

# Yb<sup>3+</sup> 铅锌镧碲酸盐玻璃的热学、光谱和激光性质<sup>\*</sup>

汪国年<sup>1)2)</sup> 戴世勋<sup>1)</sup> 张军杰<sup>1)</sup> 胡丽丽<sup>1)</sup> 姜中宏<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

<sup>2)</sup> 中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2003 年 9 月 26 日收到, 2004 年 12 月 8 日收到修改稿)

研究了摩尔组分为 70TeO<sub>2</sub>-(20-x)ZnO-xPbO-5La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.5K<sub>2</sub>O-2.5Na<sub>2</sub>O (x=0, 5, 10, 15, 20) 的新型多元铅锌镧碲酸盐激光玻璃, 外掺 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为玻璃摩尔组分的 1%。测试了试样的物理性质及吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命, 计算了 Yb<sup>3+</sup> 的吸收截面、受激发射截面、荧光有效线宽等光谱参数。结果表明: 该系列玻璃都具有良好的热学稳定性 ((T<sub>x</sub>-T<sub>g</sub>)>195℃, 高于 TZN 玻璃(118℃)); 当 x=15 时, 样品具有较好的光谱性质: 高的受激发射截面(1.25 μm<sup>2</sup>) 长的荧光寿命(0.94 ms) 和宽的荧光有效线宽(72 nm)。通过激光性能评价, 其最小抽运强度为 0.89 kW/cm<sup>2</sup>, 表明掺 Yb<sup>3+</sup> 铅锌镧碲酸盐玻璃是实现高能超短可调谐激光器的理想增益介质。

关键词: Yb<sup>3+</sup> 掺杂碲酸盐玻璃, 光谱性质, 热稳定性

PACC: 7855, 4255R, 7840

## 1. 引言

Yb<sup>3+</sup> 由于具有能级结构简单、储能效率高、荧光寿命长、增益带宽宽以及在 970 nm 附近与固体二极管激光器抽运波长(900—1100 nm) 耦合效果好等特点, 在半导体抽运的激光装置上具有广阔的应用前景<sup>[1, 2]</sup>。具有较高线性折射率和非线性折射率的 Yb<sup>3+</sup> 掺杂玻璃是超短脉冲激光器的理想介质<sup>[3]</sup>。

作为 Yb<sup>3+</sup> 掺杂的基质材料, 传统熔石英和硅酸盐玻璃等基质材料由于其较低的掺杂浓度和较窄的增益带宽, 已不能满足宽带调谐高能激光器及放大器的要求。碲酸盐玻璃由于具有较宽的红外透过范围、较低的声音能量、高折射率和非线性折射率、较高的稀土离子掺杂浓度、较低的熔化温度和比氟化物具有更好的化学稳定性等特性, 使得其近年来成为研究的热点<sup>[4-10]</sup>。碲酸盐玻璃较大的发射截面和较宽的荧光线宽是激光器和放大器的理想基质材料, 但由于碲酸盐本身的结构比较独特, 其热稳定性和化学稳定性还不太理想<sup>[11]</sup>。其中, TZN 玻璃(75TeO<sub>2</sub>-20ZnO-5Na<sub>2</sub>O (mol%)) 因热学性质(T<sub>x</sub>-T<sub>g</sub>=118℃) 和化学性质稳定、稀土离子溶解度高而受

到重视<sup>[9]</sup>, 但该体系掺 Yb<sup>3+</sup> 的光谱性质需要加以研究。

本文的研究内容是以 TZN 玻璃为基础, 调整摩尔组分为 70TeO<sub>2</sub>-(20-x)ZnO-xPbO-5La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.5K<sub>2</sub>O-2.5Na<sub>2</sub>O (x=0, 5, 10, 15 和 20), 外掺 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为玻璃摩尔组分的 1%, 相应的化合物分别记为 TZPL1—TZPL5。这里, 以 2.5 K<sub>2</sub>O 和 2.5 Na<sub>2</sub>O 代替 5.0 Na<sub>2</sub>O 为了增加荧光线宽<sup>[12]</sup>, 加入 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是考虑到 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有相似的溶解度以提高 Yb<sup>3+</sup> 在本体系的溶解度, 以 PbO 逐渐代替 ZnO 欲调整玻璃的热学和光谱性质。通过 Yb<sup>3+</sup> 掺杂该系列玻璃的热学、光谱和激光参数分析, 评价了这种多元碲酸盐玻璃作为新一代激光基质材料的可行性。

