

LiF 及 AlF₃ 对掺 Tm³⁺ 氟磷玻璃光学、光谱性质、析晶性能及结构的影响*

张丽艳[†] 田 颖 张军杰 胡丽丽

(中国科学院上海光学精密机械研究所强激光材料重点实验室, 上海 201800)

(2010 年 1 月 21 日收到; 2010 年 3 月 12 日收到修改稿)

为了平衡掺铥氟磷玻璃对辐射寿命、发射截面和析晶稳定性的综合要求, 研究了 LiF 及 AlF₃ 对掺铥氟磷玻璃光学光谱性质和析晶性能的影响. 研究表明, 高达 30 mol% 的 LiF 仍可保证氟磷玻璃具有较好的析晶稳定性且其在提高 Tm³⁺ 离子的辐射寿命上具有非常重要的作用; 高 AlF₃ 玻璃具有很好的析晶稳定性能, 但 Tm³⁺ 离子在其中的辐射寿命下降较快; 鉴于 LiF 和 AlF₃ 含量的相对变化对发射截面的影响不大, 因此, 调整 LiF 和 AlF₃ 在氟磷玻璃中的比例即可初步平衡对 Tm³⁺ 离子³F₄ 能级辐射寿命、发射截面和玻璃析晶性能的要求. 通过 J-O 参数与玻璃某些性质的比对得出了高 AlF₃ 则稀土离子 4f 和 5d 轨道重叠积分增大的结论. Raman 光谱证明较大幅度的 LiF 及 AlF₃ 含量的变化对玻璃在结构上造成很大改变.

关键词: 氟磷玻璃, 辐射寿命, 发射截面, 析晶稳定性

PACC: 7855, 4255R, 7840

1. 引 言

Tm³⁺, Ho³⁺ 掺杂的 2 μm 激光在人眼安全远程探测系统、临床医学高精度手术、3—5 μm 光学参量振荡器抽运等方面具有十分重要的应用^[1,2]. 其中, 2 μm 超短脉冲激光是研究窄能隙半导体和超晶格多量子阱带间瞬态光跃迁过程、半体内光激发动力学、分子内和分子间能量转移相等动力学问题的重要手段^[3,4]. 因此, 无论是军用、民用还是科学研究, 2 μm 激光器的研制都具有重要的现实意义. 目前除铥掺杂的晶体外, 玻璃材料也因其制备简单、成本低、大尺寸、稀土掺杂浓度高、可拉制成光纤等优点成为了 2 μm 激光的重要介质材料. 尽管掺 Tm³⁺ 石英光纤仍然是迄今为止实现两 μm 激光输出功率最大的玻璃介质^[5], 但其固有缺点是 Tm³⁺ 掺杂浓度低, 基质声子能量高, 其实现中红外激光发射的效率较低, 并且因为 Tm³⁺ 在石英基质中的³F₄ 能级荧光寿命仅为 340 μs 左右, 难以实现几十纳秒的窄脉宽调 Q 脉冲输出^[6]; 而非石英基质的

两微米玻璃材料却具有组分可调性大、基质声子能量低、稀土掺杂浓度高、量子效率高、荧光寿命长的特点^[2,7-13]. 目前掺铥硝酸盐玻璃已经获得效率达 76% 的 280 mW 激光输出, 但输出功率因硝酸盐玻璃基质的热性能限制而无法进一步提高^[14]; 掺铥钨酸盐玻璃也获得了效率达 52.5% 的 104 W 激光输出^[15]; 氟磷酸盐玻璃在实现超短脉冲方面具有优于所有氧化物玻璃的材料优势^[16], 在热性能方面又优于硝酸盐玻璃, 因此也成为了 2 μm 激光的潜在研究基质.

众所周知, 高辐射寿命、高发射截面及良好的析晶稳定性能是对稀土掺杂玻璃材料的一贯要求, 而如何从成分设计上达到这一要求还需要大量的实验研究. 在掺铥氟磷玻璃的研究上, 诸多基础性研究工作, 包括各种氟化金属对氟磷玻璃性质的影响远没有完成. 对于类似于氟磷玻璃这种非氧化物玻璃, 为了提高量子效率, 降低生热率和阈值, 减少材料热破坏的可能性, 则需要获得高辐射寿命、高发射截面并具有良好析晶稳定性的玻璃, 这是其实用化的第一步. AlF₃ 因其在成玻璃性能上具有

* 国家高技术研究发展计划(批准号:2007AA03Z441) 资助的课题.

