

# Cr<sup>3+</sup> /Tm<sup>3+</sup> /Ho<sup>3+</sup> 共掺氟磷酸盐玻璃的制备 及性能表征

吕景文<sup>†</sup> 刘 双 肖洪亮 郑笑秋 李 岳 李 峰

( 长春理工大学材料科学与工程学院, 长春 130022 )

( 2008 年 1 月 22 日收到, 2008 年 3 月 4 日收到修改稿 )

制备了不同 Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 含量的掺铈系列氟磷酸盐玻璃, 研究了其结构、热稳定性和光谱性质. 研究了不同摩尔百分数 Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 掺杂下 Cr<sup>3+</sup> /Tm<sup>3+</sup> /Ho<sup>3+</sup> 共掺氟磷酸盐玻璃在 2.0 μm 处的发光特性. 并且用 Judd-Ofelt 理论计算了强度参量, 并由此计算了激发能级的自发辐射跃迁速率、辐射寿命、荧光分支比等光谱参量. 结果表明, 随着 Tm<sup>3+</sup> 浓度增加, 2.0 μm 处发光的强度逐渐增强. 证明了 Tm<sup>3+</sup>(<sup>3</sup>F<sub>4</sub>) → Ho<sup>3+</sup>(<sup>5</sup>I<sub>7</sub>) 能量转移是非常有效的, 并与掺杂浓度有关.

关键词: 氟磷酸盐玻璃, 能量传递, 荧光光谱, 吸收光谱

PACC: 4270C, 3350D, 3270, 7820D

## 1. 引 言

无论是早期关于固体激光器用激光玻璃的研究, 还是近期关于光纤激光器、光纤放大器及上转换发光材料的研究, 都需要光学特性、热学、机械性能与化学特性优良的玻璃系统.

Tick 等人<sup>[1]</sup>最早实验证实了氧对氟化物玻璃的稳定性可以起到积极作用, 后续的研究<sup>[2]</sup>证实一些氧化物特别是 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在氟化物熔体中能稳定其玻璃态, 而 Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 可提高玻璃熔体的透明度. 从那时起人们开始了对氟磷玻璃的一系列研究.

随后诸多研究结果表明, 氟磷玻璃是一种综合了氟化物玻璃和磷酸盐玻璃优点的光学材料<sup>[3,4]</sup>, 其最突出的特点是玻璃成分大范围的可调性带来了其一系列光学性质的可调性, 因此应用范围很广. 其较低的非线性折射率  $n_2$  和较高的受激发射截面使其有望成为高功率超短脉冲可调谐激光器用激光玻璃, 其较低的折射率以及高阿贝数、低色散和较高的特殊部分色散值及较好的红外、紫外光学透明性, 使其在光学器件中有广泛用途. 作为稀土离子掺杂的激光介质, 它具有较宽的荧光谱宽和较高的稀土离子溶解度. 此外, 氟磷酸盐玻璃的低折射率以及与

氟化物玻璃相容的化学和机械性能, 使其可以作为以氟化物纤芯光纤的包层玻璃材料. 因此, 氟磷酸盐玻璃在红外光纤领域也有潜在的应用价值. 在玻璃制备工艺上, 氟磷酸盐玻璃比氟化物玻璃更容易制备, 这为其广泛应用带来了很大便利.

自 1960 年梅曼用红宝石晶体作为工作物质发明了第一台激光器以来, 激光晶体已发展到 230 多种, 其中有实用价值的有数 10 种. 其中掺 Ho 的晶体实际上包括了能输出 2 μm 波段的激光晶体, 它们是掺 Ho, 掺 Tm 和掺 Er 的晶体. 把掺 Ho 晶体归入 20 世纪最值得开发研究工作之一, 足以说明 2 μm 波段激光晶体的重要性. 然而对于掺 Ho 玻璃的报道却很少. 本文主要对掺 Ho 氟磷酸盐玻璃的性能进行研究, 主要通过玻璃性能测试和光谱性质测试手段来研究其最佳玻璃基质配方及最佳稀土离子掺杂浓度, 从而使氟磷酸盐玻璃达到大功率固体激光器性能要求.

1962 年 Johnson 首先报道了掺 Ho 钨酸钙( Ho: CaWO<sub>4</sub> )晶体实现 2 μm 波段的激光输出. 图 1 为水分子对不同波长光波的吸收曲线<sup>[5]</sup>. 由该吸收曲线可知, 水分子对 2 μm 波段的光波有较强的吸收, 这使得 2 μm 波段激光可在下述诸方面得到重要应用<sup>[6]</sup>: 1) 激光雷达发射机. 用这种雷达探测地面目标时分

<sup>†</sup> E-mail: ljwcc@126.com

分辨率可提高 8—10 倍.此外  $2\ \mu\text{m}$  波段激光的大气传输特性好,对战场烟雾穿透能力强,保密性好,对人眼也极为安全,实现激光二极管(LD)抽运小型化.因此,这种激光器在军事上有重要的应用前景.2) 医用手术刀.  $2\ \mu\text{m}$  波段激光的范围为  $1.87\text{--}2.16\ \mu\text{m}$ ,它覆盖了水分子和  $\text{CO}_2$  分子的吸收带,特别是

液态水的  $1.94\ \mu\text{m}$  的强吸收带,这使得  $2\ \mu\text{m}$  波段激光很容易被生物组织吸收,用它可做浅表性手术,不会伤及深层肌体,确保手术安全.它又可通过光纤传输,与内窥镜配合可用作众多医学学科的手术刀.3) 环境保护.用激光差分仪可测量大气中的水蒸气和  $\text{CO}_2$  的含量,用相干多普勒雷达测量风切变和风速.