## 2. 实验及测试

所用原料均为分析纯, 其中 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纯度大于 99.99%。按配方精确称取原料约 30 g 混合均匀后倒入铂金坩埚中于 750—900℃ 左右的硅碳棒电炉中熔化 30—35 min, 中间经通氧气排水, 搅拌澄清后浇注在铁模上, 移入预热到一定温度(在 T<sub>g</sub> 以上 30℃ 左右) 的马弗炉中退火至室温。退火后的玻璃加工成

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 50402007) 和上海青年科技启明星项目(编号: 04QMX1448) 资助的课题。

10 mm × 20 mm × 1 mm 两大面抛光试样,用排水法测试比重;*N*型棱镜法测试玻璃折射率;CRY-2型差热分析(DTA)仪测试试样的转变温度 $T_g$ 和开始析晶温度 $T_x$ ,升温速率为10 °C/min;Perkin Elmer Lambda 900型光谱仪测试870—1100 nm处的吸收光谱;功率为500 mW,输出波长为940 nm的半导体激光器作为激发源测试试样的荧光光谱。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 物理性质

玻璃的密度和折射率的测定结果如图1所示(其中TZPL5组分不成玻璃,故本文不研究TZPL5的性质)。从图1可以看出,随着PbO逐渐替代ZnO,玻璃的密度从5.387 g/cm<sup>3</sup>呈线性增加到5.649 g/cm<sup>3</sup>,折射率由1.989增加到2.168。当PbO逐渐取代ZnO时,由于PbO的分子量大于ZnO,随着PbO含量增加,单位体积玻璃的平均分子量增加,从而玻璃的密度增加。相应地,玻璃的分子折射度 $R$ 增加,因此折射率也相应增加。

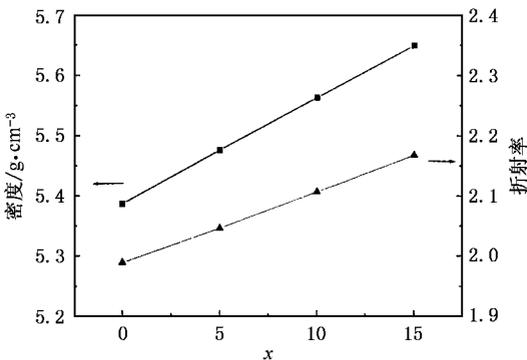


图1 TZPL玻璃的折射率和密度随PbO含量 $x$ 的变化

图2给出了玻璃的转变温度 $T_g$ 、初始析晶温度 $T_x$ 、转变温度与初始析晶温度之差 $\Delta T$ ( $\Delta T = T_x - T_g$ )三个温度参数的曲线。从图2可以看出,随着PbO含量的逐渐增多, $T_g$ 、 $T_x$ 和 $\Delta T$ 均呈线性下降趋势。其原因可能是体系中引入PbO后,改变了原有的网络结构,使网络结构变得疏松,降低了玻璃的转变温度和初始析晶温度。 $\Delta T$ 通常作为评价玻璃的形成能力或稳定性的参数。 $\Delta T$ 越大则光纤拉制的工作范围越大、析晶的倾向就越小,所以玻璃基质的 $\Delta T$ 越大越好<sup>[13]</sup>。一般而言, $\Delta T > 100$  °C时拉制的

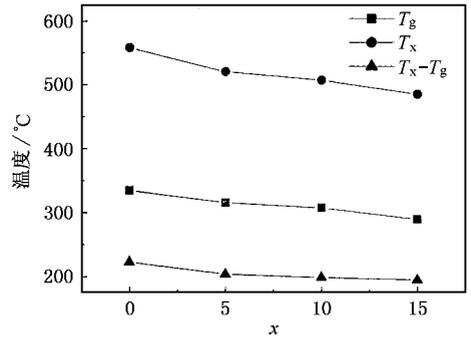


图2 TZPL玻璃中温度参数随PbO含量 $x$ 的变化

光纤不易析晶。本实验系列试样的最小 $\Delta T$ 为195 °C,大于TZN玻璃( $\Delta T = 118$  °C),表明本系列玻璃具有非常好的热学稳定性。

#### 3.2. 光谱性质

玻璃的光谱性质一般通过吸收截面和发射截面以及自发辐射荧光寿命来评估。一个性能优良的激光玻璃基质应具有较大的发射截面以提供高增益、较长的荧光寿命以降低自发辐射损耗、较大的吸收截面以增加激光二极管抽运效率。

