	0.30	0
6 [#]	0.62	0.08	0	0	0.30

称取 100 g 玻璃配合料,充分混合后,倒入 φ70 mm 的高纯石英坩埚并在 1210~1280 °C 的温度下熔化。等充分熔化后,在 1250 °C 通干燥氧气和 CCl₄ 的混合气体。分别在不同的通气时间取样,并压制成一定厚度的薄片,用以测量荧光寿命。

用排水法测量玻璃密度。用输出波长为 980 nm、功率为 1 W 的可调二极管激光器做抽运源,采用法国 Jobin Yvon 公司 Triax 320 荧光光谱仪和示波器测试样品的荧光寿命。抽运光从样品的端面入射,荧光信号从另一端面发出,与抽运光成一直线。发射信号经过一个截至波长为 1.2 μm 的滤波片、单色仪及探测仪后,传递到示波器上,通过测

量荧光衰减到 e⁻¹ 的时间即为样品 Er³⁺ 离子的荧光寿命。

3 结果与讨论

3.1 磷酸盐玻璃中 OH 基浓度和荧光寿命的关系

由于玻璃中的 OH 基在红外波段有很强的吸收,它通过多声子猝灭机制和 Er³⁺ 离子发生作用,导致 Er³⁺ 离子⁴I_{13/2} 能级粒子非辐射跃迁。由于 OH 基的振动频率(2700~3700 cm⁻¹)要比玻璃中其它的结合键振动频率要高得多,结果只需 2~3 个声子振动就可使⁴I_{13/2} 能级上的粒子无辐射跃迁到⁴I_{15/2} 能级,使得荧光寿命和强度明显降低,因此 OH 基是 Er³⁺ 离子 1.54 μm 荧光发射的强猝灭剂^[10]。

玻璃中 OH 基的含量可由 OH 基的红外峰值吸收系数 α_{OH} 来确定,研究表明,玻璃中 OH 基含量的高低直接影响 Er³⁺ 离子的荧光寿命^[8]。在磷酸盐铒玻璃中,Er³⁺ 离子的衰减速率 τ⁻¹ 与 OH 含量 α_{OH} 成线性关系^[11]:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + k_{OH} N_{Er} \alpha_{OH}, \quad (1)$$

式中 τ₀⁻¹ 为不含 OH 基时玻璃 Er³⁺ 离子的衰减速率, N_{Er} 为 Er³⁺ 离子的掺杂浓度, k_{OH} 为 Er³⁺ 与 OH 基相互作用的强度参量,在同类型的玻璃中为一常数。由(1)式可以看出,Er³⁺ 离子⁴I_{13/2} 能级的总衰减速率与 α_{OH} 成线性关系,所以可以从玻璃荧光寿命的变化中得到 OH 基含量变化的情况。图 1 是 3[#] 样品的荧光寿命与通气时间的关系。从图中可以看到,在通气的最初阶段,随着时间的延长,样品的荧光寿命也相应增加,这说明玻璃中的 OH 基含量也在逐渐减少,用干燥氧气携带除水剂鼓泡的方法能有效去除磷酸盐玻璃中的 OH 基。在通气约 60 min 后,再延长通气时间,荧光寿命增加相当缓慢,说明除水速率随 OH 基含量的降低而减慢,并且逐渐趋于平衡状态,此时熔体中存在除水和吸水的动态平

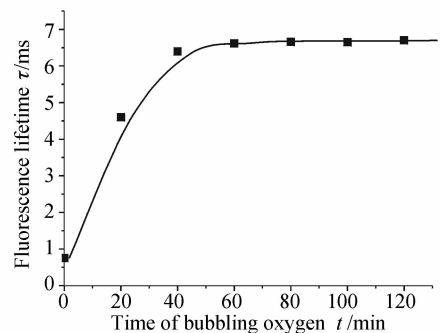


Fig. 1 Fluorescence lifetime as a function of bubbling time in 3[#] glass

衡过程。 OH^- 对 Er^{3+} 离子荧光寿命的影响主要是因为从激发态的 Er^{3+} 离子向 OH^- 有一个直接的能量传递过程,致使激发态的 Er^{3+} 离子发生无辐射跃迁而损失能量。这个速度要比 Er^{3+} 离子间的能量传递要快得多,根据已有的研究表明,其能量转移速率 W_{DA} 和 OH 基与 Er^{3+} 离子之间的距离 R_{DA} 的六次方成反比^[5]:

