

掺 Yb 硅酸盐玻璃的热漂白性能研究

熊中龙 吴妍 景锐平 马冲 龙蔚辉 张超军 程永进

Performance of Yb-doped silicate glass with thermal bleaching

Xiong Zhong-Long Wu Yan Jing Rui-Ping Ma Chong Long Wei-Hui Zhang Chao-Jun Cheng Yong-Jin

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 044208 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.044208

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.044208>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I4>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

退火对熔石英表面损伤修复点损伤增长的影响

[Effect of thermal annealing on damage growth of mitigated site on fused silica](#)

物理学报.2016, 65(4): 044209 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.044209>

基于最大熵估计 Alpha 谱缩放与平移量的温度与发射率分离算法

[A temperature and emissivity separation algorithm based on maximum entropy estimation of alpha spectrum's scaling and translation](#)

物理学报.2015, 64(17): 175205 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.175205>

先进微波成像诊断技术中高通滤波板的优化设计

[Optimization design of dichroic plate for the advanced technology in microwave imaging diagnostic](#)

物理学报.2015, 64(16): 165202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.165202>

应用于精密振荡器的石英晶体温度特性研究

[Study of quartz temperature characteristics for precise oscillator applications](#)

物理学报.2013, 62(1): 014205 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.014205>

HL-2A 托卡马克上的边缘局域模特性初步研究

[Preliminary behavior studies of edge localized modes on HL-2A](#)

物理学报.2012, 61(20): 205201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.205201>

掺Yb硅酸盐玻璃的热漂白性能研究*

熊中龙 吴妍 景锐平 马冲 龙蔚辉 张超军 程永进†

(中国地质大学(武汉)数学与物理学院, 武汉 430074)

(2015年9月8日收到; 2015年10月30日收到修改稿)

采用传统高温熔融法制备了掺Yb硅酸盐玻璃, 玻璃组成为 $60\text{SiO}_2\text{-}12\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}28\text{CaO-}1.0\text{ mol\%Yb}_2\text{O}_3$. 将玻璃分成两组, 一组经总剂量 3 kGy 的 ^{60}Co γ 辐射源辐射, 另一组做空白对照. 然后测试了玻璃未辐射、辐射后及热漂白后的吸收谱和近红外发光谱. 实验结果表明: 一定的热处理会使得玻璃在辐射过程中产生的色心缺陷发生分解, 即辐射后的玻璃在 $300\text{--}900\text{ nm}$ 波段的吸收系数显著地降低了, 在 400 nm 处未经辐射、经 3 kGy 辐射以及热漂白后的玻璃吸收系数分别是 $0.93, 2.9, 1.89\text{ cm}^{-1}$; 另外, 玻璃的近红外发光强度明显增强, 在 1028 nm 处未经辐射、经 3 kGy 辐射以及热漂白后的玻璃近红外发光相对强度分别是 $588, 261, 436$, 从而极大地改善了玻璃的光学性能. 所以一定的热处理可以使辐射后的玻璃产生热漂白的现象. 研究结果为进一步发展抗辐射玻璃材料提供了新的实验依据.

关键词: 掺Yb硅酸盐玻璃, 近红外发光, 吸收系数, 热漂白

PACS: 42.70.Ce, 52.70.Kz, 78.40.-q, 65.60.+a

DOI: 10.7498/aps.65.044208

1 引言

近年来, 掺稀土光纤材料 (rare-earth doped optical fibers) [1-4] 以其高可靠性、高效率、高光束质量、重量轻及体积小等优势在通信、医疗、探测、军事等领域得到迅速发展. 特别地, Yb^{3+} 离子由于只存在基态 $^2\text{F}_{7/2}$ 和激发态 $^2\text{F}_{5/2}$ 两个能级, 制成的光纤材料具备很高的能量转换效率和量子效率 [5], 还不会有激发态吸收, 也不容易产生浓度猝灭效应. 因而掺Yb光纤激光器是一种理想的信息获取和传输器件, 其应用范围已经拓展到太空、加速器、核设施等恶劣应用环境的通信和探测. 在这些环境中, 光纤器件会长时间地受到诸如 γ 射线、质子、中子等重离子的辐射而失效 [6,7]. 近几十年来, 国内外开展了大量掺稀土材料辐射性能的研究, 研究指出导致光纤器件失效的主要原因是在辐射环境下光纤器件中生成了能抑制光在某些波段传输的吸收光的缺陷 [8-12]. 一般认为, 辐射环境下光纤器件电离出的自由电子和空穴对会与器件中的杂质或

