

Ga₂O₃ 组分对 Tm³⁺ 掺杂 GeO₂-Ga₂O₃-Li₂O-BaO-La₂O₃ 玻璃的光谱性能影响*

林琼斐¹⁾ 夏海平^{1)†} 王金浩¹⁾ 张约品¹⁾ 张勤远²⁾

1) 宁波大学光电子功能材料研究所, 宁波 315211)

2) 华南理工大学光通信材料研究所, 特种功能材料及制备新技术教育部重点实验室, 广州 510640)

(2007 年 7 月 6 日收到, 2007 年 11 月 6 日收到修改稿)

制备了 Tm³⁺(8.0mol%) 掺杂(77-x)GeO₂-xGa₂O₃-8Li₂O-10BaO-5La₂O₃(x=4, 8, 12, 16) 系列玻璃. 系统地研究了 Ga₂O₃ 从 4mol% 变化到 16mol% 时, 玻璃的光谱性质与热学性质的变化规律. 差热分析表明, 随着 Ga₂O₃ 含量的增加, 锆酸盐玻璃的热稳定性增加. 运用 Judd-Ofelt(J-O) 理论计算得到了 Tm³⁺ 在不同 Ga₂O₃ 含量的 GeO₂-Ga₂O₃-Li₂O-BaO-La₂O₃ 玻璃中的 J-O 强度参数($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$) 及 Tm³⁺ 各激发能级的自发跃迁概率、荧光分支比以及辐射寿命等光谱参量. 在 808 nm 激光二极管的激发下, 测试并分析了 Ga₂O₃ 对 Tm³⁺ 荧光光谱特性的影响. 随着 Ga₂O₃ 从 4mol% 增加到 16mol%, Tm³⁺ 在 1.8 μm 处的荧光强度呈现先减弱后增强的特性. 当 Ga₂O₃ 含量大约在 12mol% 时, Tm³⁺ 在 1.8 μm 处的荧光强度最弱, 受激发射截面达到最小. 还初步讨论了 Ga₂O₃ 对玻璃结构与光谱参数的影响规律.

关键词: Tm³⁺ 掺杂锆酸盐玻璃, 光谱性能, Judd-Ofelt 参数, 热稳定性

PACC: 7855, 4270C, 7430E, 7820

1. 引言

稀土离子掺杂的固体材料在激光、照明、光存储、通信等领域得到了极其重要的应用. 近十几年来, 对人眼安全的 2 μm 左右波段的固体激光在医疗、遥感和雷达等领域得到了飞速发展^[1-3]. 稀土离子 Tm³⁺ 的 ³F₄ → ³H₆ 能级跃迁可产生波长约为 2 μm 的荧光辐射, 它是获得该波段荧光的一种重要发光离子. 另外, Tm³⁺ 之间由于存在着很强的能量交叉弛豫效应(³H₆, ³H₄ → ³F₄, ³F₄), 在介质中 Tm³⁺ 之间的距离在合适的情况下, 当受到光激发时中红外波段的荧光量子效率可接近 200%^[4], 因此理想的 Tm³⁺ 掺杂玻璃可实现高效的波长约为 2 μm 的荧光发射. 由于 Tm³⁺ 在 800 nm 附近有较强的吸收带, 因此可用经济的 AlGaAs 激光二极管作为抽运源, 研制成高效、小型、廉价的掺 Tm³⁺ 中红外激光器.

与晶体材料相比, 玻璃态物质具有制备工艺简单、掺杂浓度高、化学组分可调、容易成型及可拉制成光纤等优点, 是稀土等活性离子的理想基质材料^[5]. 而以光纤为基础的激光器件由于无需环境的冷却系统以及可产生很高的光泵能量密度等显著特点^[6], 是以其他材料为基础的激光器所无法比拟的.

早在 20 世纪 80 年代末至 90 年代初, 单包层掺 Tm³⁺ 光纤激光器已经获得了毫瓦量级到瓦量级的连续波 2 μm 输出^[3]. 近几年, 掺 Tm³⁺ 光纤激光器的抽运源大多采用大功率的半导体激光器或半导体阵列, 光纤采用双包层的硅基光纤, 掺杂浓度在 1wt%—2wt% 之间^[7]. 目前 Tm³⁺ 掺杂光纤激光器 2 μm 波段已经实现了几百瓦的连续波输出, 并已产品化^[8]. 但是, 由于硅酸盐玻璃具有相对高的基质声子能量(约 1100 cm⁻¹), 由多声子弛豫引起的无辐射跃迁能量损失占据主导地位, 导致 Tm³⁺ 在基质中量子效率低下, 无法获得理想的激光参数和放大效果.

* 国家自然科学基金(批准号: 60777030)、浙江省自然科学基金(批准号: Y406220)和宁波市博士科学基金(批准号: 2005A610010)资助的课题.

