

文章编号: 1000-324X(2003)03-0540-07

## $MF_2$ ( $M=Mg, Ca, Zn, Sr, Ba$ ) 对掺 $Yb^{3+}$ 磷酸盐 玻璃性质的影响

戴世勋<sup>1,2</sup>, 杨建虎<sup>1</sup>, 戴能利<sup>1</sup>, 胡丽丽<sup>1</sup>, 姜中宏<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800; 2. 华南理工大学光通讯材料研究所, 广州 510641)

**摘要:** 熔制了  $60P_2O_5 \cdot 6Al_2O_3 \cdot (33-x)BaO \cdot xBaF_2 \cdot 1Yb_2O_3$  ( $x=0, 3, 6, 9$ ) 和  $60P_2O_5 \cdot 6Al_2O_3 \cdot 27BaO \cdot 6MF_2 \cdot 1Yb_2O_3$  ( $M=Mg, Ca, Sr, Zn, Ba$ ) (分子分数) 玻璃, 测试了其折射率、密度、转变温度、析晶温度、熔点温度、红外光谱和紫外吸收光谱, 讨论了二价氟化物  $MF_2$  ( $M=Mg, Ca, Sr, Zn, Ba$ ) 对磷酸盐玻璃热稳定性及内部结构的影响, 测试了  $Yb^{3+}$  离子的吸收光谱、荧光光谱、荧光寿命, 计算了光谱参数, 讨论了  $MF_2$  对  $Yb^{3+}$  磷酸盐玻璃光谱性质的影响。结果表明二价金属氟化物是作为网络外体进入到磷酸盐玻璃结构中, 并没有改变磷酸盐玻璃内部的  $[PO_4]$  链状结构, 二价金属氟化物还有助于提高  $Yb^{3+}$  离子的受激发射截面, 和自发辐射几率, 荧光半高宽。

**关键词:** 掺镱激光玻璃; 氟化物; 磷酸盐玻璃; 光谱

**中图分类号:** O433, TQ171 **文献标识码:** A

### 1 引言

$Yb^{3+}$  激光材料具有能级简单, 储量效率高, 荧光寿命长, 量子效率高等优点, 另外它在 970nm 附近有一强吸收峰, 能与 InGaAs 二极管泵浦波长 (900~1100nm) 有效地耦合<sup>[1]</sup>。近年来, 国内外开展了许多  $Yb^{3+}$  激光材料的研究<sup>[2~5]</sup>。掺镱激光玻璃目前基质系统主要集中在硅酸盐<sup>[6]</sup>, 磷酸盐<sup>[3,4]</sup>, 硼酸盐<sup>[5]</sup>, 氟磷酸盐<sup>[7]</sup> (玻璃组分以氟化物占绝对主导地位) 四种系统, 到目前为止还未有磷氟酸盐系统 (组分以磷酸盐为主导, 氟化物所占比例少) 报道。本文是在掺镱磷酸盐激光玻璃研究基础上, 引入一定量的二价金属氟化物  $MF_2$  ( $M=Mg, Ca, Zn, Sr, Ba$ ) 到磷酸盐玻璃中, 研究了其对玻璃的基本物理性质、热稳定性, 内部结构以及  $Yb^{3+}$  离子光谱特性的影响。本工作有助于掺镱激光玻璃的研究进一步深入和细致化。

### 2 实验

选取  $60P_2O_5 \cdot 6Al_2O_3 \cdot (33-x)BaO \cdot xBaF_2 \cdot 1Yb_2O_3$  ( $x=0, 3, 6, 9$ ) 和  $60P_2O_5 \cdot 6Al_2O_3 \cdot 27BaO \cdot 6MF_2 \cdot 1Yb_2O_3$  ( $M=Mg, Ca, Zn, Sr, Ba$ ) 玻璃系列 (摩尔比, 下同)。表 1 给出了具体编号及相应组成情况。采用激光玻璃专用高纯原料进行玻璃熔制, 其中  $P_2O_5$ 、 $Ba(H_2PO_4)_2$ 、

