

几种重金属氧化物和 GeO_2 的加入对掺 Yb^{3+} 氟磷玻璃的光谱和激光性能的影响

杨斌华^{1,2}, 刘雪强^{1,2}, 张 威^{1,2}, 李响潭^{1,2}, 张丽艳¹, 胡丽丽¹

(1. 中国科学院 上海光学精密机械研究所, 上海 201800; 2. 中国科学院大学, 北京 100039)

摘 要: 实验对比研究了 Ga_2O_5 、 TeO_2 、 GeO_2 、 WO_3 、 Nb_2O_5 和 Bi_2O_5 金属氧化物的掺入对氟磷激光玻璃的光谱和激光性能的影响。结果表明, TeO_2 、 GeO_2 和 Ga_2O_5 的加入增大了 Yb^{3+} 的吸收和发射截面; 其中, 掺有 TeO_2 的氟磷玻璃的 Yb^{3+} 吸收和发射截面最大, 分别达到了 1.95 pm^2 和 0.85 pm^2 。 Ga_2O_5 、 Nb_2O_5 和 GeO_2 的加入对玻璃激光性能的提高具有极大的帮助; 其中, 在掺有 Ga_2O_5 的氟磷玻璃中激光参数 SFL 值最大, 为 1.237。同时发现, 在 TeO_2 和 GeO_2 掺杂氟磷玻璃中也存在严重的 Yb^{3+} 荧光俘获现象, 大大减弱了其激光性能。

关 键 词: 氟磷玻璃; 金属氧化物; 吸收截面; 发射截面; 激光性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Influences of the Dopants of Several Heavy Metal Oxides and GeO_2 on Spectroscopic and Lasing Properties of Yb^{3+} -doped Fluorophosphate Glasses

YANG Bin-Hua^{1,2}, LIU Xue-Qiang^{1,2}, ZHANG Wei^{1,2}, LI Xiang-Tan^{1,2}, ZHANG Li-Yan¹, HU Li-Li¹

(1. Shanghai Institute Of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Effects of the different metal oxides added with Ga_2O_5 , TeO_2 , GeO_2 , WO_3 , Nb_2O_5 and Bi_2O_5 respectively on the spectroscopic and lasing properties of Yb^{3+} -doped fluorophosphate glasses were comparatively investigated. Results show that the additions of TeO_2 , GeO_2 and Ga_2O_5 can increase the absorption and emission cross sections of Yb^{3+} -ions. Among the three glasses above, the TeO_2 -doped glass has the largest parameters up to 1.95 pm^2 and 0.85 pm^2 , respectively. Meanwhile, the dopants of Ga_2O_5 , Nb_2O_5 and GeO_2 are beneficial to the improvement of lasing properties in fluorophosphate glasses. Laser parameters (SFL) of fluorophosphate glass doped with Ga_2O_5 is 1.237, the largest of all the glasses. Moreover, serious fluorescence trapping of Yb^{3+} is found in fluorophosphate glasses doped with TeO_2 and GeO_2 , respectively, which strongly lessens the lasing properties.

Key words: fluorophosphate glasses; metal oxides; absorption cross section; emission cross section; lasing property

掺镱激光材料由于在 Yb^{3+} 简单能级结构中不存在激发态吸收、交叉弛豫、上转换等非辐射跃迁过程和具有宽的吸收和发射带宽等优势, 被广泛运用于产生超短脉冲和高功率激光^[1-2]。为了满足新一代激光器和放大器对掺 Yb^{3+} 玻璃和光纤材料提出

更高的要求, 人们研发制备出各种掺 Yb^{3+} 玻璃激光材料, 但各种不同的激光玻璃材料中都存在着不足。其中, 石英玻璃中 Yb^{3+} 的掺杂浓度较低^[3], 难以做成短光纤; 磷酸盐玻璃抗湿性能差^[4], 由此伴随着大的激光损耗; 而氟化物玻璃的制备工艺较为苛

刻^[5]等等。与上述激光基质玻璃相比,氟磷玻璃结合了氟化物和磷酸盐玻璃的优点,具有抗湿性好、非线性折射率低、声子能量低、近紫外到中红外的透过率高和 Yb^{3+} 掺杂浓度高等优势^[6],作为高功率激光材料具有很大的竞争力。

