

文章编号: 0253-2239(2008)12-2383-05

# 碱金属氟化物对掺 $\text{Yb}^{3+}$ 氟磷酸盐玻璃析晶稳定性和光谱性质的影响

董擎雷 张丽艳 胡丽丽

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘要** 研究了碱金属氟化物对掺  $\text{Yb}^{3+}$  氟磷玻璃的光谱性质和析晶稳定性的影响。运用倒易法计算了  $\text{Yb}^{3+}$  的发射截面。结果显示,  $\text{LiF}$  的引入对吸收和发射截面的提高作用较大并出现最佳引入量极值, 其次为  $\text{KF}$ 。碱金属氟化物的引入可提高二元体系的析晶稳定性能, 使玻璃网络结构得到改善; 拉曼光谱显示二元体系中引入  $\text{YbF}_3$  后玻璃网络结构得到增强, 而在引入碱金属氟化物的三元体系中掺杂  $\text{YbF}_3$  后破坏了网络完整性, 降低系统析晶稳定性能。

**关键词** 光学材料; 吸收和发射截面;  $\text{Yb}^{3+}$  离子; 拉曼振动峰

**中图分类号** TQ171.73 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20082812.2383

## Crystalization Stability and Spectral Properties of $\text{Yb}^{3+}$ -Doped Alkaline Metal Modified Fluorophosphates Glasses

Dong Qinglei Zhang Liyan Hu Lili

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

**Abstract** The influence of alkaline fluorides on spectroscopic properties and crystalization stability of  $\text{Yb}^{3+}$ -doped fluorophosphate glasses was studied. Emission cross section of  $\text{Yb}^{3+}$  is calculated based on reciprocity method. Results show that  $\text{LiF}$  increases the absorption and emission cross section and has optimal introduction amount, and the second is  $\text{KF}$ . Alkaline fluorides improve the crystalization stability of binary system and strengthen the glass network. Raman spectra show that  $\text{YbF}_3$  strengthens the glass network of binary system, but destroys that of the ternary system with alkaline fluorides and reduces the crystalization stability.

**Key words** optical materials; absorption and emission cross section;  $\text{Yb}^{3+}$  ion; Raman vibration peak

### 1 引言

掺镱( $\text{Yb}$ )激光材料具有大的吸收截面和发射截面、高的量子效率、低的热负载, 是超短脉冲激光的理想工作物质<sup>[1~3]</sup>。超短脉冲激光玻璃主要有掺镱硅酸盐玻璃、磷酸盐玻璃。但是, 磷酸盐和硅酸盐玻璃基质本身特性的限制, 增益谱线尖而窄, 激光脉宽较长, 超短脉冲输出功率不高<sup>[4~6]</sup>。氟磷玻璃有很多硅酸盐和磷酸盐玻璃无法比拟的优点, 如兼顾

磷酸盐玻璃和氟化物玻璃的优点, 改善磷酸盐玻璃的易吸湿性和氟化物玻璃的易析晶性; 低的非线性折射率使玻璃有低的非线性系数, 减少了玻璃在高功率激光下丝状破坏的可能性; 高量子效率, 高稀土离子掺杂能力; 平坦的增益曲线和宽的调谐范围及长荧光寿命; 利于激光器的小型化与集成化等等。掺镱氟磷玻璃在 940 nm 抽运下输出功率为 485 mW, 调谐范围 48 nm( $\text{QX}/\text{Yb}$  在相同条件下输

收稿日期: 2008-04-14; 收到修改稿日期: 2008-05-21

基金项目: 国家自然科学基金(50502030)资助课题。

作者简介: 董擎雷(1979-), 男, 助理研究员, 主要从事  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂氟磷酸盐玻璃热学性能和光谱性能等方面的研究。

E-mail: dq1@siom.ac.cn

导师简介: 胡丽丽(1963-), 女, 研究员, 博士生导师, 主要从事特种光学材料方面的研究。

E-mail: hulili@laserglass.com.cn

输出功率为 315 mW, 调谐范围 38.5 nm<sup>[7]</sup>。掺镱氟磷玻璃也获得了 60 fs 的均匀脉宽, 但玻璃热稳定性和光学性能都不理想<sup>[8~10]</sup>。较为系统地研究各种化学成分对氟磷玻璃光谱激光性能和成玻璃性能以及玻璃结构等的影响是科学研究掺镱氟磷玻璃的必经之路。