收稿日期: 2002-04-23, 收到修改稿日期: 2002-05-15

基金项目: 国家自然科学基金 (69988006); 上海市光科技项目 (022261046)

作者简介: 戴世勋 (1974-), 博士研究生, 助理研究员。E-mail: dsx@laserglass.com.cn

$Al(OH)_3$ 、 $BaF_2$ 、 $SrF_2$ 、 $ZnF_2$ 、 $CaF_2$ 、 $MgF_2$  纯度  $\geq 99.9\%$ ,  $Yb_2O_3$  纯度  $\geq 99.99\%$ . 配制 100g 玻璃, 按照配方称取各种原料, 混合均匀后倒入 100mL 的石英坩埚中于  $1200\sim 1300^\circ C$  左右的硅碳棒电炉中熔化 30~35min, 然后经搅拌, 澄清后, 浇注在铁模上, 移入预热到一定温度 ( $T_g$  以上  $30^\circ C$  左右) 的马弗炉中退火. 将玻璃加工成尺寸为  $10mm \times 10mm \times 5mm$  二大面抛光的样品. 用排水法测其比重. 玻璃折射率  $n_d$  用 V 棱镜折光仪测定. 玻璃热分析参数: 转变温度  $T_g$ , 析晶开始温度  $T_x$ , 熔点温度  $T_m$  用上海天平厂 CRY-2 型差热分析仪测试, 升温速度为  $10^\circ C \cdot min^{-1}$ . 红外光谱采用溴化钾压片法在 Perkin-Elmer IR1600 型红外分光光度计上进行测量. 玻璃的吸收光谱用 Perkin-Elmer 900UV/VIS/NIR 型分光光度仪测得. 荧光光谱测试采用功率为 2W, 工作中心波长为 980nm 的 LD 作为泵浦源, 荧光由法国 Jobin-Yvon 公司的 TRIAX550 型光谱仪记录. 以上所有测试都在室温下进行.

表 1 掺  $Yb^{3+}$  玻璃的组分(mol%)  
Table 1 Compositions of  $Yb^{3+}$ -doped glasses (mol%)

Glass	PF-1	F-2	PF-3	PF-4	PF-5	PF-6	PF-7	PF-8
$P_2O_5$	60	60	60	60	60	60	60	60
$Al_2O_3$	6	6	6	6	6	6	6	6
BaO	33	30	27	24	27	27	27	27
$BaF_2$	0	3	6	9				
$ZnF_2$					6			
$SrF_2$						6		
$CaF_2$							6	
$MgF_2$								6
$Yb_2O_3$	1	1	1	1	1	1	1	1

### 3 结果和讨论

#### 3.1 $MF_2$ ( $M=Mg, Ca, Zn, Sr, Ba$ ) 对磷酸盐玻璃性质影响

玻璃的密度和折射率测定结果如图 2 和 3 所示. 玻璃的折射率  $n$  可由 Gladstone-Dale 公式<sup>[8]</sup>定义:

$$n - 1 = \frac{R}{V} \quad (1)$$

式中  $n$  为折射率,  $R$  为分子折射度,  $V$  为分子体积. 图 2 显示当  $P_2O_5$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$  含量固定, 以  $BaF_2$  代替 BaO, 由于  $BaF_2$  的分子量大于 BaO, 随着  $BaF_2$  含量的增加, 玻璃的分子折射度  $R$  增加, 另一方面, 由于氟化物的引入增多, 相应的每克分子玻璃中的阴离子总数下降, 从而氧的摩尔体积相应减少,  $60P_2O_5 \cdot 6Al_2O_3 \cdot (33-x)BaO \cdot xBaF_2 \cdot 1Yb_2O_3$  系列玻璃折射率和密度相应增加, 这表明玻璃结构更为紧凑. 图 2 显示  $60P_2O_5 \cdot 6Al_2O_3 \cdot 27BaO \cdot 6MF_2 \cdot 1Yb_2O_3$  ( $M=Mg$ 、 $Ca$ 、 $Zn$ 、 $Sr$ 、 $Ba$ ) 系列玻璃随着二价金属氟化物的阳离子半径增大, 即按照  $MgF_2 < CaF_2 < ZnF_2 < SrF_2 < BaF_2$  顺序, 其玻璃的密度和折射率相应增加.