† E-mail: hpxcm@nbu.edu.cn

而且硅酸盐玻璃对稀土离子的溶解性较差,使得掺杂浓度较低.因此,研制合适的玻璃作为 Tm^{3+} 的基质材料,对于其广泛的实用化有积极的意义.锗酸盐玻璃基质具有较低的声子能量(900 cm^{-1}),可望有效抑制 Tm^{3+} 的无辐射跃迁,大幅度提高 Tm^{3+} 在玻璃中的发光效率.另外,以锗酸盐为基础的玻璃材料具有良好的光学和机械性能、稳定的物化性能及对稀土离子有高的溶解性等特点,很可能研制成综合性性能优良的光纤应用到中红外激光器件中.

本文选用 Tm^{3+} 掺杂的 $(77-x)\text{GeO}_2-x\text{Ga}_2\text{O}_3-8\text{Li}_2\text{O}-10\text{BaO}-5\text{La}_2\text{O}_3$ ($x=4, 8, 12, 16$) 玻璃,研究了该玻璃系统的热稳定性及光谱性质随 Ga_2O_3 含量的变化规律,应用 Judd-Ofel(J-O)理论和 McCumber 理论分析了掺 Tm^{3+} 锗酸盐玻璃的吸收光谱和荧光光谱性质.根据上述不同玻璃的物化和光谱性能的变化情况,从中选取适合于研制光纤的基质玻璃材料,为研制性能良好的中红外激光光纤打下基础并提供理论依据.

2. 实 验

外掺 $4.0\text{ mol}\%$ Tm_2O_3 的玻璃样品组成为 $(77-x)\text{GeO}_2-x\text{Ga}_2\text{O}_3-8\text{Li}_2\text{O}-10\text{BaO}-5\text{La}_2\text{O}_3$ ($x=4, 8, 12, 16$) 获得的玻璃样品分别用 GG1, GG2, GG3, GG4 进行编号.各化学原料均为分析纯.将上述原料按照配方精确称量 30 g 的玻璃配料,使其充分混合,然后加入到 30 ml 的刚玉坩埚中.置于预热至约 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 的硅碳棒高温炉中并在此温度下熔制 1 h ,然后浇注到预热至 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 的铸造模具上,在玻璃转变温度 T_g 附近保温 2 h ,再以 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度降温至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时关闭电源并自然冷却至室温.最后将样品切割加工成尺寸为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的两大面平行抛光块体,用于光谱测试.

玻璃样品的密度由阿基米德法测得,玻璃的折射率由棱镜耦合仪测得.差热分析曲线由 CRY-2 型差热分析仪测得.吸收光谱由 Perkin-Elmer-Lambda 950 UV/VIS 型吸收光谱仪测试,测量范围为 $300\text{—}2200\text{ nm}$.红外透过光谱由 FTIR-8400 型红外光谱仪测得,测量范围为 $2.5\text{—}25\text{ }\mu\text{m}$ ($4000\text{—}400\text{ cm}^{-1}$).拉曼光谱由法国 J-Y 公司生产的 T64000 型拉曼光谱仪测得,荧光光谱由法国 J-Y 公司生产的 Triax 320 型荧光光谱仪测得,用 808 nm 激光二极管作为激发光源.所有的性质测定均在室温下进行.

3. 结果及讨论

3.1. 差热分析

Tm^{3+} 掺杂锗酸盐玻璃的密度和折射率由表 1 给出.由表 1 可知,随着 Ga_2O_3 含量的增加,玻璃的密度和折射率逐渐增加再减少.为了研究玻璃样品的热稳定性,测量了样品 GG1, GG2, GG3, GG4 的差热分析曲线,温度范围为 $300\text{—}1000\text{ }^\circ\text{C}$.玻璃的差热分析曲线如图 1 所示.玻璃的热稳定性通常可由 $T_x - T_g$ 的值来衡量,其中 T_g 为玻璃转变温度, T_x 为结晶起始温度.表 1 同时列出了玻璃转变温度 T_g 、结晶起始温度 T_x 及 $T_x - T_g$ 值.由表 1 可见,当 Ga_2O_3 含量从 $4\text{ mol}\%$ 变化到 $16\text{ mol}\%$ 时, $T_x - T_g$ 由 $224\text{ }^\circ\text{C}$ 增加到 $264\text{ }^\circ\text{C}$.实验表明, Ga_2O_3 的掺入可适当提高锗酸盐玻璃的热稳定性.

表 1 玻璃样品的密度、折射率、转变温度 T_g 、结晶起始温度 T_x 及 $T_x - T_g$ 值

样品	密度	折射率	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_x/^\circ\text{C}$	$T_x - T_g/^\circ\text{C}$
GG1	4.74	1.824	491	715	224
GG2	4.81	1.829	487	716	229
GG3	4.95	1.840	485	717	232
GG4	4.82	1.833	501	765	264