本文研究了碱金属氟化物对掺 Yb<sup>3+</sup> 氟磷酸盐光谱激光性质、成玻璃性能和玻璃结构的影响。研究了 YbF<sub>3</sub> 的引入对玻璃结构和析晶稳定性的作用, 计算了 Yb<sup>3+</sup> 的各项光谱激光性质, 同时对相应的拉曼光谱进行了分析。

## 2 实验及测试

### 2.1 玻璃样品制备

所用原料均为高纯原料, 其中 YbF<sub>3</sub> 质量分数大于 99.99%, 其余原料的摩尔分数大于 99.9%。精确称取原料约 30 g 混合均匀后倒入铂金坩埚中于 900~1000 °C 左右的硅碳棒电炉中熔化 15~20 min。浇注在预热过的石磨模具上, 迅速将玻璃放入到已升温到转变温度  $T_g$  附近的马弗炉中进行退火, 保温 2 h, 然后根据一定的退火制度退火至室温。退火后的玻璃加工成 10 mm×20 mm×3 mm 两大面抛光试样, 用于光谱性质测量和折射率测量。本文研究的玻璃体系为: 72% BaF<sub>2</sub>-28% Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (72%- $x$ %)BaF<sub>2</sub>-28% Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>- $x$ % MF, (72%- $x$ %)BaF<sub>2</sub>-28% Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>- $x$ % MF-1% YbF<sub>3</sub>, M 代表碱金属 Na, K, Li (摩尔分数中  $x=5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40$ )。

### 2.2 性质测量

用排水法测比重; V 棱镜法测试玻璃折射率; CRY22 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 ( $T_c$ ), 升温速度为 10 °C/min; Perkin Elmer Lambda900 光谱仪测试 870~1100 nm 处的吸收光谱; 荧光光谱由法国 Jobin-Yvon 公司的 TRIAX550 型光谱仪测得, 输出波长为 970 nm 的半导体激光器作为激发源。所有测试均在室温下进行。

## 3 结果与讨论

### 3.1 光谱和激光性能参数计算<sup>[11,12]</sup>

#### 3.1.1 稀土离子浓度 $N_{Yb}$

稀土离子浓度  $N_{Yb}$  通过如下公式计算:

$$N_{Yb} = d \times \omega \times 6.023 \times 10^{23} / M \text{ (ion/cm}^3\text{)}, \quad (1)$$

式中  $d$  为样品的密度,  $\omega$  和  $M$  分别为稀土化合物在

样品中的质量分数及其摩尔质量。

#### 3.1.2 Yb<sup>3+</sup> 离子的光谱特性

倒易法是利用玻璃吸收光谱来计算受激发射截面的方法。适用于计算只存在一个能级 ( $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ ) 跃迁的、荧光光谱比较弥散的 Yb<sup>3+</sup> 离子的发射截面。相对于 Fuchbauer-Fadenburg 理论而言, 倒易法由于其公式中没有荧光光谱测量的影响, 具有较小的计算误差。

吸收截面

$$\sigma_{\text{abs}}(\lambda) = \frac{2.303 \lg(I_0/I)}{NL}, \quad (2)$$

受激发射截面

$$\sigma_{\text{emi}}(\lambda) = \sigma_{\text{abs}}(\lambda) \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left(\frac{E_{zl} - hc\lambda^{-1}}{kT}\right), \quad (3)$$

$Z_l, Z_u$  分别代表下能级和上能级的配分函数, 室温下  $Z_l/Z_u$  近似为简并度的比, 一般为 4/3。  $k$  为 Boltzmann 常数,  $h$  为普朗克常数,  $E_{zl}$  为零线能量,  $N$  为稀土离子浓度 (ion/cm<sup>3</sup>),  $L$  为试样厚度 mm,  $\lg(I_0/I)$  是样品的吸收光密度。

荧光有效线宽由如下公式求得

$$\Delta\lambda_{\text{eff}} = \int \frac{I(\lambda)d\lambda}{I_{\text{max}}}, \quad (4)$$