$$W_{\text{DA}} \propto 1/R_{\text{DA}}^6, \quad (2)$$

在本实验中,由于样品中 Er^{3+} 离子的掺杂浓度保持不变,所以 R_{DA} 主要受 OH 基浓度控制。在采取通气除水工艺后,随着玻璃熔体中 OH 基浓度的降低, R_{DA} 也不断增大,使得激发态的 Er^{3+} 向 OH 基直接能量传递的速率降低,从而使得荧光寿命增加。图2是3#样品通气前后的荧光光谱,图中虚线为通气前的荧光曲线,实线为通气120 min后的荧光曲线。可以看出,采用通气的除水工艺后,荧光强度明显增大,说明激发态 Er^{3+} 离子的无辐射几率降低,可见这时玻璃中的水份已被大量去除。

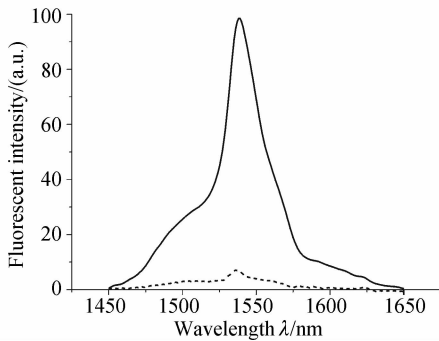


Fig. 2 Fluorescence spectra of the as-melted (dashed line) and dehydrated (solid line) 3# glass

表2列出了各个样品在没有采取表面保护的情况下,通气结束60 min后的寿命测试结果。从表中可以看到,在未加表面保护的情况下,3#样品在通气结束后,60 min的寿命已经从6.70 ms下降到4.66 ms,说明熔体存在重新吸水的过程。

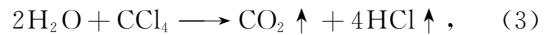
Table 2 The lifetimes after reabsorbed OH groups

Sample number	Lifetimes of reaching equilibrium /ms	Lifetimes after finishing bubbling for 60 min /ms
1#	8.38	8.04
2#	7.91	7.36
3#	6.70	4.66
4#	8.30	7.79
5#	7.23	6.29
6#	6.60	4.64

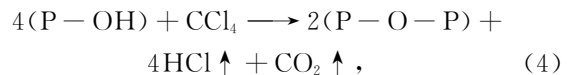
3.2 碱土金属离子种类与除水性质的关系

图3表示含不同碱土金属离子时样品荧光寿命

与通气时间的关系。从图中可以看到,随着通气时间的延长,三个样品的荧光寿命都相应增加,说明玻璃熔体中的水份都得到了有效的去除。我们在通气前取样,由于此时玻璃中含有较多的 OH 基团,对荧光产生了严重猝灭,寿命不到1 ms,而且荧光不很稳定,测量误差较大。而在通气20 min后,1#、2#、3#的样品为4.95 ms、4.76 ms、4.60 ms,已经达到最长寿命的59%、60%和69%。从图中我们还可以看到在通气的前40 min,寿命几乎成线性快速增长,而在通气60 min后寿命增加变得相当缓慢,说明在通气的最初阶段就得到了最有效的除水。这有可能是在配合料刚熔化时,玻璃中的水大部分是以水分子的形式存在,比较容易去除:



而经过一段时间熔炼后,熔体中残留的水以 OH 基的形式与玻璃网络结合在一起,此时必须以一定能量打断 OH 基与网络的结合键才能有效去除,这使得除水变得较为困难:



这也是除水速率随时间延长变慢的原因之一。所以对于除水工艺来说,应该在玻璃配合料熔化后,立即以一定的通气量进行通气鼓泡,以期在这一阶段将玻璃熔体中的水份最大限度去除。

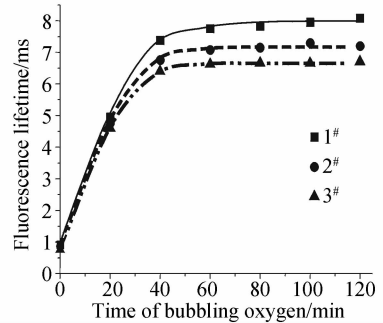


Fig. 3 Fluorescence lifetime as a function of bubbling time in glasses with various alkaline-earth metal ions

从图3还可以得到,这三种含不同碱土金属离子的样品,不论是通气20 min的寿命还是最长寿命,含 Ca^{2+} 的1#样品均比其余两个样品要高。并且在表2中可以看到,通气结束后60 min重新取样测试,1#、2#、3#的寿命已经下降到8.04 ms、7.36 ms和4.66 ms,分别下降了4%、7%和30%。和1#样品相比较,含 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 的2#、3#样品,其相同通气时间的寿命都要比1#样品短,特别是3#样品,其最长寿命和1#相差20%左右,而且在通气结束后重新

吸水比较严重。这可能三个原因:

1) 由于玻璃中 OH 基的存在和键合状态与玻璃中非桥氧数目有紧密的联系^[8]。在加入碱土金属离子后使磷酸盐网络产生断裂,如图 4(a)所示。但另一方面阳离子由于静电吸引力,又紧密了玻璃网络结构,如图 4(b)所示,并且图 4(b)的反应强弱决定于阳离子和氧离子之间的键力大小。随着 R^{2+} 离子半径减小,离子位移极化下降,在玻璃中阳离子更牢固地被固定,加强了网络结构,减少了非桥氧数目以及 OH 基与 Er^{3+} 发生作用的几率。

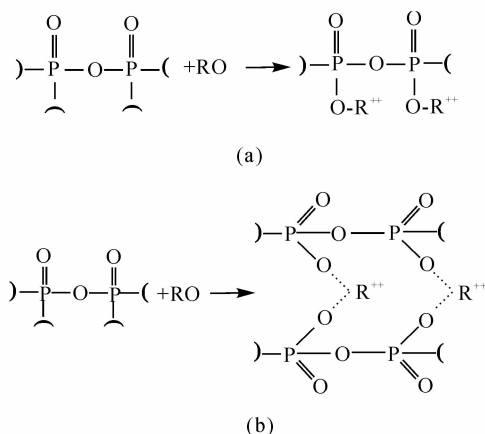


Fig. 4 Effect of alkaline-earth metal ions on the structure of phosphate glasses

2) 碱土金属离子在磷酸盐玻璃中主要是以离子键结合,但结构受到阳离子与非桥氧的结合强度的影响。 Ca^{2+} 离子由于其半径较小,场强较大,而 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 离子的半径较大,场强较小。所以,场强较大的 Ca^{2+} 离子不但由于静电吸引力紧密了结构,而且它和非桥氧结合较牢固,被 H^+ 置换的几率较小。另外, Er^{3+} 离子的荧光寿命是由 Er^{3+} 离子之间的相互作用和 Er^{3+} 与基质配位场的相互作用所决定。当玻璃中存在一定数量的 OH 基时,在结构中易于移动的 OH 基将部分取代玻璃网络中原来与 Er^{3+} 离子配位的非桥氧而直接与 Er^{3+} 配位。与场强较大的 Ca^{2+} 离子相比, $Sr-O$ 、 $Ba-O$ 的相互作用较弱,则对 OH 基的作用较强^[7]。