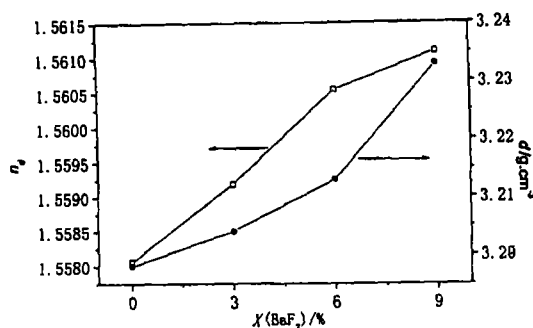


图 1  $60\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (33-x)\text{BaO} \cdot x\text{BaF}_2 \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $x=0, 3, 6, 9$ ) 系列玻璃的折射率和密度随  $\text{BaF}_2$  的变化

Fig. 1 Changes in refractive index and density with  $\text{BaF}_2$  content in series of  $60\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (33-x)\text{BaO} \cdot x\text{BaF}_2 \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $x=0, 3, 6, 9$ ) glasses

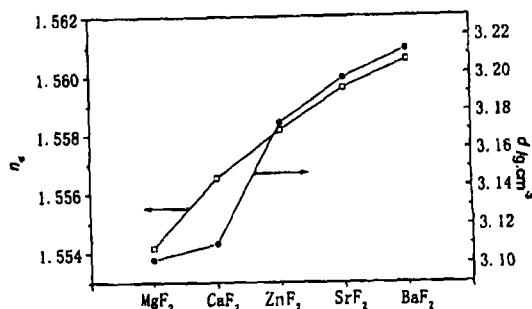


图 2  $60\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 27\text{BaO} \cdot x\text{MF}_2 \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $M=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 系列玻璃的折射率和密度随二价金属氟化物的变化

Fig. 2 Changes in refractive index and density with alkaline-earth metal fluoride in series of  $60\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 27\text{BaO} \cdot x\text{MF}_2 \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $M=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) glasses

表 2 差热分析数据— $T_g$ ,  $T_x$  和  $T_m$   
Table 2  $T_g$ ,  $T_x$  and  $T_m$  of glass samples  
measured by DTA

Glass	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_x/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$
PF-1	525	—	987
PF-2	515	—	943
PF-3	510	—	934
PF-4	505	—	930
PF-5	485	—	920
PF-6	492	—	930
PF-7	520	—	940
PF-8	517	—	945

表 2 给出了玻璃的转变温度  $T_g$ , 析晶开始温度  $T_x$ , 熔点温度  $T_m$  三个热分析数据. PF-1 样品 DTA 结果显示没有析晶峰出现, 表明所选磷酸盐玻璃的组成稳定, 析晶倾向小. 从表 2 中可以看出在  $60\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (33-x)\text{BaO} \cdot x\text{BaF}_2 \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $x=0, 3, 6, 9$ ) 系列玻璃中随着  $\text{BaF}_2$  含量的增加, 玻璃的转变温度和熔点温度逐渐降低, 当  $\text{BaF}_2$  含量为 9mol% 时,  $T_g$  为  $505^\circ\text{C}$ , 但玻璃仍然没有出现析晶峰. 另外,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{ZnF}_2$  对  $T_g$  的影响较其它几种二价氟化物大. 总之, 表 2 结果表明在磷酸盐玻璃中引入少量的二价金属氟化物有助于降低玻璃熔点和转变温度, 同时对磷酸盐玻璃析晶性能不造成太大影响.