积分吸收截面

$$\sum_{\text{abs}} = \int \delta_{\text{abs}}(\lambda)d\lambda, \quad (5)$$

自发辐射几率  $A$  通过下式得到

$$A = \frac{32\pi cn^2}{3\lambda^4} \sum_{\text{abs}}, \quad (6)$$

式中  $\bar{\lambda}$  为吸收带的平均波长, 一般为主吸收峰波长。

辐射寿命为自发辐射几率的倒数:

$$\tau = 1/A. \quad (7)$$

#### 3.1.3 结果及讨论

为简明起见, 选择 MF 摩尔分数为 5%, 25%, 40% 的三组样品作为分析对象, 表 1 为相应玻璃的稀土离子浓度、辐射寿命、荧光寿命, 977 nm 的吸收截面、1004 nm 的受激发射截面等光谱性能参数。其中符号 N 为 NaF, L 为 LiF, K 为 KF, 其后的数字表示摩尔分数, 如 N5 表示玻璃中 NaF 摩尔分数为 5%。

由表 1 可见, 辐射寿命  $\tau$  基本随 NaF, KF 含量的增加而变大, 随 LiF 含量的增加而减小。随碱金属氟化物的增加, 系统性质有不同变化; NaF 含量增加, 其吸收和受激发射截面变小; LiF 含量增加, 其吸收和受激发射截面变大; KF 增加则其吸收和受激发射截面是先变大后变小。L40 获得 977 nm

的最大吸收截面和 1004 nm 处最大的受激发射截面及增益性能参数。LiF 摩尔分数超过 40% 则玻璃出现析晶和分相。

图 1 分别为样品的荧光寿命  $\tau_f$  和增益系数随碱金属摩尔分数的变化。结果显示,随 LiF 含量增加  $\tau_f$  增大,而 KF, NaF 均在引入量超过摩尔分数 25 后降低  $\tau_f$  值,但 KF 玻璃的荧光寿命较大。由于

存在 Yb<sup>3+</sup> 离子的荧光再吸收,使得计算的辐射寿命  $\tau$  小于荧光寿命  $\tau_f$ 。图 2 为不同厚度 N5 样品的荧光寿命值。结果显示,样品厚度从 0.5 mm 增大到 3 mm 时, $\tau_f$  从 1.28 ms 增大到 1.36 ms。这个数据说明荧光捕获效应虽然存在,但在这个体系中摩尔分数 1% YbF<sub>3</sub> 造成的荧光捕获效应并不大。

表 1 摩尔分数 1% Yb<sup>3+</sup> 掺杂样品的光谱性能

Table 1 Spectroscopic properties of the Yb<sup>3+</sup>-doped samples (with 1% YbF<sub>3</sub>, mole fraction)

| Sample | $N_{Yb^{3+}} / (10^{20} \text{ ions/cm}^3)$ | $\sum_{abs} / (10^4 \text{ pm}^3)$ | $\tau / \text{ms}$ | $\sigma_{abs} (977 \text{ nm}) / \text{pm}^2$ | $\sigma_{emi} (1004 \text{ nm}) / \text{pm}^2$ |
|--------|---|------------------------------------|--------------------|---|--|
| N5     | 1.27  | 3.76                               | 0.98               | 1.2638  | 0.67376  |
| N25    | 1.38  | 3.30                               | 1.12               | 1.2095  | 0.61702  |
| N40    | 1.58  | 3.07                               | 1.20               | 1.1040  | 0.55281  |
| L5     | 1.29  | 3.30                               | 1.10               | 1.2605  | 0.63496  |
| L25    | 1.39  | 3.69                               | 1.00               | 1.3344  | 0.66615  |
| L40    | 1.35  | 4.37                               | 0.87               | 1.4730  | 0.76348  |
| K5     | 1.27  | 3.78                               | 0.96               | 1.2761  | 0.64235  |
| K25    | 1.33  | 3.40                               | 0.97               | 1.3339  | 0.69405  |
| K40    | 1.42  | 3.44                               | 1.11               | 1.2350  | 0.59410  |

