

Tm³⁺ 掺杂锆铌酸盐玻璃及其红外光谱特性*

王勇超^{1)†} 夏海平¹⁾ 章践立¹⁾ 张勤远²⁾

1) (宁波大学光电子功能材料重点实验室, 宁波 315211)

2) (华南理工大学光通信材料研究所特种功能材料教育部重点实验室, 广州 510640)

(2009 年 12 月 6 日收到; 2009 年 12 月 25 日收到修改稿)

用高温熔融法制备了相同质量百分比浓度 4% Tm₂O₃ 掺杂浓度下 (90 - x) GeO₂-xNb₂O₅-10Na₂O (其中数字为摩尔百分比 x = 1, 2, 4, 6, 8) 以及 Tm₂O₃ 掺杂浓度分别为质量百分比 1%, 2%, 3%, 4% 下 86GeO₂-4Nb₂O₅-10Na₂O (其中数字为摩尔分数) 系列玻璃. 研究了 Nb₂O₅ 组分对玻璃热稳定性, 荧光强度和 J-O 参数的影响. 应用 Judd-Ofelt 理论, 计算了 Tm³⁺ 离子在 Nb₂O₅ 浓度不同时的 J-O 强度参数 ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$) 及 Tm³⁺ 离子各激发态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. 根据 McCumber 理论, 计算了 Tm³⁺ 离子能级 ³F₄ → ³H₆ (1.8 μm) 跃迁的吸收截面和受激发射截面. 从获得的吸收截面、发射截面与离子掺杂浓度计算了 1.8 μm 荧光波段的增益截面曲线. 在 808 nm 波长光的激发下, 研究了 Tm³⁺ 掺杂玻璃在 1.47 与 1.8 μm 附近的荧光特性. 发现当 Tm₂O₃ 掺杂浓度为质量百分比 3% 时, 在 1.8 μm 处的荧光强度达最大, 然后随着掺杂浓度的增大, 其荧光强度反而降低; 当 Nb₂O₅ 摩尔分数含量大约在 2% 时, Tm³⁺ 在 1.8 μm 处的荧光强度最强. 并讨论了 Nb₂O₅ 组分变化对玻璃结构与光谱特性的影响情况.

关键词: Tm³⁺ 掺杂锆铌酸盐玻璃, 红外光谱性质, 交叉弛豫, Nb₂O₅

PACC: 7855, 4270C, 7430E, 7820

1. 引 言

由于锆酸盐玻璃较好的热稳定性、较低的基质声子能量、较好的玻璃成型能力以及对稀土离子较大的溶解性, 以稀土离子 Tm³⁺ 为发光中心、具有约 1.8 μm 波段中红外发光特性的锆酸盐玻璃与光纤的研究引起了人们的极大关注^[1,2].

五氧化二铌 (Nb₂O₅) 是一种玻璃形成剂, 它与常用的 SiO₂, GeO₂, B₂O₃ 等物质能形成空间网络结构而生成玻璃. 由于 Nb₂O₅ 具有很高大的折射率, 其 n_D 达到 2.8, 因此在以 GeO₂ (折射率 n_D = 1.613—1.7) 为基础的玻璃体系中适当地加入 Nb₂O₅ 化学组分能有效地调节玻璃的折射率, 这为光纤芯料与包边料的设计提供了可方便选择的余地. 同时 Nb₂O₅ 的加入可适量调节玻璃的物化性能. 然而, 到目前为止, 很少有关于 Tm³⁺ 掺杂 GeO₂-Nb₂O₅ 玻璃的中红外光谱的报道.

本文选用 86GeO₂-4Nb₂O₅-10Na₂O 玻璃系统为

基质, 研究 Tm₂O₃ 掺杂浓度对中红外光谱的影响以获得较理想的 Tm³⁺ 掺杂浓度; 以及固定 Tm₂O₃ 掺杂浓度, 逐步变化 Nb₂O₅ 量, 研究 Nb₂O₅ 对光谱的影响规律. 应用 Judd-Ofelt 和 McCumber 理论分析掺 Tm³⁺ 锆酸盐玻璃的吸收光谱和荧光光谱性质, 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物质基础并提供理论依据.

2. 实 验

在相同的 86GeO₂-4Nb₂O₅-10Na₂O (其中数字为摩尔分数) 玻璃基质下, 掺入质量百分比浓度分别为 1%, 2%, 3%, 4% 的 Tm₂O₃, 制备获得的玻璃样品分别用 A1, A2, A3, A4 进行编号. 在相同的质量百分比浓度 4% Tm₂O₃ 掺杂量下, 制备了 (90 - x) GeO₂-xNb₂O₅-10Na₂O (x = 1, 2, 4, 6, 8 为摩尔分数) 玻璃样品, 获得的玻璃分别用 B1, B2, B3, B4, B5 进行编号. 其中 Na₂O 从碳酸盐引入, 其他均从相应的

* 国家自然科学基金 (批准号: 60777030), 宁波市重点实验室开放基金 (批准号: 2007A22010), 宁波大学王宽诚幸福基金资助的课题.

† E-mail: yongchao611@163.com

氧化物引入,各化学原料均为分析纯.将上述原料按照配方精确称量 15 g 的玻璃配料,使其充分混合,然后加入到 30 ml 的铂金(Pt)坩埚中,置于预热到约 1450 °C 的硅钼棒高温炉中,并在此温度下熔制 1 h,然后浇注到预热至 350 °C 的铸铁模具上,在约 550 °C 保温 2 h,然后以 20 °C/h 的速度降温至 200 °C 时,关闭电源自然冷却至室温.最后将样品加工成厚度为 3 mm 二大面抛光的块体用于光谱测试.