3) 在磷酸盐玻璃中,也可用氧离子体积 V_0 ($V_0 = V_M/N$, V_M 为分子体积, N 为氧离子数)来表示玻璃结构的紧密性^[12]。通过计算可以得到,含 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 的 1[#]、2[#]、3[#] 样品的氧离子体积分别为 $12.35 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 、 $12.45 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 和 $12.64 \text{ cm}^3/\text{mol}$,说明玻璃结构的紧密性依次下降。并且由于 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 离子的离子半径比较大,引起网络结构扩张和结构紧密度下降,因而外界环境中的水份容易通过

扩散进入到玻璃熔体中。如含 Ba^{2+} 离子的 3[#] 样品,由于 Ba^{2+} 离子的半径相对较大,网络破坏和扩张程度较高,使得样品在相同通气时间和最长的寿命都比较低,并且停止通气后重新吸水的程度比较严重。而 Ca^{2+} 离子由于其半径比较小,引起网络扩张的程度要比前两者要小,并且通过图 4(b)所示反应可使玻璃结构紧密度进一步增加,不但非桥氧数目和 OH 基与 Er^{3+} 发生作用的几率比较低,而且外界环境中水份较难扩散进入玻璃熔体,重新吸水比较小。而 Sr^{2+} 的离子半径介于前两者之间,其通气除水的效果也在两者之间。

3.3 碱土金属离子含量与除水性质的关系

图 5 表示了含 0.30 mol SrO 的 5[#] 样品荧光寿命和除水时间的关系。从图 5 可以看到,在通气 20 min 后,5[#] 样品的荧光寿命只有 3.72 ms ,比 2[#] 样品短了大约 21%,而最长寿命则相差了 8%。在通气结束后 60 min 再取样测试,寿命已经下降到 6.29 ms ,下降了 13%左右,而相同组分的 2[#] 样品在通气结束 60 min 后的样品寿命是 7.36 ms ,只下降了 7%左右,如表 2 所示。造成这种变化趋势有可能是因为在含较高浓度碱土金属离子时,会促使磷酸盐玻璃网络结构出现更多的断裂,非桥氧数目增多,使得与其结合的 OH 基也增加,并且难以去除。另外,随着碱土金属离子含量的增加,磷酸盐玻璃氧离子体积上升,玻璃结构进一步松散,在通气结束而没有采取表面保护的情况下,外界水份更易通过扩散进入玻璃熔体,致使玻璃熔体含有较高的 OH 浓度。进一步的实验还表明,含较高浓度 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 离子都有同样的变化趋势,但变化不是很明显。原因可能是:对含 Ca^{2+} 的玻璃来说,虽然增加 Ca^{2+} 的含量会使玻璃网络结构的破坏程度增加,但它同时也由于静电吸引力紧密了玻璃网络结构,特别是网

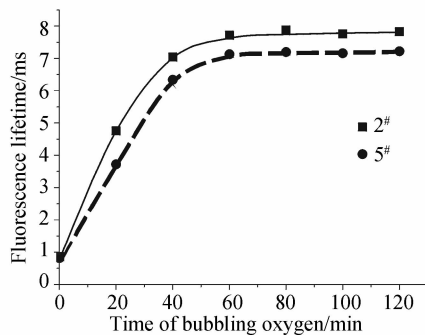


Fig. 5 Fluorescence lifetime as a function of bubbling time in glasses with various contents of alkaline-earth metal ions

络破坏程度较大的时候;而对于含 Ba^{2+} 的样品来说,这可能和含较重离子氧化物玻璃的声子能量较高,激活离子不易发生非辐射跃迁有关^[13]。

结论 1) OH 基对 Er^{3+} 离子荧光寿命有很大的影响,在相同碱土金属离子含量的条件下,含离子半径较小、场强较大的 Ca^{2+} 离子样品的荧光寿命要比相应含 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 样品的荧光寿命长,其除水可比较彻底。

2) 碱土金属离子含量增加时,玻璃氧离子体积上升、结构紧密程度下降,非桥氧数目以及 OH 基与 Er^{3+} 离子发生作用的几率增加,样品的荧光寿命也相应下降。