玻璃紫外吸收决定于构成网络结构成分的化学键强弱. 在各种玻璃生成体之中, 磷酸盐玻璃与氟化物玻璃不同之处在于  $M-\text{F}$  ( $M=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Ba}$  等) 键的离子键程度比  $\text{P}-\text{O}$  键高的多, 所以当磷酸盐玻璃引入部分氟化物后, 前者激发比后者的激发所需能量高, 以至于其紫外吸收边向短波方向移动. 图 3 给出了  $\text{BaF}_2$  含量分别为 0, 9mol% 的 PF-1, 4 样品的紫外吸收谱线, 样品厚度均为 2mm, 可以看出在引入 9mol% 的  $\text{BaF}_2$  后, 玻璃的紫外透过区域明显向短波方向移动.

玻璃红外吸收主要是和分子振动相互作用产生的多声子吸收有关. 图 4 是同样的 PF-1, 4 玻璃样品的红外吸收光谱, 对应于磷酸盐玻璃的主要吸收峰位于  $1286, 1093, 750, 904, 470\text{cm}^{-1}$ , 其中  $1286\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{O}-\text{P}-\text{O}-$  键的反对称伸缩振动,  $1093\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  键的反对称伸缩振动,  $750\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  键的伸缩振动,  $500\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{O}-\text{P}-\text{O}$  键的弯

曲振动. 图 4 显示两者红外吸收峰并无明显的区别, 另外, 作为氟磷酸盐玻璃<sup>[9]</sup>中典型  $780\text{cm}^{-1}(\text{PO}_3)\text{F}$  键的振动峰没有出现, 表明在磷酸盐玻璃中引入一定量的二价金属氟化物 ( $\leq 9\text{mol}\%$ ), 由于其离子半径较大基本上都以网络外体形式进入玻璃结构中, 并没有改变磷酸盐玻璃内部的  $[\text{PO}_4]$  链状结构. 最后有一点需要指出的是由于磷酸盐玻璃原料中含有大量水分, 在红外光谱中的  $3446$  和  $1650\text{cm}^{-1}$  两处有明显的  $\text{H}_2\text{O}$  分子引起振动吸收峰.