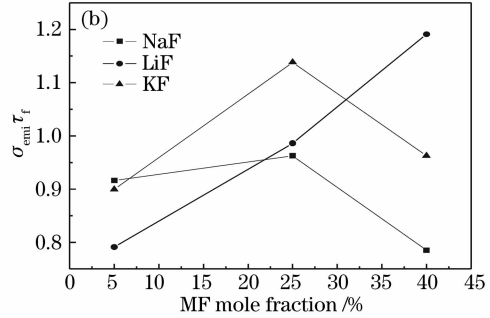
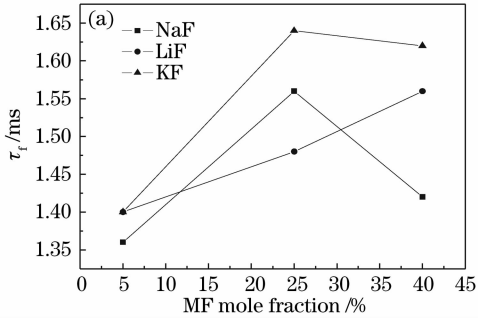


图 1 荧光寿命(a),增益参数(b)随碱金属掺杂的变化

Fig. 1 Fluorescence lifetime (a), gain parameter (b) changes with alkaline-fluoride mole fraction

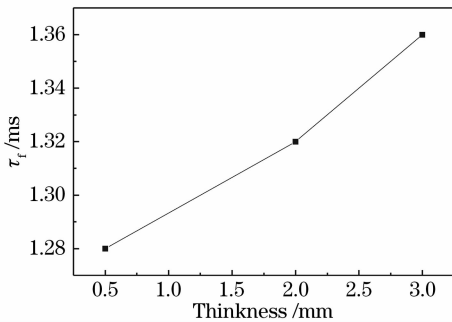


图 2 不同厚度 N5 样品的荧光寿命

Fig. 2 Fluorescence lifetime of N5 sample of different thickness

### 3.2 拉曼光谱的分析

氟磷酸玻璃中的 YbF<sub>3</sub> 不仅是掺杂体,也参与网络构筑,因此 YbF<sub>3</sub> 的引入必然会对玻璃的成玻璃性能、结构和析晶性能造成影响,对引入 YbF<sub>3</sub> 后玻

璃结构的探讨也可以进一步指导在保证发光性能满足要求的情况下 YbF<sub>3</sub> 的最佳引入量。

有 YbF<sub>3</sub> 和无 YbF<sub>3</sub> 掺杂时氟磷酸玻璃的结构发生了一定程度的变化。图 3 是无 YbF<sub>3</sub> 的几组玻璃的拉曼光谱,谱峰处标出了相应的振动波数。

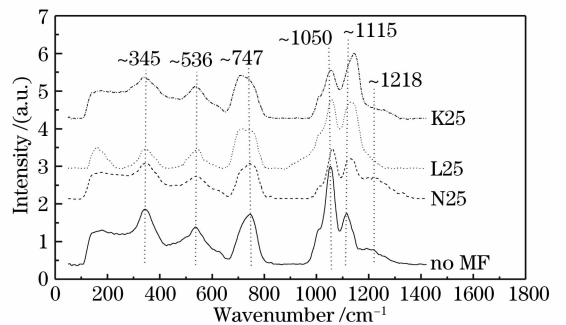


图 3 无 YbF<sub>3</sub> 时玻璃的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of glass samples without YbF<sub>3</sub>

$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  的拉曼光谱有三个主要振动峰,分别为  $1220\text{ cm}^{-1}$  的(O-P-O)、 $715\text{ cm}^{-1}$  处的(P-O-P)偏磷酸基团振动峰和  $310\text{ cm}^{-1}$  处的 Al-O 振动峰,随着  $\text{F}^-$  的引入,  $1220\text{ cm}^{-1}$  的振动峰分裂为  $1030\sim 1070\text{ cm}^{-1}$  的焦磷酸盐振动带(双磷基团)和  $1100\sim 1140\text{ cm}^{-1}$  处的偏磷酸盐振动带<sup>[13]</sup>,二元系统  $72\%\text{ BaF}_2\text{-}28\%\text{ Al}(\text{PO}_3)_3$  中  $1218\text{ cm}^{-1}$  附近仍有一个微小的 O-P-O 振动峰存在,并在  $997\text{ cm}^{-1}$  处存在一个微小的单磷酸盐肩峰。在二元系统中引入 LiF 后,由于  $\text{Li}^+$  的高阳离子场强造成的特殊积聚作用,使得  $1050\text{ cm}^{-1}$  附近的焦磷酸盐振动减弱, $1120\text{ cm}^{-1}$  的偏磷酸盐振动增强。在引入 KF 后这一变化更加明显, $1050\text{ cm}^{-1}$  振动峰明显减弱  $1120\text{ cm}^{-1}$  的振动明显增强而  $1200\text{ cm}^{-1}$  附近的振动峰消失。但引入 NaF 后玻璃的拉曼谱线与二元系统相比几乎没有变化,而从离子性质上讲, $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  对玻璃结构的影响不会有很大差别。这是一个非常反常的现象,与三元系统中引入碱金属氟化物的情况有很大不同<sup>[14]</sup>。在熔制实验中也发现二元系统中引入 KF,玻璃从出炉时的状态到玻璃的光泽度都好于掺 LiF

