doi:10.3788/gzxb20134206.0679

# 掺镱 TeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cs<sub>2</sub>O 玻璃的光谱性质

## 杨利全,邹快盛,袁孝,熊宝星,秦忠雪,张翔,张桂菊

(苏州大学现代光学技术研究所;江苏省先进光学制造技术重点实验室;教育部/江苏省现代光学 技术重点实验室,江苏苏州 215006)

摘 要:采用熔融法制备了一种组分为  $80 \text{TeO}_2 - 10 \text{Al}_2 \text{O}_3 - 10 \text{Cs}_2 \text{O}_2 \text{Cs}_2 \text{O}_3 (x = 0 \sim 1.6) (mol\%) 的$ 掺镱碲酸盐玻璃材料,测试了该玻璃材料的密度、热膨胀系数和折射率随波长的变化关系,分析了其吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命随 Yb<sup>3+</sup>浓度的变化性质.利用 McCumber 理论计算了该玻璃系统中 Yb<sup>3+</sup>离子从<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>到<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>能级跃迁的受激发射截面.实验表明:当 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量为 1 mol%时,Yb<sup>3+</sup>在 1 004 nm 波长处的发射截面为 1.06×10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup>,荧光有效线宽为 89.6 nm,荧光寿命达到最大值为 0.80 ms.激光性能评价结果表明,该掺镱碲酸盐玻璃是实现超短脉冲激光的候选材料之一.关键词:材料;激光玻璃;碲铝铯;镱离子

**中图分类号:**TN244; TN241 **文献标识码:**A

**文章编号:**1004-4213(2013)06-0679-5

### Spectroscopic Properties of Ytterbium-doped TeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cs<sub>2</sub>O Glass

YANG Li-quan, ZOU Kuai-sheng, YUAN Xiao, XIONG Bao-xing, QIN Zhong-xue, ZHANG Xiang, ZHANG Gui-ju

(Institute of Modern Optical Technologies; Key Lab of Advanced Optical Manufacturing Technologies of Jiangsu Province; Key Lab of Modern Optical Technologies of Education Ministry of China, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215006, China)

Abstract: A kind of Yb<sup>3+</sup>-doped tellurite glass with the composition of  $80 \text{TeO}_2$ - $10 \text{Al}_2 \text{O}_3$ - $10 \text{Cs}_2 \text{O}_x \text{Yb}_2 \text{O}_3$  ( $x = 0 \sim 1.6$ ) (mol%) was prepared by conventional melt-quenching method. The dependence of the density, thermal expansion coefficient and refractive index of the glass with wavelength were measured. The absorption spectra, fluorescence spectra and fluorescence lifetimes of samples doped with different concentrations of Yb<sup>3+</sup> ions were studied. The stimulated emission cross-sections ( $\sigma_{\text{emi}}$ ) of Yb<sup>3+</sup> ions from  ${}^2\text{F}_{5/2}$  level to  ${}^2\text{F}_{7/2}$  level in the samples were calculated with the McCumber theory. The results indicate that the emission cross-section of the glass for the Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping level of 1 mol% is  $1.06 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  at 1 004 nm, its fluorescence effective bandwidth is about 89.6 nm, and the fluorescence lifetime reaches the maximum of 0.80 ms. The laser performance assessment results show that the glass is a potential candidate for ultra-short pulse lasers.

Key words: Materials; Laser glass; Tellurite aluminum cesium; Ytterbium ions

## 0 引言

镱离子掺杂材料由于具有能级结构简单、储能 效率和能量转换效率高、与商用二极管激光器抽运 波长(900~1000 nm)匹配性好等特点,被视为发展 高功率超短脉冲激光的一个主要途径,目前正受到 广泛关注<sup>[1-7]</sup>.用于镱离子掺杂的激光介质材料包括 晶体和玻璃材料,其中玻璃材料由于易于制备成大

基金项目:国家自然科学基金(Nos. 91023009,61108024)、国家自然科学基金委员会和中国工程物理研究院联合基金(Nos. 11176021, 11076021)、江苏省高校自然科学研究项目(Nos. 10KJA140045,09KJB140008)、江苏省优势学科项目和高技术研究发展计划惯性约束聚变项目和江苏省普通高校研究生科研创新计划(No. XXZZ11\_0095)资助