固有缺陷结合而形成色心, 导致器件中产生一个很宽的吸收带. 虽然对掺稀土材料在辐射环境下的缺陷类型和光学性能进行了大量研究, 但是对掺稀土材料辐射后的恢复效应研究得不够详细, 大多数工作都是略微涉及 [10-13]. 研究表明 [9] 掺稀土材料在经历辐射后其光学性能会有一定程度的恢复, 特别是在经历一定的热处理后这种效应尤其明显, 这也就是所谓的掺稀土材料的热漂白 [9-11].

本文旨在研究经历 γ 射线辐射后的掺Yb硅酸盐玻璃在不同温度下的近红外发光谱, 以及辐射后的近红外发光与漂白后的近红外发光的对比, 并结合色心理论分析了掺稀土材料热漂白的机理.

2 实验

2.1 玻璃样品制备

本实验所使用掺Yb硅酸盐玻璃采用传统高温熔融法制备所得. 玻璃组成为 $60\text{SiO}_2\text{-}12\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}28\text{CaO-}1.0\text{ mol\%Yb}_2\text{O}_3$. 所用原料为分析纯级别.

* 中国地质大学(武汉)新青年教师科研启动基金(批准号: 007-G1323511558)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yjcheng@cug.edu.cn

按配方准确称取所需的各原料(各组分按摩尔质量百分比计算)共计 30 g, 在石英研钵中研磨均匀, 放入刚玉坩埚于 1550 °C 的退火炉中退火 2 h, 然后将熔融玻璃浇铸在预热过的钢模上, 迅速移入玻璃样品至温度为 550 °C 的退火炉中退火 2 h, 随后任其在退火炉中自然冷却. 将退火后的玻璃样加工成尺寸为 20 mm × 20 mm × 2 mm 的玻璃片, 抛光样品两大面和其中相对的两个侧面以备实验. 为研究不同温度下掺 Yb 硅酸盐玻璃的热漂白效应, 将玻璃样品分成两组, 其中一组 2 片玻璃片经历了总剂量约为 3 kGy 的 ^{60}Co γ 辐射源辐射, 另外一组 1 片玻璃片用作空白对照. 当辐射结束后迅速进行玻璃样品的热漂白实验.

2.2 测试方法

玻璃样品的吸收系数通过紫外可见光光度计 Lambda35 测量, 该测试在室温下进行, 测量范围为 200—1100 nm. 样品的近红外发光光谱测试使用 Zolix 公司生产的光栅光谱仪 Omni- λ . 测试玻璃样品在高温下的近红外发光光谱时需要用到高温近红外发光测试系统, 在下面将会给出实验装置图.

3 实验结果与讨论

3.1 未辐射和 3 kGy 辐射后掺 Yb 硅酸盐玻璃的吸收谱

掺 Yb 硅酸盐玻璃在未辐射和以 3 kGy 剂量辐射后的吸收系数随波长的变化如图 1 所示. 由图 1 可知, 掺 Yb 硅酸盐玻璃经历 3 kGy 辐射后在 300—900 nm 的吸收系数明显增强, 存在多个吸收峰, 在整个测试波段的吸收系数基本上都是增大的, 而在 Yb^{3+} 离子的两个本征吸收峰 915, 976 nm 处的吸收系数与未辐射时相比有所减小. 结合相关的研究 [7,14,15], 经历辐射的掺 Yb 硅酸盐玻璃在 300—900 nm 处吸收增强的主要原因是: 辐射过程中高能 γ 粒子与掺 Yb 硅酸盐玻璃的相互作用在玻璃中产生了大量的自由电子和空穴对, 这些自由电子和空穴对与玻璃固有的缺陷以及辐射产生的缺陷结合形成了吸收光色心(主要包括 E' 色心(吸收峰为 5.8 eV) [16]、氧空位 (ODCs, 吸收峰大约为 3.15 和 7.6 eV)、非桥氧心 (NBOHCs, 吸收峰位于 4.8 eV)、过氧基 (POR, 吸收峰位于 2.3 eV) [16,17]、自陷空穴 (self trapped holes, 吸收峰大约为 2.16 和