玻璃样品的密度由 Archimeds 法测得;玻璃的折射率由棱镜耦合仪测得;差热曲线由型号为 CRY-2(上海)的差热分析仪测得;吸收光谱由 Perkin-Elmer-Lambda 950 生产的 UV/VIS 型吸收光谱仪测得;红外透过光谱由 FTIR-8400 型红外光谱仪测得;荧光光谱由法国 J-Y 公司生产的 Triax 320 型荧光光谱仪测得;Kaman 光谱由法国 J-Y 公司生产的 T64000 型 Raman 光谱仪测得.所有的性质测定都是在室温下进行.

3. 结果与讨论

3.1. 差热分析

为了研究玻璃样品的热稳定性,测定了玻璃的差热曲线(DTA),温度范围为 100—1000 °C.玻璃的软化温度(T_g)与结晶起始温度(T_x)是研究玻璃热性质的重要参数.通常玻璃的热稳定性通常可用 $\Delta T = T_x - T_g$ 大小来大致衡量. ΔT 越大玻璃的热稳定性越好.表 1 列出了 B 系列样品的数据.在所有玻璃样品中 $T_x - T_g$ 均达 229 °C 上,说明该锗铌酸盐系列玻璃具有较好的热稳定性,适合于拉丝.另外从表 1 还可以看出,随着 Nb_2O_5 含量的增加, $T_x - T_g$ 值从 229 °C 适量增加到 265 °C,说明玻璃基质中 Nb_2O_5 量从 1 mol% 增加到 8 mol% 有利于玻璃的热稳定性.

表 1 玻璃样品的 T_g , T_x 和 $T_x - T_g$ 值

样品	组成	$T_g /$ °C	$T_x /$ °C	$T_x - T_g /$ °C
B1	89GeO ₂ -1Nb ₂ O ₅ -10Na ₂ O-4Tm ₂ O ₃	470	709	229
B2	88GeO ₂ -2Nb ₂ O ₅ -10Na ₂ O-4Tm ₂ O ₃	468	712	234
B3(A4)	86GeO ₂ -4Nb ₂ O ₅ -10Na ₂ O-4Tm ₂ O ₃	472	726	246
B4	84GeO ₂ -6Nb ₂ O ₅ -10Na ₂ O-4Tm ₂ O ₃	466	725	259
B5	82GeO ₂ -8Nb ₂ O ₅ -10Na ₂ O-4Tm ₂ O ₃	480	745	265

4. 玻璃的吸收光谱和 Judd-Ofeld 分析

图 1 和图 2 分别为样品 A1, A2, A3, A4 和 B1, B2, B3, B4, B5 的吸收光谱,范围为 350—2200 nm,从紫外至近红外都有较强吸收,主要有 5 个吸收带,其谱带的外形与峰值位置和 Tm^{3+} 在其他基质中的很相似^[3,4].吸收峰位于 1692, 1213, 791, 687, 469 nm 的峰值,分别对应于从基态 3H_6 到激发态 3F_4 , 3H_5 , 3H_4 , $^3F_{3,2}$, 1G_4 的跃迁.每个吸收峰值均由 Tm^{3+} 离子的激发态标示.从图 1 可以看出,随着 Tm_2O_3 浓度增加,吸收强度也随之增加,但峰值位置几乎无变化.说明基质玻璃相同, Tm^{3+} 离子掺杂浓度不同对吸收峰值位置无影响.图 2 表明随着 Nb_2O_5 含量的增加, Tm^{3+} 的吸收峰峰值位置出现轻微红移现象.

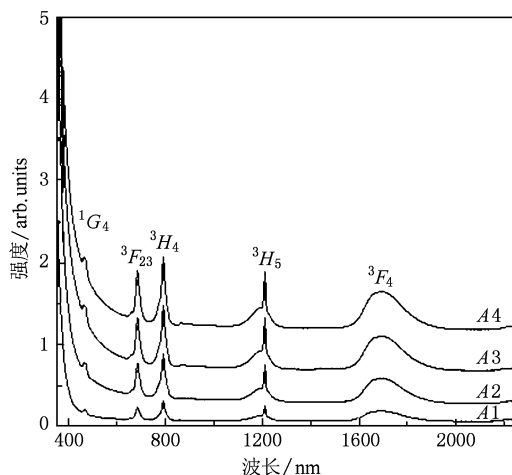


图 1 样品 A1—A4 的吸收光谱

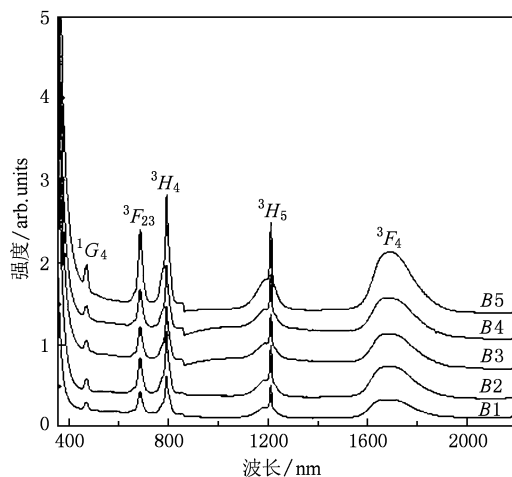


图 2 样品 B1—B5 的吸收光谱

根据 J-O 理论^[5,6], 并应用文献[7]中 Tm^{3+} 离子跃迁的约化矩阵元, 用最小二乘法拟合得到 Tm_2O_3 掺杂质量百分比浓度为 4% 玻璃样品 A4 (B3) 的三个 J-O 参数 Ω_i 值分别为 $\Omega_2 = 4.31 \times 10^{-20}$, $\Omega_4 = 0.75 \times 10^{-20}$, $\Omega_6 = 0.79 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. 与文献[2,8]报道的锆酸盐玻璃相比, 具有较大的强度参数 Ω_2 . 理论振子强度 f_{cal} , 实验振子强度 f_{exp} 和均方