[†] E-mail: jndxzy@hotmail.com

优异作用而成为氟磷玻璃的重要组成成分之一;理论上,碱金属氟化物 LiF, NaF, KF 使玻璃的析晶稳定性大大降低,并使玻璃料性变差,因此作为改善氟磷玻璃除条纹工艺的原料其引入量一直很少高于 5 mol%,尤其是 LiF 使用更少. 但是从离子结构上分析,与 Na⁺, K⁺不同的是, Li⁺ 离子具有较强的极化力,会在玻璃中起到积聚作用. 如果在氟磷玻璃中大量引入 LiF,则氟磷玻璃成玻璃性能乃至稀土离子的光谱性质将会如何变化尚不明确,亦无报道. 基于以上分析,本文研究了 LiF 和 AlF₃ 的相对含量对掺铥氟磷酸盐玻璃光学、光谱性质、析晶性能和结构的影响,发现 LiF 在改善 Tm³⁺ 的光谱性能,尤其是在提高稀土离子的辐射寿命上具有不可忽略的作用.

2. 实 验

玻璃制备所用原料为化学纯氟化物及偏磷酸盐, TmF₃ 为光学纯. 根据玻璃成分称取 50 g 原料,充分混合后置于 100 ml 白金坩埚中于温度控制精度为 ±2℃ 的硅碳棒电炉中熔融 10 min,通 N₂ 气 2 min,澄清 30 min 后降温出炉,浇铸入铁模,于 T_g 温度下保温 2 h 后以 10℃/h 的速率冷却到室温. 将样品加工成尺寸为 20 mm × 10 mm × 3mm 的薄片,对角抛光,用于性质测量.

光谱测试在常温下进行. 玻璃的吸收光谱测量采用 PERKIN-ELMER LANBDA 9 型分光光度计. 以 808nm LD 为抽运源,采用法国 J-Y 公司的 TIAX550 型荧光光谱仪,用扩展 InGaAs (DSS-16AZ, 2010TC) 探测器接收荧光谱. Raman 光谱采用 Renishaw 公司的 Invia 型拉曼光谱仪测试. 玻璃密度由排水失重法测量,折射率采用棱镜法测量,热性能测试采用差热分析法,温度范围为 200—700℃,升温速度为 5℃/min.

3. 结果与讨论

3.1. 密度、线性及非线性折射率、阿倍数、转变温度及析晶稳定性

表 1 为相关玻璃的组分、密度、线性及非线性折射率、阿倍数和转变温度 T_g 及析晶稳定性参数

$\Delta T = T_x - T_g$ 值,其中 TmF₃ 均为外加. 玻璃的组分设计原则是固定磷酸盐含量, LiF 及 AlF₃ 含量进行较大幅度的改变. 高 T_g 玻璃在激光实验中的抗热冲击性能好于低 T_g 玻璃,因此有更大的实用价值. ΔT 是评价玻璃抗析晶性能的重要参数, ΔT 值高则玻璃的抗析晶性能高,对高质量大尺寸玻璃制备以及随后的玻璃重热状态下的光纤拉制极为有利. 除此之外,玻璃的阿贝数越高,色散越小;在强激光作用下,低的非线性折射率可减少激光的光束质量退化和自聚焦现象,从而减少材料损伤. 因此,激光玻璃介质要尽量实现高阿贝数和低非线性折射率. 非线性折射率 n_2 由折射率 n_d 及阿倍数 γ_d 根据如下公式计算^[17]:

$$n_2 [10^{-13} \text{esu}] = \frac{68(n_d - 1)(n_d^2 + 2)^2}{\gamma_d [1.517 + (n_d^2 + 2)(n_d + 1)\gamma_d/6n_d]^{1/2}}$$

在判断各类玻璃的非线性折射率时,一般可用折射率的大小来初步判定非线性折射率的高低,低折射率玻璃其非线性折射率也低. 在计算 n_2 数值时,非线性折射率是折射率和阿倍数的函数, n_2 与 γ_d 成反比,即 γ_d 大则 n_2 低. 为做一对比,表 1 中给出了文献[17]所示氟硼 (FB) 玻璃的 n_d 及 n_2 值. 其 1.4324 的折射率比 A 系列氟磷玻璃 1.51 左右的折射率低很多,但其 n_2 值却高于 A 玻璃很多. 该结果显示出高阿倍数在降低非线性折射率上的作用是远大于低折射率本身的,也说明了氟磷玻璃作为一种特殊色散玻璃,其低的非线性折射率主要是由其高阿倍数特性造成的. 从成分与阿倍数的关系上看, AlF₃ 的增加会在折射率变化很小的基础上显著提高玻璃的阿倍数,即会降低非线性折射率,这与捷姆金娜对成分与 n_d 和 $n_f - n_c$ 关系的系统研究相符^[18].