在固态激光器中若要实现较好的增益效果,需要尽可能大的 Yb^{3+} 受激发射截面^[7]。与硅酸盐和磷酸盐玻璃基质相比,氟磷玻璃中 Yb^{3+} 的吸收和发射截面偏小^[8]。基于 Yb^{3+} 周围晶体场的非对称性越大其吸收和发射截面越大的规律^[9],通过引入重金属离子来提高 Yb^{3+} 周围晶体场的非对称性,最终达到提高其光谱和激光性能的研究有大量报道^[10-13]。Ehrt 等^[10]研究指出,金属氧化物 Ga_2O_3 和 Nb_2O_5 的掺杂可以增大 Yb^{3+} 周围晶体场的非对称性,继而提高其吸收和发射截面。Choi 等^[11]则对氟磷组分做出了较大的调整,加入 20% 的 $\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$ 后,此玻璃中 Yb^{3+} 在 996 nm 处有很大的受激发射截面;对掺 Yb^{3+} 的 TeO_2 掺杂的氟磷玻璃^[12]和钨酸盐氟磷玻璃^[13]也分别进行了研究。虽然报道了不同重金属离子掺杂的氟磷玻璃,但国内外关于不同重金属离子掺杂氟磷玻璃光谱和激光性能的差异及其对比研究尚未见报道。

不同金属氧化物的掺入对 Yb^{3+} 在氟磷玻璃中周围结构的影响存在较大差异。为了进一步了解不同金属氧化物掺入的影响,本研究基于成熟的氟磷玻璃组分 $28\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-}72\text{RF}_2$ ($\text{R}=\text{Ba}$ 、 Sr 、 Mg 和 Ca 等),对比研究了 Ga_2O_3 、 TeO_2 、 GeO_2 、 WO_3 、 Nb_2O_5 和 Bi_2O_5 几种不同金属氧化物掺杂对 Yb^{3+} 氟磷玻璃光谱和激光性能的影响。其中, TeO_2 、 GeO_2 和 Ga_2O_3 的掺杂可以有效改善 Yb^{3+} 结构的非对称性,增大其吸收和发射截面; Ga_2O_3 、 Nb_2O_5 和 GeO_2 的掺杂能极大提高 Yb^{3+} 氟磷玻璃的激光性能。同时还研究了氟磷玻璃中 Yb^{3+} 不同程度的荧光俘获现象。

1 实验方法

1.1 实验内容

本实验不同金属氧化物掺杂的氟磷玻璃通过高温熔融法制备而成,玻璃组分含量见表 1。为了更为明显地反映金属氧化物掺杂对氟磷性能的影响,实验增加了没有掺杂金属氧化物的对照组 FP-N。每组分别称取 50 g 原料(化学纯),搅拌均匀后倒入加盖的铂金坩埚中,在 1050℃ 温度下熔制 30 min,后倒入铁模具中退火至室温。最后,将玻璃样品切割加工成 10 mm×10 mm×1 mm 的薄片,并两面抛光,以备后续光谱性能等的测试。

实验过程中分别采用排水失重法测量玻璃密度, V 棱镜法测量玻璃的折射率。氟磷玻璃的吸收光谱是通过 Perkin-Elmer Lambda 900 UV/VIS/NIR 型分光光度计测得,而荧光光谱和荧光寿命则用 FLSP 920, Edingburg Co., UK 型稳态分光仪在 896 nm 光泵浦条件下测得。

1.2 数据分析

对于掺 Yb^{3+} 氟磷玻璃,吸收和受激发射截面是用于评价其光谱性能的两个重要参数。在激光玻璃中,大的吸收截面有利于提高二极管泵浦效率,而大的受激发射截面则有益于增大其增益系数;因此,氟磷玻璃中 Yb^{3+} 的吸收和发射截面数值越大越好。在计算受激发射截面时,人们常常采用倒易法,此法基于 McCumber 理论^[8],具体的计算公式如下:

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

$$\sigma_{\text{abs}}(\lambda) = \frac{2.303}{NL} OD(\lambda) = \frac{\lg\left(\frac{I_0}{I}\right)}{NL} \quad (2)$$

式中, N 是 Yb^{3+} 的离子浓度, L 是样品的厚度, k 是玻尔兹曼常数, Z_l 、 Z_u 是 Yb^{3+} 的上、下能级的配分函数, $\lg(I_0/I)$ 是光吸收度, E_{zl} 为零线能量,即上下能级能量最低的子能级之间的能量差,对应于 $^2\text{F}_{5/2}$ 和