根误差列于表 2 中. 利用文献[9]的方法, 计算获得的电偶极跃迁概率 A_{ed} , 磁偶极跃迁概率 A_{md} , 荧光分支比 β , 及辐射寿命 τ_{rad} 列于表 3. 从中可以看出, ${}^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$ 理论与实测振子强度相差较大, 这主要是由于 ${}^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$ 的吸收峰太弱, 积分误差增大所引起. 其他能级跃迁的理论与实测振子强度相差不大, 总误差 δ_{rms} 较小.

表 2 相应跃迁的理论振子强度和实验振子强度

样品	振子强度/ 10^{-6}	${}^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$ (471 nm)	${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_3$ (685 nm)	${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ (791 nm)	${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ (1211 nm)	${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ (1669 nm)	$\delta_{\text{rms}}/10^{-6}$
B1	f_{exp}	0.536	1.459	2.287	1.161	1.961	0.11
	f_{cal}	0.599	1.584	2.344	1.115	1.961	
B2	f_{exp}	0.736	2.14	3.001	1.362	2.602	0.12
	f_{cal}	0.802	2.002	2.938	1.412	2.600	
B3 (A4)	f_{exp}	0.637	1.882	2.653	1.194	2.404	0.13
	f_{cal}	0.746	1.74	2.590	1.245	2.402	
B4	f_{exp}	0.836	2.269	3.109	1.504	3.016	0.09
	f_{cal}	0.947	2.2	3.078	1.528	3.014	
B5	f_{exp}	1.095	3.921	4.937	2.073	2.69	0.44
	f_{cal}	0.751	3.465	4.728	2.238	2.687	

图 3 为 Nb_2O_5 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 (即 $A_{\text{ed}} + A_{\text{md}}$) 及辐射寿命 τ_{rad} 的影响图, 它反映了 A_i 与 τ_{rad} 的变化趋势. 随着 Nb_2O_5 含量的增加, 3F_4 能级的自发辐射跃迁概率随之先增加再减小, 然后又增加, 辐射寿命的变化趋势则刚好相反. 图 4 为样品 B1—B5 的强度参数 Ω_i ($i=2, 4, 6$) 随 Nb_2O_5 含量的变化关系图. 为了更好的理解变化趋势, 我们将图 4 中的参数拟合成曲线. 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^[10], 对称性越低; Ω_6 与 Tm^{3+} 在玻璃中与 O^{2-} 形成的强度有关. 从图 4 可见, 随着 Nb_2O_5 含量的增加, Ω_2 基本呈增大趋势. 因此, 随着 Nb_2O_5 量的增加, 玻璃系统的共价性也随之增强, 对称性的变化趋势则相反. 我们注意到 Ω_2 和 Ω_6 的值基本呈增大趋势, 这是因为网络修饰体如 Na^+ , Nb^{5+} 的加入破坏了网络的对称性, 使 Tm^{3+} 离子周围的不对称性增加, 从而导致 Ω_2 增大; Nb^{5+} 与玻璃中非桥氧结合, 网络中与 Tm^{3+} 配位的非桥氧减少, 使 $\text{Tm}-\text{O}$ 共价性减低, Ω_6 的值增大. 但在 Nb_2O_5 含量为 4 mol% 时, Ω_2 和 Ω_6 的突然值变小了, 这可能

是由于玻璃中 $[\text{NbO}_4]$ 和 $[\text{NbO}_6]$ 之间的相互转变引起玻璃结构中非桥氧数量的相对含量暂时增加的结果^[11].

4.1. 吸收截面和发射截面及增益特性

根据 McCumber 理论^[12], Tm^{3+} 离子 ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ 跃迁的吸收截面可通过样品的光密度计算:

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{2.303f_{\text{OD}}(\lambda)}{nL}, \quad (1)$$