第一作者:杨利全(1985-),男,硕士研究生,主要研究方向为光学工程、光电材料与器件.Email:yangliquan1986@126.com

通讯作者:邹快盛(1976-),男,教授,博士,主要研究方向为特种光学材料与光纤技术.Email:zks@suda.edu.cn

**导** 师:袁孝(1961-),男,教授,博士,主要研究方向为纳米结构光学器件制备、光电材料与激光技术. Email:xyuan@suda. edu. cn 收稿日期:2013-02-25;录用日期:2013-04-12

尺寸以及均匀性好的增益介质而受到广泛研究[8-9]. 较传统的掺镱硅酸盐[10-11]、磷酸盐[12]、氟磷酸 盐[13-14]等激光玻璃,掺镱碲酸盐玻璃不仅具有高的 受激发射截面(由于有高的折射率)和稀土离子溶解 能力<sup>[15]</sup>,还具有声子能量低(650~900 cm<sup>-1</sup>)<sup>[16]</sup>,近 红外到中红外波段的透过性能好(0.4~6 µm)<sup>[17]</sup>的 特点,近年来国内外研究较多<sup>[18-25]</sup>. 2003年, L.C. Courrol 等<sup>[18]</sup> 制备了掺镱 TeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-K<sub>2</sub>O-Li<sub>2</sub>O 系统玻璃,分析了其光谱性质,并对其激光性能进行 了评估;2006年,Purnananda Nandi 等<sup>[19]</sup>制备了掺 镱 Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub> 玻璃,通过调整 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 TeO<sub>2</sub> 的比例研究了不同 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量下的系统的光谱性 质以及激光性能:2011年,Janusz Jaglarz 等<sup>[20]</sup> 制备 了掺镱 TeO2-ZnO-PbO-La2O3 系统,并分析了 Yb3+对系统的热学特性以及反射、透射性能的影 响; 2005 年, Guonian Wang 等<sup>[21]</sup> 制备了掺镱的  $70 \text{TeO}_2$ -(20-x) ZnO-xZnF<sub>2</sub>-2. 5Na<sub>2</sub>O-2. 5K<sub>2</sub>O-4La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系统玻璃,讨论了 F-的含量对系统的发射截面的影 响; 2010 年, 刘丽莎等<sup>[22]</sup> 制备了 TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-10Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃系统,应用 Judd-Ofelt 理论分析了强度参量( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ )随 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的 变化,以及系统上转换发光强度的变化;2012年,徐 星辰等<sup>[23]</sup> 制备了 75TeO<sub>2</sub>-(19-x) ZnO-5Na<sub>2</sub>O-1.0  $Tm_2O_3-xYb_2O_3$ 的玻璃系统,分析了不同  $Yb_2O_3$  浓 度下的样品近红外上转换荧光性质.

1994年,J. S. Wang 等<sup>[24]</sup>在 ZnO-TeO<sub>2</sub> 系统的 基础上引入碱金属氧化物,制备了 5Na<sub>2</sub>O-20ZnO-75TeO<sub>2</sub> 玻璃(其中 Na<sub>2</sub>O 可由 Li<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>O 等代替),并讨论了其掺入稀土离子(Pr<sup>3+</sup>,Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>和 Tm<sup>3+</sup>)后的光谱性质,文中指出该玻璃系统 的稀土离子溶解能力强于 ZnO-TeO<sub>2</sub> 系统,且具有 良好的热稳定性和抗化学腐蚀能力.2011年,宁波 大学信息科学与工程学院的王森等<sup>[25]</sup>制备了 70TeO<sub>2</sub>-20(ZnO、AlO<sub>1.5</sub>)-9NaO<sub>0.5</sub>-1ErO<sub>1.5</sub> 玻璃系 统,分析了该组分的光谱性能和热稳定性,结果表 明,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组分较 ZnO 组分有更高的带宽品质因子 ( $\sigma_{emi} \times FWHM$ )和增益品质因子( $\sigma_{emi} \times \tau_{f}$ ),且有更 好的热稳定性.