表 1 氟磷玻璃的组分

Table 1 The compositions of fluorophosphate glasses

Glass	Composition / mol%
FP-N	23Al(PO ₃) ₃ -10MgF ₂ -10CaF ₂ -17SrF ₂ -35BaF ₂ -5AlF ₃ -1YbF ₃
FP-Ge	95[23Al(PO ₃) ₃ -10MgF ₂ -10CaF ₂ -17SrF ₂ -35BaF ₂ -5AlF ₃]-5GeO ₂ -1YbF ₃
FP-Te	95[23Al(PO ₃) ₃ -10MgF ₂ -10CaF ₂ -17SrF ₂ -35BaF ₂ -5AlF ₃]-5TeO ₂ -1YbF ₃
FP-Bi	95[23Al(PO ₃) ₃ -10MgF ₂ -10CaF ₂ -17SrF ₂ -35BaF ₂ -5AlF ₃]-5Bi ₂ O ₃ -1YbF ₃
FP-W	95[23Al(PO ₃) ₃ -10MgF ₂ -10CaF ₂ -17SrF ₂ -35BaF ₂ -5AlF ₃]-5WO ₃ -1YbF ₃
FP-Ga	95[23Al(PO ₃) ₃ -10MgF ₂ -10CaF ₂ -17SrF ₂ -35BaF ₂ -5AlF ₃]-5Ga ₂ O ₃ -1YbF ₃
FP-Nb	95[23Al(PO ₃) ₃ -10MgF ₂ -10CaF ₂ -17SrF ₂ -35BaF ₂ -5AlF ₃]-5Nb ₂ O ₅ -1YbF ₃

²F_{7/2} 的最低 Stark 分裂能级的能量差。此外, 另一种求解受激发射截面的方法是基于 Fuchtbauer-Landerburg 公式^[14]进行计算:

$$\sigma_{\text{emi}} = \frac{\lambda_p^4 A_{\text{rad}}}{8\pi c n(\lambda_p)^2 \Delta\lambda_{\text{eff}}} = \frac{4 \int k(\lambda) d\lambda}{3\Delta\lambda_{\text{eff}}} \quad (3)$$

通常, 自发辐射几率可以通过式(4)求得:

$$A_{\text{rad}} = \frac{32\pi c n(\lambda_p)^2}{3\lambda_p^4} \int k(\lambda) d\lambda \quad (4)$$

式中, λ_p 、 c 、 $n(\lambda_p)$ 和 $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ 分别是指吸收峰的波长, 真空中的光速, 吸收峰处的折射率和荧光有效线宽, A_{rad} 和 $\int k(\lambda) d\lambda$ 则分别代表了自发辐射几率和积分吸收截面。相比于 F-L 公式计算的结果, 通过倒易法求得的 Yb³⁺ 受激发射截面结果受实验影响更小, 因为此法在计算过程中并没有涉及到荧光光谱的测试数据。因此, 本研究采取倒易法对 Yb³⁺ 的受激发射截面进行计算。

Yb³⁺ 的辐射寿命是通过自发辐射的倒数求得, 如下式:

$$\tau_{\text{rad}} = \frac{1}{A_{\text{rad}}} \quad (5)$$

一般地, 掺 Yb³⁺ 激光材料的激光性能好坏主要是通过泵浦最小强度 I_{min} , 激发离子的最小配分比 β_{min} 和泵浦饱和强度 I_{sat} 等参数大小来进行评估的; 三者的数值越小, 掺 Yb³⁺ 材料的激光性能越好^[15]。

$$I_{\text{min}} = \beta_{\text{min}} \times I_{\text{sat}} \quad (6)$$

$$\beta_{\text{min}} = \frac{\sigma_{\text{abs}}(\lambda_0)}{\sigma_{\text{emi}}(\lambda_0) + \sigma_{\text{abs}}(\lambda_0)} \quad (7)$$

式中, $\sigma_{\text{abs}}(\lambda_0)$ 和 $\sigma_{\text{emi}}(\lambda_0)$ 分别是在激发波长上的吸收和发射截面大小。

$$I_{\text{sat}} = \frac{hc}{\lambda_p \tau_f \sigma_{\text{abs}}(\lambda_p)} \quad (8)$$

式中, λ_p 和 τ_f 分别是指激发波长和荧光寿命大小, $\sigma_{\text{abs}}(\lambda_p)$ 代表吸收峰值波长处的吸收截面。本研究还引入了一个更能系统评价掺 Yb³⁺ 玻璃激光性能的参数 SFL ^[7]:

$$SFL = \frac{\sigma_{\text{emi}} \cdot \tau_f}{I_{\text{min}}} \quad (9)$$

SFL 数值大小与 Yb³⁺ 的发射截面、荧光寿命和泵浦最小强度大小有关。从式中可以看出: SFL 越大, 掺 Yb³⁺ 玻璃的激光性能越好。

2 结果与讨论

表 2 列出了研究对比的几种氟磷玻璃的密度、

表 2 几种氟磷玻璃的物理性能

Table 2 Physical properties of several FP glasses

Glass	Density/ (g·cm ⁻³)	n_d	Yb ³⁺ concentration/ (10 ²⁰ ions·cm ⁻³)
FP-N	3.811	1.541	1.400
FP-Ge	3.813	1.546	1.426
FP-Te	3.807	1.544	1.400
FP-Bi	4.081	1.578	1.372
FP-W	3.909	1.553	1.406
FP-Ga	3.842	1.543	1.400
FP-Nb	3.811	1.566	1.357