##### 3.2.1. Yb<sup>3+</sup>的吸收特性

$Yb^{3+} {}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ 跃迁的吸收截面一般通过下列公式计算:

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{2.303 \log(I_0/I)}{NL}, \quad (1)$$

式中, $N$ 为稀土离子浓度,单位为cm<sup>-3</sup>;  $L$ 为试样厚度,单位为mm;  $\log(I_0/I)$ 是样品的吸收光密度。图3给出了当 $x = 0, 5, 10$ 和15时样品的吸收截面。从图3可以看出,各种组分吸收截面形状基本相似,说明PbO含量的改变对Yb<sup>3+</sup>在 ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ 跃迁的吸收截面影响不大,但随着PbO含量的逐渐增加,吸收截

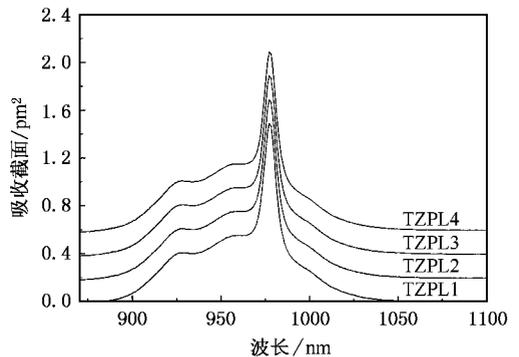


图3 TZPL系列试样的吸收光谱

面由  $1.49 \text{ pm}^2$  增加到  $1.66 \text{ pm}^2$ .  $\text{Yb}^{3+}$  的电子构型为  $4f^{13}$ , 它仅有二个能级状态, 上能级  $^2F_{5/2}$  和下能级  $^2F_{7/2}$ .  $\text{Yb}^{3+}$  的吸收强度受其近邻配位场的影响, 配位场越不均匀, 吸收强度越大<sup>[14]</sup>. 对于本玻璃体系, 随着  $\text{PbO}$  逐渐替代  $\text{ZnO}$ , 玻璃形成体的变形加大, 导致  $\text{Yb}^{3+}$  的极化率增大, 网络的无序性增加, 使  $\text{Yb}^{3+}$  近邻的非对称性增加, 其配位场的不均匀程度相应增大. 因此当  $\text{PbO}$  增加时, 吸收截面依次增大.

### 3.2.2. $\text{Yb}^{3+}$ 的发射特性

倒易法是利用玻璃吸收光谱来计算受激发射截面的方法, 适用于计算能级结构简单、荧光光谱较弥散的稀土离子, 其计算公式为<sup>[15]</sup>

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \sigma_{\text{abs}}(\lambda) \frac{Z_1}{Z_u} \exp\left(\frac{E_{z1} - hc\lambda^{-1}}{kT}\right), \quad (2)$$

式中  $Z_1$ ,  $Z_u$  分别代表下能级和上能级的配分函数, 室温下  $Z_1/Z_u$  近似为简并度之比, 约为  $4/3$ ;  $E_{z1}$  为零线能量, 对应  $^2F_{5/2}$  和  $^2F_{7/2}$  的最低 Stark 能态能量差, 即  $^2F_{5/2}(1)$  和  $^2F_{7/2}(1)$  的能量差, 相当于  $hc\lambda_p^{-1}$ ;  $k$  为 Boltzmann 常数;  $h$  是 Planck 常数,  $c$  为真空中的光速. 由于倒易法确定的受激发射截面是波长的函数, 仅取决于吸收光谱, 与荧光光谱测试结果无关, 从而避免了荧光光谱测试中再吸收引起的误差, 故本文中的吸收截面采用倒易法算得. 其他光谱参数采用以下公式计算<sup>[16]</sup>:

$$A_{\text{rad}} = \frac{8\pi cn^2(2J' + 1)}{\lambda_p^4(2J + 1)} \Sigma_{\text{abs}}, \quad (3)$$

$$\Sigma_{\text{abs}} = \int \sigma_{\text{abs}}(\lambda) d\lambda, \quad (4)$$

$$\Delta\lambda_{\text{eff}} = \int \frac{I(\lambda) d\lambda}{I_{\text{max}}}, \quad (5)$$

式中,  $A_{\text{rad}}$ ,  $\Sigma_{\text{abs}}$  和  $\Delta\lambda_{\text{eff}}$  分别为自发辐射概率、积分吸收截面和荧光有效线宽,  $n$  为折射率,  $J$  和  $J'$  分别为上、下能级总角动量,  $\lambda_p$  是吸收峰值波长,  $I(\lambda)$  为受激发射强度,  $I_{\text{max}}$  为受激发射强度最大值. 测量和计算的各系列光谱参数结果参见表 1.