为了获得既具有高的稀土离子溶解能力又有好的热稳定性(有利于光纤制备)的激光材料,本文在 TeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的基础上引入Cs<sub>2</sub>O制备了一种组分 为80TeO<sub>2</sub>-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Cs<sub>2</sub>O-*x*Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(mol%)新型 碲酸盐玻璃,分析了其在不同镱离子掺杂浓度下的 光谱性能并评价了其激光性能,通过研究Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含 量对该系统的荧光寿命和有效线宽的影响,获得了 一种新型掺镱碲酸盐玻璃材料.

#### 1 实验

研究的碲酸盐玻璃组分为:80TeO<sub>2</sub>-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $10Cs_2 O - xYb_2 O_3$  (x = 0, 0, 2, 0, 4, 0, 6, 0, 8, 1, 0, 1.2, 1.4, 1.6)(mol%),编号对应为:TAC-x(x=0, 1,2,3,4,5,6,7,8);其中 TAC-1,3,5,7 中加入了 2 mol%的 NaF 以除去材料中的 OH-离子. 按上述 配方比例,精确称取相当于 600 g 玻璃样品的配合 料,其中Cs<sub>2</sub>O是以Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的形式引入的,所有原 料的纯度均在 99.9%以上.将配合料放入研钵中搅 拌均匀,在600℃左右将配合料分多次加入到由硅 碳棒加热的铂坩埚中,铂坩埚容积为 300 mL;为了 使 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 充分分解,待混合料熔化后升温到 900℃ 保温1h,然后降温到700℃用铂叶桨搅拌以进行玻 璃的澄清和均化;在炉温度降至 550℃后,将该玻璃 熔体浇铸到预热 250℃的黄铜模具中,并迅速移至 320℃的退火炉保温退火 2 h,最后以 10℃/h 的降 温速度冷却至室温.选择无气泡、无条纹的玻璃,切 割加工成平行度为 15′,尺寸为 20 mm×20 mm× 5 mm和 20 mm×20 mm×1 mm 的两种规格样品, 两大面抛光处理,其余面研磨,光洁度为Ⅲ级,用于 吸收光谱、荧光光谱的测试.

吸收光谱采用 JASCO 公司的 V-570 分光光度 计测试,测试范围为 300 nm 到 2 500 nm;荧光光谱 测试采用卓立-汉光公司的 ZLX-PL-I 型光致发光荧 光光谱系统,泵浦源为美国 Coherent 公司的光纤耦 合输出的半导体激光器,功率为 400 mW,工作中心 波长为 974 nm;探测器为 TE 制冷型 InGaAs 探测 器,响应范围为 0.8~2.6 μm. 测试时,荧光信号经 单色仪、探测器和锁相放大器后传递到计算机.测量 荧光寿命时利用函数信号发生器将泵浦源调为脉冲 激光输出,输出脉宽为 10 μs,脉冲周期为 10 ms;信 号经单色仪、探测器和放大器(ZAMP 型)后传递到 示波器上.荧光寿命衰减曲线由美国 Tektronix 公 司的 TDS3012B 示波器采集记录,最后用指数函数 进行拟合,得到荧光寿命.

热膨胀系数测量采用 NETZSCH DIL-402EP 型 热膨胀仪,加热速度为5 K/min.采用德国 TRIOPTICS 公司的 SpectroMaster HR UV-VIS-NIR MOT 型全自动高精度折射率测量仪(折射率测量准 确度为±2 ppm)测定样品在不同波长处(404.656 0、 435.835 0、546.075 0、643.847 0、768.194 3 nm)的折 射率,然后根据 Sellmeier 色散公式拟合得出其他波 长的折射率(如图 1).采用排水法测试玻璃密度,用 蒸馏水作为浮力液体.TAC-0 玻璃系统的物理参量 如表 1.TAC-x 玻璃的密度  $\rho$  以及镱离子掺杂浓度  $N_{\rm Yb}$ 如表 2.