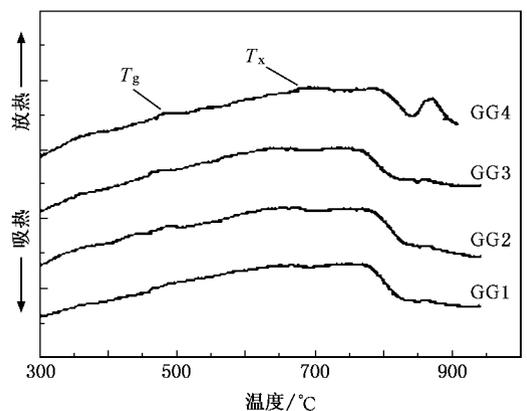


图 1 玻璃样品的差热分析曲线

3.2. 吸收光谱和 J-O 理论分析

图 2 为样品的吸收光谱,范围为 $350\text{—}2200\text{ nm}$.由图 2 可以看出,从紫外区至近红外区都有较强吸

收,主要有 6 个吸收带,且谱带的外形和峰值位置与 Tm^{3+} 在其他基质中的很相似^[9,10].位于 1664,1121,791,684,470,356 nm 的吸收峰,分别对应于电子从基态 3H_6 到激发态 3F_4 , 3H_5 , 3H_4 , $^3F_{2,3}$, 1G_4 和 1D_2 的跃迁.每个吸收峰均由 Tm^{3+} 的激发态标示.从图 2 可以看出,随着 Ga_2O_3 含量的增加, Tm^{3+} 的吸收峰位置出现红移现象.

根据 J-O 理论^[11,12],并应用文献[13]的 Tm^{3+} 跃迁约化矩阵元,用最小二乘法拟合得到该锆酸盐玻璃的 3 个 J-O 参数 $\Omega_i (i = 2, 4, 6)$ 值.实验振子强度 f_{exp} 和理论振子强度 f_{cal} 如表 2 所列.表中 δ_{rms} 为均方根误差.计算获得的自发辐射跃迁概率 A_i , 荧光分支比 β 及辐射寿命 τ_{rad} 见表 3.

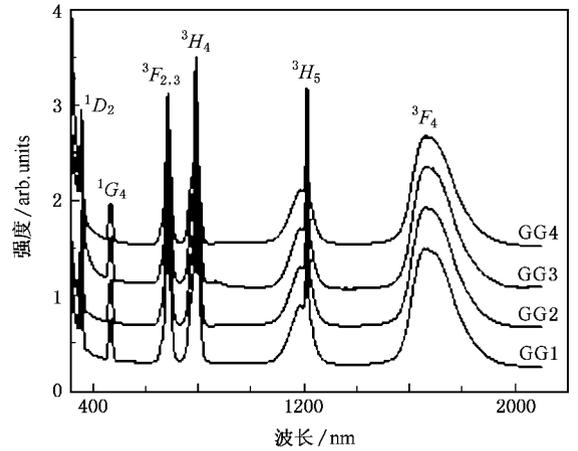


图 2 玻璃样品的吸收光谱

表 2 相应跃迁的实验振子强度 f_{exp} 和理论振子强度 f_{cal}

样品	振子强度/ 10^{-6}	$^3H_6 \rightarrow ^3F_3$ (685 nm)	$^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ (791 nm)	$^3H_6 \rightarrow ^3H_5$ (1211 nm)	$^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ (1669 nm)	$\delta_{rms}/10^{-7}$
GG1	f_{exp}	3.516	3.601	1.999	3.412	0.81
	f_{cal}	3.466	3.570	2.055	3.410	
GG2	f_{exp}	3.547	3.581	2.029	3.396	0.54
	f_{cal}	3.514	3.561	2.066	3.394	
GG3	f_{exp}	3.519	3.447	1.943	3.367	1.05
	f_{cal}	3.456	3.409	2.013	3.365	
GG4	f_{exp}	3.658	3.617	2.066	3.426	0.62
	f_{cal}	3.615	3.593	2.103	3.417	

表 3 样品 GG3 的发射波长 λ_p 、自发辐射跃迁概率 A_i 、荧光分支比 β 及辐射寿命 τ_{rad}

能级跃迁	发射波长 λ_p/nm	自发辐射跃迁概率 A_i/s^{-1}	荧光分支比 β	辐射寿命 τ_{rad}/ms	能级跃迁	发射波长 λ_p/nm	自发辐射跃迁概率 A_i/s^{-1}	荧光分支比 β	辐射寿命 τ_{rad}/ms
$^3F_4 \rightarrow ^3H_6$	1788	313.232	1.000	3.193	$\rightarrow ^3F_3$	17921	0.017	0.000	
$^3H_5 \rightarrow ^3H_6$	1208	364.467	0.987	2.708	$^1G_4 \rightarrow ^3H_6$	477	1336.713	0.447	0.334
$\rightarrow ^3F_4$	3724	4.784	0.013		$\rightarrow ^3F_4$	650	227.479	0.076	
$^3H_4 \rightarrow ^3H_6$	795	1774.494	0.903	0.509	$\rightarrow ^3H_5$	787	1004.881	0.336	
$\rightarrow ^3F_4$	1431	164.740	0.084		$\rightarrow ^3H_4$	1190	334.056	0.112	
$\rightarrow ^3H_5$	2323	26.260	0.013		$\rightarrow ^3F_3$	1537	70.297	0.024	
$^3F_3 \rightarrow ^3H_6$	691	2919.095	0.835	0.286	$\rightarrow ^3F_2$	1682	16.902	0.006	
$\rightarrow ^3F_4$	1125	104.529	0.030		$^1D_2 \rightarrow ^3H_6$	360	9830.512	0.241	0.025
$\rightarrow ^3H_5$	1612	465.819	0.133		$\rightarrow ^3F_4$	450	25154.059	0.616	
$\rightarrow ^3H_4$	5269	5.136	0.001		$\rightarrow ^3H_5$	512	158.565	0.004	
$^3F_2 \rightarrow ^3H_6$	665	1042.711	0.440	0.422	$\rightarrow ^3H_4$	657	2529.973	0.062	
$\rightarrow ^3F_4$	1059	992.901	0.419		$\rightarrow ^3F_3$	750	1635.420	0.040	
$\rightarrow ^3H_5$	1479	314.768	0.133		$\rightarrow ^3F_2$	783	1211.219	0.030	
$\rightarrow ^3H_4$	4072	21.556	0.009		$\rightarrow ^1G_4$	1466	287.409	0.007	