2.6 eV) [18–20]) 以及一部分的 Yb^{2+} 离子. 这些色心缺陷的吸收峰 [16,17,19] 都位于紫外至可见光区域, 对应图 1 中 300—900 nm 的吸收增强; 另外 Yb^{3+} 离子的本征吸收减小可能说明辐射过程中有一部分 Yb^{3+} 离子转换为 Yb^{2+} 离子 [21] (其吸收遍及可见光至红外光区域); 300 nm 以下主要与硅酸盐玻璃的本征吸收有关, 辐射后的则与色心也有关. 另外图中附带了未辐射和辐射后玻璃的图片, 辐射过的玻璃颜色变成了棕黄色.

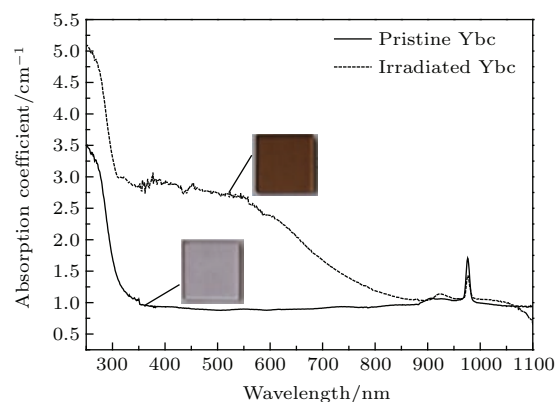


图 1 (网刊彩色) 未辐射和 3 kGy 辐射后掺 Yb 硅酸盐玻璃吸收系数

Fig. 1. (color online) The absorption coefficient of Yb doped silicate glass (pristine Ybc, irradiated Ybc).

3.2 掺 Yb 硅酸盐玻璃的近红外发光强度

图 2 所示为测试玻璃近红外发光的实验装置. 图中矩形方框为高温电阻炉, 炉子上开了如红色区域所示的 3 个石英玻璃窗, 实验前先用 He-Ne 激光器调整光路, 使窗口 1、窗口 3、玻璃样品台 (将玻璃样品卡槽和耐高温准直透镜组装固定到一起) 和光谱仪在同一光轴上, 同时要满足玻璃样品卡槽垂直于窗口 2, 确保从窗口 2 入射的激光垂直打到玻璃样品上. 玻璃近红外发光测试采用的是侧向抽运法, 即 976 nm 的激光经准直透镜打到玻璃抛光的一个侧面上, 激光经玻璃后从另一个侧面射出, 这时在玻璃中激发近红外光, 通过耐高温准直透镜收集大抛光面的近红外光, 然后通过光栅光谱仪测试近红外发光强度. 整个近红外发光测试可以由室温到 400 °C 进行实时在线测量, 温度控制精度为正负 1 °C.

如图 3 所示, 通过程序控制炉内温度. 在测试节点温度 (50, 100, 150, 200, 400 °C) 近红外发光时, 待温度达到节点温度 5 min 后再测量玻璃的近红外发光, 两节点之间会在其中间温度附近实时

测量玻璃的近红外发光. 本实验所用抽运光源为 976 nm 的半导体激光器, 输出功率为 3 W. 整个测试过程只调节炉温, 保持光路中其他各实验参数不变.