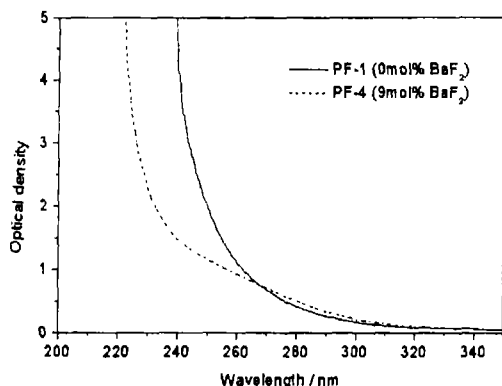


图 3 样品 PF-1, 4 的紫外吸收光谱

Fig. 3 UV absorption spectra for PF-1, 4 glasses

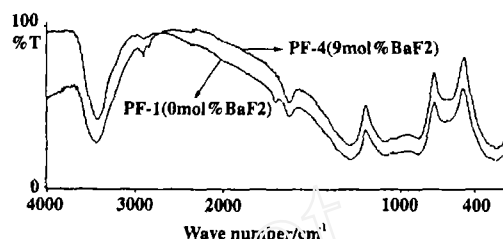


图 4 样品 PF-1, 4 的红外吸收光谱

Fig. 4 Infrared absorption spectra for PF-1, 4 glasses

### 3.2 $\text{MF}_2$ ( $M=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 对 $\text{Yb}^{3+}$ 磷酸盐玻璃光谱性质的影响

$\text{Yb}^{3+}$  离子的电子构型为  $4f^{13}$ , 它仅有二个能级状态, 上能级  $^2F_{5/2}$  和下能级  $^2F_{7/2}$ .  $\text{Yb}^{3+}$  玻璃的光谱特性由下能级  $^2F_{7/2}$  的四个子能级和上能级  $^2F_{5/2}$  的三个子能级之间的迁移所决定. 图 5 给出了厚度相同的 PF-1, 2, 4 三种样品在  $900\sim 1050\text{nm}$  范围的吸收光谱. 三个主吸收峰位置分别为  $975$ ,  $930$  和  $954\text{nm}$ , 其中  $975\text{nm}$  对应于  $^2F_{5/2}$  和  $^2F_{7/2}$  两能级的最低斯托克 (Stark) 能级之间的跃迁. 三种样品的  $\text{Yb}^{3+}$  离子掺杂浓度基本一样 (见表 3), 引入氟化物  $\text{BaF}_2$  后  $\text{Yb}^{3+}$  离子的吸收得到提高, 并且随着  $\text{BaF}_2$  含量的增加, 其吸收强度也相应增加.

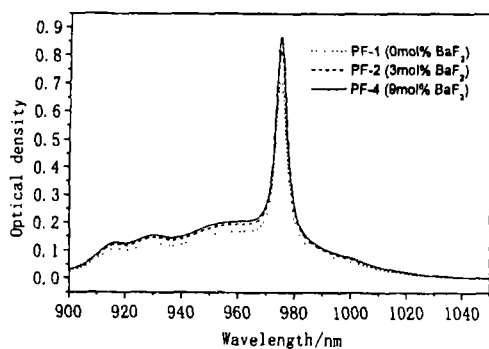


图 5 样品 PF-1, 2, 4 的吸收光谱

Fig. 5 Absorption spectra of PF-1, 2, 4 glasses

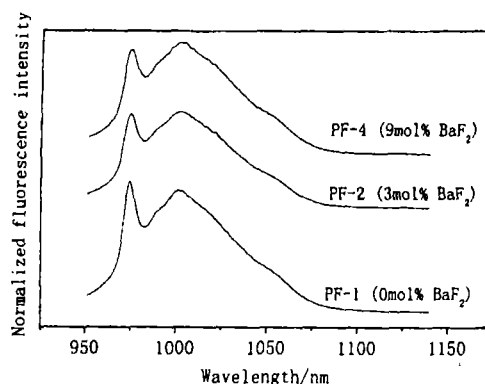


图 6 样品 PF-1, 2, 4 的荧光光谱

Fig. 6 Fluorescence spectra of PF-1, 2, 4 glasses

有研究结果表明  $\text{Yb}^{3+}$  玻璃受激发射截面主要取决于积分吸收截面<sup>[2]</sup>. 玻璃的积分吸

收截面越大, 相应的受激发射截面就越大<sup>[2~4]</sup>. 积分吸收截面  $\sum_{\text{abs}}$  定义如下<sup>[2]</sup>:

$$\sum_{\text{abs}} = \int \sigma_{\text{abs}}(\lambda) d\lambda = \int \frac{2.303 \log(I_0/I)}{Nl} d\lambda \quad (2)$$

$$\sigma_{\text{abs}}(\lambda) = \frac{2.303 \log(I_0/I)}{Nl} \quad (3)$$

式中  $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$  为对应波长的吸收截面,  $\log(I_0/I)$  为玻璃吸收光密度,  $N$  为玻璃单位体积 ( $\text{cm}^3$ ) 中  $\text{Yb}^{3+}$  离子个数,  $l$  是样品的厚度.