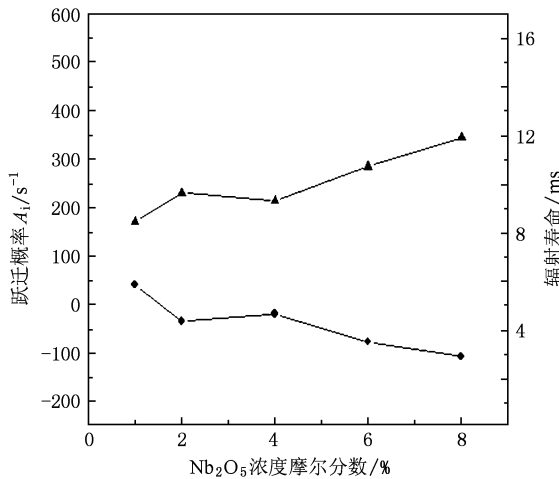
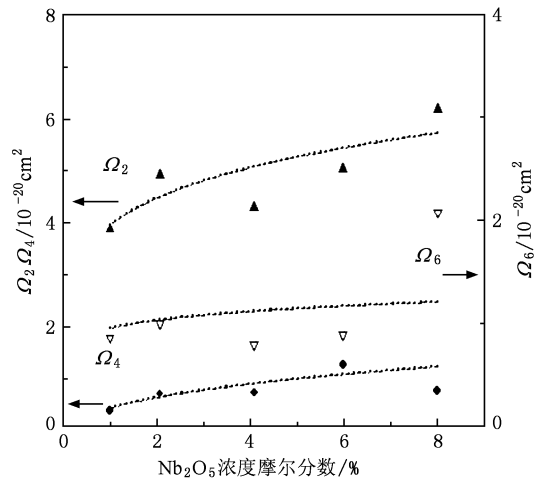
式中, $f_{\text{OD}}(\lambda)$ 是波长为 λ 处光密度值, L 为样品厚度 (单位: cm), n 为样品中 Tm^{3+} 离子数密度 (单位: cm^{-3}). 受激发射截面 $\sigma_e(\lambda)$ 可以通过玻璃的吸收截面 $\sigma_a(\lambda)$ 算出:

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

(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+} 离子从基态 3H_6 激发到能级 3F_4 所需要的自由能. 应用文献[13]的方法进行计算, 求得峰值处的 $\varepsilon = 5775 \text{ cm}^{-1}$, k_B 为 Boltzmann 常数, $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, T 为样品温度. 由 (1), (2) 式计算得到的为样品 A4 (即 B3) 的吸收截面和受激发射截面如图 3 所示. Tm^{3+} 离子的

表 3 样品 A4 的发射波长、跃迁概率和荧光分支比及辐射寿命

初态	终态	波长/nm	$A_{\text{ed}}/\text{s}^{-1}$	$A_{\text{md}}/\text{s}^{-1}$	荧光分支比 β	寿命 $\tau_{\text{rad}}/\text{ms}$
3F_4	3H_6	1788	213.781		1.000	4.678
3H_5	3H_6	1208	210.161	70.760	0.973	3.463
	3F_4	3724	7.685	0.193	0.027	
3H_4	3H_6	795	1226.813	0	0.897	0.731
	3F_4	1431	100.704	19.540	0.088	
	3H_5	2323	13.340	7.051	0.015	
3F_3	3H_6	691	1394.746	0	0.747	0.536
	3F_4	1125	51.824	54.578	0.057	
	3H_5	1612	361.839	0	0.194	
	3H_4	5269	2.934	0.254	0.002	
3F_2	3H_6	665	489.066	0	0.327	0.668
	3F_4	1059	841.724	0	0.563	
	3H_5	1479	150.079	0	0.100	
	3H_4	4072	15.452	0	0.010	
	3F_3	17921	0.009	0.002	0	
1G_4	3H_6	477	974.575	0	0.452	0.464
	3F_4	650	149.230	0.076	0.069	
	3H_5	787	604.994	116.544	0.335	
	3H_4	1190	234.990	27.169	0.122	
	3F_3	1537	37.032	1.170	0.018	
	3F_2	1682	9.128	0	0.004	
1D_2	3H_6	360	4889.235	0	0.166	0.034
	3F_4	450	20082.981	0	0.683	
	3H_5	512	81.067	0	0.003	
	3H_4	657	1927.498	0	0.066	
	3F_3	750	1325.696	82.299	0.048	
	3F_2	783	760.666	49.725	0.028	
	1G_4	1466	204.858	0	0.007	

图 3 Nb_2O_5 含量对 Tm^{3+} 离子 3F_4 能级自发辐射跃迁概率及辐射寿命的影响图图 4 Nb_2O_5 含量对强度参数 Ω_i 的影响

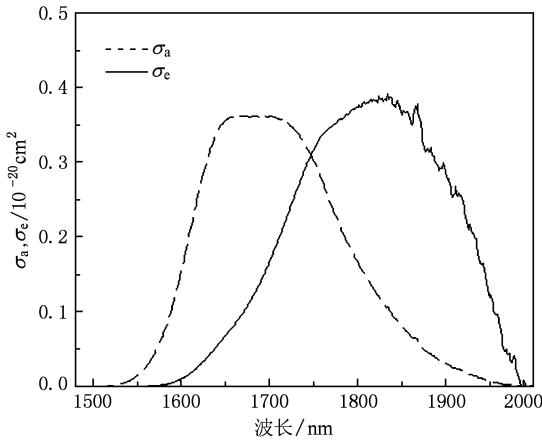


图5 样品 A4 的吸收截面与受激发射截面

最大吸收截面和发射截面分别位于 1.690 和 1.835 μm 处,其峰值分别为 $0.3634 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $0.3894 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. 值得指出的是,大的受激发射截面对激光材料非常重要,本文所报道的锆酸盐玻璃峰值发射截面比文献[14]所报道的氟化物要大.

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 、峰值吸收截面 σ_a 以及峰值受激发射截面 σ_e ,其中 λ_{ap} 和 λ_{ep} 分别为吸收和发射截面的中心波长.从表中可以看出,随着 Nb_2O_5 含量的增加,锆酸盐玻璃的峰值受激发射截面基本呈先增大再减小,然后又增大的趋势.故可通过调整 Nb_2O_5 的掺杂量,改变玻璃的受激发射截面.