折射率和 Yb³⁺ 离子浓度。从表中可以看出, 几种不同氟磷玻璃中的 Yb³⁺ 浓度大约为 1.4×10^{20} ions/cm³, 其密度为 3.8~4.0 g/cm³。随着不同金属氧化物的加入, 氟磷玻璃的折射率都增大。其中, 加入 Bi₂O₃ 的氟磷玻璃折射率最大, 达到 1.578; 其次, 加入金属氧化物 Nb₂O₅ 和 WO₃ 的氟磷玻璃, 这两者的折射率均高于 1.55; 而在其它玻璃中折射率的增加没有前者大。这主要与玻璃中阳离子的极化程度有关, 一般离子极化程度越大, 玻璃的折射率也越大^[16]。相比于其它金属离子, Bi³⁺、Nb⁵⁺ 和 W⁶⁺ 的阳离子半径较大; 因此在引入三者氧化物的氟磷玻璃中折射率最大, Bi₂O₃、Nb₂O₅ 和 WO₃ 的加入能有效增大氟磷玻璃的折射率。

图 1 是几种不同氟磷玻璃中 Yb³⁺ 在主峰处的吸收截面和在次峰处的发射截面大小的曲线图。随着不同金属氧化物的掺入, 在氟磷玻璃中 Yb³⁺ 的吸收和发射截面都增大。从图中可以看到, FP-Te 玻璃中吸收和受激发射截面最大, 分别是 1.95 pm² 和 0.85 pm²; 其次是 FP-Ge 玻璃, 其 Yb³⁺ 的吸收和受激发射截面数值分别达到了 1.85 pm² 和 0.84 pm²。Yb³⁺ 的吸收和发射截面大小受其周边晶体场影响, 不同金属氧

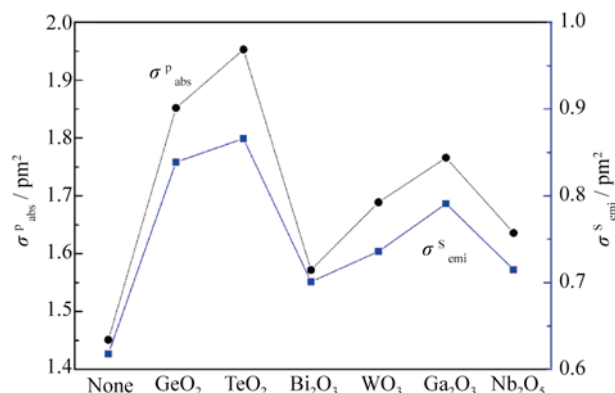


图 1 几种氟磷玻璃中 Yb³⁺ 的吸收和发射截面

Fig. 1 Absorption and emission cross section of Yb³⁺-ion in several FP glasses

化物的掺入给 Yb^{3+} 周边阳离子场对称性和结合强度带来不同的影响^[8]。虽然 Ge^{4+} 不是重金属阳离子, 但 Ge^{4+} 的掺入有效增大了玻璃中 Yb^{3+} 周边晶体场的非对称性。从图中可以看出, FP-Te、FP-Ge 和 FP-Ga 氟磷玻璃中 Yb^{3+} 的吸收和发射截面数值排在前列, TeO_2 、 GeO_2 、 Ga_2O_3 的加入有效地增大了 Yb^{3+} 周边晶体场的非对称性。相反地, 虽然 Bi^{3+} 、 Nb^{5+} 和 W^{6+} 都是阳离子场强大的离子, 但在氟磷玻璃中 Yb^{3+} 周围晶体场的阳离子场强差并没有发生明显变化, 所以它们的加入并没能有效提高 Yb^{3+} 周边的非对称性。