图 4 为通过倒易法计算的在不同  $\text{PbO}$  含量的试样中  $\text{Yb}^{3+}$  在  $940 \text{ nm}$  半导体激光器抽运下的受激发射截面. 从图 4 可见: 发射主峰位置在  $977 \text{ nm}$ , 次峰位置在  $1006 \text{ nm}$  附近, 发射次峰位置随着  $\text{PbO}$  的增加略向短波方向移动( $1006 \rightarrow 1005 \text{ nm}$ ). 当  $\text{PbO}$  从零上升到  $15$  时,  $\text{Yb}^{3+}$  的受激发射截面由  $1.07 \text{ pm}^2$  增加到  $1.25 \text{ pm}^2$ , 说明  $\text{PbO}$  对  $\text{ZnO}$  的替换有利于增加  $\text{Yb}^{3+}$  在  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  跃迁的受激发射截面. 从 (2) 式可

以看出, 在其他条件不变的情况下,  $\text{Yb}^{3+}$  的受激发射截面与吸收截面成正比关系, 随着吸收截面随  $\text{PbO}$  含量增加而增大, 受激发射截面也相应增大.

表 1 不同  $\text{PbO}$  含量的  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂 TZPL 系列玻璃的光谱性质参数

系 列	TZPL1	TZPL2	TZPL3	TZPL4
$x$	0	5	10	15
$\lambda_{z1}/\text{nm}$	977	977	977	977
$\sigma_p/\text{pm}^2$	1.49	1.54	1.60	1.66
$\Sigma_{\text{abs}}/10^4 \text{ pm}^2$	5.24	5.49	5.62	5.71
$A_{\text{rad}}/\text{s}^{-1}$	2286	2535	2749	2958
$\Delta\lambda_{\text{eff}}/\text{nm}$	72.47	72.27	72.01	71.76
$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	1006	1005.5	1005	1005
$\sigma_{\text{em}}/\text{pm}^2$	1.07	1.15	1.19	1.25
$\tau_f/\text{ms}$	0.98	0.96	0.96	0.94
$\sigma_{\text{em}}\tau_f/\text{pm}^2 \text{ ms}$	1.04	1.10	1.14	1.18

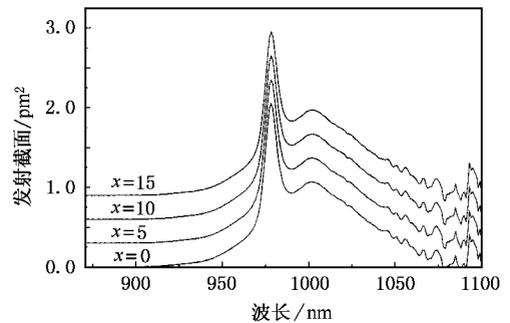


图 4 TZPL 系列试样的荧光光谱

### 3.2.3. 自发辐射寿命和荧光有效线宽

表 1 中列出了  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂 TZPL 系列玻璃的光谱性质参数, 其中  $\tau_f$  为实测的自发辐射寿命,  $\Delta\lambda_{\text{eff}}$  为有效荧光线宽. 从表 1 可以看出, 当  $\text{PbO}$  从零增加到  $15 \text{ mol}\%$  时,  $\tau_f$  和  $\Delta\lambda_{\text{eff}}$  都呈下降的趋势, 但变化幅度不大,  $\tau_f$  下降了  $0.04 \text{ ms}$ . 综合考察受激发射截面和实测荧光寿命  $\sigma_{\text{em}}\tau_f$  仍然呈上升趋势 ( $1.04 \rightarrow 1.18 \text{ pm}^2 \text{ ms}$ ), 可见  $\text{PbO}$  的掺入提高了  $\text{Yb}^{3+}$  在本系列玻璃的光谱性质. 而  $\Delta\lambda_{\text{eff}}$  只下降了  $0.71 \text{ nm}$ , 仍然高达  $71.76 \text{ nm}$ . 值得指出的是, 如此宽的荧光有效线宽且高的吸收截面 (在  $977 \text{ nm}$  处为  $1.66 \text{ pm}^2$ ) 是短脉冲二极管迪运激光器和可调谐激光器的重要特征.

