

Al³⁺/Yb³⁺/P⁵⁺掺杂对石英玻璃紫外透过和紫外激发荧光的影响

邵冲云^{1,2}, 许文彬^{2,3}, 刘力挽^{1,2}, 杨秋红¹, 胡丽丽², 周秦岭², 王世凯²

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200436; 2. 中国科学院 上海光学机械精密研究所, 上海 201800; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 采用溶胶-凝胶法结合高温真空烧结工艺制备了不同浓度的 Al³⁺/Yb³⁺/P⁵⁺掺杂石英玻璃。研究了 P⁵⁺和 Al³⁺的引入对 Yb³⁺掺杂石英玻璃紫外透过和紫外激发荧光光谱, 以及 Yb4d 电子结合能的影响, 并初步探索了其机理。研究表明, Al³⁺/Yb³⁺/P⁵⁺掺杂石英玻璃在 190~300 nm 波段的吸收主要来源于 O²⁻→Yb³⁺的电荷迁移吸收, 其谱带位置和 Yb4d 电子结合能随 Yb³⁺的第二配位元素(Al、Si、P)电负性增大向高能方向移动。真空烧结条件下, 引入 Al³⁺会引发石英玻璃中 Yb³⁺还原为 Yb²⁺, 其典型的吸收峰位于 330 nm 处; 然而, 在 Al³⁺/Yb³⁺共掺的基础上再引入 P⁵⁺, 且 P⁵⁺/Al³⁺摩尔比大于 1 时, 可以有效抑制 Yb²⁺的形成。紫外光激发引起的近红外发光(976 nm)是电子从电荷迁移态弛豫到 Yb³⁺激发态向基态跃迁的结果, 可见发光(525 nm)归因于 Yb²⁺的 5d→4f 跃迁。本文研究结果对通过优化工艺和调整组分制备出高性能的 Yb³⁺掺杂光纤具有一定的指导意义。

关键词: Yb³⁺掺杂石英玻璃; 紫外吸收带; 电荷迁移; Yb²⁺

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Influence of Al³⁺/Yb³⁺/P⁵⁺-doping on UV Transmission and Fluorescence Spectra under the UV Excitation of Silica Glasses

SHAO Chong-Yun^{1,2}, XU Wen-Bin^{2,3}, LIU Li-Wan^{1,2}, YANG Qiu-Hong¹,
HU Li-Li², ZHOU Qin-Ling², WANG Shi-Kai²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200436, China; 2. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Silica glasses containing different contents of Al₂O₃, Yb₂O₃ and P₂O₅ were fabricated by Sol-Gel method combined with high temperature vacuum sintering. Changes in UV transmission, fluorescence spectra under the UV excitation, and X-ray photoelectron spectra (XPS) of Yb4d caused by P⁵⁺ and Al³⁺ ions co-doping in Yb³⁺-doped silica glasses were comparatively investigated. The related mechanisms were discussed. Results show that the strong absorption bands in the range of 190 nm to 300 nm in Al³⁺/Yb³⁺/P⁵⁺-doped silica glasses are largely due to the charge-transfer (CT) from O²⁻ to Yb³⁺, the positions of CT-absorption bands as well as binding energy of Yb4d are shifted to the higher energy with increasing electro-negativity of the second coordination element (Al, Si, P) of Yb³⁺ ions. In addition, introduction of Al³⁺ into Yb³⁺-doped silica glass leads to the reduction of Yb³⁺ to Yb²⁺ ions under vacuum sintering condition. The characteristic absorption of Yb²⁺ ions is located at 330 nm. Nevertheless, further incorporation P⁵⁺ into Al³⁺/Yb³⁺-co-doped silica glass with mole ratio of P⁵⁺/Al³⁺>1 can effectively suppress the formation of Yb²⁺. The IR luminescence (976 nm) under UV excitation originates from a relaxed CT transition,

收稿日期: 2015-04-24; 收到修改稿日期: 2015-06-16

基金项目: 国家自然科学基金(60937003) National Natural Science Foundation of China (60937003)

作者简介: 邵冲云(1990-), 男, 硕士研究生. E-mail: shaochongyun@foxmail.com

通讯作者: 胡丽丽, 研究员. E-mail: hulili@siom.ac.cn; 周秦岭, 副研究员. E-mail: kerryqing@hotmail.com

and the visible luminescence (525 nm) is ascribed to 5d→4f transition of Yb²⁺. The results provide a guidance on technology optimization and composition design for fabricating high-performance Yb³⁺-doped fiber.

Key words: Yb³⁺-doped silica glasses; UV absorption bands; charge-transfer; Yb²⁺

Yb³⁺掺杂高功率光纤激光器具有光束质量好、电光转换效率高和输出功率大等优势,在工业加工、医疗和国防等领域具有广泛的应用前景^[1-2]。目前,单根Yb³⁺掺杂光纤的连续波输出功率已达到千瓦级别^[3],为了保证光纤在高功率运转时的稳定性,以及满足光纤功率扩展对材料的需求,有三个关键性问题需要解决^[4-5]: 1)非线性效应和激光损伤; 2)Yb³⁺的团簇问题; 3)光致暗化(Photo-darkening, PD)。

传统的改进化学气相沉积法(MCVD 法)结合溶液浸泡掺杂工艺在降低光纤损耗方面有优势,但是为了维持芯棒的均匀性,MCVD 法很难通过多次沉积将芯棒尺寸做大。溶胶-凝胶法(Sol-Gel 法)结合高温真空熔融工艺可以制备掺杂均匀的大尺寸石英芯棒,通过增加光纤纤芯直径来获得大的模场面积并降低纤芯端面的功率密度,可以有效地抑制非线性效应和防止光纤端面热损伤^[6]。为了提升光纤对泵浦光的吸收能力,需共掺 Al³⁺来解决 Yb³⁺高掺在石英玻璃中引起的团簇问题。P⁵⁺/Yb³⁺或 P⁵⁺/Al³⁺/Yb³⁺共掺不仅可以提高 Yb³⁺在石英玻璃中的溶解度,还能有效抑制 PD 的发生^[7-8]。