图 1 TAC-0 玻璃的初新学报合巴散曲线 Fig. 1 The fitted refractive index dispersion curve of the TAC-0 glass

表 1 TAC-0 玻璃系统的物理性质 Table 1 Physical properties of TAC-0 glass

• • • • • • • • • • • • • • • •								
Physics	Density/	Expansion	Refractive					
properties	$(g \cdot cm^{-3})$	coefficient/(K <sup>-</sup>	index $n_{\rm d}$					
Results	5	$17.31 \times 10^{-6}$	1.92					
表 2 TAC-x 玻璃的掺镱浓度								
Table 2The concentrations of $Yb^{3+}$ in TAC-x samples								
Samples A	verage molecula	ar Density	Concentration					
TAC-x	weight $M_{\scriptscriptstyle \mathrm{avg}}$	$ ho/(g \cdot cm^{-3})$	$N_{\rm Yb}/({\rm ions}\cdot{\rm cm}^{-3})$					
TAC-1	167.68	4.96	7.122 7 $\times$ 10 <sup>19</sup>					
TAC-2	167.63	4.97	1.427 9 $\times 10^{20}$					
TAC-3	169.26	4.98	2.125 5 $\times$ 10 <sup>20</sup>					
TAC-4	169.21	4.98	2.834 8 $\times 10^{20}$					
TAC-5	170.84	4.97	3.502 7 $ imes$ 10 <sup>20</sup>					
TAC-6	170.78	5.01	4.238 $4 \times 10^{20}$					
TAC-7	172.41	5.00	4.888 $3 \times 10^{20}$					
TAC-8	172.36	5.00	5.588 $3 \times 10^{20}$					

## 2 结果与分析

#### 2.1 光谱性质

2.1.1 吸收截面与发射截面

 $Yb^{3+}$ 离子在  $TeO_2$ - $Al_2O_3$ - $Cs_2O$  玻璃中从 $^2F_{7/2}$ 到 $^2F_{5/2}$ 能级跃迁的吸收截面  $\sigma_{abs}(\lambda)$ 可表示为

$$\sigma_{\rm abs}(\lambda) = \frac{2.303 \log[I_0(\lambda)/I(\lambda)]}{Nl}$$
(1)

式中,N为 Yb<sup>3+</sup>离子的浓度,单位为 ions/cm<sup>3</sup>;l为 样品厚度,单位为 cm; $I_0(\lambda)$ 为入射样品的初始光 强; $I(\lambda)$ 为透过厚度为l样品后的光强.

根据 McCumber 理论<sup>[26]</sup>,依据吸收截面可以计 算出 Yb<sup>3+</sup> 在 TeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cs<sub>2</sub>O 玻璃中的发射截 面. Yb<sup>3+</sup>离子的发射截面  $\sigma_{emi}(\lambda)$ 可表示为

$$\sigma_{\rm emi}(\lambda) = \sigma_{\rm abs}(\lambda) \frac{Z_1}{Z_u} \exp\left(\frac{E_{\rm zl} - hc\lambda^{-1}}{kT}\right)$$
(2)

式中  $E_{zl}$ 表示零线能量,这里为<sup>2</sup>  $F_{5/2}$ 下能级和<sup>2</sup>  $F_{7/2}$ 下 能级之间的能量差;h为普朗克常量;c为光速;k为 波尔兹曼常量;T表示温度,这里取室温; $Z_u$ 和 $Z_l$ 分别为激光上下能级的分配函数;常温下,分配函数 之比 Z<sub>1</sub>/Z<sub>u</sub> 近似为镱离子自发辐射跃迁基态能级和 激发态能级简并度之比(近似为 4:3).

样品的吸收截面和发射截面分别如图 2(a)和 图 2(b)所示:由图 2(a)可看出,掺镱碲酸盐玻璃在 850~1 050 nm 之间有两个吸收峰,分别位于 924 nm和 976 nm;随着掺杂浓度的增加,吸收截面 随之降低,降低趋势随掺杂浓度的增大而减慢,最终 趋于稳定值.这是由于在高掺杂浓度下,Yb<sup>3+</sup>在碲 酸盐玻璃中的发光特性趋于稳定,进一步增加掺杂 量会使镱离子之间发生能量转移从而影响发光效 率<sup>[27]</sup>.