图 3 为样品 GG1, GG2, GG3, GG4 的强度参数 $\Omega_i (i = 2, 4, 6)$ 随 Ga_2O_3 含量的变化关系. 一般认为, 强度参数 Ω_2 与玻璃结构的配位对称性、有序性等特征有密切关系, Ω_2 越大, 表明玻璃系统的共价性越强, 对称性越低. Ω_6 与 Tm^{3+} 在玻璃中与 O^{2-} 形成的强度有关^[14]. 从图 3 可见, 随着 Ga_2O_3 含量的增加, Ω_2 和 Ω_6 均呈现先减少后增加的趋势. 因此, 随着 Ga_2O_3 量的增加, 玻璃系统的共价性降低, 对称性增强. 当 Ga_2O_3 含量达到 12mol% 时, Ω_2 和 Ω_6 出现最小值, 说明玻璃的共价性最低, Tm-O 键的共价性最强. 然后随 Ga_2O_3 含量增加, 玻璃共价性增强, 离子性减弱, Tm-O 键的共价性减弱.

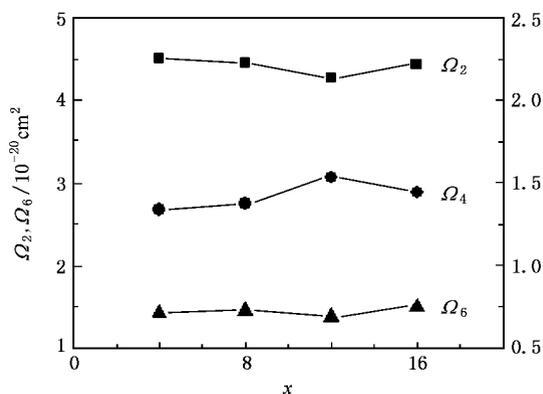


图 3 Ga_2O_3 含量 x 对强度参数 $\Omega_i (i = 2, 4, 6)$ 的影响

图 4 为 Ga_2O_3 含量对 Tm^{3+} 掺杂锆酸盐玻璃 3F_4 能级自发辐射跃迁概率 A_i 及辐射寿命 τ_{rad} 的影响. 从图 4 可以看出, 随着 Ga_2O_3 含量的增加, 3F_4 能级的自发辐射跃迁概率随之先减少后增加, 辐射寿命先增加后减少. 当 Ga_2O_3 含量达到 12mol% 时, 自发辐射跃迁概率 A_i 达到最小值, 辐射寿命 τ_{rad} 达到最大值.

3.3. 荧光光谱和 McCumber 理论分析

在 808 nm 激光二极管激发下, 玻璃样品中 Tm^{3+} 的 $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁的荧光发射由图 5 给出, 荧光峰值均在 1.8 μm 附近. 从图 5 可以看出, 随着 Ga_2O_3 含量从 4mol% 增加到 16mol%, Tm^{3+} 在 1.8 μm 处的荧光强度随之先减弱再增强. 当 Ga_2O_3 含量达到 12mol% 时, Tm^{3+} 在 1.8 μm 处的荧光强度最弱.

根据 McCumber 理论^[15], Tm^{3+} 的 $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ 跃迁吸收截面 σ_a 可以通过测试样品的光密度利用下式计算:

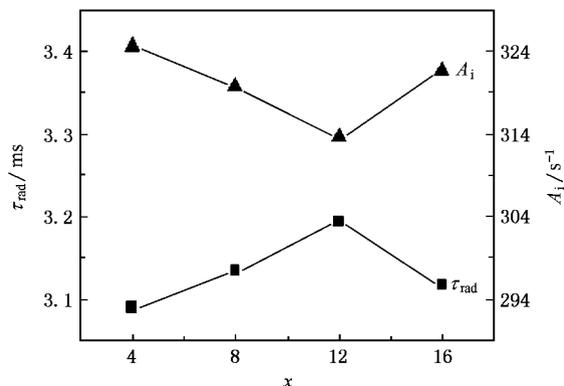


图 4 Ga_2O_3 含量 x 对 Tm^{3+} 的 3F_4 能级自发辐射跃迁概率 A_i 及辐射寿命 τ_{rad} 的影响

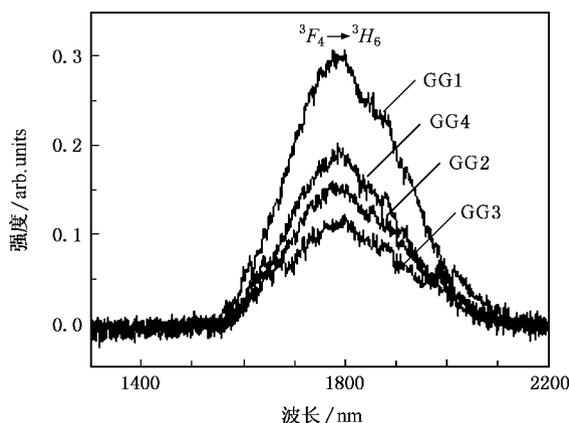


图 5 玻璃样品的荧光光谱

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{2.303D(\lambda)}{nL}, \quad (1)$$

式中 $D(\lambda)$ 是波长 λ 处的光密度, L 为样品厚度(单位为 cm), n 为样品中 Tm^{3+} 离子数密度(单位为 cm^{-3}). 受激发射截面 σ_e 可以通过玻璃的吸收截面 σ_a 计算得到, 即

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \exp\left[\frac{\epsilon - h\nu}{kT}\right], \quad (2)$$

式中 ϵ 是与温度有关的激发能量, 其物理意义是保持温度不变, 把一个 Tm^{3+} 从基态 3H_6 激发到能级 3F_4 所需要的自由能; 应用文献 16 的方法进行计算, 求得峰值处的 $\epsilon = 5754 \text{ cm}^{-1}$; h 为普朗克常数; k 为玻尔兹曼常数, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为样品温度. 由 (1)(2) 式计算得到样品 GG1 的吸收截面和受激发射截面如图 6 所示.

表 4 列出了 Tm^{3+} 掺杂锆酸盐玻璃样品的自发辐射跃迁概率 A_i 、有效线宽 $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ 、峰值吸收截面 σ_a

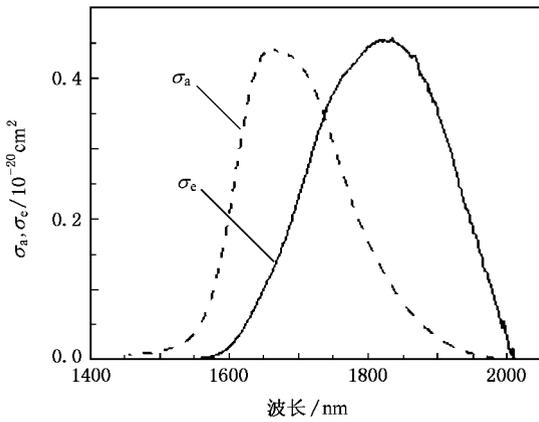


图 6 样品 GG1 的吸收截面 σ_a 与受激发射截面 σ_e

以及峰值受激发射截面 σ_e 。值得指出的是, 大的受激发射截面对激光材料非常重要, 文献 [17] 总结了 Tm^{3+} 掺杂的各种玻璃基质(如镓化物、氟化物、铝酸盐、氟磷酸盐、硅酸盐、磷酸盐以及氟铝酸盐玻璃)中的峰值吸收截面 σ_a 和峰值受激发射截面 σ_e 的值。由表 4 可见, 本文所报道的锆酸盐玻璃峰值发射截面比氟化物和氟磷酸盐玻璃 [17] 要大, 比其他玻璃基质略小。从表 4 还可以看出, 随着 Ga_2O_3 含量的增加, 锆酸盐玻璃的峰值受激发射截面减少, 当 Ga_2O_3 的含量达到 12mol% 时, 峰值受激发射截面达到最小值, 故可通过调整 Ga_2O_3 的掺杂量, 可以改变玻璃的受激发射截面。此外, ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ 跃迁具有大的荧光分支比, 并呈现强而宽的发光特性 ($\Delta\lambda_{eff}$ 为 261—307 nm), 可以预料, Tm^{3+} 掺杂锆酸盐激光器在 1.5—2.0 μm 范围内具有连续可调的潜力。

表 4 Tm^{3+} 红外跃迁 ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ 的一些参数值

样品	λ_p/nm	A_i/s^{-1}	$\Delta\lambda_{eff}/nm$	$\sigma_a/10^{-21} cm^2$	$\sigma_e/10^{-21} cm^2$
GG1	1.786	323.59	271	4.433	4.562
GG2	1.793	319.05	278	4.417	4.515
GG3	1.797	313.23	307	4.402	4.422
GG4	1.788	320.79	261	4.511	4.719