PD 是一种由近红外光诱导产生的附加损耗现象^[9],它会导致光纤的输出功率随使用时间增加而逐渐下降,但 PD 产生的机理尚不明确^[10-12]。Engholm

等^[8]发现用高能量的紫外光长时间激发 Yb³⁺掺杂石英玻璃的紫外吸收带会产生导致 PD 的色心,而低能量的泵浦光由于能量太低不足以诱导出色心。研究者们普遍认为 PD 的物理起源与处于激发态的 Yb³⁺离子向材料的紫外吸收带发生能量转移过程有关^[8, 13]。研究 Yb³⁺掺杂石英玻璃紫外吸收带的本质,有助于了解 PD 的动力学过程。另外,在非氧化性气氛下制备的 Yb³⁺掺杂石英玻璃中可能会包含有 Yb²⁺离子,Yb²⁺的吸收拖尾到近红外 1 μm 波段会增加光纤的背景损耗^[14]。抑制 Yb²⁺的产生在一定程度上有助于降低光纤损耗,从而提高光纤的斜率效率。

本工作采用 Sol-Gel 法制备高纯度和高均匀的 Al³⁺和 Yb³⁺单掺、Al³⁺/Yb³⁺双掺、Al³⁺/Yb³⁺/P⁵⁺三掺石英玻璃,系统研究了 Al³⁺、Yb³⁺和 P⁵⁺含量变化对石英玻璃紫外吸收谱和紫外激发可见发光光谱的影响,并通过纵向对比 Yb³⁺在不同掺杂情况下的紫外吸收光谱和紫外激发荧光光谱以及 Yb4d 电子结合能,初步探究其影响机理。

1 实验方法

1.1 样品制备

表 1 列出了每个样品的玻璃组分。其中 1#、2#

表 1 Al³⁺/Yb³⁺/P⁵⁺掺杂石英玻璃和参照样品玻璃组分/mol%
Table1 Compositions of Yb³⁺/Al³⁺/P⁵⁺-doped silica glasses and reference samples/mol%

Sample	Yb ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	BaO	SiO ₂	Al/Yb	Yb ₂ O ₃ (wt-ppm)
Al#	0#pure silica	—	—	—	—	100	—	—
	1#Al-1	—	1.0	—	—	99.00	—	—
	2#Al-4.5	—	4.5	—	—	95.50	—	—
	3#AY-0.5-0.05	0.05	0.5	—	—	99.45	10	3259
Yb#	4#AY-2.5-0.05	0.05	2.5	—	—	97.45	50	3214
	5#Yb-0.05	0.05	—	—	—	99.95	0	3270
	6#Yb-0.08	0.08	—	—	—	99.92	0	5324
	7#YA-0.05-1	0.05	1.0	—	—	98.95	20	3248
	8#YA-0.1-1	0.10	1.0	—	—	98.90	10	6478
	9#YA-0.15-1	0.15	1.0	—	—	98.85	20/3	9690
	10#MCVD	0.02	0.2	—	—	99.78	10	1308
P#	11#PAY-6-4-0	—	4.0	6	—	90.00	—	—
	12#PAY-1-4-0.1	0.10	4.0	1	—	94.90	40	6264
	13#PAY-6-4-0.1	0.10	4.0	6	—	89.90	40	5881
	14#P-65	1	5.0	65	5	24	5	27594

样品为 Al^{3+} 单掺; 3#、4# 样品固定 Yb^{3+} 含量, 只改变 Al^{3+} 含量; 5#、6# 样品为 Yb^{3+} 单掺; 7#~9# 样品固定 Al^{3+} 含量, 只改变 Yb^{3+} 含量; 12#、13# 样品固定 Yb^{3+} 和 Al^{3+} 含量, 只改变 P^{5+} 含量; 0#、10#、11#、14# 为参照样品。0#~9# 和 11#~13# 样品都是采用溶胶-凝胶法制备的, 其详细的制备过程可参考文献[6, 15]。10# 样品在 100% 氧气气氛下采用 MCVD 方法制得, 以确保样品中不含 Yb^{2+} 。14# Yb^{3+} 掺杂磷酸盐玻璃采用传统的玻璃熔制工艺制备。所有样品均研磨抛光成 $\phi 15 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的玻璃圆片用于光谱性能测试, 所有测试均在室温和同一测试条件下完成。

1.2 测试及表征

采用 Lambda 900UV/VIS/NIR 型分光光度仪测试吸收光谱, 测试波长范围在 190~500 nm; 采用 FLS920 型荧光光谱仪测试可见发光谱, 激发源为 Xe 灯; 紫外到近红外的荧光测试, 采用 193 nm ArF 准分子激光器作为激发源, Maya2000-Pro 光纤光谱仪垂直于泵浦光进行信号收集。采用 Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)测试 Yb4d 结合能, 激发源为单色化 Al-K α 源, 采用污染

碳的 C1s(284.6 eV)峰校正结合能位置。

电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)测试表明, 样品中实际的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Yb_2O_3 和 P_2O_5 组分与理论计算值相差不大, 并且可以引起紫外强吸收的杂质元素($\text{Fe} \leq 10 \times 10^{-6}$, Ce 、 Ti 、 Ca 、 Cu 、 $\text{Mg} \leq 6 \times 10^{-6}$)含量极低。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Al}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{P}^{5+}$ 掺杂对石英玻璃紫外透过的影响