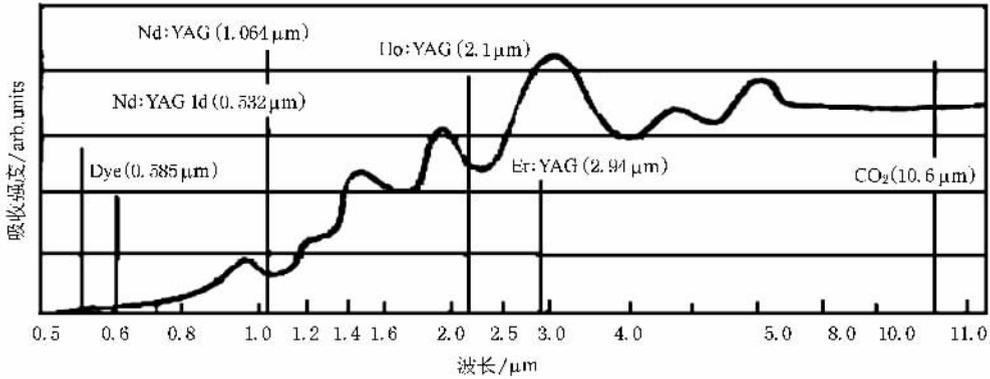


图 1 水分子对不同波长光波的吸收曲线

因此,从 20 世纪 60 年代开始,人们就围绕如何提高  $2\ \mu\text{m}$  波段激光器的输出功率及效率从材料到器件进行多方位的探索研究,特别是大功率半导体激光器出现后,促使人们在以激光二极管为抽运源提供高效、小型化及性能稳定的  $2\ \mu\text{m}$  波段激光器上进行更深层次的研究开发.

## 2. 实验——玻璃制备及性能测试

制备样品所用的氟化物和偏磷酸盐均为分析纯.  $\text{TmF}_3$  和  $\text{HoF}_3$  都为高纯,其纯度为 99.999%. 样品的配方为摩尔比分别为

1)  $(80-a-b-c)\ \text{Al}(\text{PO}_3)_3 - aR^1\text{F} - bR^2\text{F}_2 - 17\text{AlF}_3 - 2.5\text{TmF}_3 - 0.2\text{HoF}_3 - c\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;

2)  $(12-x-y)\ \text{Al}(\text{PO}_3)_3 - 30R^1\text{F} - 40R^2\text{F}_2 - 18\text{AlF}_3 - x\text{TmF}_3 - y\text{HoF}_3$ ,

其中  $R^1$  为碱金属(其组成为 Li, Na 或其中一种),  $R^2$  为碱土金属(其组成为 Mg, Ca, Sr, Ba 中的一种或几种). 在 1) 中  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  摩尔分数为 8%, 10%, 22%, 40%, 60%, 70%, 依次编号为 S1, S3, S5, S7, S9, S11. 在 2) 中  $x, y$  的摩尔百分数分别为  $x = 3.5, y = 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, y = 0.4, x = 1.5, 2.5, 3.5, 4.5$ . 按配方称料 20 g, 混合均匀后置于白金坩埚中, 在  $900^\circ\text{C}$  的硅碳棒高温炉中密闭熔融澄清 20 min, 浇注成长方体状, 移入温度保持在转变温度附近的马

弗炉中退火. 将冷却后的样品打磨抛光, 用排水法测量密度  $\rho$ ; 采用示差法用 HTV 卧式膨胀仪测量玻璃样品的膨胀系数  $\alpha$  以及转变温度  $T_g$  和软化温度  $T_f$ ; 采用 V 棱镜法测量折射率; 采用 Perkin-Elmer-Lambda 900UV/V15/NIR 型分光光度仪测量吸收光谱. 采用 Niclet-800 型傅里叶变换红外光谱仪测量其荧光光谱.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 折射率及阿贝数

以配方 1) 的样品作为待测试样, 分别测量其折射率  $n_d$  和中色散  $(n_f - n_c)$ , 从而算得其阿贝数  $\gamma$ .

图 2 与图 3 分别为随着  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  的 mol% 含量变化其阿贝数  $\gamma$  及折射率  $n_d$  的变化情况. 从图 2 中我们可以看到随着  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  的 mol% 含量的变大, 阿贝数明显变小, 而且在 22 mol%—80 mol% 范围内, 阿贝数几乎呈线性变化. 在 10 mol%—20 mol% 时, 阿贝数变化不大. 当  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  的 mol% 含量小于 10 mol% 时, 阿贝数急剧增大. 在  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  的 mol% 含量为 8% 时阿贝数最大, 达到 84.2. 但是, 总体上随着  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  的 mol% 含量的变大阿贝数是变小的. 在图 3 中, 随着  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  的 mol% 含量的变大折

射率呈上升趋势,在  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  的 mol% 含量为 8% 时折射率最小,为 1.46462. 在 10 mol%—40 mol% 时折射率变化比较平缓,当  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  的 mol% 含量大于 40 mol% 时,折射率呈明显线性上升趋势. 由作为激光工作物质对声子能量及非线性折射率的要求可知,阿贝数越高,折射率越低,其相应的声子能量和非线性折射率越低,所以,我们选用在  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  的 mol% 含量为 8% 左右的基质激光玻璃作为研究对象.