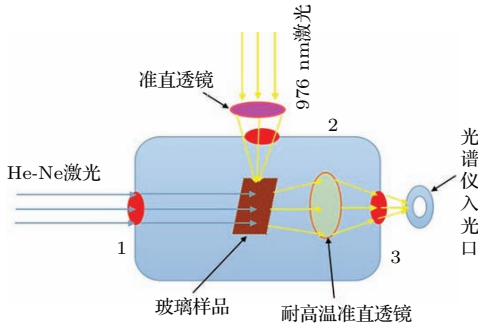


图2 (网刊彩色) 掺 Yb 硅酸盐玻璃近红外发光测试装置原理图

Fig. 2. (color online) The schematic of test device, used to test the near-infrared luminescence of Yb doped silicate glass.

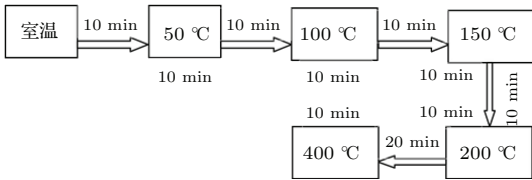


图3 高温炉温度控制程序框图

Fig. 3. The block diagram of temperature control in high temperature furnace.

图4为经历 3 kGy 剂量辐射过的掺 Yb 硅酸盐玻璃从室温到 400 °C 的近红外发光强度随波长的变化. 可以看出, 随着温度的升高, 掺 Yb 硅酸盐玻璃在相同的抽运功率下近红外发光强度不断地下降. 从图5可以看出峰值强度 (1028 nm 处) 随温度呈近线性减小, 从室温下的 262 下降到 400 °C 时的 213. 下面将分析造成这种现象的原因.

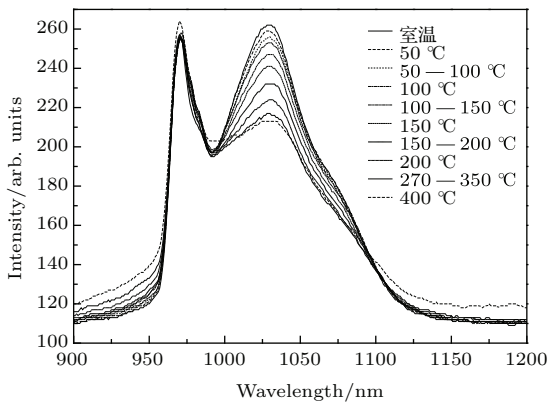


图4 辐照后的掺 Yb 硅酸盐玻璃在不同温度下的近红外发光

Fig. 4. The near-infrared luminescence of irradiated Yb doped silicate glass at different temperatures.

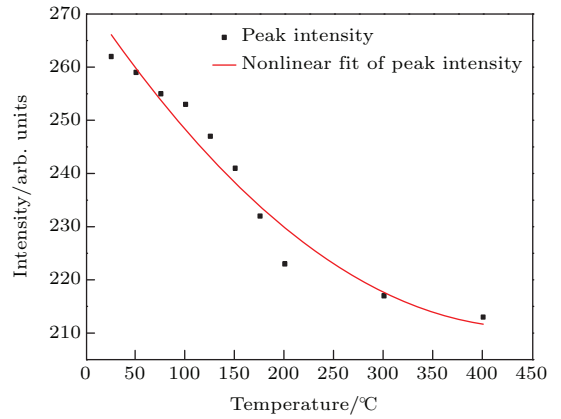


图5 荧光峰值强度随温度的变化

Fig. 5. The variation of near-infrared luminescence peak intensity with the temperature.

图6为 Yb³⁺ 离子的结构图, 其电子构型为 4f¹³, 有两个电子态, 即基态 ²F_{7/2} 和激发态 ²F_{5/2}. 当物质处在温度为 T 的热平衡状态下时, 其各能级粒子数服从玻尔兹曼分布, 如(1)式:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{f_2}{f_1} e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}}, \quad (1)$$

式中, n_2, n_1 表示上下能级的粒子数; E_2, E_1 表示上下能级的能量; f_2, f_1 分别为能级 E_2, E_1 的统计权重; k 为玻尔兹曼常数; T 为温度. 当温度升高时电子的热运动加剧, ²F_{7/2} 能级分裂成许多子能级, 各个子能级均有较多的粒子数分布^[22-26]. 随着温度的升高, n_2 与 n_1 的比值将变大 (上下能级的粒子总数不变), Yb³⁺ 的无辐射跃迁增强, 辐射跃迁减弱. 这使得高温下掺 Yb 硅酸盐玻璃的近红外发光强度减弱, 近红外发光峰值强度也随着温度的升高而减小.