为了进一步定量地确定增益特性, 根据所获得的吸收截面和发射截面, 得出上能级粒子数反转的净增益截面与波长的函数关系。我们假设 Tm^{3+} 既不在基态能级也不在激光上能级, 其增益截面可由下式给出:

$$G(\lambda) = P\sigma_e(\lambda) - (1 - P)\sigma_a(\lambda), \quad (3)$$

式中 P 为 Tm^{3+} 激光上能级 3F_4 的反转粒子数浓度

N_2 与 Tm^{3+} 总粒子数浓度 N 的比值。能级的跃迁截面对工作物质的激光性能影响很大。从 (3) 式可知, 大的发射截面可以获得较大的增益。同时, 在发光区, 希望离子的吸收截面较小, 以减少离子的自吸收, 使玻璃的增益截面增大。

图 7 为锆酸盐玻璃样品 GG1 中 Tm^{3+} 的 ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ 跃迁的增益截面与波长的关系。从图 7 可以看出, 随着玻璃中 Tm^{3+} 的 3F_4 能级反转粒子数的减少, 波峰的增益截面最大值出现红移现象。增益最大值的激光工作波长随着抽运功率的增加而变化, 这种变化可能会成为准三能级激光系统的典型特征之一。从图 7 还可以看出, 掺 Tm^{3+} 锆酸盐激光器在 1.5—2.0 μm 范围内具有实现连续可调的潜力。此外, 本文所得到的 Tm^{3+} 掺杂锆酸盐玻璃的波峰增益截面最大值约是文献 [18] 所报道的 Tm^{3+} 掺杂氟氧化物玻璃增益截面最大值的 1.5 倍。

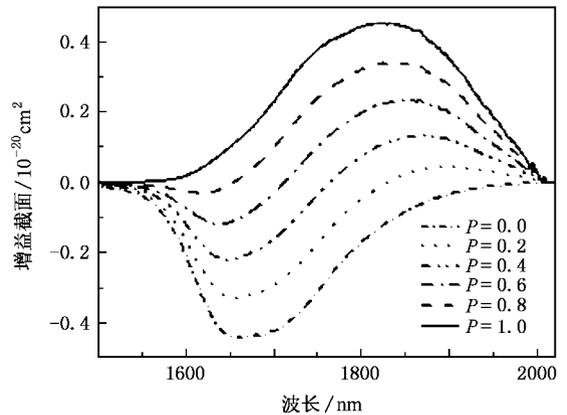


图 7 样品 GG1 的 Tm^{3+} 跃迁 ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ 的增益截面光谱

3.4. 光谱特性与玻璃结构

图 8 为玻璃样品 GG1, GG2, GG3, GG4 在 400—1200 cm^{-1} 范围内的红外透过光谱。从图 8 可以看出, 样品的透过光谱主要有比较大的两个吸收带所组成, 一个吸收带大致在 490—660 cm^{-1} , 另一个吸收带大致在 660—1000 cm^{-1} 。490—660 cm^{-1} 的吸收可能由 Ge-O-Ge 的伸缩振动 [19] 及 [GaO₄] 四面体结构单元的伸缩振动 [20] 所引起, 660—850 cm^{-1} 处的吸收归因于玻璃中 [GeO₄] 四面体结构单元 [19] 的伸缩振动, 850—1000 cm^{-1} 的吸收是由于 O-Ge-O 的伸缩振动 [21] 所引起。

由图 8 可明显看出, 随着 Ga_2O_3 含量从 4mol%

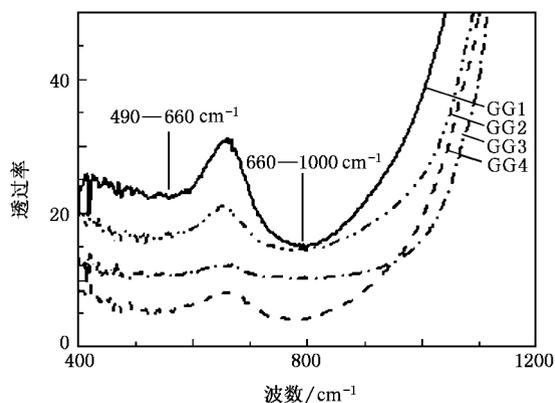


图8 钽酸盐玻璃的红外透过光谱

逐步增加到 12mol% , 490—660 cm^{-1} 的吸收逐步减弱, 当 Ga_2O_3 进一步增加到 16mol% 时, 其吸收强度又开始增强. 大量的研究表明^[20, 22, 23], Ga 在氧化物玻璃中通常形成 $[\text{GaO}_6]$ 八面体与 $[\text{GaO}_4]$ 四面体两种配位形式而连接于玻璃网络中. 因此可以推断, 随着 Ga_2O_3 含量从 4mol% 增大到 12mol% $[\text{GaO}_6]$ 在玻璃中的形成量逐步增加, 而 $[\text{GaO}_4]$ 的量有所减少, 导致 490—660 cm^{-1} 的吸收减弱. 当 Ga_2O_3 再进一步增加到 16mol% 时 $[\text{GaO}_4]$ 在玻璃中的生成量又开始增加, 导致 490—660 cm^{-1} 的吸收增强. 从图 8 还可以看出, 位于 490—660 cm^{-1} 的吸收峰随着 Ga_2O_3 引入量的增加而逐渐红移. 作者认为, 由于 Ga_2O_3 的增加和 GeO_2 的减少 $[\text{GaO}_4]$ 与 $[\text{GaO}_6]$ 在玻璃中相互发生转变, 在 Ga_2O_3 掺杂到约 12mol% 时, 玻璃中出现了结构的拐点现象.