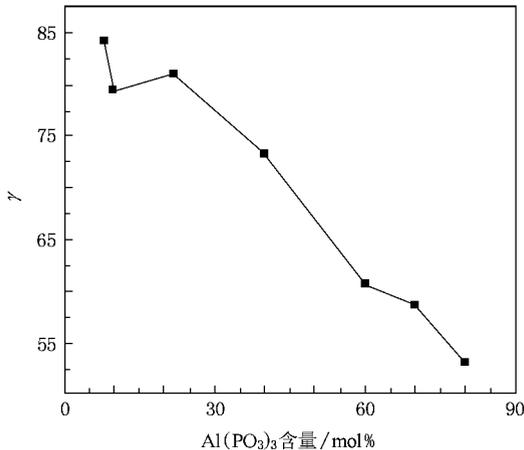


图2 阿贝数随  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  含量变化图

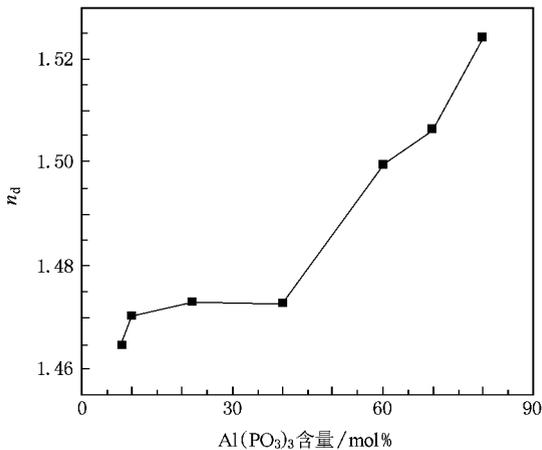


图3 折射率随  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  含量变化情况

### 3.2. 玻璃稳定性

本文用梯度温度法测定了玻璃样品线膨胀系数  $\alpha$  从而确定其转变温度和软化温度. 通常情况下,用  $T_g$  来表示玻璃的转变温度,用  $T_f$  表示软化温度,其样品 S1 的测定曲线如图 4 所示,其  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  的 mol% 含量为 8 mol%,从图 4 中我们可以算出,样品

S1 在 100℃ 时的线膨胀系数为  $12.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,在 200℃ 时其线膨胀系数为  $15.3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . 可见,氟磷酸盐玻璃的线膨胀系数比较小. 而此样品的转变温度  $T_g$  为 370℃,软化温度为 403℃,用同样的方法测量其他样品的特征温度,分别列于表 1,其中  $\alpha$  为 200℃ 时的线膨胀系数. 由表 1 可以看到随着  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  含量的增加,氟磷酸盐玻璃的转变温度和软化温度都呈上升趋势,而相比较而言软化温度上升的趋势更为明显,而线膨胀系数  $\alpha$  却呈下降趋势,而且由图 5 我们可以看到这种下降趋势几乎是线性的. 这主要是由于随着  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  含量的增加,玻璃的网络形成体增加,在一定范围内,网络结构中的非桥氧较少 [ $\text{PO}_3$ ] 主要以磷氧四面体 [ $\text{PO}_4$ ] 的形式存在,增加了玻璃的稳定性. 但是综合考虑其玻璃性能及激光性能,我们决定选择 S1 作为基质玻璃.

表1 玻璃样品特征温度

样品号	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$\alpha/10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
S1	370	403	152.7
S3	378	412	150.1
S5	388	420	140.6
S7	409	438	132.8
S9	421	460	115.6
S11	427	468	107.4

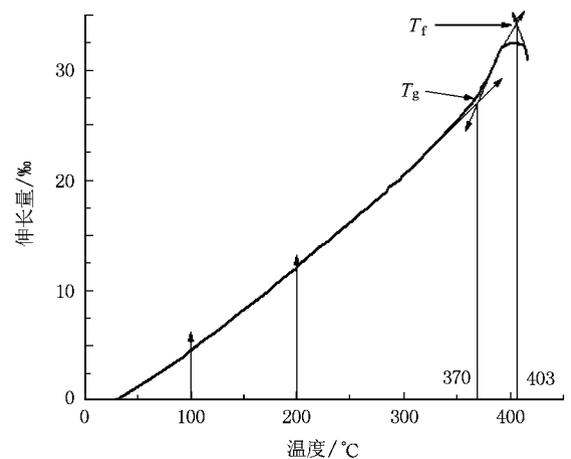
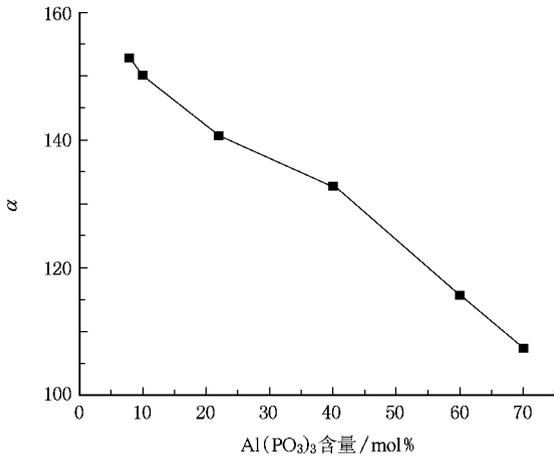


图4 样品伸长量-温度分析图

### 3.3. 能量传递过程

在本实验中,由于加入了  $\text{Cr}^{3+}$  离子,所以可用两种方式抽运. 一种方式是用普通光源氙灯作为抽

图 5 样品膨胀系数随 Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 含量变化图

运源,这是因为 Cr<sup>3+</sup> 在可见光主要有两个吸收带,分别为 380—530 nm 和 550—670 nm 两个吸收带,对应于从基态<sup>4</sup>A<sub>2</sub> 到<sup>4</sup>T<sub>1</sub>,<sup>4</sup>T<sub>2</sub> 和<sup>2</sup>E 能级的吸收跃迁,这两个吸收带为可见光灯泵提供了基础.如图 6 所示,其能量传递过程主要有四个关键步骤:Cr<sup>3+</sup> 离子吸收可见光抽运光,无辐射跃迁到<sup>2</sup>E 能级;通过电偶极相互作用激发转移至 Tm<sup>3+</sup> 离子的<sup>3</sup>F<sub>2</sub>,<sup>3</sup>F<sub>3</sub> 能级,然后<sup>3</sup>F<sub>2</sub>,<sup>3</sup>F<sub>3</sub> 能级无辐射弛豫到<sup>3</sup>H<sub>4</sub> 能级;两个相关的 Tm<sup>3+</sup> 离子发生交叉弛豫,使得两个 Tm<sup>3+</sup> 离子都被激发到<sup>3</sup>F<sub>4</sub> 能级;处于<sup>3</sup>F<sub>4</sub> 能级激发态的 Tm<sup>3+</sup> 离子将能量共振转移给 Ho<sup>3+</sup> 离子的<sup>5</sup>L<sub>7</sub> 多重态,最后在<sup>5</sup>L<sub>7</sub> 和<sup>5</sup>L<sub>8</sub> 能级之间的跃迁形成激光输出.另一种方式就是在室温下直接采用 786 nm 半导体激光作为抽运源,由于 Cr<sup>3+</sup> 的吸收带都是在可见光范围内,并不对 786 nm 半导体激光产生吸收,所以,其抽运光可以直接用来抽运处于基态的 Tm<sup>3+</sup> 离子,其能级图及能量传递过程如图 6.