和 NaF 样品,因此 KF 对二元体系氟磷玻璃的结构影响有待进一步研究。

图 4(a)为  $72\%\text{ BaF}_2\text{-}28\%\text{ Al}(\text{PO}_3)_3$  中掺杂  $\text{YbF}_3$  前后的拉曼光谱。随着  $\text{YbF}_3$  的引入, $1050\text{ cm}^{-1}$  和  $744\text{ cm}^{-1}$  附近的双磷基团振动峰减弱, $1200\text{ cm}^{-1}$  处的 O-P-O 振动峰消失,而  $710\text{ cm}^{-1}$  处出现了微小的偏磷酸盐振动峰,表明玻璃在掺杂了  $\text{YbF}_3$  后网络聚合程度增加,玻璃的性能变好。

图 4(b)为 L25 样品掺  $\text{YbF}_3$  前后的拉曼光谱变化。掺  $\text{YbF}_3$  后, $1127\text{ cm}^{-1}$  处的偏磷酸基团振动峰强度大大降低,同时  $1060\text{ cm}^{-1}$  处的焦磷酸基团振动也减弱。

图 4(c)为 N25 样品掺  $\text{YbF}_3$  前后的拉曼光谱变化。结果也显示出引入掺  $\text{YbF}_3$  后  $1125\text{ cm}^{-1}$  处的偏磷酸基团振动峰强度大大降低。

图 4(d)为 K25 样品掺  $\text{YbF}_3$  前后的拉曼光谱变化,结果与 L25, N25 一样表现出掺杂  $\text{YbF}_3$  后偏磷酸振动减弱和消失的现象。这都标志着玻璃网络因  $\text{YbF}_3$  的引入而进一步解聚。