表 3 列出了几种氟磷玻璃中 Yb^{3+} 的积分吸收截面、自发辐射几率、有效线宽和激光性能等参数。相比于没有掺入金属氧化物的 FP-N 氟磷玻璃, 其它掺有不同金属氧化物的氟磷玻璃 Yb^{3+} 积分吸收截面、自发辐射几率、有效线宽和激光性能等都得到不同程度的提高。 Σ_{abs} 是 Yb^{3+} 的积分吸收截面, FP-Te、FP-Ge 和 FP-Ga 玻璃中的较大, 分别达到了 49.178、47.102 和 44.629 $\text{pm}^2\cdot\text{nm}$; A_{rad} 是玻璃中 Yb^{3+} 的自发辐射几率, 排在前三的同样是 FP-Te、FP-Ge 和 FP-Ga 玻璃, 分别为 1298、1247 和 1177 s^{-1} 。但在 FP-Bi 玻璃中 Yb^{3+} 积分吸收截面和自发辐射几率却为最小值, 分别仅有 39.651 $\text{pm}^2\cdot\text{nm}$ 和 1093 s^{-1} 。对比表 3 中前两列数据和图 1 的曲线, 可以发现 Yb^{3+} 积分吸收截面和自发辐射几率变化趋势与 Yb^{3+} 受激发射截面在几种氟磷玻璃中的变化情况一致, 其间存在着一定的关联性, 如式(3)和式(4)所示。

通过对比积分吸收截面和受激发射截面大小, 可做出两者的关系曲线, 如图 2 所示。图中拟合的直线表明积分吸收截面和受激发射截面存在正比例关系。有别于公式(3)中指出的正相关关系, 正比例关系说明受激发射截面受积分吸收截面的影响更大^[11]。因此, 通过倒易法求得的受激发射截面大

小更为准确, 文中 Yb^{3+} 受激发射截面数值也是通过此法求得。

表 3 中 $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ 是 Yb^{3+} 的荧光有效线宽, 其变化趋势与前两列的有所不同; FP-Te、FP-W、FP-Nb 和 FP-Ge 氟磷玻璃中 $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ 数值较大, 分别为 55.674、50.853、49.776 和 49.172 nm; 在 FP-Ga 玻璃中 Yb^{3+} 的有效线宽增加不明显, 仅为 46.502 nm。表中还列出了几种不同氟磷玻璃的激光性能参数。一般地, 在激光玻璃中, σ_{emi} 越大越有利于获得大的增益, τ_f 越大越有利于降低正常发射引起的泵浦损耗^[8]; 因此, $\tau_f\cdot\sigma_{\text{emi}}$ 数值大小常被用来评估激光玻璃的增益性能。如表 3 所示, 在上述几种氧化物掺入的氟磷玻璃中 Yb^{3+} 的增益系数 $\tau_f\cdot\sigma_{\text{emi}}$ 数值大小排列为: FP-Te>FP-Ge>FP-Ga>FP-W>FP-Nb>FP-Bi>FP-N, 其中 FP-Te 和 FP-Ge 氟磷玻璃中的 $\tau_f\cdot\sigma_{\text{emi}}$ 数值高达 1.2 以上, 而 FP-Ga 的数值也达到 1.155 $\text{pm}^2\cdot\text{ms}$; 相比于其它三种掺杂的金属氧化物, TeO_2 、 GeO_2 和 Ga_2O_3 的加入能有效提高氟磷玻璃中 Yb^{3+} 的激光增益性能; 饱和泵浦强度 I_{sat} 、最小泵浦强度 I_{min} 和激发离子的最小配分系数 β_{min} 是衡量激光材料的三个重要参数^[15]。从表 3 中可以看到, 相比于 FP-N 氟磷玻璃, 其它有金属氧化物掺杂的氟磷玻璃中三个参数数值均有降低, 激光性能得到增强。FP-Te 玻璃具有最小的 I_{sat} 值, 为 6.961 kW/cm^2 ; β_{min} 值在 FP-Ga 和 FP-Nb 氟磷玻璃中最小, 在 0.12 左右; 然而对于 I_{min} 数值, FP-Ga 玻璃具有最小值, 表现出最好的激光性能。如式(9), SFL 是一个系统的参数, 综合考虑了 $\tau_f\cdot\sigma_{\text{emi}}$ 和 I_{min} 数值大小, 更能准确反映氟磷激光玻璃的激光性能。如表 3 所示, 几种不同金属掺杂的氟磷玻璃中 SFL 参数的排列次序为: FP-Ga>FP-Nb>FP-Ge>FP-Te>FP-W>FP-Bi>FP-N, 与 Yb^{3+} 的增益系数 $\tau_f\cdot\sigma_{\text{emi}}$ 数值大小排列有所不同。虽然 FP-Te 和 FP-Ge 氟磷玻璃具有大的受激发射截面和长的荧光寿命, 但其最小泵浦强度较大, 综合起来它们的 SFL 值没

表 3 几种氟磷玻璃的光谱和激光性能
Table 3 Spectroscopic and lasing properties of several FP glasses