首先,用激光抽运源将 Tm<sup>3+</sup> 从基态抽运到<sup>3</sup>H<sub>4</sub> 能级.此时存在两个能量传递过程,一是由<sup>3</sup>H<sub>4</sub> 能级直接传递到<sup>3</sup>F<sub>4</sub> 能级,然后将能量传递给 Ho<sup>3+</sup> 的<sup>5</sup>L<sub>7</sub> 多重态,但因为在氟磷酸盐玻璃中 Tm<sup>3+</sup> 的<sup>3</sup>F<sub>4</sub> 能级与<sup>3</sup>H<sub>4</sub> 能级的能量间距为 5512—7928 cm<sup>-1</sup>,<sup>3</sup>F<sub>4</sub> 能级与基态<sup>3</sup>H<sub>6</sub> 的能量间距为 5405—6536 cm<sup>-1</sup>.这两个能量间距是部分重合的.当处于<sup>3</sup>H<sub>4</sub> 能级的 Tm<sup>3+</sup> 离子与相邻的处于基态的 Tm<sup>3+</sup> 离子相距很近时,就会发生相互作用.如图 6 中虚线所示,位于<sup>3</sup>H<sub>4</sub> 能级的 Tm<sup>3+</sup> 离子把部分能量传递给相邻的处于基态<sup>3</sup>H<sub>6</sub> 的 Tm<sup>3+</sup>,使之跃迁到<sup>3</sup>F<sub>4</sub> 能级,同时自己也跃迁到<sup>3</sup>F<sub>4</sub>

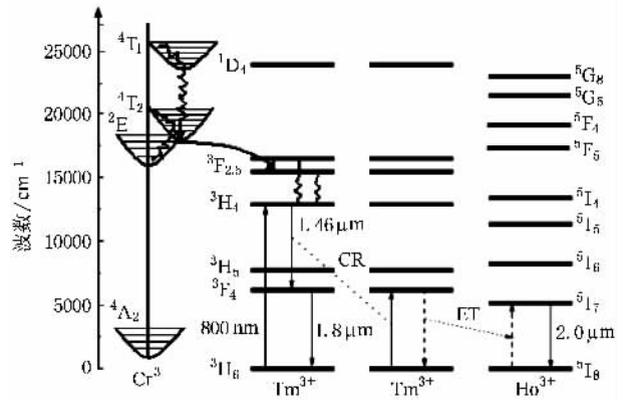
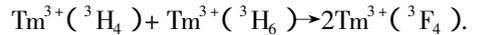


图 6 Cr, Tm, Ho 能量转移图(ET 表示能量转移,CR 表示交叉弛豫过程)

能级,这即为 Tm<sup>3+</sup> 离子的交叉弛豫过程<sup>[7]</sup>.这一过程可表示为



由于只需用一个光子就可以把两个 Tm<sup>3+</sup> 离子激发到<sup>3</sup>F<sub>4</sub> 能级,所以它的量子效率很高<sup>[8]</sup>.所以第二个过程就是两个相关的<sup>3</sup>H<sub>4</sub> 能级就 Tm<sup>3+</sup> 发生交叉弛豫,使得两个 Tm<sup>3+</sup> 都被激发到<sup>3</sup>F<sub>4</sub> 能级,然后处于激发态的<sup>3</sup>F<sub>4</sub> 能级的 Tm<sup>3+</sup> 将能量转移给 Ho<sup>3+</sup> 的<sup>5</sup>L<sub>7</sub> 多重态,最后在<sup>5</sup>L<sub>7</sub> 和<sup>5</sup>L<sub>8</sub> 能级之间跃迁形成激光输出.

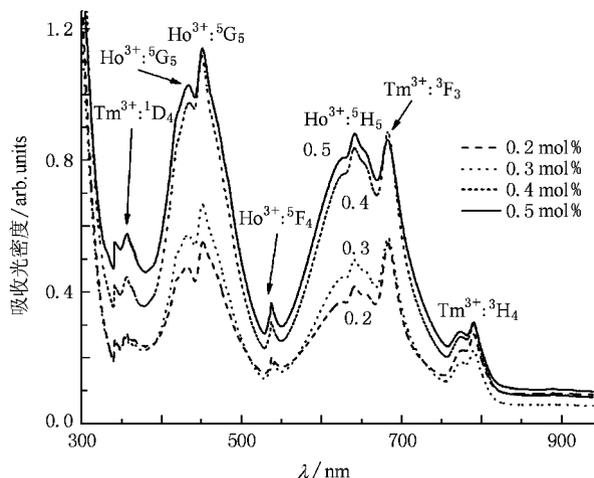
### 3.4. 吸收光谱及光谱参数的计算

#### 3.4.1 不同 Cr<sup>3+</sup> 浓度可见光吸收光谱

在 1) 配方中,令 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 mol% 含量分别为 0.2, 0.3, 0.4, 0.5. 分别测量其吸收光谱,由图 7 我们可以看到,在可见光内明显有两个大的吸收带,分别为 380—530 nm 和 550—670 nm 两个吸收带,对应于从基态<sup>4</sup>A<sub>2</sub> 到<sup>4</sup>T<sub>1</sub>,<sup>4</sup>T<sub>2</sub> 和<sup>2</sup>E 能级的吸收跃迁,并且和 Tm<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> 形成吸收峰叠加.随着 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 mol% 含量的增加,吸收光密度变大,在 0.2 mol%—0.3 mol% 和 0.4 mol%—0.5 mol% 之间吸收光密度变化并不明显,但在 0.3 mol%—0.4 mol% 之间变化时,吸收光密度明显升高,说明 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 mol% 含量应大于 0.4 mol%—0.5 mol% 为宜.这样在利用氙灯抽运时,才更有利于将吸收的可见光能量传递给 Tm<sup>3+</sup> 离子.