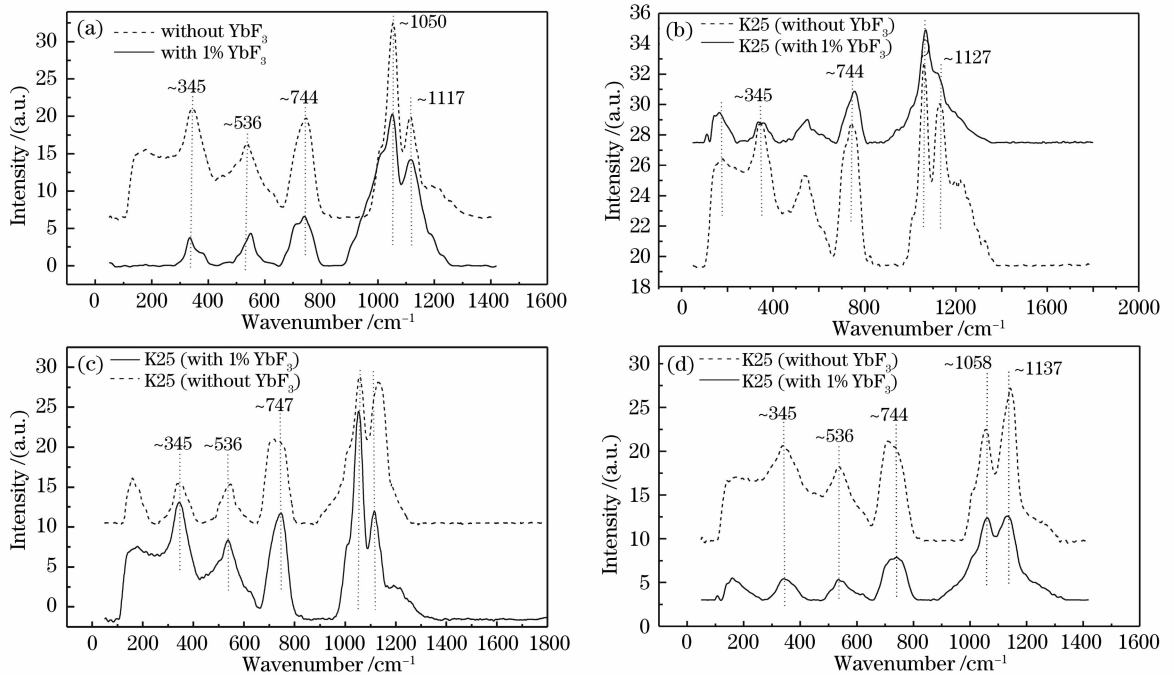


图 4  $\text{YbF}_3$  掺杂前后二元玻璃系统的拉曼光谱。(a)非 MF 样品, (b) L25, (c) N25, (d) K25

Fig. 4 Raman spectra of the binary system. (a) No MF sample, (b) L25, (c) N25, (d) K25

### 3.3 抗析晶能力

通常作为评价玻璃的抗析晶能力的参数  $\Delta T = T_x - T_g$ , 其中  $T_x$ 、 $T_g$  分别为玻璃开始析晶温度和玻璃转变温度。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<sup>[15]</sup>。 $\Delta T$  越大则析晶的倾向就越小,光纤拉制的工作范围就越大,所以玻璃基质的  $\Delta T$  越大越好。研究结果表明,在未掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  时,以 NaF, KF 取代  $\text{BaF}_2$ ,  $\Delta T$  均在摩尔分数  $35\%$  取代量处出现极大值,其中, NaF 样品的

$\Delta T_{\max}$  为 217.7 °C, KF 的样品的  $\Delta T_{\max}$  为 206.4 °C。掺杂 Yb<sup>3+</sup> 之后,以 NaF, KF 取代 BaF<sub>2</sub> 亦在 35% 取代量处出现  $\Delta T$  极大值,且 NaF 样品的  $\Delta T_{\max}$  降为 170.7 °C, KF 降为 165.3 °C。未掺杂 Yb<sup>3+</sup> 时, LiF 取代 BaF<sub>2</sub> 在 35% 出现  $\Delta T$  极大值 224.4 °C (如图 5), 掺杂 Yb<sup>3+</sup> 之后, 差热分析过程中, 由于样品出现挥发未测得  $\Delta T$  值。掺杂 YbF<sub>3</sub> 后, 体系的  $\Delta T$  值有所下降, 可以认为玻璃网络结构遭到一定程度的破坏, 使抗析晶能力下降。DTA 数据显示的随 YbF<sub>3</sub> 引入析晶稳定性参数  $T_x - T_g$  下降的结果和拉曼光谱分析结果一致。

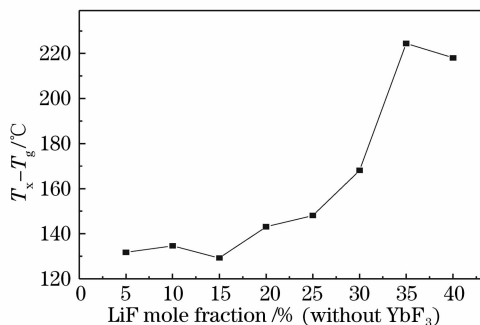


图 5 玻璃系统中不同 LiF 含量的  $\Delta T$  值(未掺杂 YbF<sub>3</sub>)

Fig. 5  $\Delta T$  in different LiF mole fraction glass system (without YbF<sub>3</sub>)

## 4 结 论

碱金属氟化物的引入对玻璃的光谱参数和析晶性能的影响与碱金属的种类相关。碱金属氟化物的引入可提高二元体系的析晶稳定性, 使玻璃网络结构得到改善; LiF 的引入对吸收和发射截面的提高作用较大并出现最佳引入量极值, 其次为 KF。但 LiF 玻璃的荧光寿命较 KF, NaF 玻璃低, 而增益参数最大, 且 LiF 含量增加荧光寿命增大。但 KF, NaF 对荧光寿命的影响在摩尔分数为 25% 处出现极值。对不同厚度样品的荧光寿命测试结果显示, 该体系的荧光捕获效应较低。拉曼光谱显示二元体系中引入 YbF<sub>3</sub> 后玻璃网络结构得到增强, 而在引入碱金属氟化物的三元体系中掺杂 YbF<sub>3</sub> 后破坏了网络完整性, 降低了系统析晶稳定性, 这是一个比较奇怪的现象, 与碱土金属三元体系的情况相反, 有待进一步研究。碱金属均在摩尔分数为 35% 引入