RF₂ 和 AlF₃ 降低 LiF 升高以后,玻璃的 T_g 值减小很快, ΔT 值从测不出析晶到 151℃. A1, A2 的高 T_g 与 RF₂ 和 AlF₃ 的含量高有关,但这两个样品优良的析晶稳定性却主要决定于 AlF₃, 因 RF₂ 作为网络外体,基本对析晶性能没有改善作用,而 AlF₃ 是网络中间体,其强大的连网作用使氟磷玻璃的成玻璃性能得到极大改善,也使玻璃具有优异的抗析晶性能. LiF 大幅增加后析晶稳定性参数下降为 A3 的 151℃.

表1 玻璃成分、线性及非线性折射率、阿倍数、密度、转变温度及析晶稳定性参数

	Al(PO ₃) ₃	RF ₂	LiF	AlF ₃	TmF ₃	n _d	γ _d	n ₂ /10 ⁻¹³ esu	d/(g/cm ³)	T _g /°C	ΔT/°C
A1	15	55	0	30	4	1.51755	81.8	0.8013	3.6535	459	-
A2	15	50	20	15	4	1.51420	77.4	0.8611	3.6076	360	-
A3	15	45	30	10	4	1.50746	76.0	0.8663	3.5889	339	151
FB ^[15]	-	-	-	-	-	1.43240	-	1.0335	2.1248	-	-

R = Mg, Ca, Sr, Ba.

3.2. 吸收光谱及 J-O 理论分析

图1为样品的吸收光谱. 样品所对应的吸收峰位置没有变化, 相对强度也无明显差别, 但紫外截止边界却有显著改变. A1出现了¹D₂能级的完整吸收峰, 且在300 nm处依然未见紫外截止边界, 也未见截止趋势, 而A2, A3的紫外截止边出现在320 nm左右. 比较三个样品的成分特点可知, A1的AlF₃含量高达30 mol%, A2的AlF₃, RF₂和LiF分别降低了15 mol%, 5 mol%和升高了20 mol%, 但已出现了紫外截止边界(¹D₂吸收峰的短波侧消失), A3与A2截止边界相当. 相比于其他的高氟化物氟磷或者氟化物玻璃而言^[19-21], A系列氟磷玻璃的紫外截止边界蓝移了至少30 nm, A1玻璃的蓝移程度甚至高达80 nm以上. 从玻璃组分上看, A1与A2紫外截止边界的巨大差异关键决定于含量变化较大的Al³⁺和Li⁺. 由于玻璃的紫外吸收决定于紫外线和材料中自由电子和非自由电子的相互作用^[22], 大量的LiF和RF₂含量会增加网络断裂程度, 自由及非自由电子增多, 使紫外吸收增强, 因而A2, A3玻璃在320 nm的短波侧吸收强度突然增大, 未测出完整的¹D₂能级吸收谱线; 而大量的Al³⁺可将断裂的O²⁻和F⁻连接起来组成多面体, 显著降低了玻璃网络中自由及非自由电子的数量, 紫外吸收大大减弱, 因此使紫外截止边界蓝移, 从而得到了完整的¹D₂吸收谱线. 另外, 尽管吸收光谱在谱峰位置和相对强度上无明显变化, 但对应于³H₆→³H₄跃迁793 nm吸收的(3)号峰却出现了细微的差异, A2, A3在780 nm的肩峰明显比A1清晰, 表明LiF含量高的玻璃其离子性更强, 因而使³H₄能级出现了更明显的能级劈裂.