#### 3.4.2. 不同 Ho<sup>3+</sup> 浓度的吸收光谱

图 8 为 Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> 共掺氟磷玻璃吸收光谱图,其中横坐标为波长 λ,纵坐标为吸收系数 K,从图中可以看出 Ho<sup>3+</sup> 有 6 个吸收峰,其能级分别为<sup>5</sup>L<sub>7</sub>,<sup>5</sup>L<sub>6</sub>,

图7  $\text{Cr}^{3+}$  在可见光的吸收光谱

${}^5\text{F}_5$ ,  ${}^5\text{F}_4$ ,  ${}^5\text{G}_8$ ,  ${}^5\text{G}_5$ , 其相应的波长分别为 1944, 1168, 644, 540, 454, 420 nm, 而其他激发态的能级吸收已经被基质吸收所掩盖.  $\text{Tm}^{3+}$  有  ${}^3\text{F}_4$ ,  ${}^3\text{H}_5$ ,  ${}^3\text{H}_4$ ,  ${}^3\text{F}_3$ ,  ${}^1\text{D}_4$  共 5 个能级, 其峰值波长分别为 1672, 1210, 788, 686, 354 nm, 而且  $\text{Tm}^{3+}:{}^3\text{H}_5$  和  $\text{Ho}^{3+}:{}^5\text{I}_6$  两个能级的吸收峰相互叠加形成一个大的吸收峰. 由图 8 可以看出, 传递能量的  $\text{Tm}^{3+}:{}^3\text{F}_4$  能级的吸收峰非常明显, 其吸收峰半高宽为 165 nm, 在浓度为 2mol% 的情况下, 其积分吸收系数为 275.6, 这为将其能量传递给  $\text{Ho}^{3+}:{}^5\text{I}_7$  能级使其产生 2  $\mu\text{m}$  激光奠定了良好的基础.

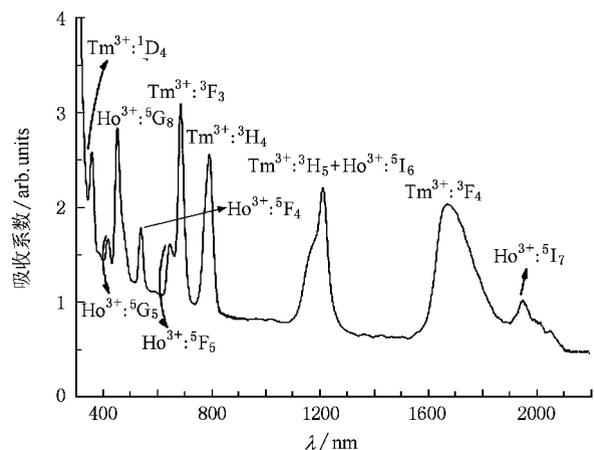
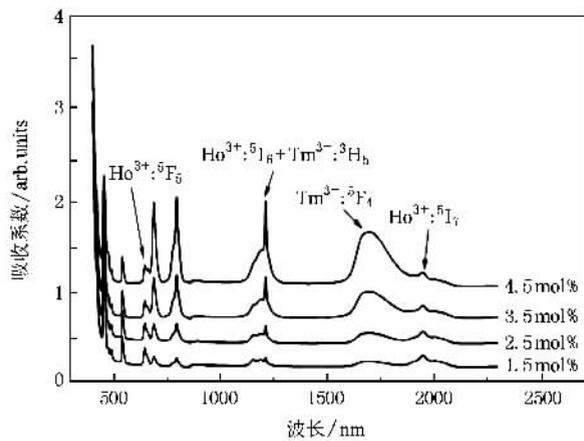
图8  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  共掺氟磷酸玻璃吸收光谱及能级细节图

图 9 给出了不同  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  共掺的氟磷酸玻璃 ( $x = 0.4$ ,  $y = 1.5$ ,  $2.5$ ,  $3.5$ ,  $4.5$ ) 的吸收光谱, 相应的激发态能级标示于图 8 中. 由图 9 可见,  $\text{Tm}^{3+}$  在氟磷酸玻璃中有 5 个主要吸收带, 分别位于 1672, 1210, 788,

686, 354 nm 处; 其他能级被基质吸收所掩盖, 随  $\text{Tm}^{3+}$  离子浓度增加, 各吸收峰逐渐显现, 并可看到  $\text{Ho}^{3+}$  的吸收峰也逐渐加强, 当  $\text{Tm}^{3+}$  离子浓度为 4.5mol% 时吸收峰最强,  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  浓度近似比为 12:1, 吸收强度达到最大值, 而  $\text{Ho}^{3+}$  的各吸收峰形状和强度无明显变化. 另外,  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  在氟磷酸玻璃中的谱线形状、峰值位置与其他玻璃基质中的吸收情况相似<sup>[9]</sup>.

图9 不同  $\text{Ho}^{3+}$  浓度的吸收光谱

### 3.4.3. 光谱参数的计算

根据 J-O 理论<sup>[10]</sup>可知, 实验上电偶极子振子强度可由吸收光谱来测定, 实验振子强度  $f_{\text{exp}}$  与积分吸收系数  $\kappa$  的关系为

$$\begin{aligned} f_{\text{exp}} &= 4\epsilon_0 mc/e^2 \int \kappa(\nu) d\nu \\ &= 4\epsilon_0 mc/Ne^2 \int \kappa(\nu) d\nu \\ &= 4\epsilon_0 mc^2/Ne^2 \lambda^2 \int \kappa(\lambda) d\lambda \\ &= 3.76788415 \times 10^5 \int \alpha(\nu) d\nu \\ &= 1.12958325 \times 10^{14}/N\lambda^2 \times \int \kappa(\lambda) d\lambda, \quad (1) \end{aligned}$$

式中  $\alpha$  为吸收截面,  $\kappa$  为吸收系数,  $\epsilon_0$  为介电常数,  $m$  为电子质量,  $e$  为电子电量,  $\lambda$  为波长,  $\nu$  为频率,  $N$  为单位介质体积内的离子个数.