图 1(a) 为 Al^{3+} 单掺和 Yb^{3+} 单掺对石英玻璃紫外吸收光谱的影响。 Al^{3+} 单掺样品不会出现特征吸收峰, 但 Al^{3+} 的引入会破坏玻璃的网络结构, 引入非桥氧使得玻璃紫外吸收限红移^[16]。而 Yb^{3+} 单掺石英玻璃会在 5.8 eV(213 nm)处出现一个宽带强吸收峰, 对比纯石英样品(0#)和 Al^{3+} 单掺样品(1#、2#), 不难发现 5.8 eV 处吸收带与 Yb 相关。

图 1(b)、(c) 分别为 $\text{Al}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺且只改变 Al^{3+} 含量或 Yb^{3+} 含量对石英玻璃紫外吸收光谱的影响。

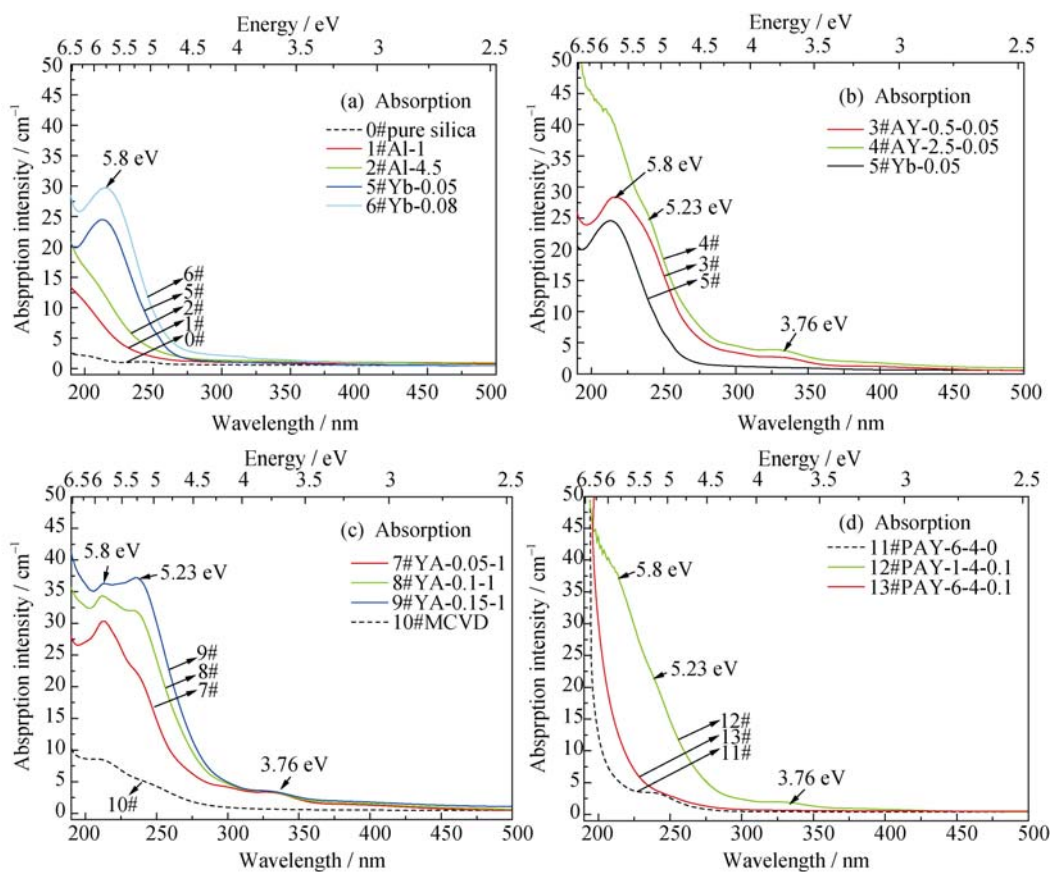


图 1 $\text{Al}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{P}^{5+}$ 掺杂对石英玻璃紫外吸收光谱的影响

Fig. 1 Influence of $\text{Al}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{P}^{5+}$ -doping on UV absorption spectra of silica glasses

(a) Al^{3+} and Yb^{3+} single doping; (b) $\text{Al}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -co-doping with Al^{3+} ion contents variation; (c) $\text{Al}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -co-doping with Yb^{3+} ion contents variation; (d) $\text{Al}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{P}^{5+}$ -co-doping with P^{5+} ion contents variation

$\text{Al}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺相对于 Yb^{3+} 单掺样品, 会在 5.23 eV (236 nm)和 3.76 eV(330 nm)处出现两个新的吸收峰。其中 3.76 eV 吸收带强度随 Al^{3+} 含量增加而增加, 随 Yb^{3+} 含量变化不明显; 5.23 eV 吸收强度随 Al^{3+} 含量变化不明显, 随 Yb^{3+} 含量增加而显著增加。

图 1(d)为 $\text{P}^{5+}/\text{Al}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 三掺且只改变 P^{5+} 含量对石英玻璃紫外吸收光谱的影响。当 P^{5+} 的掺杂量较低时, 5.8、5.23 和 3.76 eV 吸收带存在但不明显(如 12#样品所示); 当 P^{5+} 的掺杂量较高时, 石英玻璃的紫外透过率明显提高, 且 5.8、5.23 和 3.76 eV 处吸收带都消失(如 13#样品所示)。