根据吸收光谱和Judd-Ofelt理论计算的Tm³⁺在三种组分中相应的J-O参数列于表2. 根据以往的研究结果^[21,23-25], Ω₂决定于稀土离子配位场的非对称性, 它与稀土离子和配位阴离子间的共价性成正比; Ω₆主要受稀土离子4f和5d轨道重叠积分的

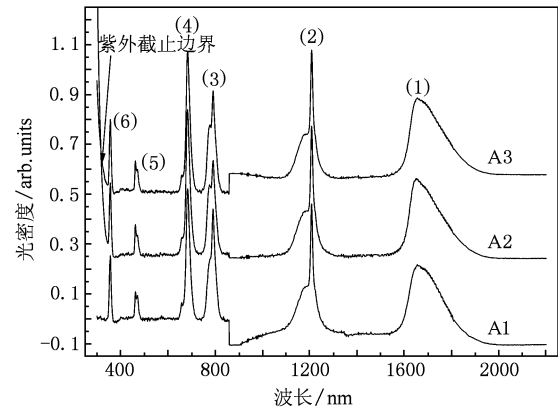


图1 吸收光谱. 对应的Tm³⁺吸收峰分别为: (1)³H₆→³F₄; (2)³H₆→³H₅; (3)³H₆→³H₄; (4)³H₆→³F₂₍₃₎; (5)³H₆→¹G₄; (6)³H₆→¹D₂

影响, 其值随密度增加而增大, Ω₆高则稀土离子发射带宽和自发辐射概率增大, 且由于6s轨道对5d轨道的屏蔽作用, 6s轨道的电子云密度与Ω₆之间存在着相反的变化规律. 有些体系中Ω₂和Ω₆的变化趋势完全相反, 即Ω₂增大的同时Ω₆降低^[24].

表2的计算结果显示, 氟磷玻璃体系中, Ω₂及Ω₆皆随AlF₃含量的降低而降低, Ω₄则升高, 体现了氟磷玻璃结构的特殊性和复杂性. 因为氟磷玻璃中稀土离子所处格位结构复杂, 不仅有O²⁻, F⁻两种阴离子存在, 且这两种阴离子皆有桥氧、非桥氧及桥氟、非桥氟之分, 稀土离子在其中的配位结构也有多种可能性, 因此稀土离子配位场的非对称性、稀土离子和配位阴离子间的共价性、稀土离子4f和5d轨道叠加积分程度也不尽相同, 造成了J-O参数的变化较为复杂. AlF₃的共价性大于RF₂和LiF, Al—F键中F⁻离子给出电子的能力小于R—F和Li—F键中的F⁻, 因此以AlF₃增加网络共价性增强, Al³⁺的引入也将断裂的玻璃网络连接起来, 非桥氧及非桥氟数量减少, 这除了改变了散落的稀土离子六配位结构中的阴离子的存在状态并使其配位场的非对称性增强外, 也使稀土离子与阴离子间的

共价性增强,故而 Ω_2 逐渐增大. 随 AlF_3 的降低,样品的 Ω_6 值依次降低为 1.86, 1.68, 1.49. 虽然从成分变化上度量 4f 和 5d 轨道叠加积分程度进而分析 Ω_6 的变化趋势是十分困难的,但某些性质如密度、发射带宽和自发辐射概率的变化却可以反证 Ω_6 应有的变化规律.

表2 样品的 J-O 参数

样品编号	$\Omega_2/10^{-20} \text{cm}^2$	$\Omega_4/10^{-20} \text{cm}^2$	$\Omega_6/10^{-20} \text{cm}^2$	Ω_4/Ω_6
A1	3.08	1.39	1.82	0.76
A2	2.53	1.48	1.68	0.88
A3	2.31	1.55	1.49	1.04

3.3. 荧光光谱、荧光分支比、辐射跃迁概率、辐射寿命及发射截面

图2为样品的荧光光谱及归一化荧光光谱. 随 AlF_3 的大幅度降低 LiF 的大幅增加, 荧光强度增大,

荧光半高宽 FWHM 降低. 根据 J-O 理论和倒易法^[8,25] 计算了 Tm^{3+} 的自发辐射概率 A 、荧光分支比 β 、辐射寿命 τ 及发射截面 σ_{emi} 数值, 列于表3.