图 2 室温下掺镱碲酸盐玻璃的吸收截面和发射截面与波 长和掺镱浓度之间的关系



在 Yb<sup>3+</sup>掺杂激光玻璃中,一般都有 976 nm 附 近的吸收主峰,次峰位置是受周围离子作用引起的 非均匀展宽和电子振荡决定的<sup>[28]</sup>.激光玻璃的吸收 光谱是由玻璃形成体和其组分决定的.在碲酸盐玻 璃系统中,三角锥体的[TeO<sub>3</sub>]、多面体[TeO<sub>3+1</sub>]、以 及正四面体的[AlO<sub>4</sub>]进入网络,连接双三角锥体的 [TeO<sub>4</sub>];同时,[TeO<sub>3</sub>]和[TeO<sub>4</sub>]外围还各有一对惰 性电子,具有极高的极化率.这两个因素导致 [YbO<sub>6</sub>]八面体的不对称性增大.小部分镱离子占据 这种格位中心,导致<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>能级和<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>能级的分裂增 大,从而使得从<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>最低子能级到<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>最高子能级 能量间隔增大,所以在吸收谱中出现了 924 nm 的 吸收峰.

由图 2(b)可以看出,样品在 850~1 050 nm 之 间有两个发射峰,分别位于 976 nm 和 1 000 nm 附 近,976 nm 对应<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>最低子能级到<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>的最低子能 级之间的跃迁,1 000 nm 是对应<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>最低子能级 到<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>的次最低子能级之间的跃迁.同样从图 2(b) 中可以看出,随着掺杂浓度的增加,发射截面随之降 低,降低趋势随掺杂浓度的增大而减慢,最终趋于稳 定值.

2.1.2 荧光谱宽与寿命

荧光有效线宽可表示为

$$\Delta \lambda_{\rm eff} = \frac{\int I(\lambda) \, d\lambda}{I_{\rm max}} \tag{3}$$

式中  $I(\lambda)$ 表示波长  $\lambda$  处的受激辐射荧光强度;  $I_{max}$ 表示受激辐射荧光强度的最大值. TAC-x 玻璃系统 的荧光寿命  $\tau_f$  和荧光有效线宽  $\Delta\lambda$  随 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的 变化如图 3.



图 3 室温下 TAC-*x* 玻璃荧光寿命和有效线宽随 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含 量变化曲线(样品厚度为 1 mm)

Fig. 3 The dependence of the fluorescence lifetime and effective bandwidth on  $Yb_2O_3$  content in TAC glass at room temperature at the thickness of 1mm

由图 3 可知,随着 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加,荧光有 效线宽逐渐加宽,且在 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 0.8 mol%时, 荧光线宽达到最大值为 91.4 nm;随后,随着 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量从 1.0 mol%增加到 1.6 mol%,荧光有效线 宽逐渐降低,在 1.6 mol%处降低到 82.5 nm.这种 现象表明该组分的碲酸盐玻璃中,Yb<sup>3+</sup>离子存在一 个最佳掺杂量.荧光寿命呈先增加后减小的趋势,在 1 mol%(对应 TAC-5 组分)时达到最大值 0.80 ms; 这表明 Yb<sup>3+</sup>浓度增大会引起淬灭效应.根据电偶极 子之间的相互作用原理,无辐射能量转移机率与相 邻两激活离子间距离的六次方成反比<sup>[27,29]</sup>.当 Yb<sup>3+</sup>离子浓度增大时,单位体积内离子数增多,相 邻 Yb<sup>3+</sup>之间距离减小,引起离子间能量转移率增 加,造成其亚稳态能级<sup>2</sup>  $F_{5/2}$ 寿命减小. 在本实验范围 内  $Yb^{3+}$ 的最合适的掺杂量为 1 mol%(约 3.502 7× 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>),是镓铅重金属氧化物玻璃<sup>[18]</sup>掺  $Yb^{3+}$ 量 (0.6×10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>)的 5 倍.