表 4 Tm^{3+} 离子 ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ 的跃迁概率 A_i 、峰值吸收截面 σ_a 及峰值受激发射截面 σ_e

样品	$\lambda_{ap}/$ nm	$\lambda_{ep}/$ nm	$A_i/$ s^{-1}	$\sigma_a/$ 10^{-20} cm^2	$\sigma_e/$ 10^{-20} cm^2
B1	1685	1800	170.3433	0.2554	0.3074
B2	1691	1811	229.4552	0.3954	0.4296
B3 (A4)	1694	1813	259.0558	0.3634	0.3894
B4	1691	1805	284.4218	0.4105	0.5045
B5	1692	1809	344.3342	0.5999	0.6512

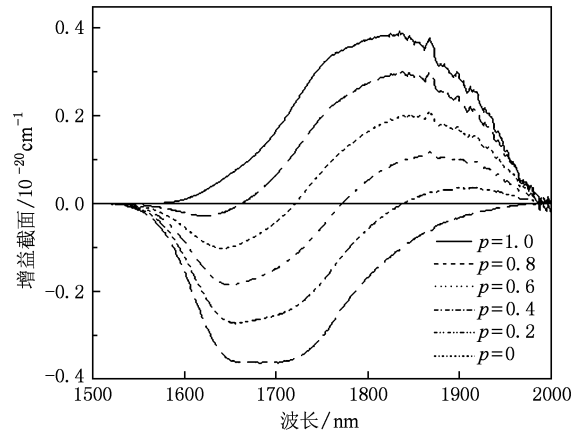
为了进一步定量地确定增益特性,根据所获得的吸收截面和发射截面,计算出上激光能级粒子数反转的净增益截面与波长的函数关系.我们假设 Tm^{3+} 既不在基态能级也不在激光上能级,其增益截面函数 $G(\lambda)$ 可由下式得出:

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

(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小,减少离子的自吸收,使玻璃的增益截面增大.

图 6 为锆酸盐玻璃样品 A4 (B3) 中 Tm^{3+} 的 ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ 跃迁的增益截面与波长的函数关系图.从图 6 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泵浦源功率的增加而变化,这种变化可能会成为准三能级激光系统的典型特征之一.还可以从中看出,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.

图 6 样品 A4 的 Tm^{3+} 的 ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ 跃迁的增益截面光谱

4.2. 荧光光谱

4.2.1. Tm_2O_3 浓度对荧光光谱的影响

图 7(a)和(b)为 A1—A4 在 808 nm 激光二极管(LD)激发下,从 1—2 μm 波段样品的荧光光谱以及 1.47 和 1.8 μm 荧光强度随 Tm_2O_3 掺杂浓度的变化图.在图 7(a)可以观察到 1.47 和 1.8 μm 的红外荧光,它们分别对应于 ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ 和 ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ 跃迁.从图 7(b)可以看出,当 Tm_2O_3 在较低的掺杂浓度(1%)时,因为相邻 Tm^{3+} 具有较大的间距,因此 Tm^{3+} 离子相互间的交叉弛豫作用比较弱,玻璃具有一定强度的 1.47 μm (${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$) 的荧光发射.随后当 Tm_2O_3 的掺杂浓度逐步增强时,稀土离子间距缩短,其交叉弛豫效应明显增强, ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ 能级的无辐射跃迁增强,导致 1.47 μm 荧光强度的减弱,而 1.8 μm 荧光强度则显著增强.在 Tm_2O_3 掺杂浓度约为 3% 时,1.8 μm 处的荧光强度达到最大,随着掺杂浓度的进一步提高到 4%,1.47 与 1.8 μm 荧光强度急剧下降,发生明显的猝灭现象,这主要是由浓度猝灭

效应与反交叉弛豫效应所引起. 该玻璃系统中, 较理想的 Tm_2O_3 掺杂浓度应约在 3%. 这与文献^[9,15]所报道的其他钨酸盐玻璃的理想掺杂浓度接近.

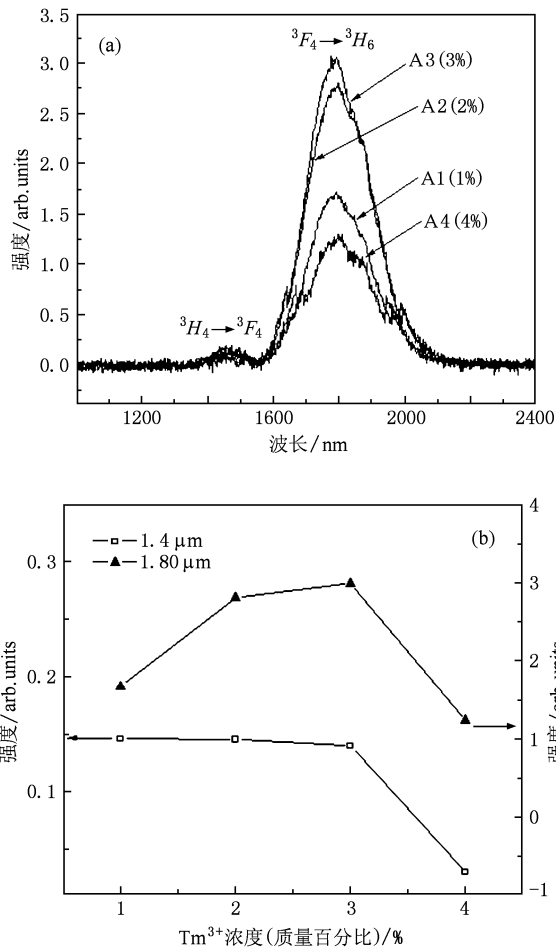


图7 样品A1—A4的荧光光谱测试结果 (a) 样品A1—A4的荧光强度随 Tm^{3+} 浓度变化, (b) 1.47, 1.8 μm 荧光强度随 Tm_2O_3 掺杂浓度的变化