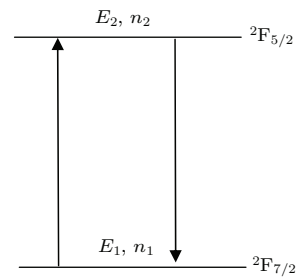


图6 Yb³⁺ 离子能级结构图

Fig. 6. Yb³⁺ ion energy level diagram.

3.3 掺 Yb 硅酸盐玻璃未辐射、3 kGy 辐射后及热漂白后的近红外发光强度和吸收系数

图7为在室温下通过侧向抽运法测得的掺 Yb 硅酸盐玻璃的近红外发光谱, 抽运光源为 976 nm

半导体激光器, 抽运功率为3 W. 由图7可知, 相较于辐射过的玻璃, 经历热漂白的玻璃在室温下的近红外发光强度明显增强, 但比未辐射过的玻璃在室温下的近红外发光要弱, 在1028 nm处, 未经辐射、经3 kGy辐射和热漂白后的玻璃近红外发光相对强度分别是588, 261, 436. 同时在经历400 °C高温之后, 玻璃由辐射后的棕色变得更加透明了.

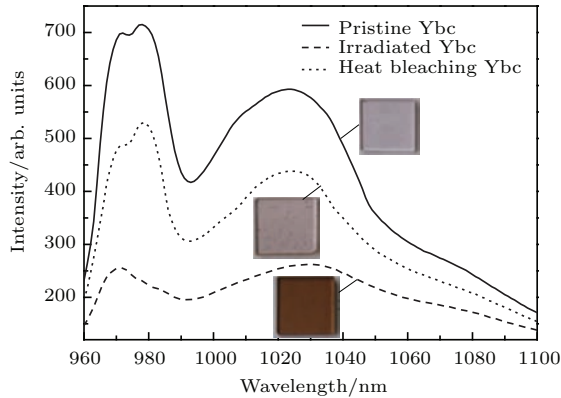


图7 (网刊彩色) 掺Yb硅酸盐玻璃未辐射、3 kGy辐射和热漂白后的近红外发光

Fig. 7. (color online) The near-infrared luminescence of Yb doped silicate glasses (pristine Ybc, irradiated Ybc, heat bleaching Ybc).

图8为热漂白后的硅酸盐玻璃的紫外至可见光段吸收谱. 由图8可知, 经历了辐射的掺Yb硅酸盐玻璃在经过热处理之后, 其在300—900 nm之间的吸收系数明显降低, 在400 nm处, 未经辐射、经3 kGy辐射和热漂白后的玻璃吸收系数分别是0.93, 2.9, 1.89 cm^{-1} , 漂白后玻璃的吸收系数只有辐射后的65%, 但是仍比未辐射玻璃的吸收系数大. 在400 nm以下到紫外波段吸收系数的降幅有限.

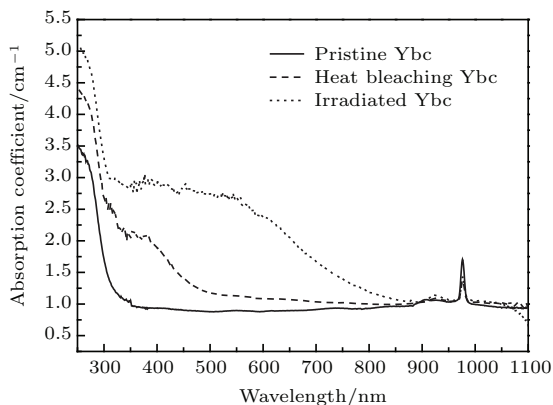


图8 掺Yb硅酸盐玻璃未辐射、3 kGy辐射和热漂白后的吸收系数

Fig. 8. The absorption coefficients of Yb doped silicate glasses (pristine Ybc, irradiated Ybc, heat bleaching Ybc).