#### 2.2 激光性能评价

评价稀土离子激光性能的参量包括<sup>[30]</sup>:吸收截 面  $\sigma_{abs}(\lambda_p)、发射截面 \sigma_{emi}(\lambda_0)、上能级荧光寿命 τ_f、$  $克服阈值功率所需的最小抽运强度 <math>I_{min}$ .  $I_{min}$ 表示基 态耗尽模式激光运行的难易,它和获得零增益所需 的激发态最小离子数  $\beta_{min}$ 及饱和抽运强度  $I_{sat}$ 有关. 就激光性能而言, $I_{min}$ 越小越好,发射截面与荧光寿 命的乘积  $\sigma_{emi}(\lambda_0) τ_f$  越大越好.  $I_{min}$ 的计算公式为

$$I_{\min} = \beta_{\min} I_{sat} \tag{4}$$

$$\beta_{\min} = \frac{\sigma_{abs}(\lambda_0)}{\sigma_{emi}(\lambda_0) + \sigma_{abs}(\lambda_0)}$$
(5)

$$I_{\rm sat} = \frac{hc}{\lambda_{\rm p} \tau_{\rm f} \sigma_{\rm abs}(\lambda_{\rm p})} \tag{6}$$

式中, $\sigma_{abs}(\lambda_p)$ 为吸收峰值波长处的吸收截面( $\lambda_p =$  976 nm), $\sigma_{emi}(\lambda_0)$ 和 $\sigma_{abs}(\lambda_0)$ 分别为荧光峰值波长的 发射和吸收截面.对于TAC-5玻璃( $\lambda_0 = 1$  004 nm),  $\beta_{min}$ 为 0.174, $I_{sat}$ 为 2.01×10<sup>4</sup> W/cm<sup>2</sup>,经计算  $I_{min}$ 为 3.5 kW/cm<sup>2</sup>,小于实现激光运转可接受的功率值 4.5 kW/cm<sup>2[31]</sup>.表 3 列举了其他掺镱激光玻璃材 料,从中可以得出 TAC-5 的发射截面比其他玻璃的 更大,荧光谱宽比其他玻璃的更宽.鉴于本玻璃的发 射截面较大,荧光有效线宽更宽,认为该玻璃是实现 高功率超短脉冲的又一候选材料.

表 3 掺镱激光玻璃相关参量对比 Table 3 The comparison of related parameters for Yb<sup>3+</sup>-

doned laser glasses

	<u> </u>	0		
Laser glasses	TAC-5	$\mathrm{FP}^{[15]}$	PbGe <sup>[9]</sup>	$QX^{[15]}$
$\sigma_{ m emi}(\lambda)/$ (×10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )	1.06	0.5	0.6	0.4
$ au_{ m f}/ m ms$	0.80	1.2	0.8	2
$\sigma_{ m emi}  imes  au_{ m f}/$ (×10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> • ms)	0.85	0.6	0.48	0.8
$\Delta\lambda/nm$	89.6	81	77	62

#### 3 结论

采用高温熔融的方法制备了组分为 80TeO<sub>2</sub>-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Cs<sub>2</sub>O-xYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的碲酸盐玻璃;并对其光 谱性质进行了研究.研究结果表明,随着 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含 量的增加,荧光寿命和荧光有效线宽均增加;当 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为1 mol%时(TAC-5 组分),荧光寿命 达到最大值 0.80 ms,荧光有效线宽为 89.6 nm;当 进一步增大 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量时,荧光寿命和荧光有效线 宽值均减小,这是由于随着浓度增大,Yb<sup>3+</sup>之间距 离减小,离子间的无辐射能量转移率增大所致.激光