表 3  $\text{Yb}^{3+}$  离子掺杂浓度, 峰值波长, 积分吸收截面, 峰值吸收截面

Table 3  $\text{Yb}^{3+}$  ions doped concentration, peak absorption wavelength, integrated absorption and absorption cross section at  $\lambda_p$  of glass samples

	$N_0/10^{21} \text{cm}^{-3}$	$\lambda_p/\text{nm}$	$\sum_{\text{abs}}/10^4 \text{pm}^2$	$\sigma_{\text{abs}}(\lambda_p)/\text{pm}^2$
PF-1	2.64	974.8	28.06	1.2693
PF-2	2.63	974.8	32.49	1.4575
PF-3	2.63	975.0	33.55	1.5057
PF-4	2.55	975.0	34.40	1.5423
PF-5	2.65	974.8	33.18	1.4760
PF-6	2.61	975.0	32.89	1.4680
PF-7	2.61	974.8	33.81	1.5129
PF-8	2.62	974.8	32.92	1.4878

表 3 给出了所研究的  $\text{Yb}^{3+}$  磷酸盐玻璃的  $\text{Yb}^{3+}$  离子掺杂浓度  $N_0$ , 主吸收峰波长  $\lambda_p$ , 积分吸收截面  $\sum_{\text{abs}}$  以及根据公式 (3) 计算的峰值吸收截面  $\sigma_{\text{abs}}(\lambda_p)$ . 从表 3 中可以看出吸收峰值波长位置基本不变, 在  $60\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (33-x)\text{BaO} \cdot x\text{BaF}_2 \cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3 (x=0,3,6,9)$  玻璃系列中积分吸收截面随  $\text{BaF}_2$  含量的增加而增大. 图 5 和表 3 表明二价氟化物可提高  $\text{Yb}^{3+}$  磷酸盐玻璃的吸收强度和积分吸收截面, 这主要是由于在磷酸盐玻璃中引入氟化物, 配位体氧原子被氟取代, 中心离子与配位体之间键的离子性加强,  $\text{Yb}^{3+}$  离子的周围配位场有所改变, 增大了磷酸盐玻璃  $\text{Yb}^{3+}$  离子的周围不对称性, 从而吸收强度增加.

与图 5 对比, 图 6 给出了 PF-1,2,4 玻璃样品的荧光光谱, 荧光主峰位于 975nm 附近, 对应的是  $^2F_{5/2}$  和  $^2F_{7/2}$  的最低能态之间的跃迁, 另外, 在  $0.99 \sim 1.02 \mu\text{m}$  附近有一个较弥散的次峰, 它对应  $^2F_{5/2}$  和  $^2F_{7/2}$  的简并能级迁移.

$\text{Yb}^{3+}$  离子的自发辐射寿命  $\tau_{\text{rad}}$  是自发辐射几率  $A_{\text{rad}}$  的倒数,  $A_{\text{rad}}$  定义如下:

$$A_{\text{rad}} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} = \frac{32\pi cn^2}{3\bar{\lambda}^4} \sum_{\text{abs}} \quad (4)$$

式中  $c$  为光速,  $\bar{\lambda}$  为吸收带平均波长, 一般取主吸收峰波长,  $n$  为  $\bar{\lambda}$  对应的折射率. 由于吸收平均波长  $\bar{\lambda}$  随玻璃成分变化较小, 故  $\text{Yb}^{3+}$  玻璃的自发辐射几率  $A_{\text{rad}}$  主要取决于积分吸收截面和折射率.

对于具有简单二能级的  $Yb^{3+}$  玻璃, Judd-Oflet 理论不能用于计算它的受激发射截面.  $Yb^{3+}$  玻璃的发射截面可以通过倒易法 (Reciprocity Method) 计算, 它是利用玻璃吸收光谱来直接计算受激发射截面的<sup>[3]</sup>,

$$\sigma_{emi}(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda) \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left(\frac{E_{zl} - hc\lambda^{-1}}{kT}\right) \quad (5)$$

式中  $Z_l/Z_u$  为上下能级的简并度之比, 约为 4/3, 即可近似取为 1.33.  $E_{zl}$  是零线能量, 对应  $^2F_{5/2}$  和  $^2F_{7/2}$  的最低 Stark 能态能量差, 即  $^2F_{5/2}(1)$  和  $^2F_{7/2}(1)$  的能量差, 相当于  $hc\lambda_p^{-1}$ . 利用公式 (3) 和 (5) 就可以计算出不同波长下受激发射截面.