另外, 可以观察到, 真空条件下制备的 $\text{Al}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺样品(3#、4#和 7#-9#)在 3.76、5.23 和 5.8 eV 处都有吸收峰; 而氧气气氛下制备的 $\text{Al}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺样品(10#)可观察到 5.23 和 5.8 eV 吸收峰, 但观察不到 3.76 eV 吸收信号, 如图 1(c)虚线所示。

2.2 $\text{Al}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{P}^{5+}$ 掺杂对石英玻璃紫外激发可见发光的影响

图 2(a)和(b)分别给出 $\text{Al}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{P}^{5+}$ 掺杂对石英玻璃 3.76 eV(330 nm)吸收带和可见发光的影响。采用 3.76 eV 的紫外光(激发源为氙灯)去激发这些样品可观察到可见发光, 其发光中心在 525 nm 处。从图 2 可以看出, 3.76 eV 吸收带和可见发光(525 nm)的强度随 Al^{3+} 含量增加而迅速增加(粗实线所示 4#、3#、5#), 随 Yb^{3+} 含量增加而缓慢增加(虚线所示 9#、8#、7#), 但随 P^{5+} 含量增加而减小(细实线所示 12#、13#)。图 2(b)插图为 5# Yb^{3+} 单掺、13# $\text{Al}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{P}^{5+}$ 三掺且 P^{5+} 过量和氧气气氛下制备的 10#MCVD 样品的荧光强度放大图, 除 13#样品在 400 nm 处出现

很微弱的荧光外, 5#和 10#样品几乎没有发光信号。

研究表明, Yb^{2+} 或 Yb^{3+} 的价态与氧分压有关, 且受 Al^{3+} 或 P^{5+} 的影响^[14, 17, 18]。 Yb^{2+} 典型的吸收峰位于 330 nm 处^[17], 荧光峰位于 520~530 nm 处^[18]。结合文献[17-18]及图 1 和图 2 所观察到的现象, 可以认为 3.76 eV 吸收带和可见发光(525 nm)来源于 Yb^{2+} 的 4f-5d 跃迁。

5# Yb^{3+} 单掺的样品在 3.76 eV 吸收带和 525 nm 荧光峰中都几乎没有信号, 说明 Yb^{3+} 单掺的样品中 Yb^{2+} 含量很低甚至没有。但 Yb^{3+} 单掺的样品在 5.8 eV 处吸收较强(见图 1(a)所示)。显然 Yb^{2+} 对 5.8 eV 吸收带的贡献不大。文献[19]研究发现即使是在 CO 还原气氛下制备的 Yb^{3+} 单掺石英玻璃中也几乎观察不到 Yb^{2+} 的吸收和荧光信号。然而, 共掺 Al^{3+} 会显著增加 3.76 eV 吸收带和 525 nm 荧光峰的强度, 在 $\text{Al}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的基础上再引入 P^{5+} 会降低 3.76 eV 吸收带和 525 nm 荧光峰的强度。这说明真空烧结条件下, 引入 Al^{3+} 会引发 Yb^{3+} 还原为 Yb^{2+} , 而再引入 P^{5+} 则将还原的 Yb^{2+} 再氧化成 Yb^{3+} , 该结论与文献[18]报道的类似。另外, 4#样品中 Yb^{2+} 的吸收和发光强度均大于 9#样品, 说明 4#样品中 Yb^{2+} 含量大于 9#样品中 Yb^{2+} 含量。然而前者在 5.23 eV 吸收带的强度弱于后者(见图 1(b)、(c)所示), 可见 Yb^{2+} 对 5.23 eV 吸收带的贡献也不大。

2.3 $\text{P}^{5+}/\text{Al}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂对石英玻璃紫外透过和紫外激发荧光的影响机理

从图 1(a)~(d)可以看出, 5.23 和 5.8 eV 吸收带都与 Yb 相关, 且受共掺剂 Al^{3+} 和 P^{5+} 的影响。存在三种与 Yb 相关且会引起石英玻璃紫外波段强吸收的

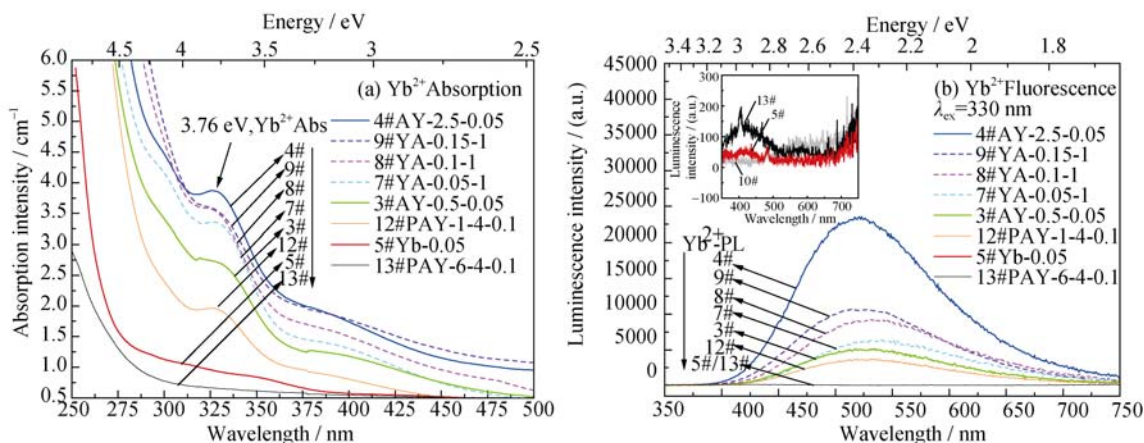


图2 不同样品的(a)紫外吸收光谱和(b)紫外激发可见发光光谱

Fig. 2 (a) UV absorption spectra and (b) visible emission spectra under UV excitation of different samples $\text{Al}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -co-doped silica glasses with Al^{3+} and Yb^{3+} ion contents variation are represented by thick solid line(4#, 5#, 6#) and dashed line(9#, 8#, 7#), respectively. $\text{Al}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{P}^{5+}$ -co-doped silica glasses with P^{5+} ion contents variation are represented by thin solid line(12#, 13#). The inset in (b) shows an enlargement of the emission intensities of sample