由所测量的吸收光谱 (见图 8) 计算积分吸收系数实验谱线强度  $S_{J'}$ , 有

$$\kappa(\nu) d\nu = N_J \frac{8\pi^3 \bar{\nu} e^2}{3hc} \cdot \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \cdot \frac{1}{2j + 1} \cdot S_{J'}, \quad (2)$$

式中  $\nu$  为跃迁光频率,  $\bar{\nu}$  是该线簇的平均频率,  $N_J$

为粒子数,  $e = 4.8 \times 10^{10} \text{ dyn}^{1/2} \cdot \text{cm}$  ( $1 \text{ dyn} = 10^{-5} \text{ N}$ )  $n$  为折射率,  $h$  为普朗克常数,  $c$  为光速,  $J$  是基态能级,  $J'$  为激发态能级,  $j$  为光谱支项即自旋角动量与轨道角动量之和. 其中积分吸收系数可用所测得的吸收光密度求得, 其公式为

$$\int \kappa(\lambda) d\lambda = \int D(\lambda) d\lambda / 0.43 \delta, \quad (3)$$

其中  $\delta$  (cm) 为样品厚度.  $\lambda$  (nm) 为波长,  $\int D(\lambda)$  为积分光密度, 每一吸收带的面积代表积分光密度, 由 (2) 式算出各吸收带的实验谱线强度  $S_{JJ'}$  (即吸收谱线强度  $S_{JJ'}$ ). 再将所算得的实验谱线强度  $S_{JJ'}$  与各能级之间的约化矩阵  $U_{JJ'}^{(\lambda)}$  拟合, 由

$$\sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} U_{JJ'}^{(\lambda)} = S_{JJ'} \quad (4)$$

得出最佳  $\Omega_{\lambda}$  参量. 所有三价稀土离子的吸收跃迁的约化矩阵  $U_{JJ'}^{(\lambda)}$  已被列成表格<sup>[11]</sup>, 从表中查出所测得吸收带相应的  $U_{JJ'}^{(\lambda)}$  (如果谱带重叠大于 25% 则算作一个吸收带, 对应的  $U_{JJ'}^{(\lambda)}$  相加) 带入 (4) 式. 严格地说约化矩阵元的值与基质有关, 但对于多数能级, 差别并不大, 相当于求解一个多定方程组,

$$\begin{aligned} S_{J_1} &= \Omega_2 U_{J_1}^{(2)} + \Omega_4 U_{J_1}^{(4)} + \Omega_6 U_{J_1}^{(6)}, \\ S_{J_2} &= \Omega_2 U_{J_2}^{(2)} + \Omega_4 U_{J_2}^{(4)} + \Omega_6 U_{J_2}^{(6)}, \\ &\vdots \end{aligned}$$

$S_{J_n} = \Omega_2 U_{J_n}^{(2)} + \Omega_4 U_{J_n}^{(4)} + \Omega_6 U_{J_n}^{(6)}$ , 写成矩阵形式, 即

$$S = U\Omega, \quad (5)$$

式中  $U$  是各能级的约化矩阵, 由 (4) 式通过最小二乘法拟合就可以得到向量  $\Omega_{\lambda}$  的最佳值. 由于采用的是三参量公式, 所以  $\lambda = 2, 4, 6$ . 最后由所算得的最佳强度参量  $\Omega_{\lambda}$  分别计算各能级的理论谱线强度  $S'_{JJ'}$ , 由

$$S'_{JJ'} = \Omega_2 U_{JJ'}^{(\lambda)} + \Omega_4 U_{JJ'}^{(\lambda)} + \Omega_6 U_{JJ'}^{(\lambda)} \quad (6)$$

便可以计算爱因斯坦自发发射系数

$$A_{JJ'} = \frac{64\pi^4 v^3 e^2}{3hc^3} \cdot \frac{1}{2j'+1} \cdot \frac{n(n^2+2)^2}{9} S'_{JJ'}, \quad (7)$$

辐射寿命

$$\tau = \frac{1}{\sum_j A_{JJ'}}, \quad (8)$$

以及荧光分支比

$$\beta = \frac{A_{JJ'}}{\sum_j A_{JJ'}}. \quad (9)$$

所有实验计算结果如表 2 所示. 由于具有大的振子强度和积分发射截面大于  $10^{-18} \text{ cm}^2$  的跃迁可能产生激光发射 (假设上能级具有足够高的量子效率), 从表 2 中与辐射跃迁有关的光谱参量来看, 有相当一部分跃迁有较大的振子强度、积分发射截面

表 2 氟磷酸玻璃光谱参数 ( $f_{\text{ed}}$  和  $f_{\text{md}}$  分别为电偶极和磁偶极振子强度,  $A_{\text{ed}}$  和  $A_{\text{md}}$  分别为电偶极和磁偶极自发辐射强度, 强度参数  $\Omega_{\lambda}$  分别为  $\Omega_2 = 4.320 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ;  $\Omega_4 = 1.192 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ;  $\Omega_6 = 0.270 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )

跃迁	波数/ $\text{cm}^{-1}$	$f_{\text{ed}}/10^{-6}$	$f_{\text{md}}/10^{-6}$	$A_{\text{ed}}/\text{s}^{-1}$	$A_{\text{md}}/\text{s}^{-1}$	$\tau/\text{ms}$	$\beta/\%$
$^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$	5144	1.969	0.485	135.76	26.35	6.2	100
$^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$	3418	1.138	0.673	27.35	16.75	3.7	7.9
$\rightarrow ^5\text{I}_8$	8562	1.834	0	248.64	0		92.1
$^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$	15528	5.064	0.009	2438.37	2.76	0.32	77.9
$\rightarrow ^5\text{I}_7$	10384	2.437	0	572.31			18.3
$\rightarrow ^5\text{I}_6$	6966	1.537	0	163.54			3.8
$^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$	18518	7.134	0	4378.46		0.19	84.5
$\rightarrow ^5\text{I}_7$	13374	1.408	0	437.16			8.4
$\rightarrow ^5\text{I}_6$	9956	1.702	0	362.76			7.0
$\rightarrow ^5\text{F}_3$	2990	0.342	0.276	5.108	5.037		0.1
$^5\text{G}_8 \rightarrow ^5\text{I}_8$	22026	0.932	0.186	721.83	96.40		
$^5\text{G}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$	23810	1.908	0	2671.53	0		
$\rightarrow ^5\text{I}_7$	18666	0	1.341	0	738.42		

和较高的荧光分支比,如 $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$  (1944 nm),  $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$  (1167nm),  $^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$  (540 nm) 等. 而 $^5\text{G}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$  (420 nm) 跃迁的振子强度和积分发射截面值分别达到  $10^{-5}$  和  $10^{-17}$  的数量级. 因此,以  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂的氟磷酸盐玻璃有可能用于制作短波长的激光器. 而由此种配方的氟磷酸盐玻璃的唯象强度参数  $\Omega_\lambda$  可以看出,  $\Omega_2$  比较大,表明该玻璃共价性比较强,玻璃中稀土离子的结构和配位对称程度较低<sup>[12]</sup>,容易被激发跃迁; 而  $\Omega_6$  与稀土离子格位的共价性有关,  $\Omega_6$  越大,表明稀土离子与阴离子的共价性越弱. 在此玻璃中我们看到  $\Omega_6$  比较小,说明此配方的氟磷玻璃中碱性较低,玻璃中的非桥氧离子较少,玻璃的稳定性较好.  $\text{Ho}^{3+}$  在 2.0  $\mu\text{m}$  处的自发辐射系数为 162,其辐射寿命为 6.2 ms,这与其他玻璃基质相比也是效果比较好<sup>[13]</sup>.

### 3.5. 荧光光谱

图 10 所示为 786 nm 半导体激光抽运抽运下,氟磷玻璃在 2.0  $\mu\text{m}$  附近的荧光光谱. 由荧光光谱可以清楚地看到,随着  $\text{TmF}_3$  浓度的增加,  $\text{Tm}^{3+}$  的 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  跃迁产生的 1.47  $\mu\text{m}$  荧光强度变化较小,  $\text{Tm}^{3+}$  的 $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  跃迁产生的 1.8  $\mu\text{m}$  荧光强度有少量增加,而  $\text{Ho}^{3+}$  的 $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$  跃迁产生的 2.0  $\mu\text{m}$  荧光强度则急剧增大. 在吸收光谱图 8 中我们也已看到,由于  $\text{Ho}^{3+}$  对抽运光无明显吸收,因此 2.0  $\mu\text{m}$  的发光只能来源于  $\text{Tm}^{3+}$  的能量传递. 这说明  $\text{Tm}^{3+}$  与  $\text{Ho}^{3+}$  之间存在着强烈的能量传递. 从图中还可以看出,当  $\text{TmF}_3$  的浓度为 4.5mol% 时,样品中 2.0  $\mu\text{m}$  荧光强度最大.

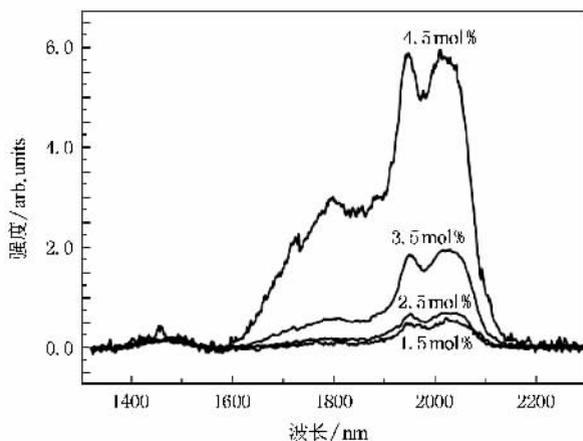


图 10  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  共掺氟磷酸盐玻璃的荧光光谱

## 4. 结 论

1.  $\text{Cr}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  共掺氟磷玻璃随着  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  的 mol% 含量增加,折射率呈上升趋势,在  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  的 mol% 含量为 8% 时折射率最小,为 1.46462. 而随着  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  的 mol% 含量增长,阿贝数明显变小,在  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  的 mol% 含量为 8% 时,阿贝数最大,达到 84.2. 可见,作为玻璃网络形成体的在  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  对玻璃的折射率和阿贝数的影响较大. 由作为激光工作物质对声子能量及非线性折射率的要求可知,阿贝数越高,折射率越低,其相应的声子能量和非线性折射率越低. 所以,在激光基质玻璃配方上我们应该在调整碱金属氟化物含量的同时尽量降低  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  的摩尔百分含量.

2. 玻璃的析晶稳定性非常好,其析晶稳定性要明显优于氟化物玻璃,与碲酸盐玻璃的稳定性相当<sup>[14]</sup>. 可见,氟磷酸盐玻璃的稳定性完全符合激光玻璃的性能要求.

3. 在  $\text{Tm}^{3+}$  浓度为 4.5mol% 的情况下,  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂浓度为 0.4mol% 时,其相应的吸收强度及荧光强度达到最强,即  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  的最佳浓度比接近 12:1. 这个结果与文献 15 报道的结果相近,而且其相应的离子掺杂浓度非常高. 另外,若在氙灯抽运下,  $\text{Cr}^{3+}$  离子在可见光存在两个可将能量传递给  $\text{Tm}^{3+}$  的大的吸收带. 因此,在不影响基质玻璃性能的情况下,应该尽量增加  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的摩尔百分含量,从而让其在可见光吸收的能量更好地传递给  $\text{Tm}^{3+}$  离子,从而提高激光输出效率.