3) 通干燥 O_2 和 CCl_4 可有效降低玻璃中 OH 基的含量,但除水速率会随着通气时间延长而逐渐变缓慢,最终趋于一个除水和吸水的动态平衡,所以长时间通气并不能达到彻底的除水效果。

4) 在通气结束后,如果不采取表面保护措施,玻璃熔体会重新吸水,其吸水程度随着玻璃网络结构紧密程度下降而上升。

参 考 文 献

- 1 Liu Zhuping, Hu Lili, Dai Shixun *et al.*. Er^{3+} , Yb^{3+} codoped phosphate glass laser pumped by LD. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2002, **22**(9): 1129 ~ 1131 (in Chinese)
- 2 Zhang Long, Lin Fengying, Qi Changhong *et al.*. Erbium doped glasses for waveguide amplifiers at 1.5 μm . *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2000, **20**(12): 1688 ~ 1693 (in Chinese)
- 3 Obaton A F, Bernard J, Parent C *et al.*. New laser materials for eye-safe sources Yb^{3+} - Er^{3+} -coped phosphate glasses, *Advanced Solid-State Lasers*, Washington, Optical Soc. America, 1999. 655 ~ 657
- 4 Liu Zhuping, Dai Shixun, Qi Changhong *et al.*. The effect of OH^- groups on the spectroscopy of erbium phosphate glasses. *Acta Photonica Sinica* (光子学报), 2001, **30**(11): 1413 ~ 1417 (in Chinese)
- 5 Jiang Yasi, Daniel Rhonehouse, Wu Ruikun. Effect of OH^- on fluorescence lifetime and laser performance of Er^{3+} glass. *Chin. J. Lasers* (中国激光), 1995, **B4**(4): 307 ~ 311 (in Chinese)
- 6 Gan Fuxi. *Modern Glass Science and Technology* (现代玻璃科学技术, 下册) (the second volume). Shanghai: Shanghai Science Press, 1990. 207 ~ 210 (in Chinese)
- 7 Jiang Chun, Zhang Junzhou, Zhou Dunshui. Investigation on removal of OH group in $BaO-P_2O_5$ and $R_2O-BaO-P_2O_5$ system phosphate laser glasses by means of RAP method. *Chin. J. Lasers* (中国激光), 1996, **A23**(2): 182 ~ 186 (in Chinese)
- 8 Yan Yingchao, Anne Jans Faber, Henk de Waal. Luminescence quenching by OH groups in highly Er-doped phosphate glasses. *J. Non-Crystalline Solids*, 1995, **181**(3): 283 ~ 290
- 9 Ebendorff-Heideproem H, Seeber W, Ehrst D. Spectroscopic properties of Nd^{3+} ions in phosphate glasses. *J. Non-Crystalline Solids*, 1995, **183**(2): 191 ~ 200
- 10 Zhang Long, Lin Fengying, Qi Changhong *et al.*. Spectroscopic properties of Er^{3+} and Yb^{3+}/Er^{3+} doped $LaLiP_4O_{12}$ glasses. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2001, **21**(6): 757 ~ 761 (in Chinese)
- 11 Zhang Long, Hu Hefang. The effect of OH^- on IR emission of Nd^{3+} , Yb^{3+} and Er^{3+} doped tetraphosphate glasses. *J. Physics and Chemistry of Solids*, 2000, **63**: 575 ~ 579
- 12 Gan Fuxi. *Optical Glasses* (光学玻璃, 中册, 第二版) (the second volume), the second edition. Beijing: Science Press, 1982 (in Chinese)
- 13 Liu Zhuping, Dai Shixun, Hu Lili *et al.*. Study on spectroscopy of Yb^{3+} and Er^{3+} co-doped phosphate glasses. *Chin. J. Lasers* (中国激光), 2001, **A28**(5): 467 ~ 470 (in Chinese)