Glass	Σ_{abs} ($\text{pm}^2\cdot\text{nm}$)	A_{rad} / s^{-1}	$\Delta\lambda_{\text{eff}}$ /nm	$\tau_f\cdot\sigma_{\text{emi}}$ /($\text{pm}^2\cdot\text{ms}$)	I_{sat} /($\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$)	β_{min}	I_{min} /($\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$)	SFL
FP-N	36.011	947	45.708	0.886	9.801	0.17	1.703	0.520
FP-Ge	47.102	1247	49.172	1.227	7.521	0.15	1.147	1.070
FP-Te	49.178	1298	55.674	1.298	6.961	0.18	1.258	1.032
FP-Bi	39.651	1093	46.775	0.985	9.227	0.16	1.471	0.669
FP-W	42.205	1127	50.853	1.109	8.006	0.16	1.280	0.867
FP-Ga	44.629	1177	46.502	1.155	7.904	0.12	0.934	1.237
FP-Nb	41.924	1138	49.776	1.047	8.452	0.12	1.189	1.072

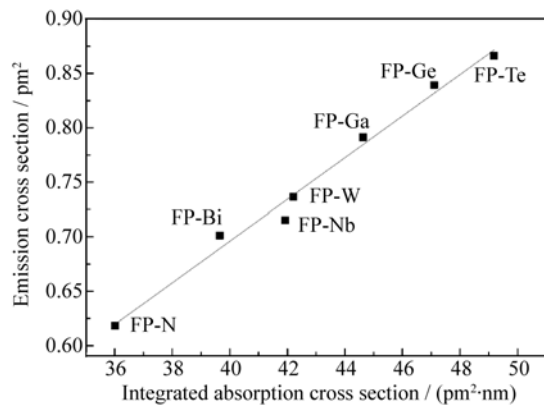


图 2 Yb³⁺ 的积分吸收截面和发射截面的关系
Fig. 2 Relation between integrated absorption cross section and emission cross section of Yb³⁺-ion

有 FP-Ga 氟磷玻璃的大。从 *SFL* 数值来看, Ga₂O₃、Nb₂O₅ 和 GeO₂ 的掺入可以有效增强氟磷玻璃的激光性能。

图 3 是几种不同金属氧化物掺杂氟磷玻璃中 Yb³⁺ 的荧光光谱图, 图中的插图是 Yb³⁺ 的荧光光谱主峰的局部放大图。从图 3 可以看到, 掺 TeO₂、GeO₂ 和 Ga₂O₅ 氟磷玻璃的荧光强度明显强于没有掺杂的氟磷玻璃和掺 WO₃、Nb₂O₅ 和 Bi₂O₅ 的氟磷玻璃; 如表 2 所示几种不同氟磷玻璃中 Yb³⁺ 浓度相差不大, 荧光强度的差异主要是由于不同金属氧化物的加入对 Yb³⁺ 周边晶体场的非对称性不同的改变造成的。掺入的 TeO₂、GeO₂ 和 Ga₂O₅, 可以有效改变 Yb³⁺ 周边晶体场的对称性、增大其吸收和发射截面, 继而增强其荧光强度。相反, Nb₂O₅ 和 Bi₂O₅ 的掺入并没有增强 Yb³⁺ 在氟磷玻璃中的荧光强度。从图 3 可以看到, FP-Nb 和 FP-Bi 氟磷玻璃的荧光强度没有 FP-N 氟磷玻璃的强, 这可能与其阳离子掺入引起玻璃中大的网络结构的破坏有关。考究 FP-Te、FP-Ge 和 FP-Ga 三种氟磷玻璃中 Yb³⁺ 的荧光强度, 可以发现, Yb³⁺ 的荧光在次主峰强度大小次序为 FP-Te > FP-Ge > FP-Ga, 而荧光在主峰强度次序却正好相反; 在 FP-Te 玻璃中, Yb³⁺ 荧光谱线次主峰波长处的荧光强度得到增强的同时其主峰波长处的强度