可能性^[11, 17, 20]: 1) Yb^{3+} 的 $4f^{13} \rightarrow 4f^{12}5d^1$ 跃迁吸收; 2) Yb^{2+} 的 $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d^1$ 跃迁吸收; 3) Yb^{3+} 的电荷迁移 (Charge Transfer transitions, CT) 吸收。但是 Yb^{3+} 最低的 $4f^{12}5d^1$ 能级也位于比 Yb^{3+} 的 CT 态能量更高的位置^[20], 且 Yb^{3+} 的 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁吸收通常位于真空紫外波段 ($<150 \text{ nm}$)^[21]。在氧气气氛下制备的 10#MCVD 样品 (不含 Yb^{2+}) 中也发现了 5.23 eV 和 5.8 eV 吸收带 (见图 1(c) 所示), 且上节已经证实 Yb^{2+} 对 5.23 eV 和 5.8 eV 吸收带的贡献不大。因此可以推测图 1 观察到的 5.23 和 5.8 eV 吸收带主要归结于 Yb^{3+} 的 CT 吸收。

实际上, 在 $\text{Al}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺石英玻璃中, 已经证实 5.23 eV 吸收带归因于 Yb^{3+} 的 CT 吸收^[11], 但文献[11]并没有观察到 5.8 eV 吸收带, 这可能是该研究样品共掺了 Al^{3+} 且 Yb^{3+} 掺杂量比较高造成的。从图 1(c) 可以看出, 共掺 Al^{3+} 且随着 Yb^{3+} 掺杂量增加, 5.8 eV CT 带变得不再明显。我们认为: 在 Yb^{3+} 单掺石英玻璃中, CT 带位于 5.8 eV 处; 共掺 Al^{3+} 会改变 Yb^{3+} 的次近邻结构, 从而形成 5.23 eV CT 带。

为了研究 Yb^{3+} 的次近邻结构对 CT 带位置的影响, 对比三个掺杂情况不同样品的光谱和结构, 它们分别是: $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ 共掺 (8#)、 Yb^{3+} 单掺 (6#) 和 $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}/\text{P}^{5+}$ 共掺且 P^{5+} 过量 (13#)。

首先, 利用 XPS 测试结果来说明共掺 Al^{3+} 或 P^{5+} 对 Yb^{3+} 离子局域环境的影响。图 3(a)、(b)、(c)、(d) 和 (e) 分别为纯 Yb_2O_3 粉末、8#、6#、13# 和 14# 样品的 Yb4d 电子的 XPS 谱, 其中 Yb_2O_3 粉末和 14# 样品用作参照样。从图 3 可以看出, 纯 Yb_2O_3 粉末、8#、6#、13# 和 14# 样品的 Yb4d 电子结合能分别为 184.8、186.7、187.1、187.6 和 187.7 eV, 数值依次

递增。原子的内层电子结合能受外层价电子的影响, 而价电子又受配位环境的影响, 故可通过 XPS 表征 Yb4d 电子的结合能变化来反映样品中 Yb^{3+} 周围配位环境的变化。为了保持电荷平衡, Yb^{3+} 的第一配位体为 O^{2-} , Al^{3+} 或 P^{5+} 掺杂引起 Yb^{3+} 配位环境的变化主要体现在第二配位。在 Yb^{3+} 单掺石英玻璃中, Yb^{3+} 的配位情况为 $\text{Yb}-\text{O}-\text{Si}$; 在 $\text{Al}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺石英玻璃中, Yb^{3+} 倾向于进入富 Al^{3+} 区域, 然而 Al^{3+} 并不能完全取代 Si^{4+} 占据 Yb^{3+} 的第二配位^[4], Yb^{3+} 的配位情况为 $\text{Yb}-\text{O}-\text{Al}$ 和 $\text{Yb}-\text{O}-\text{Si}$ 混合配位; 在 $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ 共掺的基础上引入过量的 P^{5+} , 则 P^{5+} 会优先形成“溶剂壳”结构将 Yb^{3+} 完全包裹^[4], 即 Yb^{3+} 配位情况为 $\text{Yb}-\text{O}-\text{P}$ 。由于 O^{2-} 的电子云倾向于向电负性大的元素富集, Yb^{3+} 近邻的 O^{2-} 对 Yb^{3+} 的屏蔽作用随 Yb^{3+} 次近邻元素 (Al、Si、P) 电负性的增大而减小, 从而导致 8#、6#、13# 样品中 Yb4d 电子结合能依次在增大。注意到, 13# 含 P^{5+} 样品的 Yb4d 结合能 (187.6 eV) 与 14# Yb^{3+} 掺杂磷酸盐玻璃的 Yb4d 结合能 (187.7 eV) 比较接近, 这说明 13# 样品中 Yb^{3+} 配位以 $\text{Yb}-\text{O}-\text{P}$ 居多。

在石英基质中, Yb^{3+} 与近邻的 O^{2-} 和次近邻的阳离子 M^{x+} 形成 $\text{Yb}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{M}^{x+}$ ($\text{M}=\text{P}$ 、 Si 、 Al), 电子从 O^{2-} 填满的 $2p^6$ 轨道迁移至 Yb^{3+} 未填满的 $4f^{13}$ 轨道, 从而产生 CT 吸收带^[11, 20]。电子迁移的难易程度, 即电子到达电荷迁移态 (Charge Transfer State, CTS) 所需要的能量, 取决于 O^{2-} 周围的 M^{x+} 对 O^{2-} 产生的势场。该观点由 Blasse^[22] 研究 Eu^{3+} 在不同氧化物基质中 CT 带位置会发生变化时提出的。