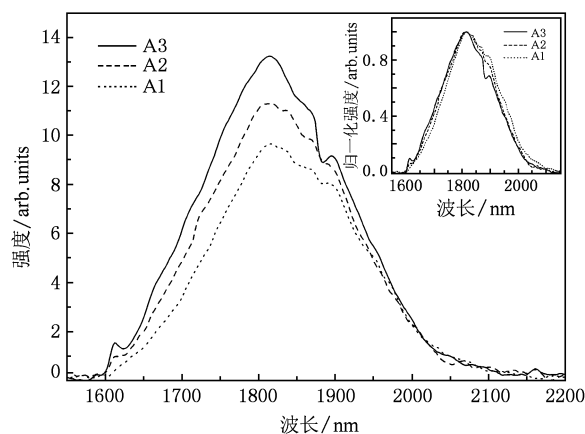


图2 荧光光谱

表3 自发辐射概率 A 、荧光分支比 β 、辐射寿命 τ

λ/nm	A1			A2			A3			
	A	$\beta/\%$	τ/ms	A	$\beta/\%$	τ/ms	A	$\beta/\%$	τ/ms	
${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$	1812	136.05	100.00	7.35	123.54	100.00	8.09	116.89	100.00	8.55
${}^3H_5 \rightarrow {}^3H_6$	1201	268.90	99.08	3.68	252.04	99.10	3.93	233.65	99.07	4.20
${}^3F_4 \rightarrow {}^3F_4$	3553	2.51	0.92		2.29	0.90		2.18	0.93	
${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$	791	938.99	89.36	0.95	835.66	88.94	1.06	749.16	88.47	1.18
${}^3F_4 \rightarrow {}^3F_4$	1403	88.09	8.38		79.68	8.48		73.21	8.65	
${}^3H_5 \rightarrow {}^3H_5$	2318	23.73	2.26		24.20	2.58		24.39	2.88	
${}^3F_3 \rightarrow {}^3H_6$	700	1852.28	86.19	0.46	1756.12	86.76	0.49	1605.02	86.54	0.54
${}^3F_4 \rightarrow {}^3F_4$	1140	129.78	6.04		123.55	6.10		115.04	6.20	
${}^3H_5 \rightarrow {}^3H_5$	1678	165.05	7.68		142.59	7.04		132.99	7.17	
${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_4$	6083	1.85	0.09		1.75	0.09		1.66	0.09	
${}^3F_2 \rightarrow {}^3H_6$	667	717.47	54.24	0.76	657.69	55.27	0.84	575.22	54.15	0.94
${}^3F_4 \rightarrow {}^3F_4$	1054	399.16	30.17		335.88	28.23		305.78	28.79	
${}^3H_5 \rightarrow {}^3H_5$	1498	198.12	14.98		189.28	15.91		174.64	16.44	
${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_4$	4237	8.01	0.61		6.97	0.59		6.46	0.61	
${}^3F_3 \rightarrow {}^3F_3$	13970	0.07	0.00		0.07	0.01		0.07	0.01	
${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$	467	635.10	36.91	0.58	581.01	37.23	0.64	555.09	38.98	0.70
${}^3F_4 \rightarrow {}^3F_4$	628	157.61	9.16		146.84	9.41		133.08	9.34	
${}^3H_5 \rightarrow {}^3H_5$	763	658.69	38.28		592.06	37.94		521.11	36.59	
${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_4$	1138	196.45	11.42		172.24	11.04		152.49	10.71	
${}^3F_3 \rightarrow {}^3F_3$	1400	60.18	3.50		56.13	3.60		50.63	3.56	
${}^3F_2 \rightarrow {}^3F_2$	1556	12.46	0.72		12.22	0.78		11.79	0.83	
${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_6$	355	6092.51	31.75	0.05	6205.41	35.84	0.05	6164.78	37.76	0.06
${}^3F_4 \rightarrow {}^3F_4$	442	10215.35	53.23		8521.74	49.22		7766.83	47.57	
${}^3H_5 \rightarrow {}^3H_5$	505	112.92	0.59		104.68	0.60		92.94	0.57	
${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_4$	646	1326.93	6.91		1161.19	6.71		1033.38	6.33	
${}^3F_3 \rightarrow {}^3F_3$	723	720.88	3.76		616.70	3.56		571.85	3.50	
${}^3F_2 \rightarrow {}^3F_2$	763	637.02	3.32		625.24	3.61		624.12	3.82	
${}^1G_4 \rightarrow {}^1G_4$	1496	85.20	0.44		77.06	0.45		73.75	0.45	