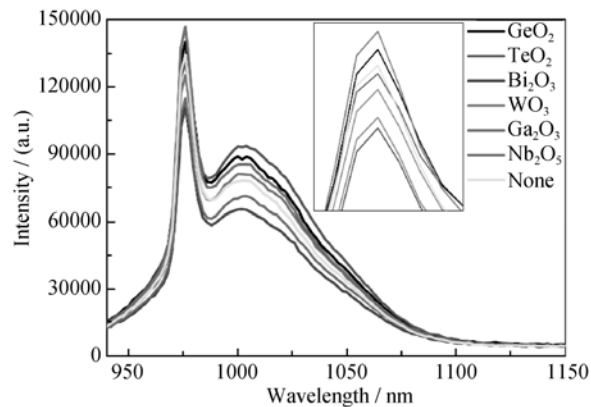


图 3 几种不同氟磷玻璃中的荧光光谱
Fig. 3 Emission spectra in several FP glasses

却大大降低, 发现在此玻璃中存在明显的荧光俘获现象。

表 4 中列出的 λ_s 和 λ_p 波长分别是氟磷玻璃中 Yb³⁺ 荧光光谱中次主峰、主峰所处的波长, 如表所示, 在有金属氧化物掺杂的氟磷玻璃中 λ_s 波长均比没有掺杂的 FP-N 氟磷玻璃中的大, 这主要是因为加入的金属阳离子削弱了 F 对 Yb³⁺ 强的离子键作用继而降低了其中的离子键比重^[17]。其中, FP-Ge 和 FP-Ga 氟磷玻璃中 λ_s 所处波长最长, 为 1005 nm; (I_{λ_s})/(I_{λ_p}) 值是图 3 中 Yb³⁺ 荧光光谱中次主峰所处波长 λ_s 和主峰所处的 λ_p 处的强度比值, 由此比值可以直观地看到在几种不同的氟磷玻璃中 Yb³⁺ 的荧光俘获效应强度存在着差异。在所有的氟磷玻璃中, (I_{λ_s})/(I_{λ_p}) 比值较大的是 FP-Te、FP-W 和 FP-Ge 氟磷玻璃, 其值分别是 0.713、0.647 和 0.634, 表明在此三种玻璃中 Yb³⁺ 存在较强的荧光俘获现象; 而在 FP-Ga 氟磷玻璃中数值最小, 其值与没有掺入金属氧化物的氟磷玻璃中数值相近, 其俘获现象不明显。表 4 还列出了几种不同氟磷玻璃中 Yb³⁺ 的辐射寿命和荧光寿命, 从表中可以看到荧光寿命明显小于辐射寿命, 且两数值间存在着较大的差值, 佐证了前面所述氟磷玻璃中 Yb³⁺ 荧光俘获现象的存在。其中, TeO₂、GeO₂ 掺杂的 FP-Te 和 FP-Ge 氟磷玻璃中两者的差值最大, 在 0.7 左右; 两者的 ($\tau_f - \tau_{rad}$)/ τ_{rad} 比值

表 4 几种氟磷玻璃中其它的光谱与激光性能
Table 4 Other spectroscopic and lasing properties of several FP glasses

Glass	λ_s/nm	λ_p/nm	$I_{\lambda_s}/I_{\lambda_p}$	$\tau_{\text{rad}}/\text{ms}$	τ_f/ms	$(\tau_f - \tau_{\text{rad}})/\tau_{\text{rad}}$
FP-N	1002	976	0.582	1.056	1.433	0.36
FP-Ge	1005	976	0.634	0.802	1.463	0.82
FP-Te	1003	976	0.713	0.770	1.499	0.95
FP-Bi	1004	976	0.590	0.915	1.405	0.54
FP-W	1004	976	0.647	0.887	1.507	0.70
FP-Ga	1005	976	0.581	0.85	1.460	0.72
FP-Nb	1004	976	0.619	0.878	1.464	0.67

分别是 0.95 和 0.82, 在所有的氟磷玻璃中也为最大。对于 FP-W、FP-Ga 和 FP-Nb 氟磷玻璃, 三者中 $(\tau_f - \tau_{rad})/\tau_{rad}$ 比值比较相近, 大约为 0.7; 然而, 在 FP-Bi 氟磷玻璃中数值却为最小, 与没有掺入金属氧化物的氟磷玻璃数值相近。与受激发射截面相同, $(\tau_f - \tau_{rad})/\tau_{rad}$ 数值变化趋势也是按 FP-Te>FP-Ge>FP-Ga>FP-W>FP-Nb>FP-Bi>FP-N 顺序排列的。在 FP-Te 和 FP-Ge 两氟磷玻璃中, Yb^{3+} 吸收和发射截面为最大, 荧光俘获现象相应也为最强。荧光俘获强度可能受 Yb^{3+} 的吸收和受激发射截面大小的影响, 吸收和受激发射截面越大, 荧光强度越大, 越容易引起 Yb^{3+} 的荧光俘获现象。

3 结论

本研究采用高温熔融法制备了几种不同金属氧化物掺杂的 Yb^{3+} 氟磷玻璃。对比研究了它们的光谱和激光性质发现:

1) TeO_2 、 GeO_2 和 Ga_2O_5 的掺入很好地改善了 Yb^{3+} 周边晶体场的非对称性, 有效地增大了 Yb^{3+} 吸收和发射截面; 其中, FP-Te 氟磷玻璃的吸收和发射截面增加最大, σ_{emi} 数值达到了 0.85 pm^2 。