结合色心理论^[26,27], 我们认为掺Yb硅酸盐玻璃在热处理时由于声子的热运动很激烈, 使得在辐射过程中产生的各种色心缺陷发生了分解, 即一部分的色心缺陷消失了, 也就是发生了热漂白现象, 表现为图8中可见光区域的吸收变小了. 另外, 辐射后玻璃近红外发光强度减小的原因是Yb³⁺离子的激发态^{2F_{5/2}}的能量经无辐射跃迁传递给了色心缺陷, 当色心缺陷减少时玻璃的近红外发光强度就变大了.

4 结 论

本文采用传统高温熔融法制备了掺Yb硅酸盐玻璃, 将这些玻璃分成两组, 对其中一组进行总剂量为3 kGy的⁶⁰Co γ 辐射源辐射. 然后测试了玻璃未辐射、辐射后以及漂白后的吸收谱和近红外发光谱. 通过对比发现一定的热处理可以使辐射后的玻璃产生热漂白的现象. 另外, 在掺Yb光纤激光器中, 掺Yb光纤纤芯的温度经常在100 °C以上, 而辐射产生的色心也位于光纤的纤芯中. 这给我们的启示是: 是否可以利用光纤自身的热效应将其自身在辐射过程中进行“热漂白”呢? 如果光纤能自漂白那就具备了抗辐射的性能, 这也将是我们下一步研究的目标. 本文的研究结果为进一步发展抗辐射玻璃材料提供了新的实验依据.

参考文献

- [1] Brooks C, Di Teodoro F 2005 *Opt. Express* **13** 8999
- [2] Griscom D L, Gingerich M E, Friebele E J 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 1019
- [3] Friebele E J, Schultz P C, Gingerich M E 1980 *Appl. Opt.* **19** 2910
- [4] Fox B P, Simmons-Potter K, Thomes W J, Meister D C, Bambha R P, Kliner D A V 2010 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **57** 1618
- [5] Paschotta R, Nilsson J, Tropper A C, Hanna D C 1997 *IEEE J. Quantum. Elect.* **33** 1049
- [6] Tortech B, Ouerdane Y, Girard S, Marcandella C, Robin T 2009 *J. Non-Cyst. Solids.* **355** 1085
- [7] Fox B P, Schneider Z V, Simmons-Potter K, Thomes W J, Meister D C 2008 *IEEE J. Quantum. Elect.* **44** 581
- [8] Griscom D L 2013 *Phys. Res. Int.* **2013** 379041
- [9] Girard S, Kuhnenn J A, Brichard B, Uffelen M V, Ouerdane Y, Boukenter A, Marcandella C 2013 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **60** 2015
- [10] Griscom D L, Gingerich M E, Friebele E J 1994 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **41** 523
- [11] Skuja L, Hirano M, Hosono H 2005 *Phys. Status Solidi C* **2** 15