表 4 为 FWHM, σ_{emi} 及增益参数 $\tau \times \sigma_{\text{emi}}$ 数值. LiF 增加后, 密度、自发辐射概率和 FWHM 都依 A1, A2, A3 顺序降低, 三点结果皆与 Ω_6 值逐渐降低的变化规律相符. 该结果也间接证明了降低 AlF₃ 和提高 LiF, 稀土离子 4f 和 5d 轨道叠加积分程度降低. 样品辐射寿命随 LiF 的升高和 AlF₃ 的降低而明显增大, 分别为 7.35, 8.09, 8.55 ms. 原因是辐射跃迁概率主要与稀土离子配位场的非对称性有关^[24], Al³⁺ 的引入恰恰增加了氟磷玻璃中 Tm³⁺ 离子配位场的非对称性, 从而导致其向下跃迁的概率增大; 而 LiF 的增加却使玻璃网络断裂严重, 非桥氧非桥氟大量增加, 因此 Tm³⁺ 的六配位阴离子中非桥氧非桥氟增多, 其配位场的对称性增大, 因此辐射跃迁概率降低. AlF₃ 高则 σ_{emi} 大, 但由于高铝导致的低寿命, 使得其增益参数 $\tau \times \sigma_{\text{emi}}$ 值低于高 LiF 玻璃. 从增益参数上判断, 实现激光输出的可能性为 A3 > A2 > A1, 即高 LiF 玻璃产生激光的可能性更高.

表 4 荧光半高宽 FWHM, 发射截面 σ_{emi} 及增益参数 $\tau \times \sigma_{\text{emi}}$

样品编号	FWHM/nm	$\sigma_{\text{emi}}/10^{-20} \text{cm}^2$	$\tau \times \sigma_{\text{emi}}/10^{-20} \text{ms} \cdot \text{cm}^2$
A1	232	0.5351	3.933
A2	226	0.5294	4.283
A3	224	0.5266	4.503

有些文献中^[17,24,26] 将 Ω_4/Ω_6 值作为评估稀土离子发射截面的参数, 认为 Ω_4/Ω_6 高则稀土离子发射截面大, 但没有给出稀土离子在其所研究基质中相应的可作对比的发射截面数值. 表 2 所示的掺铈氟磷玻璃随 Ω_4/Ω_6 增大 σ_{emi} 值降低, 完全不具备上述关系. 将 Ω_4/Ω_6 用于评估某种稀土离子在基质中的发射截面或荧光分支比是 Jacobs 与 Weber 在研究 Nd³⁺ 离子⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2} 跃迁时提出的^[27], 但其有个重要的前提, 就是当 Ω_2 对该跃迁没有影响时 Ω_4/Ω_6 比值才具有评估价值, 这是因为只有满足三角定则 $|J - \bar{J}| \leq t \leq |J + \bar{J}|$ 的 Ω_t 才对跃迁强度产生影响. 显然无论对于 Tm³⁺ 的 ³F₄ → ³H₆ 跃迁, Ho³⁺ 的 ⁵I₇ → ⁵I₈ 跃迁还是 Sm³⁺ 的 ⁴G_{5/2} → ⁶H_{5/2} (⁶H_{7/2}, ⁶H_{9/2}) 和 Dy³⁺ 的 ⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2} 跃迁, $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ 皆满足三角定则, 即 Ω_2 对这些能级的发射强度是有影响的, 因此, 单纯以 Ω_4/Ω_6 值来评估这些跃迁中稀土离子发射截面的大小是不正确的.

3.4. 拉曼光谱分析

为了对 AlF₃ 和 LiF 的相对变化给氟磷玻璃结

构上带来的改变, 测试了 A 系列玻璃的拉曼光谱. 图 3 所示样品的拉曼光谱随 AlF₃ 的增加和 LiF 的降低发生了明显变化. A1 与 A3 的谱线形状更是有显著差异. A1, A2 有明显的 1115 cm⁻¹ 偏磷基团振动峰且 A2 的峰强弱于 A1, 它们在 995 cm⁻¹ 处的单磷基团 P(O, F)₄ 振动峰近于消失; 同时, A3 在 1115 cm⁻¹ 处的偏磷振动峰几乎难以看到, 并出现了显著的 995 cm⁻¹ 处单磷 P(O, F)₄ 振动峰. 1050 cm⁻¹ 双磷基团 P₂(O, F)₇ 振动峰按照 A1, A2, A3 的顺序向高波数方向移动, 分别处于 1050, 1058 和 1067 cm⁻¹, 且 A3 的峰强远低于 A1, A2; 755 cm⁻¹ 振动峰亦为双磷基团振动, A3 的峰强仍低于 A1, A2; 结合两处双磷基团振动峰的位置和玻璃组分特点, 双磷基团 P₂(O, F)₇ 振动峰随 AlF₃ 含量降低而产生的高波数偏移现象是双磷基团减少, 从而双磷基团结合振动减少的结果. 530—690 cm⁻¹ 之间隶属于四配位 Al³⁺ 和六配位 Al³⁺ 的两个振动带也随 AlF₃ 的减少而变的界限模糊, 到 A3 已经基本结合成一个隶属于 Al[O, F]_{4,6} 共同振动的弥散峰. 350 cm⁻¹ 处由 PO₃ 和偏磷基团的变形振动交叠造成的振动带强度也是依 A1, A2, A3 的顺序递减. 所有数据表明, 随 AlF₃ 大幅减少 LiF 大幅增加, 偏磷基团严重解聚, 单磷基团大量出现, 双磷基团数量少于 AlF₃ 组分, 显示出碱金属 Li⁺ 离子的强烈解聚作用, 造成转变温度降低, 析晶稳定性下降, 辐射寿命升高等结果, 但其析晶稳定性仍然比较理想.