图 4(a) 给出 8#、6#、13# 和 10# 参考样品的紫外吸收光谱。8#、6#、13# 三个样品的紫外吸收限依次向短波方向移动, 这是由于 Yb^{3+} 的第二配位元素 (Al、Si、P) 的电负性依次增大, 对 O^{2-} 产生的势场依次增加, 导致 O^{2-} 的价电子向 Yb^{3+} 跃迁所需要的能量也依次增加。值得注意的是, 在 $\text{Al}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺石英玻璃中, 由于 Yb^{3+} 的配位为 $\text{Yb}-\text{O}-\text{Al}$ 和 $\text{Yb}-\text{O}-\text{Si}$ 混合配位, 故 Yb^{3+} 的 CT 带通常会出现两个, 分别表示为 CT(I) 和 CT(II)。且固定 Al^{3+} 含量时, 随着 Yb^{3+} 含量增加, 由于更多的 Yb^{3+} 会进入富 Al 区域, 故 5.23 eV CT(I) 吸收带强度增加 (见图 1(c) 所示)。根据文献[8], 在 $\text{Yb}^{3+}/\text{P}^{5+}$ 掺杂石英玻璃中, Yb^{3+} 的 CT 吸收带位于 6.5 eV 处, 表示为 CT(III), 在本研究中该吸收带不明显, 这可能是由于 13# 样品的 $\text{P}^{5+}/\text{Al}^{3+}$ 掺杂量过高, 该吸收带被基质本征吸收所掩盖。

图 4(b) 给出 8#、6#、13# 和 10# 参考样品的 193 nm 紫外光激发荧光光谱。四个样品在近红外区均有

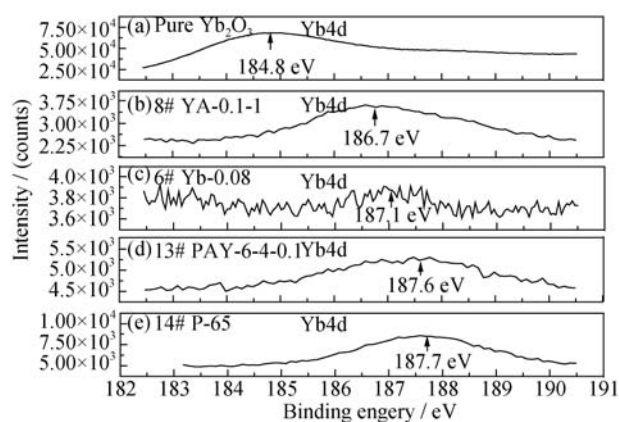


图 3 不同样品的 Yb4d 电子的 XPS 谱

Fig. 3 XPS spectra of Yb4d in different samples

(a) Pure Yb_2O_3 powder, (b) 8#, (c) 6#, (d) 13#, and (e) 14# samples. Pure Yb_2O_3 powder and Yb^{3+} doped phosphate glass (14#) are used as reference samples

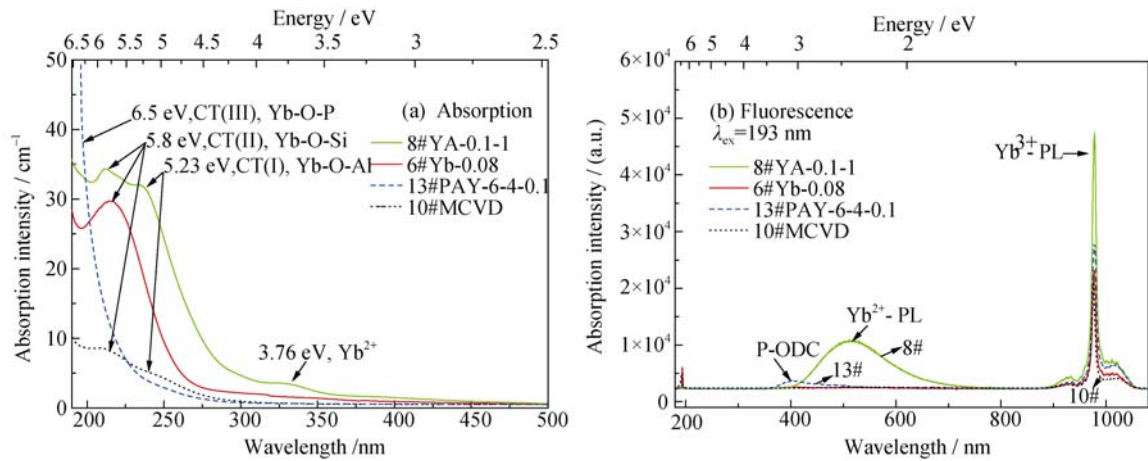


图 4 不同样品的(a)紫外吸收和(b)紫外激发荧光光谱

Fig. 4 (a)UV absorption spectra and (b) fluorescence spectra under UV excitation of different samples

Sample 6# is Yb^{3+} single doping, sample 8# is $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ -co-doping, sample 13# is $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}/\text{P}^{5+}$ -co-doping with excess P^{5+} contents. Coordination environment of Yb^{3+} of those three samples can appear Yb-O-Si, Yb-O-Al, and Yb-O-P, respectively. Sample 10# is a reference sample which is prepared in oxygen atmosphere by MCVD-system to ensure that the Yb ions are in their trivalent state