表 4  $Yb^{3+}$  玻璃荧光光谱性质Table 4 Fluorescent properties of  $Yb^{3+}$ -doped glasses

Glasses	$\lambda'_p/nm$	$I_{\lambda_s}/I_{\lambda_p}$	$\sigma_{emp}(\lambda_p)/pm^2$	$\sigma_{ems}(\lambda_s)/pm^2$	$\Delta\lambda/nm$	$A_{rad}/S^{-1}$	$\tau_{rad}/ms$	$\tau_m/ms$
PF-1	974.4	0.94	1.69	0.50	67.5	757	1.32	1.1
PF-2	974.9	1.01	2.01	0.61	69.4	878	1.14	0.84
PF-3	974.9	1.08	2.04	0.62	69.4	908	1.10	0.80
PF-4	974.9	1.10	2.06	0.64	69.0	932	1.07	0.72
PF-5	974.4	1.07	1.96	0.60	69.9	896	1.12	0.78
PF-6	974.4	1.07	1.96	0.60	70.2	886	1.13	0.83
PF-7	974.9	1.06	2.01	0.61	71.6	908	1.10	0.76
PF-8	974.8	1.06	1.99	0.61	71.2	892	1.12	0.74

表 4 给出了玻璃样品的荧光光谱中主荧光峰波长  $\lambda'_p$  位置, 次荧光峰和主荧光峰荧光强度比  $I_{\lambda_s}/I_{\lambda_p}$ 、主荧光峰处的受激发射截面  $\sigma_{emp}(\lambda_p)$ 、次荧光峰处的受激发射截面  $\sigma_{ems}(\lambda_s)$ 、荧光半高宽  $\Delta\lambda$ 、自发辐射几率  $A_{rad}$ 、计算的荧光寿命  $\tau_{rad}$  和测量的荧光寿命  $\tau_m$ . 可以看出荧光主峰位置基本没变化, 但主次荧光峰强度比值大小明显有变化, 对  $60P_2O_5 \cdot 6Al_2O_3 \cdot (33-x)BaO \cdot xBaF_2 \cdot 1Yb_2O_3$  ( $x=0,3,9$ ) 玻璃系列 (见图 6) 而言, PF-1 样品的 1002nm 荧光强度低于 975nm 荧光强度,  $I_{\lambda_s}/I_{\lambda_p}$  比值为 0.94, 随着  $BaF_2$  的引入,  $I_{\lambda_s}/I_{\lambda_p}$  比值逐渐增加到 9mol% $BaF_2$  时为 1.10. 引入二价金属氟化物还可以使主次峰处的受激发射截面明显增加, 比较表 3 的  $\sum_{abs}$  和表 4 的  $\sigma_{em}$  值可以发现,  $Yb^{3+}$  玻璃的  $\sigma_{ems}$  和  $\sigma_{emp}$  大小取决于  $\sum_{abs}$ , 一般积分吸收截面大的玻璃受激发射截面也大. 另外, 磷酸盐玻璃中引入少量二价金属氟化物可使荧光半高宽和自发辐射几率也有所增加. 从表 4 中可以看出计算的辐射寿命范围为 1.0ms 以上, 而测得的荧光寿命一般低于 1.0ms, 这主要是由于磷酸盐玻璃原料中含有大量水分, 导致  $Yb^{3+}$  离子的无辐射跃迁几率增加, 降低了荧光寿命. 实验表明玻璃熔制过程中通  $O_2$  可减少  $OH^-$  含量, 从而提高掺铽磷酸盐玻璃的荧光寿命.