- [12] Raghavachari K, Ricci D, Pacchioni G 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 825
- [13] Girard S, Tortech B, Regnier E, van Uffelen M, Gusarov A, Ouerdane Y 2007 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **54** 2426
- [14] Tortech B, Gusarov A, Van Uffelen M, Bisutti J, Girard S, Ouerdane Y, Boukenter A, Meunier J P, Berghmans F, Thienpont H 2007 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **54** 2598
- [15] Girard S, Ouerdane Y, Tortech B, Marcandella C, Robin T, Cadier B, Baggio J, Paillet P, Ferlet-Cavrois V, Boukenter A 2009 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **56** 3293
- [16] Griscom D L 1991 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **99** 923
- [17] Raghavachari K, Pacchioni G 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 4657
- [18] Griscom D L 2004 *J. Non-Cyst. Solids*. **349** 139
- [19] Sasajima Y, Tanimura K 2003 *Phys. Rev. B* **68** 014204
- [20] Griscom D L 2006 *J. Non-Cyst. Solids* **352** 2601
- [21] Engholm M, Norin L, Berg D 2007 *Opt. Lett.* **32** 3352
- [22] Fox B P, Simmons-Potter K, Simmons J H, Thomes W J, Bambha R P, Kliner D A V 2008 *Proc. SPIE* **6873** 6873F
- [23] Zhang H C, Liu H, Qiao W Q, Li X J, He S Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 034213 (in Chinese) [张红晨, 刘海, 乔文强, 李兴冀, 何世禹 2012 物理学报 **61** 034213]
- [24] Carlson C G, Keister K E, Dragic P D, Croteau A, Eden J G 2010 *J. Opt. Soc. Am. B* **27** 2087
- [25] Jiang H, Chen B X, Fu C S, Sui G R, Mamoru I 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7782 (in Chinese) [姜辉, 陈抱雪, 傅长松, 隋国荣, 矾守 2010 物理学报 **59** 7782]
- [26] Stroud J S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 836
- [27] Stroud J S 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 2442

Performance of Yb-doped silicate glass with thermal bleaching*

Xiong Zhong-Long Wu Yan Jing Rui-Ping Ma Chong Long Wei-Hui
Zhang Chao-Jun Cheng Yong-Jin[†]

(College of Mathematics and Physics, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China)

(Received 8 September 2015; revised manuscript received 30 October 2015)

Abstract

A series of Yb-doped silicate glasses with the composition of $60\text{SiO}_2\text{-}12\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}28\text{CaO-}1.0\text{ mol\%Yb}_2\text{O}_3$ are prepared by a conventional melting method under normal processing conditions. These glasses are divided into two groups. One group experienced a total dose 3 kGy radiation under a ^{60}Co γ radiation source, and the other group is pristine. The absorption spectra as well as the near-infrared (NIR) luminescence spectra of the glasses (pristine Ybc, irradiated Ybc, heat bleaching Ybc) are investigated. Theoretically, effects of gamma-ray radiation exposure would lead to the formation of color centers in the glass samples. Such radiation-induced color center defects cause a strong broad optical absorption band with widths from 300 to 900 nm, and its tail extends into the NIR region. In this experiment the absorption coefficient of the glass is measured by a ultraviolet-visible spectrophotometer named Lambda35, and the NIR spectrum is measured by a Zolix grating spectrometer named Omni- λ . Furthermore, a special test system is set up to test the NIR spectrum of the glass at high temperatures. Experimental results show that the absorption coefficient of the glass after irradiation increases significantly in the visible region. The absorption coefficients of the glasses (pristine Ybc, irradiated Ybc) at 400 nm are 0.93 cm^{-1} and 2.9 cm^{-1} respectively. With a certain temperature treatment, the absorption coefficient of the irradiated glass is 1.89 cm^{-1} at 400 nm. Compared with the absorption coefficient obtained before, it is decreased by 35%. The NIR intensities of the glasses (pristine Ybc, irradiated Ybc, heat bleaching Ybc) are 588, 261 and 436 (arbitrary units) respectively. It may be due to the color center defects produced by radiation, that have decomposed under a certain temperature treatment. As a result, this method greatly improve the optical performance of the glass. So thermal bleaching phenomenon will happen in the irradiated glass that experiences in a certain temperature treatment. Finally, results obtained in this paper may provide a theoretical basis for studying the anti-radiation of optical glasses.

Keywords: Yb-doped silicate glass, near infrared luminescence, absorption coefficient, thermal bleaching

PACS: 42.70.Ce, 52.70.Kz, 78.40.-q, 65.60.+a

DOI: 10.7498/aps.65.044208

* Project supported by the Priming Scientific Research Foundation for the Junior Teachers in China University of Geosciences (Wuhan) (Grant No. 007-G1323511558).

[†] Corresponding author. E-mail: yjcheng@cug.edu.cn