4.2.2. Nb_2O_5 化学组分对荧光光谱的影响

图8(a)和(b)分别为B1—B5样品的荧光光谱与荧光强度随 Nb_2O_5 化学组分变化图. 从图8(b)可以看出, 随着 Nb_2O_5 在基质玻璃中的含量从 1 mol% 增加到 8 mol%, 1.47 和 1.8 μm 的荧光强度均先增大后减小, 然后再增大, 表现出相类似的变化规律. 当 Nb_2O_5 含量为 2 mol% 和 4 mol% 时, 1.47 和 1.8 μm 处的荧光强度分别达到最大值和最小值.

荧光强度的变化是由 Nb_2O_5 的掺杂浓度变化时所产生的 $[\text{NbO}_6]$ 八面体和 $[\text{NbO}_4]$ 四面体各自的相对含量的变化所引起的.

研究表明^[16], Nb 在氧化物玻璃中通常形成 $[\text{NbO}_6]$ 八面体和 $[\text{NbO}_4]$ 四面体两种配位结构, 形

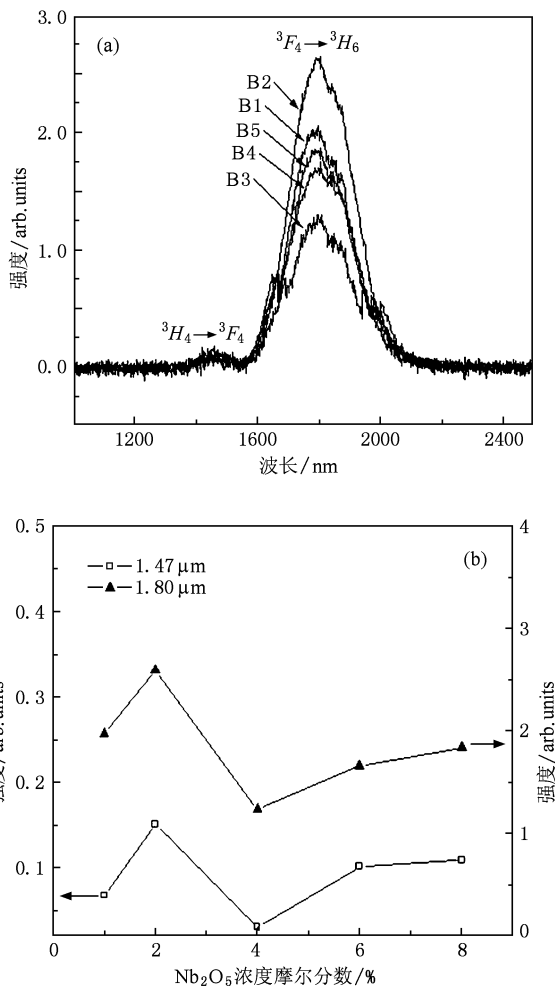


图8 样品B1—B4的荧光光谱测试结果 (a) 样品B1—B5的荧光强度随 Nb_2O_5 浓度变化图, (b) 1.47, 1.8 μm 处荧光强度随 Nb_2O_5 浓度的变化

成了 Nb—O—Ge 新键及 Nb=O 双键, 这些键具有高温稳定性, 随着 Nb_2O_5 含量的增加, 玻璃中这些键的含量增加, 玻璃网络结构的紧密性增强, 这解释了此系列玻璃热稳定性增强的原因.

为了进一步研究 Nb_2O_5 含量对玻璃性质的影响, 我们分别测定了玻璃的红外透过光谱和拉曼光谱. 图9为玻璃样品 B1, B2, B3 (A4), B4, B5 在 450—1300 cm^{-1} 范围内的红外透过光谱. 从样品的透过光谱可看出主要有比较大的两个吸收带所组成, 即 490—650 cm^{-1} , 650—1050 cm^{-1} 其中, 490—650 cm^{-1} 的吸收可能由 Ge—O—Ge 的伸缩振动^[17,18] 及 Nb—O 的伸缩振动和 Nb—O—Nb 的弯曲振动^[19]; 650—830 cm^{-1} 处的吸收归因于玻璃中 $[\text{GeO}_4]$ 四面体结构单元^[17] 的伸缩振动和 O—Nb—O 的振动^[20]; 830—1050 cm^{-1} 的吸收是由于 O—

Ge—O 的伸缩振动^[21].

从图 9 可以看出,随着 Nb_2O_5 从 1 mol% 逐步增加到 8 mol%, $490\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ 的吸收,即先减小,再增大,然后再减小. 我们可以推断,在 Nb_2O_5 从 1 mol% 逐步增加到 8 mol% 的过程中, $[\text{NbO}_6]$ 八面体的含量先减小后增大,最后又减少. 在 Nb_2O_5 含量为 2 mol% 时, $[\text{NbO}_6]$ 的量最少,这时 $490\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ 的吸收最弱. 当 Nb_2O_5 达到时 4 mol% 时, $[\text{NbO}_6]$ 八面体含量最多, $490\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ 的吸收最强. Nb_2O_5 继续增大时, $[\text{NbO}_4]$ 含量开始占主导地位,引起吸收峰的减弱.