#### 性能的评价表明,该玻璃是实现大能量短脉冲激光 的又一候洗材料.

#### 参考文献

- [1] DAI Shi-xun, HU Li-li, JIANG Zhong-hong. The spectroscopic characteristivs of ytterbium borate laser glasses
   [J]. Acta Optica Sinica, 2000, 20(7): 995-999.
   戴世勋,胡丽丽,将中宏. 掺镱硼酸盐玻璃的光谱性质[J]. 光学学报, 2000, 20(7): 995-999.
- [2] KASSB L P, TATUMI S H, MORAIS A S. Spectroscopic properties of lead fluoroborate glasses doped with ytterbium [J]. Optics Express, 2001, 8(10): 585-589.
- [3] SHIRAKAWA A, MARUYAMA H, UEDA K, et al. Highpower Yb-doped photonic bandgap fiber amplifier at 1150-1200 nm[J]. Optics Express, 2009, 17(2): 447-454.
- [4] ZHANG Pan-zheng, FAN Wei, WANG Xiao-chao, et al. All-fiber ultrashort Yb<sup>3+</sup> doped fiber laser self-started by spectral filter[J]. Acta Physica Sinica, 2011, 60(2): 024206-1-8.
  张攀政,范薇,汪小超,等.利用光谱滤波器实现自启动的全光纤超短脉冲掺 Yb<sup>3+</sup>光纤激光器[J].物理学报, 2011, 60 (2): 024206-1-8.
- [5] RÖSER F, JAUREGUI C, LIMPRRT J, et al. 94W 980 nm high brightness Yb-doped fiber laser [J]. Optics Express, 2008, 16(22): 17310-17318.
- [6] CHEN Bei, CHEN Lan-rong, FAN Wei, et al. Tunable operation in ytterbium-doped cladding fiber laser [J]. Acta Photonica Sinica, 1999, 28(9): 835-838.
  陈柏,陈兰荣,范薇,等. 掺Yb双包层光纤激光器波长调谐输出[J]. 光子学报, 1999, 28(9): 835-938.
- [7] BOULLET J, ZAOUTER Y, DESMARCHELIER R, et al. High power ytterbium-doped rod-type three-level photonic crystal fiber laser[J]. Optics Express, 2008, 22(16): 17891-17902.
- [8] ZOU Kuai-sheng, GUO Hai-tao, LU Min et al. Broad-spectrum and long-lifetime emissions of Nd<sup>3+</sup> ions in lead fluorosilicate glass [J]. Optics Express, 2009, 17(12): 10001-10009.
- [9] ZOU Kuai-sheng, LU Min, XIANG Li-bin, et al. Yb<sup>3+-</sup>doped fluoride lead silicate glasses[J]. Acta Photonica Sinica, 2008, 37(12): 2504-2507.
  邹快盛,陆敏,相里斌,等. 掺镱氟铅硅酸盐玻璃光谱性质研
- 究[J]. 光子学报, 2008, 37(12):2504-2507.
  [10] GUYOT Y, STEIMACHER A, BELANCON M P, et al. Spectroscopic properties, concentration quenching, and laser investigations of Yb<sup>3+</sup>-doped calcium aluminosilicate glass
  [J]. Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, 2011, 28(10): 2510-2517.
- [11] FENG Gao-feng, WU Jun, PAN Jin, et al. Fabrication and characterization of Yb<sup>3+</sup> doped silica glass preforms[J]. Acta Photonica Sinica, 2010, **39**(5): 820-822.
  冯高峰, 吴钧,潘晋,等. 掺镱石英光纤预制棒制备与表征 [J]. 光子学报, 2010, **39**(5): 820-822.
- [12] MESSIAS D N, CATUNDA T. Nonlinear electronic line shape determination in Yb<sup>3+</sup>-doped phosphate glass [J]. Optics Letters, 2007, 32(6): 665-667.
- [13] PETROV V, GRIEBNER U. Femtosecond self-mode locking of Yb: fluoride phosphate glass laser[J]. Optics Letters, 1997, 22(6): 408-410.
- [14] SAUERBREY R, PHILIPPS J F, TOPFER T. Energy transfer and upconversion in erbium-ytterbium-doped fluoride phosphate glasses[J]. Applied Physics B, 2002, 74(3): 233-236.
- [15] WANG Guo-nian, XU Shi-qing, DAI Shi-xun, et al. Thermal stability and spectroscopic properties of Yb<sup>3+</sup>-doped zinc-tungsten-tellurite glasses [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 373(1-2): 246-251.
- [16] KUMAR V V R K, GEORGE A K, KNIGHT J C, et al. Tellurite photonic crystal fiber[J]. Optics Express, 2003, 11

(20): 2641-2645.