量时达到  $T_x - T_g$  极大值, 表明一定范围内碱金属含量的增加可提高简单体系的析晶稳定性。

## 参 考 文 献

- 1 M. Yamada, H. Ono, Y. Ohishi. Low-noise, broadband Er<sup>3+</sup> doped silica fiber amplifiers[J]. *Electron. Lett.*, 1998, **34**(13): 1490~1491
- 2 C. Honninger, R. Paschotta. Ultrafast ytterbium-doped bulk lasers and laser amplifiers[J]. *Appl. Phys. B*, 1999, **69**: 3~17
- 3 Liao Meisong, Fang Yongzhen, Sun Hongtao *et al.*. Structure, thermal properties and spectral properties of Tm<sup>3+</sup>-doped fluorophosphate glasses[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(5): 713~719  
廖梅松, 房永征, 孙洪涛 等. 掺铥氟磷玻璃的结构、热学性质和光谱性质[J]. *光学学报*, 2006, **26**(5): 713~719
- 4 C. Honninger, Morier, H. F-Genoud *et al.*. Efficient and tunable diode-pumped femtosecond Yb: glass lasers [J]. *Opt. Lett.*, 1998, **23**(2): 126~128
- 5 Ehrtd D. On non-oxide glass and new optical glass[C]. 2002 VIII International Symp, Pardubice, Czech Republic, 2002. 662~664
- 6 J. F. Massicott, J. R. Armitage, R. Wyatt *et al.*. High gain, broadband, 1.6  $\mu\text{m}$  Er<sup>3+</sup> doped silica fiber amplifier [J]. *Electron. Lett.*, 1990, **26**(20): 1645~1646
- 7 Lu longjun, Nie Qiuhua, Xu Tiefeng *et al.*. Upconversion emission of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O glasses[J]. *Chin. J. Lasers*, 2006, **33**(8): 1117~1121  
陆龙君, 聂秋华, 徐铁峰 等. Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O 玻璃的上转换发光[J]. *中国激光*, 2006, **33**(8): 1117~1121
- 8 J. Nilsson, R. Paschotta, J. E. Caplen *et al.*. Yb<sup>3+</sup>-ring-doped fiber for high-energy pulse amplification[J]. *Opt. Lett.*, 1997, **22**(14): 1092~1094
- 9 X. L. Zou, K. Itoh, H. Toratani. Transmission loss characteristics of fluorophosphate optical fiber in the ultraviolet to visible wavelength region[J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, **215**: 11~20
- 10 M. J. Weber, J. E. Lynch, D. H. Blackburn *et al.*. Dependence of the stimulated emission cross section of Yb<sup>3+</sup> on host glasses composition[J]. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1983, **QE-19**(10): 1600~1608
- 11 H. Takebe, T. Murata, K. Morinaga. Compositional dependence of absorption and fluorescence of Yb<sup>3+</sup> in oxide glasses[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**: 681~687
- 12 L. Dellach, S. Payne, L. Chase *et al.*. Evaluation of absorption and emission properties of Yb<sup>3+</sup> doped crystals for laser applications[J]. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1993, **29**(4): 1179~1191
- 13 F. X. Gan. *Optical and Spectroscopic Properties of Glasses* [M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1992. 27~49
- 14 Liyan Zhang, Hongtao Sun, Shiqing Xu *et al.*. Special effects of YbF<sub>3</sub> on the structural changes for fluorophosphates glass[J]. *Physica B*, 2005, **367**: 1~5
- 15 Wang Guonian, Dai Shixun, Zhang Junjie *et al.*. Thermal, spectra and laser properties of Yb: zinc-germanium-tellurite glasses for laser[J]. *Chin. J. Lasers*, 2005, **32**(3): 365~369  
汪国年, 戴世勋, 张军杰 等. Yb<sup>3+</sup> 掺杂锌锗碲酸盐玻璃的热分析、光谱和激光性质[J]. *中国激光*, 2005, **32**(3): 365~369