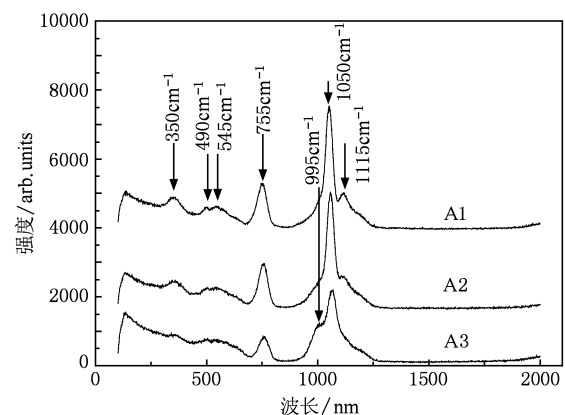


图 3 拉曼光谱

4. 结 论

在掺 Tm³⁺ 氟磷玻璃中, AlF₃ 在改善氟磷玻璃

的成玻璃性能和析晶稳定性方面有着重要作用,而 LiF 的大量引入对 Tm^{3+} 离子的光谱性能产生了较大的影响. 高达 30 mol% 的 LiF 可以使稀土离子在获得较高寿命的同时保持较好的析晶稳定性,而 30 mol% 的 AlF_3 玻璃中测出了 Tm^{3+} 离子在 1D_2 能级的完整吸收谱线,其紫外吸收边界出现大幅度蓝移,且玻璃具有很好的析晶稳定性,较高的发射截面和带宽,但辐射寿命下降较大. 从增益参数上判断,高 LiF 玻璃产生激光的可能性更高. 为了得到高辐射寿命、高发射截面、良好析晶稳定性的掺 Tm^{3+} 氟磷玻璃,平衡 LiF 和 AlF_3 的相对含量即可获

得较好的结果. 相比较而言 20 mol% LiF + 15 mol% AlF_3 玻璃基本可以在保证玻璃有良好的析晶稳定性性能的同时,保持稀土离子的高发射截面和高辐射寿命. 氟磷玻璃特殊的结构特点使得稀土离子在其中的 J-O 参数的变化较为复杂. 从某些性质与 Ω_6 相对符合的程度上判断, AlF_3 高则稀土离子 4f 和 5d 轨道重叠积分增大. Raman 光谱显示,较大幅度的 LiF 及 AlF_3 含量的相对变化对玻璃在结构上造成很大的改变,而调整二者的相对含量可以在减少玻璃整体结构破坏的同时,保持稀土离子较高的辐射寿命、发射截面和玻璃析晶稳定性性能.