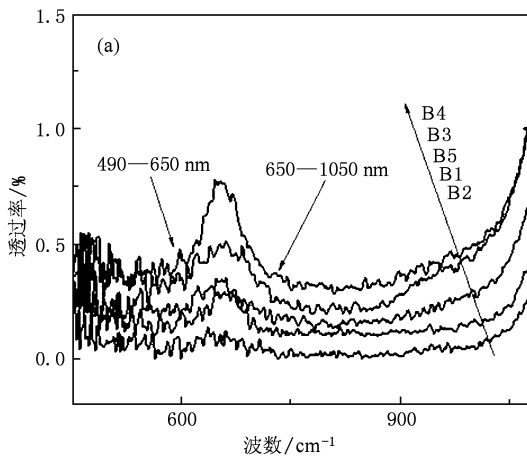


图 9 样品 B1—B5 的红外透过光谱

图 10 为样品 B1 到 B5 的 Raman 光谱. 该锆酸盐玻璃的最大声子能量约为 806 cm^{-1} , 它小于硅酸盐玻璃(约 1100 cm^{-1}). 该玻璃的 Raman 光谱主要由 121 cm^{-1} 弱峰和 $470, 806\text{ cm}^{-1}$ 两个强峰组成. 121 cm^{-1} 处的弱峰对应着 $[\text{NbO}_6]$ 基团中 Nb—O 键振动^[22,23], 470 cm^{-1} 处的强谱峰可能由于 Ge—O—Ge 的伸缩振动及引起, 806 cm^{-1} 处的峰归因于玻璃中 $[\text{GeO}_4]$ 四面体和 $[\text{NbO}_4]$ 四面体结构单元的伸缩运动.

由图 10 可知, Nb_2O_5 含量为 2 mol% 时, 121 cm^{-1} 处峰值最小. 说明 $[\text{NbO}_6]$ 八面体含量最少. 当 Nb_2O_5 含量为 4 mol% 时, 此 Raman 峰值最大, $[\text{NbO}_6]$ 八面体含量最多, 此时的荧光强度最小, 其 Ω_2 和 Ω_6 也明显减小, 由此可以推断, 随着 Nb_2O_5 含量的增加, 部分 $[\text{NbO}_4]$ 四面体转换成 $[\text{NbO}_6]$ 八面体, $[\text{NbO}_4]$ 四面体和 $[\text{NbO}_6]$ 八面体的转变引起了一定程度的玻璃内部结构变化, 进而影响了荧光强

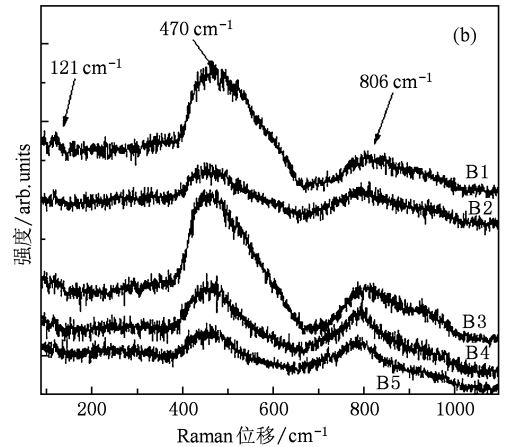


图 10 样品 B1—B5 的 Raman 光谱

度, J-O 参数和自发辐射跃迁概率的变化. 荧光强度是由稀土离子的交叉弛豫而引起的, 当 $[\text{NbO}_6]$ 含量较大时, Tm^{3+} 与 Tm^{3+} 之间的间隔变大, 交叉弛豫效应变弱, 导致荧光强度变小.

5. 结 论

$86\text{GeO}_2\text{-}4\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{Na}_2\text{O}$ 系统玻璃具有较好的热稳定性. 在 808 nm 的 LD 激发下, 当 Tm_2O_3 掺杂浓度约在质量百分比浓度为 3% 左右时 $1.8\text{ }\mu\text{m}$ 波段的荧光发射强度最大; Tm^{3+} 掺杂玻璃样品 A4 的三个 J-O 参数 Ω_i 值大约分别为 $\Omega_2 = 4.31 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 0.75 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 0.79 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$; Tm^{3+} 的 ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ 跃迁的最大吸收截面和发射截面分别为 $0.3634 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$ 和 $0.3894 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$.

在 Tm_2O_3 (质量百分比浓度为 4%) 掺杂 ($90 - x$) $\text{GeO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{Na}_2\text{O}$ 系统中, Nb_2O_5 的适量加入能提高锆酸盐玻璃的热稳定性. 当 Nb_2O_5 含量为摩尔分数 8% 时, Ω_2 和 Ω_6 达到最大. 随着 Nb_2O_5 含量的增加, 锆酸盐玻璃的峰值受激发射截面基本呈先增大再减小, 最后又增大的趋势, 故可通过调整 Nb_2O_5 的掺杂量, 改变玻璃的受激发射截面. 随着 Nb_2O_5 含量的增加, 样品的荧光强度也发生一定变化, 在 Nb_2O_5 含量为摩尔分数 2% 时, 荧光强度最大, 这主要是由玻璃中 $[\text{NbO}_4]$ 四面体和 $[\text{NbO}_6]$ 八面体之间的结构转换与相对含量的变化所引起, 二者的相互转变在一定程度上也影响了强度参数、发射截面和自发辐射跃迁概率的变化.