### 3.3. 激光性能评价

从稀土离子的吸收发射特性可以估计该材料的潜在激光性能, 主要参数有吸收和发射截面以及上

能级荧光寿命. 由于 Yb<sup>3+</sup> 只有两个能级( $^2F_{7/2}$ ,  $^2F_{5/2}$ ), 吸收光谱和发射光谱部分重叠, 因此激光输出波长处的共振吸收对激光振荡的效率影响很大. 其参数可表征为获得零增益所需的激发态最小粒子数  $\beta_{\min}$ 、饱和抽运强度  $I_{\text{sat}}$ , 表示实现基态耗尽模式激光运行的难易、克服阈值功率所需最小抽运强度  $I_{\min}$ . 激光性能而言,  $I_{\min}$  值越小越好, 计算公式<sup>[14]</sup>为

$$I_{\min} = \beta_{\min} I_{\text{sat}}, \quad (6)$$

式中

$$\beta_{\min} = \frac{\sigma_{\text{abs}}(\lambda_{\text{em}})}{\sigma_{\text{em}}(\lambda_{\text{em}}) + \sigma_{\text{abs}}(\lambda_{\text{em}})}, \quad (7)$$

$$I_{\text{sat}} = \frac{hc}{\lambda_p \sigma_{\text{abs}}(\lambda_p) \tau_f}. \quad (8)$$

为了评价本系列玻璃的激光性能, 表 2 列出了 Yb<sup>3+</sup> 掺杂不同玻璃基质的激发波长和激光性能参数: 最小抽运强度  $I_{\min}$ 、受激发射截面  $\sigma_{\text{em}}$ 、实测荧光寿命  $\tau_f$  和  $\sigma_{\text{em}} \tau_f$ . 荧光寿命越长、受激发射截面越大、最小抽运强度越小, 则激光性能越好. TZPL 系列中光谱性质最好的是 TZPL4 玻璃. 图 5 示出了各种

玻璃的受激发射截面和最小抽运强度. 从图 5 可以看出, TZPL4 玻璃阈值小、受激发射截面大, 其激光性能与 PN 磷酸盐玻璃比较接近, 高于其他系列的磷酸盐(QX, ADY, LY, PNK)和氟磷酸盐(FP)激光玻璃<sup>[14-17-20]</sup>. 鉴于本系列玻璃的荧光寿命相对较短、荧光有效线宽相对较宽以及具有良好的热学稳定性, 我们认为 TZPL4 玻璃是实现高能超短可调谐激光器的理想增益介质.

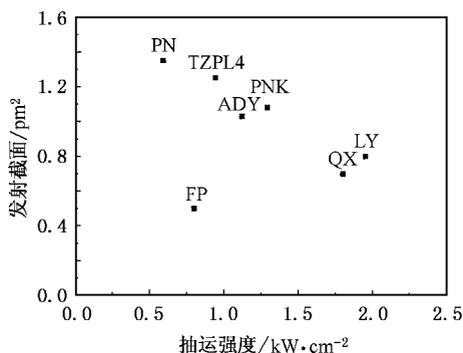


图 5 Yb<sup>3+</sup> 掺杂不同玻璃的激光性能比较

表 2 Yb<sup>3+</sup> 掺杂不同玻璃的光谱性质和激光性质

玻璃类型	$\sigma_{\text{em}}/\text{pm}^2$	$\tau_f/\text{ms}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$\sigma_{\text{em}} \tau_f/\text{pm}^2 \text{ms}$	$I_{\min}/\text{kW} \cdot \text{cm}^{-2}$
QX	0.70	2.0	1018	1.40	1.80
ADY	1.03	1.58	1020	1.63	1.12
LY	0.80	1.68	1028	1.35	1.95
PN	1.35	1.36	1035	1.83	0.59
PNK	1.08	2.00	1016	2.16	1.29
FP	0.50	1.20	1020	0.60	0.80
TZPL4	1.25	0.94	1005	1.18	0.89

## 4. 结 论

本文评价了 Yb<sup>3+</sup> 掺杂摩尔组分为 70TeO<sub>2</sub>-(20-x)ZnO-xPbO-5La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.5K<sub>2</sub>O-2.5Na<sub>2</sub>O (x=0, 5, 10, 15) 玻璃的热稳定性、光谱性质和激光性能. 结果表明: 当 x=15 时, 玻璃具有优良的热稳定性( $T_x - T_g = 195 \text{ } ^\circ\text{C}$ )、高的吸收和发射截面(分别为 1.66 和 1.25 pm<sup>2</sup>)、宽的有效荧光线条宽(72 nm)、长的荧光寿命(0.94 ms)以及低的阈值(0.89 kW/cm<sup>2</sup>). 研究表明, 本系列玻璃是实现高能超短可调谐激光器的理想增益介质.