2) 通过对比氟磷玻璃中 Yb^{3+} 的 SFL 数值, Ga_2O_5 、 Nb_2O_5 和 GeO_2 的加入对玻璃激光性能的提高有很大的帮助; 其中, FP-Ga 氟磷玻璃的激光性能最好, SFL 数值最大, 为 1.237。

3) 分析几种不同氟磷玻璃中 Yb^{3+} 的 $I_{\text{fs}}/I_{\text{fp}}$ 值和 $(\tau_f - \tau_{rad})/\tau_{rad}$ 值大小, 发现在 FP-Te 和 FP-Ge 玻璃中存在严重的 Yb^{3+} 荧光俘获现象, 与其大的吸收和发射截面存在一定的关联, 给其激光性能造成一些不利的影响。

4) 综上, Ga_2O_5 的掺入不仅改善了掺 Yb^{3+} 氟磷玻璃的激光性能, 而且有效地提高了 Yb^{3+} 在氟磷玻璃结构中晶体场的非对称性, 增大了其吸收和发射截面。相比于其它金属氧化物, Ga_2O_5 能够很好地优化掺 Yb^{3+} 氟磷玻璃的光谱和激光性质, 具有更好的研究前景。

致谢: 感谢中国科学院对本项目的经费支持。本工作光谱测试和折射率测试分别得到了本所李夏同学和林莹老师的大力支持, 在此表示感谢。同时, 感谢赵影老师在样品加工上给予的帮助。

参考文献:

[1] ZHU REN, WANG JUN-TAO, ZHOU JUN, *et al.* Single-frequency

high-energy Yb-doped pulsed all-fiber laser. *Chinese Optics Letters*, 2012, **10**(9): 091402-1-4.

- [2] LIU CHI, QI YUN-FENG, DING YA-QIAN, *et al.* All-fiber, high power single-frequency linearly polarized ytterbium-doped fiber amplifier. *Chinese Optics Letters*, 2011, **9**(3): 031402-1-3.
- [3] DAI NENG-LI, HU LI-LI, LU PEI-XIANG. Effects of Yb ion concentration on the spectral properties of lead silica glasses. *Optics Communications*, 2005, **253**(1/2/3): 151-155.
- [4] YAN YING-CHAO, FABER A J, WAAL H D. Luminescence quenching by OH groups in highly Er-doped phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, **181**(3): 283-290.
- [5] LEBULLENGER R, NUNES L A O, HERNANDES A C. Properties of glasses from fluoride to phosphate composition. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, **284**(1/2/3): 55-60.
- [6] EHRT D, SEEGER W. Glass for high performance optics and laser technology. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1991, **129**(1/2/3): 19-30.
- [7] WANG P F, PENG B, LI W N, *et al.* Yb^{3+} doped fluorophosphate laser glasses with high gain coefficient and improved laser property. *Solid State Sciences*, 2012, **14**(4): 550-553.
- [8] ZOU XUE-LU, TORATANI H. Evaluation of spectroscopic properties of Yb^{3+} -doped glasses. *Physical Review B*, 1995, **52**(22): 15889-15897.
- [9] ROBINSON C C, FOURNIER J T. Coordination of Yb^{3+} in phosphate, silicate, and Germinate glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1970, **31**: 895-904.
- [10] EHRT D, TOPFER T. Preparation, structure and properties of Yb^{3+} FP laser glass. *Proceedings of SPIE*, 2000, **4102**: 95-105.
- [11] CHOI J H, MARGARYAN A, MARGARYAN A, *et al.* Spectroscopic properties of Yb^{3+} in heavy metal contained fluorophosphate glasses. *Materials Research Bulletin*, 2005, **40**(12): 2189-2197.
- [12] ZHANG LI-YAN, WEN LEI, SUN HONG-TAO, *et al.* Influence of TeO_2 , PbF_2 , ZnF_2 on the spectroscopic and lasing properties of Yb^{3+} doped fluorophosphate glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, **391**(1/2): 156-161.
- [13] POIRIER G, POULAIN M, MESSADDEQ Y, *et al.* New tungstate fluorophosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, **351**(4): 293-298.
- [14] DELOACH L D, PAYNE S A, CHASE L L, *et al.* Evaluation of absorption and emission properties of Yb^{3+} doped crystals for laser applications. *Quantum Electronics*, 1993, **29**(4): 1179-1191.
- [15] 干福熹等著. 光子学玻璃及应用. 上海: 上海科学技术出版社, 2011: 84-86.
- [16] 干福熹等著. 光学玻璃, 2 版. 北京: 科学出版社, 1982: 152-153.
- [17] 干福熹, 邓佩珍著. 激光材料. 上海: 上海科学技术出版社, 1996: 75-76.