为了更好地反映 Ga_2O_3 对玻璃结构及光谱参数的影响, 我们测定了玻璃样品的拉曼光谱, 结果如图 9 所示. 由图 9 可知, 该钽酸盐玻璃的最大声子能量约为 849 cm^{-1} , 小于硅酸盐玻璃的最大声子能量(约 1100 cm^{-1}). 该玻璃的拉曼光谱主要由位于 286 cm^{-1} 弱峰和位于 525, 849 cm^{-1} 两个强峰组成. 286 cm^{-1} 处的弱峰对应着 $[\text{GaO}_6]$ 八面体结构单元的伸缩振动^[20], 从图 9 可见, 当 Ga_2O_3 含量为 12mol% 时, 该拉曼弱峰最明显, 说明玻璃中 $[\text{GaO}_6]$ 八面体的量最多, 产生相对明显变化的玻璃结构, 这与红外光谱的结果相一致. 这些结构的变化影响了掺杂离

子 Tm^{3+} 的光谱参数与荧光特性, 导致 Tm^{3+} 的强度参数 Ω_2 和 Ω_6 最小、自发辐射跃迁概率最小、荧光强度最弱以及峰值受激发射截面最小. 另外, 525 cm^{-1} 处的强峰可能由 Ge-O-Ge 的伸缩振动^[19] 及 $[\text{GaO}_4]$ 四面体结构单元的伸缩振动^[20] 所引起, 849 cm^{-1} 处的强峰归因于玻璃中 $[\text{GeO}_4]$ 四面体结构单元^[19] 的伸缩振动.

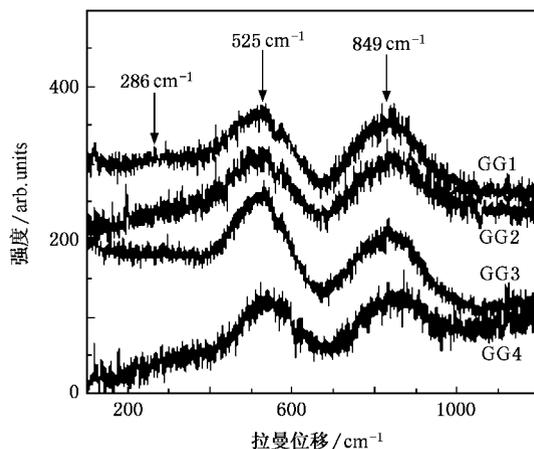


图9 钽酸盐玻璃的拉曼光谱

4. 结 论

在 Tm^{3+} (8.0mol%) 掺杂 $(77-x)\text{GeO}_2-x\text{Ga}_2\text{O}_3-8\text{Li}_2\text{O}-10\text{BaO}-5\text{La}_2\text{O}_3$ ($x=4, 8, 12, 16$) 系统中, Ga_2O_3 的加入能适当提高钽酸盐玻璃的热稳定性. 当 Ga_2O_3 含量达到 12mol% 时, Ω_2 和 Ω_6 为最小, 玻璃的对称性最大, Tm-O 共价键最弱, 辐射寿命达到最大. 同时还发现随着 Ga_2O_3 含量的增加, 荧光强度呈先减少后增加的趋势, 当 Ga_2O_3 含量达到 12mol% 时, 1.8 μm 处的荧光强度最小, 受激发射截面最小为 $4.422 \times 10^{-21} \text{cm}^2$, 最大有效线宽为 307 nm. 由于 Ga_2O_3 不但能与 GeO_2 共融形成玻璃网络, 而且 Ga_2O_3 与 Tm_2O_3 的结构具有相似性, 使得 Tm_2O_3 能有效地高掺到钽酸盐玻璃体系中, 掺杂浓度可达 4.0mol%. 上述这些光谱参数的变化与玻璃中 $[\text{GaO}_6]$ 八面体和 $[\text{GaO}_4]$ 四面体的结构转变有密切关系.