- [1] Zou X L, Toratani H 1996 *Journal of Non-Crystalline Solids* **195** 113
- [2] Zhao Y Y, Hou X, Chen W B 2006 *Laser and Optoelectronics Progress* **46** 20 (in Chinese) [赵媛媛、侯霞、陈卫标 2006 激光与光电子学进展 **46** 20]
- [3] Corrigan P, Martini R, Whittaker E A 2009 *Optics Express* **17** 4355
- [4] Aggarwal I D, Shaw L B, Sanghera J S 2007 *Proc. SPIE* **6453** 645312
- [5] Slobodtchikov E, Moulton P F 2007 *Optical Society of America* **140** 3510
- [6] Jackson S D, King T A 1998 *IEEE Journal of Quantum Electronics* **34** 779
- [7] Tittel F K, Richter D, Fried A 2003 *Appl. Phys.* **89** 445
- [8] Doualan J L, Girard S, Haquin H, Adam J L, Montagne J 2003 *Optical Materials* **24** 563
- [9] Ghisler C, Luthy W, Weber H P 1995 *IEEE Journal of quantum electronics* **31** 1877
- [10] Allain J Y, Monerie M, Poignan T 1991 *Electron. Lett.* **21** 1513
- [11] Chen G X, Jiang Z H, Yang G F, Yang Z M, Zhang Q Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4200 (in Chinese) [陈敢新、姜中宏、杨钢锋、杨中民、张勤远 2007 物理学报 **56** 4200]
- [12] Chen G X, Zhang Q Y, Zhao C, Shi D M, Jiang Z H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1321 (in Chinese) [陈敢新、张勤远、赵纯、石冬梅、姜中宏 2010 物理学报 **59** 1321]
- [13] Xu S Q, Jin S Z, Zhao S L, Zhang L Y, Wang B L, Wang W, Bao R Q, Zhang J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2714 (in Chinese) [徐时清、金尚忠、赵士龙、张丽艳、王宝玲、王玮、鲍仁强、章珏 2007 物理学报 **56** 2714]
- [14] Pollnau M, Jackson S D 2003 *Solid-State Mid-Infrared Laser Sources* Sorokina I T, Vodopyanov K L (eds.) (Berlin: Springer) p233—234
- [15] Wu J F, Yao Z D, Zong J 2007 *Optical Letters* **32** 638
- [16] Zhang L Y, Sun H T, Xu S Q, Li K F, Hu L L 2005 *Solid State Communications* **135** 449
- [17] Reddy R R, Ahammed Y N, Azeem P A 2003 *J. Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **77** 149
- [18] Демкина Л. И (Translated by Xu C, Cheng S B, Yu J B) 1964 Исследование зависимости свойств от их состава (Beijing: National Defense Industry Press) p190 – 193 (in Chinese) [捷姆金娜著 许超、程少柏、于继宾译 1964 玻璃性质对其成分依从性的研究(北京:国防工业出版社)第 190—193 页]
- [19] Wang M, Yi L X, Chen Y K, Yu C L, Wang G N, Hu L L, Zhang J J 2009 *Materials Chemistry and Physics* **114** 295
- [20] Wang M, Yi L X, Wang G N, Hu L L, Zhang J J 2009 *Solid State Communications* **149** 1216
- [21] Tanabe S 1993 *Physical Review B* **47** 2507
- [22] Scholze H (Translated by Huang Z B) 1984 *Glass: Nature, Structure, and Properties* (Beijing: China architecture and building press) p246—252 (in Chinese) [舒尔兹 H 著 黄照柏译 1984 玻璃的本质结构和性质(北京:中国建筑工业出版社)第 246—252 页]
- [23] Wang X Y, Lin H, Yang D L 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 113535-1
- [24] Tanabe S 1999 *J. Non - Crys. Solids* **259** 1
- [25] Carnall W T, Fields P R, Rajnak K 1968 *J. Chem. Phys.* **49** 4424
- [26] Gao G J, Wang G N, Yu C L, Zhang J J, Hu L L 2009 *J. Lumin.* **129** 1042
- [27] Jacobs R R, Weber M J 1976 *IEEE Journal of Quantum Electronics* **QE-12** 102

Influence of LiF and AlF₃ on optical, spectroscopic, crystallization and structural properties of Tm³⁺ doped fluorophosphate glass *

Zhang Li-Yan[†] Tian Ying Zhang Jun-Jie Hu Li-Li

(Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

(Received 21 January 2010; revised manuscript received 12 March 2010)

Abstract

To balance the requirements for lifetime, cross section and crystallization stability in rare-earth-doped fluorophosphate (FP) glass, we studied the influence of LiF and AlF₃ on the properties of FP. Results indicate that LiF plays an important role in improving the radiative lifetime of Tm³⁺, and the glass performs good crystallization stability with LiF proportion as high as 30mol%. Crystallization stability in high AlF₃ glass is excellent but the radiative lifetime of Tm³⁺ decreases fast. Emission cross section changes mildly with the variation of LiF and AlF₃ proportions, so lifetime, cross section and crystallization stability can achieve their better values through the adjustment of LiF and AlF₃ proportions. Comparisons between J-O parameters and several properties of the Tm³⁺ doped FP glass show that with AlF₃ increasing, the overlap integral of 4f and 5d orbitals of the rare earth ions increases. Raman spectra testify the great variation of glass structure when LiF and AlF₃ contents change largely.

Keywords: fluorophosphate glass, radiative lifetime, emission cross section, crystallization stability

PACC: 7855, 4255R, 7840

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2007AA03Z441).

[†] E-mail: jndxzly@hotmail.com