#### 4 结论

1. 在磷酸盐玻璃中引入一定量的 (<10mol%) 二价金属氟化物  $MF_2$  ( $M=Mg, Ca, Zn, Sr, Ba$ ) 时, 有助于降低玻璃的转变温度和熔点温度, 对其析晶性能影响不大. 另

外,引入的二价金属氟化物一般是作为网络外体进入到磷酸盐玻璃结构中,可使玻璃的紫外透过区域向短波方向移动,但并没有改变磷酸盐玻璃内部的  $[\text{PO}_4]$  链状结构。

2. 在掺镱磷酸盐玻璃中引入二价金属氟化物有助于提高  $\text{Yb}^{3+}$  离子的受激发射截面和自发辐射几率,荧光半高宽,提高在荧光次峰位置 1002nm 处的强度,有利于在 1002nm 附近获得激光输出。

## 参考文献

- [1] Hughes D W, Bar J R M. *J. Phys. (D)*, 1992, **25** (4): 563-586.
- [2] Takebe H, Murata T, Morinaga K. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**: 681-687.
- [3] Zou X, Toratani H. *Phys. Review B*, 1995, **52**: 15889-15897.
- [4] 戴世勋, 胡丽丽, 姜中宏, 等. 科学通报, 2001, **46** (19): 1668-1672.
- [5] 戴世勋, 胡丽丽, 姜中宏, 等. 光学学报, 2000, **20** (7): 985-990.
- [6] 张佳新, 祁长鸿, 胡和方. 光学学报, 2000, **20** (6): 852-858.
- [7] Yin H, Deng P, Zhang J, et al. *J. Non-Crystalline Solids*, 1997, **210**: 243-248.
- [8] 泉谷彻郎. 光学玻璃. 台北: 复汉出版社, 1985.
- [9] 千福熹, 陈世正, 黄国松. 光学学报, 1982, **2** (3): 252-257.

## Influence of $\text{MF}_2$ ( $M=\text{Mg, Ca, Zn, Sr, Ba}$ ) on Properties of $\text{Yb}^{3+}$ -doped Phosphate Glasses

DAI Shi-Xun<sup>1,2</sup>, YANG Jian-Hu<sup>1</sup>, Dai Neng-Li<sup>1</sup>, Hu Li-Li<sup>1</sup>, JIANG Zhong-Hong<sup>1,2</sup>

(1. Shanghai Institute of Optics & Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;  
2. Material Research Laboratory for Optics and Communication, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

**Abstract:**  $60\text{P}_2\text{O}_5\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot (33-x)\text{BaO}\cdot x\text{BaF}_2\cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $x=0,3,6,9$ ) and  $60\text{P}_2\text{O}_5\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 27\text{BaO}\cdot 6\text{MF}_2\cdot 1\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $M=\text{Mg, Ca, Zn, Sr, Ba}$ ) glasses were prepared. The influence of bivalent fluoride  $\text{MF}_2$  ( $M=\text{Mg, Ca, Zn, Sr, Ba}$ ) on physical properties (such as refractive index, infrared spectra, density etc.) and thermal stability of phosphate glasses were investigated, as well as influence on glass structure through analysis of their UV and IR spectra. In addition, the absorption and fluorescent properties of  $\text{Yb}^{3+}$  ions were measured. The optical parameters (such as integrated absorption cross section and stimulated emission cross section, radiative lifetime etc.) of  $\text{Yb}^{3+}$  ions in samples were calculated. The effect of bivalent fluoride  $\text{MF}_2$  ( $M=\text{Mg, Ca, Zn, Sr, Ba}$ ) on the integrated absorption cross section and stimulated emission cross section of ytterbium phosphate glasses were discussed. The results obtained show that  $[\text{PO}_4]$  network structure does not change significantly when bivalent fluorides are introduced as glass modifiers into phosphate glasses, while emission cross section, spontaneous emission probabilities and TWHM (Fluorescence wavelength at half maximum) of ytterbium phosphate glasses are increased.

**Key words** ytterbium laser glass; fluoride; phosphate glasses; spectroscopy