- [1] Balda R, Lacha L M, Fernandez J, Fernandez-Navarro J M 2005 *Opt. Mater.* **27** 1771
- [2] Shi D M, Zhang Q Y, Yang G F, Jiang Z H 2007 *J. Non-Cryst. Solids* **353** 1508
- [3] Jayasankar C K, Devi A R 1996 *Opt. Mater.* **6** 185
- [4] Tanabe S, Tamai K, Hirao, Soga N 1993 *Phys. Rev. B* **47** 2507
- [5] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [6] Ofelt G S 1962 *Chem. Phys.* **37** 511
- [7] Spector N, Reinfeld R, Boehm L 1977 *Chem. Phys. Lett.* **49** 49
- [8] Reinfeld R, Eckstein Y 1973 *Solid State Commun.* **13** 265
- [9] Brian M W, Norman P B, Donald J R, Jiang S B 2006 *J. Non-Cryst. Solids* **352** 5344
- [10] Krupke W F 1966 *Phys. Rev.* **145** 325
- [11] Li G P, Xu T F, Nie Q H, Shen X 2006 *Chin. J. Quantum Electron* **23** 31 (in Chinese) [李广坡、徐铁峰、聂秋华、沈祥 2006 量子电子学报 **23** 31]
- [12] McCumber D E 1964 *Phys. Rev.* **134** A 299
- [13] Zou X L, Izumitani T 1993 *J. Non-Cryst. Solids* **162** 68
- [14] Li M H, Hu H F, Qi C H 2001 *Acta Opt. Sin.* **21** 626 (in Chinese) [李毛和、胡和方、祁长鸿 2001 光学学报 **21** 626]
- [15] Reinfeld R, Eckstein 1975 *Chem. Phys.* **63** 4001
- [16] Ma T F, Wang Z C 1994 *Opt. Precision Engng.* **2** 10 (in Chinese) [马天飞、王中才 1994 光学精密工程 **2** 10]
- [17] Baia L, Iliescu T, Simon S, Kiefer W 2001 *Mol. Struct.* **599** 9
- [18] Lin Q F, Xia H P, Wang J H, Zhang Y P, Zhang Q Y 2008 *Acta Phys. Sin* **57** 2554 (in Chinese) [林琼斐、夏海平、王金浩、张约品、张勤远 2008 物理学报 **57** 2554]
- [19] Ronaldo C F, Bulhoes L O S 1994 *J. Electrochem. Soc.* **141** L 29
- [20] Dai S X, Hu L L, Izumitani T, Jiang Z H 1999 *J. Chin. Ceram. Soc.* **27** 48 (in Chinese) [戴世勋、胡丽丽、泉谷一郎、姜中宏 1999 硅酸盐学报 **27** 48]
- [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] Jian L, W H, Sun Z R, Chandra S R, Delbert E D 2004 *J. Non-Cryst. Solids* **336** 189
- [23] Lee D Y, Jang J W, Kim D T 2001 *Ceram. Internat.* **27** 291

Germanium-niobate glasses doped with Tm^{3+} and their Infrared spectral properties *

Wang Yong-Chao^{1)†} Xia Hai-Ping¹⁾ Zhang Jian-Li¹⁾ Zhang Qin-Yuan²⁾

1) (*Laboratory of Photo-electronic Materials, Ningbo University, Ningbo 315211, China*)

2) (*Key Laboratory of Specially Functional Materials of Ministry of Education and Institute of Optical Communication Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China*)

(Received 6 December 2009; revised manuscript received 25 December 2009)

Abstract

Glasses with the compositions of $(90-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{Na}_2\text{O}$ ($x=1, 2, 4, 6, 8$ molar ratio) doped with Tm_2O_3 at the same concentration (4wt%) and $86\text{GeO}_2-4\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{Na}_2\text{O}$ doped at different concentrations were fabricated respectively by conventional melting method. The effects of Nb_2O_5 content on glass stability, fluorescence strength and J-O strength parameters were studied. According to the Judd-Ofelt theory, the J-O strength parameters ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$) of Tm^{3+} in different Nb_2O_5 concentration were calculated, with which the radiative transition probabilities, branching ratios and radiative lifetime were obtained. Meanwhile, according to the McCumber theory, the absorption and emission cross-sections corresponding to the ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ transitions of Tm^{3+} at $1.8 \mu\text{m}$ were obtained. The gain cross section was calculated by using the emission cross-section, absorption cross section and Tm^{3+} concentration. The fluorescence features (under 808 nm LD excitation) at ~ 1.47 and $\sim 1.8 \mu\text{m}$ of Tm^{3+} -doped glasses of different concentrations were studied. The fluorescence intensity at $\sim 1.8 \mu\text{m}$ reached to the maximum when the Tm_2O_3 -doping concentration was about 3wt%, and then decreased as the doping concentration increased further. The fluorescence intensity at $\sim 1.8 \mu\text{m}$ reached to the maximum when the Nb_2O_5 content in glass composition was about 2 mol%. The effects of Nb_2O_5 content on the glass structure and the spectra properties were also discussed.

Keywords: Tm^{3+} -doped germanium-niobate glasses, infrared spectral properties, cross relaxation; Nb_2O_5

PACC: 7855, 4270C, 7430E, 7820

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60777030), the Doctoral Open Foundation of Ningbo, China (Grant No. 2007A22010), and K. C. Wong Magna Fund in Ningbo University, China.

† E-mail: yongchao611@163.com