4.  $\text{Ho}^{3+}$  在 2.0  $\mu\text{m}$  处的自发辐射系数为 162,荧光寿命为 6.2 ms,这与其他玻璃基质相比其激光性能参数都比较好. 其荧光寿命要远高硅酸盐的 0.32 ms,以及碲酸盐的 4.5 ms,与镱酸盐 8.2 ms 的荧光寿命相近,但要低于氟化物玻璃 26.7 ms 的荧光寿命,这主要是由于氟化物玻璃的声子能量较低<sup>[16]</sup> ( $500\text{ cm}^{-1}$ ).

5. 玻璃的谱线强度参数  $\Omega_2$  比较大,表明该玻璃共价性比较强,玻璃中稀土离子的结构和配位对称程度较低,更容易被激发跃迁. 而在此玻璃中我们看到  $\Omega_6$  比较小,说明此配方的氟磷玻璃中碱性比较低,玻璃中的非桥氧离子较少. 玻璃的稳定性较高,有利于玻璃的制备.

综上,氟磷玻璃无论是在玻璃性能上还是在光

谱参数性能上,都是作为激光工作物质的较好供选材料,因此,只要玻璃基质配方以及  $\text{Cr}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$

的离子配比及掺杂浓度合适,就完全可以制成实用型近红外  $2\ \mu\text{m}$  激光输出的固体激光器.

- [ 1 ] Tick P A 1987 *Proc. SPIE.* **843** 3437
- [ 2 ] Itaru Y, Hirota H, Hiroyud I 1992 *J. Non-Cryst. Solids* **140** 130
- [ 3 ] Cao G X, Feng J T, Hu H F, Gan F X 2003 *Journal of the Chinese Ceramic Society* **31** 52 ( in Chinese ) [ 曹国喜、冯际田、胡和方、干福熹 2003 硅酸盐学报 **31** 52 ]
- [ 4 ] Rigout N, Adam J L, Lucas J 1995 *J. Non-Cryst. Solids.* **184** 319
- [ 5 ] Lu Y L, Wang J, Sun D B 2005 *Journal of Inorganic Materials* **20** 513 ( in Chinese ) [ 陆燕玲、王 俊、孙宝德 2005 无机材料学报 **20** 513 ]
- [ 6 ] Liao M S, Fang Y Z, Hu L L 2006 *Acta. Opt. Sin.* **26** 713 ( in Chinese ) [ 廖梅松、房永征、胡丽丽 2006 光学学报 **26** 713 ]
- [ 7 ] Li M H, Qi C H, Lin F Y, Hu H F 1998 *Acta. Opt. Sin.* **18** 1454 ( in Chinese ) [ 李毛和、祁长鸿、林凤英、胡和方 1998 光学学报 **18** 1454 ]
- [ 8 ] Allain J Y, Monerie M, Poignant H 1991 *Electron. Lett.* **27** 1513
- [ 9 ] Dai S X, Yang J H, Li S G 2003 *Acta. Opt. Sin.* **23** 107 ( in Chinese ) [ 戴世勋、杨建虎、李顺光 2003 光学学报 **23** 107 ]
- [ 10 ] Zhang Q L, He W 2005 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **25** 229 ( in Chinese ) [ 张庆礼、何 伟 2005 光谱学与光谱分析 **25** 229 ]
- [ 11 ] Carnal W T, Fields P R, Rajnak K 1968 *J. Chem. Phys.* **49** 4412
- [ 12 ] Shi D M, Zhang Q Y, Yang G F, Jiang Z H 2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 2951 ( in Chinese ) [ 石冬梅、张勤远、杨刚锋、姜中宏 2007 物理学报 **56** 2951 ]
- [ 13 ] Rai S B, Singh A K, Singh S K 2003 *Spectrochimica Acta-Part A: Moleculer and Biomoleculer Spectroscopy* **59** 3221
- [ 14 ] Chen G X, Zhang Q Y, Yang G F 2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 4200 ( in Chinese ) [ 陈敢新、张勤远、杨钢锋 2007 物理学报 **56** 4200 ]
- [ 15 ] Huang L L, Chen J Q, Zhao W Z 1995 *J. Electronic Measurement and Instrument* **12** 227 ( in Chinese ) [ 黄 雷、陈继勤、赵渭忠 1995 量子电子学 **12** 227 ]
- [ 16 ] Qi C H, Hu H F 1998 *Acta. Opt. Sin.* **18** 818 ( in Chinese ) [ 祁长鸿、胡和方 1998 光学学报 **18** 818 ]

## Preparation and performance of $\text{Cr}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ co-doped fluorophosphate glasses

Lü Jing-Wen<sup>†</sup> Liu Shuang Xiao Hong-Liang Zheng Xiao-Qiu Li Yue Li Feng

( School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China )

( Received 22 January 2008 ; revised manuscript received 4 March 2008 )

### Abstract

Fluorophosphate glasses with various  $(\text{KPO}_3)_3$  contents were prepared, and their structure, thermal properties and spectral properties were studied. The emission properties at around  $2.0\ \mu\text{m}$  of  $\text{Cr}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  co-doped fluorophosphate glasses with different mole fractions of  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  were studied. The spectral strength parameters  $\Omega_t (t = 2, 4, 6)$  of those glasses have been calculated. Meanwhile, the spectral parameters, including the oscillator strength, spontaneous emission probability and branching ratios of  $\text{Ho}^{3+}$ , have been calculated. The results show that the  $2.0\ \mu\text{m}$  emission intensity gradually grows higher with the increase of the mole fraction of  $\text{Tm}^{3+}$ . The  $\text{Tm}^{3+} \rightarrow ({}^3\text{F}_4) \rightarrow \text{Ho}^{3+} ({}^5\text{I}_7)$  energy transfer in ( $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ ) co-doped fluorophosphate glasses is very efficient, and it is dependent on the doping concentration.

**Keywords** : fluorophosphate glasses, energy transfer, fluorescence spectra, absorption spectra

**PACC** : 4270C, 3350D, 3270, 7820D