发光; 在可见光区, 6#和 10#样品没有发光信号, 8#和 13#样品的发光中心分别在 525 和 400 nm 处。

13#样品在波长 400 nm 处的发光与 $\text{Yb}^{3+/2+}$ 无关, 可归因于 P 相关的氧缺陷中心(P-ODC), 其吸收峰位于 248 nm 处^[17], 见图 1(d)中 11#样品所示。由第 2.2 节可知, 8#样品在波长 525 nm 处的可见发光来源于 Yb^{2+} 。由于 Al_2O_3 、 SiO_2 和 P_2O_5 的光学碱度分别为 0.6、0.48 和 0.33^[23], 引入 Al^{3+} 会增加石英基质的光碱度, 而引入 P^{5+} 会减小基质的光学碱度。光学碱度大意味着基质在高温熔融状态下提供电子的能力强, 该电子与 Yb^{3+} 结合会把 Yb^{3+} 还原为 Yb^{2+} 。因此在真空烧结条件下, 引入 Al^{3+} 会引发 Yb^{3+} 还原为 Yb^{2+} , 然而, 在 $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ 共掺的基础上再引入 P^{5+} , 却能抑制 Yb^{2+} 的产生。

为了便于比较, 表 2 列出 8#、6#、13#样品的 Yb^{3+} 第二配位元素(含电负性)和 Yb4d 电子结合能以及 CT 带位置。图 5(a)、(b)、(c)是根据表 2 数据绘制的 8#、6#和 13#样品的 CT 跃迁位形坐标示意图, 其中粗实线 0 代表电子捕获(即吸收或激发过程), Yb^{3+} 捕获电子后由于电荷重排的原因会导致

CTS 平衡态从 R_0 平移到 R' 。虚线 1、2 和细实线 3 代表电子的辐射跃迁过程, 曲线 4 代表电子从 CTS 向 Yb^{3+} 激发态的非辐射弛豫过程。

波长为 193 nm(6.5 eV)的 ArF 准分子激光器的单光子能量足够把 O^{2-} 的价电子激发到 CTS, 在低温下可观察到 CT 发光^[24]; 但在常温下, 到达 CTS 的电子易被热激发到导带或者非辐射弛豫到 Yb^{3+} 离子的激发态($^2\text{F}_{5/2}$), 从而使 CT 发光淬灭^[11, 24], 到达 Yb^{3+} 激发态($^2\text{F}_{5/2}$)的电子再向基态($^2\text{F}_{7/2}$)跃迁引起特征的 Yb^{3+} 离子发光, 见图 4(b)所示。

3 结论

1) Yb4d 的 XPS 能谱测试表明, Al^{3+} 或者 P^{5+} 的引入会改变 Yb^{3+} 的配位环境。随着 Yb^{3+} 第二配位元素(Al、Si、P)电负性依次增大, Yb4d 结合能和电荷迁移(CT)带位置均向高能方向移动;

2) Yb^{3+} 单掺石英玻璃的 CT 带位于 213 nm/5.8 eV 处, 引入 Al^{3+} 会改变 Yb^{3+} 的次近邻结构, 从而产生新的 CT 带(236 nm/5.23 eV);

表 2 样品 8#、6#和 13#的结构和光谱对比

Table 2 Comparison of structure and spectra for samples of 8#, 6# and 13#

Sample	Yb-O-M(M=)	EN*	Yb4d BE*/eV	CT band /eV
8#	Al	1.61	186.7	5.23
	Si	1.90		5.80
6#	Si	1.90	187.1	5.80
13#	P	2.19	187.6	6.50

*EN and BE are the abbreviations of electro-negativity and binding energy, respectively

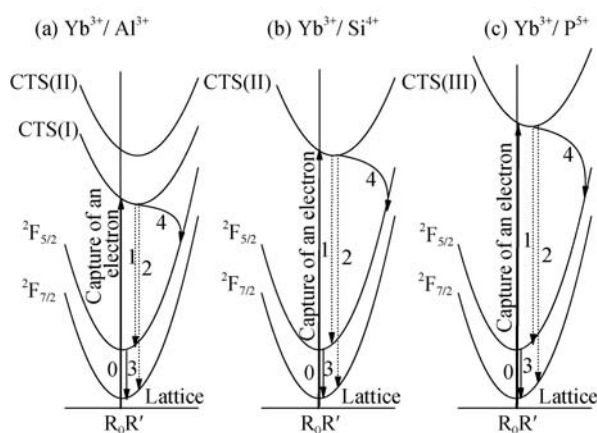


图 5 在(a) $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ 共掺、(b) Yb^{3+} 单掺和(c) $\text{Yb}^{3+}/\text{P}^{5+}$ 共掺石英玻璃中 Yb^{3+} 离子 CT 跃迁位形坐标示意图

Fig. 5 Schematic configurational coordinate diagrams for the CT-transitions in (a) $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ -co-doped, (b) Yb^{3+} singly doped and (c) $\text{Yb}^{3+}/\text{P}^{5+}$ -co-doped silica glasses

3) 真空烧结条件下, Yb^{2+} 或 Yb^{3+} 的价态变化与石英基质的光碱度变化有关。引入 Al^{3+} 会引发 Yb^{3+} 还原为 Yb^{2+} , 其 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁特征吸收峰位于 $330 \text{ nm}/3.76 \text{ eV}$ 处;

4) 高掺 P^{5+} 可使 Yb^{3+} 的 CT 带蓝移到 200 nm 以下, 且能有效抑制 Yb^{2+} 的产生, 故其紫外透过率明显提高;

5) 紫外光激发引起的可见发光(525 nm)来源于 Yb^{2+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁, 近红外发光(976 nm)是由于 O^{2-} 的价电子被激发到电荷迁移态后弛豫到 Yb^{3+} 离子的激发态向基态跃迁的结果。