[1] Hughes D W, Bar J R M 1992 *J. Phys.* D **25** 563  
 [2] Hönninger C, Paschotta R, Graf M *et al* 1999 *Appl. Phys.* B **69** 3  
 [3] Speghini A, Peruffo M, Casarin M *et al* 2000 *J. Alloys Comp.* **300** 174  
 [4] Burger H, Vogel W, Kozhukharov V 1985 *Infrared Phys.* **25** 395  
 [5] Sidebottom D L, Hruschka M A, Potter B G B *et al* 1997 *J. Non-Cryst. Solids* **222** 282  
 [6] Tanabe S, Hirao K, Soga N 1990 *J. Non-Cryst. Solids* **122** 79  
 [7] Stanworth J E 1952 *Nature* **169** 581  
 [8] Weber M J, Myers J D, Bluchbaum D H 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 2944

[9] Wang J S, Vogel E M, Snitzer E 1993 *Opt. Mater.* **3** 187  
 [10] Kim S H, Yoko T 1995 *J. Am. Ceram. Soc.* **78** 1061  
 [11] El-Mallawany R 1999 *Mater. Chem. Phys.* **60** 103  
 [12] Takebe H, Murata T, Morinaga K 1996 *J. Am. Ceram. Soc.* **79** 681  
 [13] Neindre L, Jiang S, Hwang B 1999 *J. Non-Cryst. Solids* **255** 97  
 [14] Zou X, Toratani H 1995 *Phys. Rev. B* **52** 15889  
 [15] McCumber D E 1964 *Phys. Rev.* **136** 954  
 [16] Zou X L, Itoh K, Toratani H 1997 *J. Non-Cryst. Solids* **215** 11  
 [17] Jiang C, Gan F, Zhang J *et al* 1999 *Mater. Lett.* **41** 209

- [ 18 ] Petrov V , Griebner U , Ehrt D *et al* 1997 *Opt. Lett.* **22** 408  
 [ 19 ] Koch R , Clarhson W A , Hanna D C *et al* 1997 *Opt. Commun.*  
**134** 175

- [ 20 ] Deloach L D , Payne S A , Smith L *et al* 1994 *J. Opt. Soc. Am.*  
 B **11** 269

## Thermal stability , spectra and laser properties of Yb :lead-zinc-lanthanum-tellurite glasses<sup>\*</sup>

Wang Guo-Nian<sup>1,2)</sup> Dai Shi-Xun<sup>1)</sup> Zhang Jun-Jie<sup>1)</sup> Hu Li-Li<sup>1)</sup> Jiang Zhong-Hong<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>( Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 201800 , China )

<sup>2)</sup>( Graduate School of the Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China )

( Received 26 September 2003 ; revised manuscript received 8 December 2004 )

### Abstract

A series of new glasses of  $70\text{TeO}_2-(20-x)\text{ZnO}-x\text{PbO}-5\text{La}_2\text{O}_3-2.5\text{K}_2\text{O}-2.5\text{Na}_2\text{O}$  ( $x = 0, 5, 10, 15, 20$  mol%) doped with  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  is presented. Thermal stability, spectra and laser properties of  $\text{Yb}^{3+}$  ions have been measured. It has been found that the glass with  $x = 15$  has a good thermal stability ( $(T_x - T_g) > 195^\circ\text{C}$ ), high stimulated emission cross-section of  $1.25 \text{ pm}^2$  for the  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  transition and a long fluorescence lifetime of 0.94 ms and a broad fluorescence effective linewidth of 72 nm. From the viewpoint of good potential laser parameters, it is desirable to have high-average power and short pulse tunable laser, which can be achieved by doping with  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .

**Keywords** :  $\text{Yb}^{3+}$  doped tellurite glass, spectroscopic property, thermal stability

**PACC** : 7855, 4255R, 7840

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50402007 ) and the " Qimingxing " Program of Science and Technology of Shanghai, China ( Grant No. 04QMX1448 ).