- [1] Yuen H T , Daniel J C , Terence A K 2004 *Opt. Commun.* **231** 357
- [2] Jackson S D , Mossman S 2003 *Appl. Phys. B* **77** 489
- [3] Zhang Y J , Wang Y Z , Ju Y L , Yao B Q 2005 *Laser Optoelectron. Prog.* **42** 34 (in Chinese)[张云军、王月珠、鞠有伦、姚宝权 2005 激光与光电子学进展 **42** 34]
- [4] Chen H , Liu Y H , Yao X X , Feng Z M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4427 (in Chinese)[陈 鹤、刘粤惠、姚小旭、冯洲明 2005 物理学报 **54** 4427]
- [5] 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、杨钢锋、姜中宏 2007 物理学报 **56** 2951]
- [6] Wu Z H , Song F , Liu S J , Cai H , Su J , Tian J G , Zhang G Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4659 (in Chinese)[吴朝晖、宋 峰、刘淑静、蔡 虹、苏 静、田建国、张光寅 2006 物理学报 **55** 4659]
- [7] Wu J F , Jiang S B , Luo T , Geng J H , Peyghambarian N , Barnes N P 2006 *IEEE Photon. Tech. Lett.* **18** 334
- [8] Brian M W , Norman P B , Donald J R , Jiang S B 2006 *J. Non-Cryst. Solids* **352** 5344
- [9] Balda R , Lacha L M , Fernandez J , Fernandez-Navarro J M 2005 *Opt. Mater.* **27** 1771
- [10] Jayasankar C K , Devi A R 1996 *Opt. Mater.* **6** 185
- [11] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [12] Ofelt G S 1962 *Chem. Phys.* **37** 511
- [13] Tanabe S , Tamai K , Hirao K , Soga N 1993 *Phys. Rev. B* **47** 2507
- [14] Tanabe S 1999 *J. Non-Cryst. Solids* **259** 1
- [15] McCumber D E 1964 *Phys. Rev. A* **134** 299
- [16] Zou X L , Izumitani T 1993 *J. Non-Cryst. Solids* **162** 68
- [17] Zou X , Toratani H 1996 *J. Non-Cryst. Solids* **195** 113
- [18] Tikhomirov V K , Mendez-Ramos J , Rodriguez V D , Furniss D , Seddon A B 2007 *J. Alloys Compd.* **436** 216
- [19] Baia L , Iliescu T , Simon S , Kiefer W 2001 *Mol. Struct.* **599** 9
- [20] Miyaji F , Sakka S 1991 *J. Non-Cryst. Solids* **134** 77
- [21] Gan F X , Chen S Z , Huang G S 1982 *Acta Opt. Sin.* **2** 252 (in Chinese)[干福熹、陈世正、黄国松 1982 光学学报 **2** 252]
- [22] Belkebir A , Rocha J , Esculcas A P , Berthet P , Gilbert B , Gabelica Z , Llabres G , Wijzen F , Rulmontm A 2000 *Spectrochim. Acta A* **56** 435
- [23] McKeown D A , Merzbacher C I 1995 *J. Non-Cryst. Solids* **183** 61

Effect of Ga_2O_3 on the spectroscopic properties of Tm^{3+} -doped $\text{GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-BaO-La}_2\text{O}_3$ glasses^{*}

Lin Qiong-Fei¹⁾ Xia Hai-Ping^{1)†} Wang Jin-Hao¹⁾ Zhang Yue-Pin¹⁾ Zhang Qin-Yuan²⁾

¹⁾ *Institute of Photo-electronic Functional Materials, Ningbo University, Ningbo 315211, China*

²⁾ *Key Laboratory of Specially Functional Materials and Advanced Manufacturing Technology of Ministry of Education, Institute of Optical Communication Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*

(Received 6 July 2007 ; revised manuscript received 6 November 2007)

Abstract

Glasses with the compositions of $(77-x)\text{GeO}_2\text{-}x\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}8\text{Li}_2\text{O-}10\text{BaO-}5\text{La}_2\text{O}_3$ ($x = 4, 8, 12, 16$) doped with 8.0mol% of Tm^{3+} were fabricated. The spectroscopic properties and thermal stability were investigated experimentally with increasing Ga_2O_3 content from 4mol% to 16mol%. It is noted from differential thermal analysis curves that the thermal stability of the glasses are improved by increasing Ga_2O_3 . According to Judd-Ofelt theory, the Judd-Ofelt strength parameters ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$) of Tm^{3+} -doped $\text{GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-BaO-La}_2\text{O}_3$ were calculated, by which the radiative transition probabilities, fluorescence branching ratios and radiative lifetimes were obtained. The emission spectra of Tm^{3+} -doped germanate glasses and the effects of Ga_2O_3 on the emission properties were investigated with 808 nm laser diode excitation. The fluoroscopic intensity and the maximum stimulated emission cross section first decrease along with the increase of Ga_2O_3 content from 4mol% to 16mol%, and reach a minimum at Ga_2O_3 content of 12mol%, and then increase. The effects of Ga_2O_3 on the glass structure and the spectral parameters were also preliminarily investigated.

Keywords : Tm^{3+} -doped germanate glasses, spectroscopic properties, Judd-Ofelt parameters, thermal stability

PACC : 7855, 4270C, 7430E, 7820

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60777030), the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. Y406220) and the Doctoral Science Foundation of Ningbo, China (Grant No. 2005A610010).

[†] E-mail : hpxcm@nbu.edu.cn