致谢: 本工作 ICP 成分测试、荧光测试分别得到了上海光机所的徐永春高级实验师、程继萌助理研究员和张海波副研究员的大力支持, 在此表示感谢。同时感谢陈丹平研究员对本工作的有益建议。

参考文献:

- [1] LEICH M, JUST F, LANGNER A, *et al.* Highly efficient Yb-doped silica fibers prepared by powder sinter technology. *Optics Letters*, 2011, **36**(9): 1557–1559.
- [2] WANG S, LOU F, WANG M, *et al.* Characteristics and laser performance of Yb³⁺-doped silica large mode area fibers prepared by Sol-Gel method. *Fibers*, 2013, **1**(3): 93–100.
- [3] JEONG Y, SAHU J, PAYNE D, *et al.* Ytterbium-doped large-core fiber laser with 1.36 kW continuous-wave output power. *Opt Express*, 2004, **12**(25): 6088–6092.
- [4] DESCHAMPS T, OLLIER N, VEZIN H, *et al.* Clusters dissolution of Yb³⁺ in co-doped $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glass fiber and its relevance to photodarkening. *The Journal of Chemical Physics*, 2012, **136**(1): 14503.
- [5] COSCELLI E, POLI F, ALKESKJOLD T T, *et al.* Single-mode design guidelines for 19-Cell double-cladding photonic crystal fi

- bers. *Journal of Lightwave Technology*, 2012, **30**(12): 1909–1914.
- [6] WANG S, LI Z, YU C, *et al.* Fabrication and laser behaviors of Yb³⁺ doped silica large mode area photonic crystal fiber prepared by Sol-Gel method. *Optical Materials*, 2013, **35**(9): 1752–1755.
- [7] UNGER S, SCHWUCHOW A, JETSCHKE S, *et al.* Optical Properties of Yb-doped Laser Fibers in Dependence on Codopants and Preparation Conditions. International Society for Optics and Photonics, San Jose, CA, 2008: 689016–1–11.
- [8] ENGHOLM M, NORIN L. Preventing photodarkening in ytterbium-doped high power fiber lasers; correlation to the UV-transparency of the core glass. *Opt. Express*, 2008, **16**(2): 1260–1268.
- [9] KOPONEN J J, HOFFMAN H J, TAMMELA S K. Measuring photodarkening from single-mode ytterbium doped silica fibers. *Optics Express*, 2006, **14**(24): 11539–11544.
- [10] YOO S, BASU C, BOYLAND A J, *et al.* Photodarkening in Yb-doped aluminosilicate fibers induced by 488 nm irradiation. *Optics Letters*, 2007, **32**(12): 1626–1628.
- [11] ENGHOLM M, NORIN L, ABERG D. Strong UV absorption and visible luminescence in ytterbium-doped aluminosilicate glass under UV excitation. *Optics Letters*, 2007, **32**(22): 3352–3354.
- [12] MATTSSON K E. Photo darkening of rare earth doped silica. *Opt. Express*, 2011, **19**(21): 19797–19812.
- [13] RYBALTOVSKY A A, BOBKOV K K, VELMISKIN V V, *et al.* The Yb-doped Aluminosilicate Fibers Photodarkening Mechanism Based on the Charge-transfer State Excitation. *Fiber Laser XI: Technology, Systems, and Applications*, 2014, **8961**: 896116.
- [14] KIRCHHOF J, UNGER S, SCHWUCHOWA, *et al.* Materials for high-power fiber lasers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, **352**(23/24/25): 2399–2403.
- [15] LOU FENG-GUANG, WANG SHI-KAI, WANG-MENG, *et al.* Sol-Gel derived Al^{3+} , Yb^{3+} co-doped silica fiber core. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(4): 393–398.
- [16] SIGEL G H. Vacuum ultraviolet absorption in alkali doped fused silica and silicate glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1971, **32**(10): 2373–2383.
- [17] KIRCHHOF J, UNGER S, SCHWUCHOW A, *et al.* The Influence of Yb²⁺ Ions on Optical Properties and Power Stability of Ytterbium Doped Laser Fibers. *Optical Components and Materials VII*, 2010, **7598**: 75980B.
- [18] WANG S, LOU F, YU C, *et al.* Influence of Al^{3+} and P^{5+} ion contents on the valence state of Yb³⁺ ions and the dispersion effect of Al^{3+} and P^{5+} ions on Yb³⁺ ions in silica glass. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, **2**(22): 4406.
- [19] SHEN Y L, SHENG Q C, LIU S, *et al.* Effect of aluminum co-doping on the formation of Yb²⁺ in ytterbium-doped high silica glass. *Chinese Optics Letters*, 2013, **11**(5): 1601.
- [20] BOULON G. Why so deep research on Yb³⁺-doped optical inorganic materials? *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **451**(1): 1–11.
- [21] NAKAZ E. The lowest 4f-to-5d and charge-transfer transitions of rare earth ions in YPO_4 hosts. *Journal of Luminescence*, 2002, **100**(1): 89–96.
- [22] BLASSE G. On the Eu³⁺ fluorescence of mixed metal oxides. IV. The photoluminescent efficiency of Eu³⁺-activated oxides. *The Journal of Chemical Physics*, 1966, **45**(7): 2356–2360.
- [23] DUFFY J A. The electronic polarisability of oxygen in glass and the effect of composition. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002, **297**(2): 275–284.
- [24] VAN PIETERSON L, HEEROMA M, De HEER E, *et al.* Charge transfer luminescence of Yb³⁺. *Journal of Luminescence*, 2000, **91**(3): 177–193.