- [17] DOMACHUK P, WOLCHOVER N A, CRONIN-GOLOMB M, et al. Over 4000nm bandwidth of mid-ir supercontinuum generation in sub-centimeter segments of highly nonlinear tellurite PCF[J]. Optics Express, 2008, 16(10): 7161-7168.
- [18] COURROLL C, KASSAB L R P, MORAIS A S, et al. Study of the most suitable new glass laser to incorporate ytterbium: alkali niobium tellurite, lead fluorborate or heavy metal oxide[J]. Journal of Luminescence, 2003, 102-103: 106-111.
- [19] NANDI P, JOSE G. Ytterbium-doped P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub> glass for laser application[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronic*, 2006, **42**(11): 1115-1121.
- [20] JAGLARZ J, REBEH M, BURTAN B, et al. The influence of ytterbium doping on the optical properties of tellurite glasses[J]. *Physica Status Solidi C*, 2011, 8(9): 2637-2640.
- [21] WANG Guo-nian, DAI Shi-xun, ZHANG Jun-jie, et al. Effect of F<sup>-</sup> ions on emission cross-section and fluorescence lifetime of Yb<sup>3+</sup>-doped tellurite glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005, **315**(24-26); 2147-2151.
- [22] LIU Li-sha, LÜ Shu-chen, SUN Jiang-ting. Spectroscopic properties and up-conversion luminescence Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass [J]. Acta Physica Sinica, 2010, **59**(9): 6637-6641.
  刘丽莎,吕树臣,孙江亭. Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺 TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃光谱性质和上转换发光[J]. 物理学报, 2010, **59**(9): 6637-6641.
- [23] XU Xing-cheng, ZHOU Ya-xun, WANG Sen, et al. Near-infrared emission and energy transfer mechanism of Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped tellurite glass [J]. Acta Photonica Sinica, 2012, 41(9): 1028-1035.
  徐星辰,周亚训,王森,等. Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺碲酸盐玻璃的近红外发光及能量传递机理[J]. 光子学报, 2012, 41(9): 1028-1035.
- [24] WANG J S, VOGEL E M, SNITZER E S. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices[J]. Optical Materials, 1994, 3(3): 187-203.
- [25] WANG Sen, ZHOU Ya-xun, DAI Shi-xun, et al. The improvement of spectral properties and thermal stability of Er<sup>3+</sup>-doped tellurite glasses [J]. Opto-Electronic Engineering, 2011, 38(6):93-98.
  王森,周亚训,戴世勋,等. Er<sup>3+</sup>碲酸盐玻璃光谱性质和热稳定性的提高研究[J]. 光电工程, 2011, 38(6):93-98.
- [26] MCCUMBER D E. Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra[J]. *Physical Review*, 1964, 136(4A): 954-957.
- [27] BALAJI S, SONTAKKE A D, ANNAPURNA K. Yb<sup>3+</sup> ion concentration effects on ~1μm emission in tellurite glass[J]. Journal of the Optical Society of America B, 2012, 29(7): 1569-1579.
- [28] WEI Zhi-yi, WANG Zhao-hua, HAN Hai-nian, et al. Progress on ultrashort and ultraintense laser pulse technology
   [J]. Infrared and Laser Engineering, 2007, 36(6): 773-777.
- [29] LIAO Jin-sheng, LIN Yang-fu, CHEN Yu-jin, et al. Radiative-trapping and fluorescence-concentration quenching effects of Yb: YAl<sub>3</sub> (BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> crystals [J]. Journal of the Optical Society of America B, 2006, 23(12): 2572-2580.
- [30] JIANG Chun, GAN Fu-xi, ZHANG Jun-zhou, et al. Yb: tellurite laser glass with high emission cross-section [J]. Materials Letters, 1999, 41(4): 209-214.
- [31] DELOACH L D, PAYNE S A, CHASE L L, et al. Evaluation of absorption and emission properties of Yb<sup>3+</sup>doped crystals for laser applications [J]. IEEE Journal Quantum Electronics, 1993, 29(4): 1179-1190.