

SiO<sub>2</sub> 对 Yb<sup>3+</sup> 离子在磷酸盐玻璃中扩大 Stark 分裂的作用

王朋 王超 胡丽丽 张丽艳

Effect of SiO<sub>2</sub> on the Stark splitting enlargement of Yb<sup>3+</sup> in phosphate glass

Wang Peng Wang Chao Hu Li-Li Zhang Li-Yan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 057801 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.057801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.057801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I5>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同激发波长下 Ce<sup>3+</sup>-Tb<sup>3+</sup>-Sm<sup>3+</sup> 共掺白光玻璃的发光性能

Luminescence property of Ce<sup>3+</sup>-Tb<sup>3+</sup>-Sm<sup>3+</sup> co-doped borosilicate glass under various ultraviolet excitations

物理学报.2014, 63(7): 077803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.077803>

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO 玻璃的制备及其近红外发光性能的研究

Preparation and near-infrared luminescence properties of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO glasses

物理学报.2013, 62(3): 037804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.037804>

Dy<sup>3+</sup> 掺杂硼硅酸盐玻璃的发光特性

The luminescence properties of the Dy<sup>3+</sup>-doped borosilicate glasses

物理学报.2013, 62(1): 017804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.017804>

磁控溅射法制备 β 型 Fe<sub>3</sub>Si<sub>8</sub> M 系三元薄膜

βFe<sub>3</sub>Si<sub>8</sub>M ternary alloy thin films prepared by magnetron sputtering

物理学报.2012, 61(24): 247801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.247801>

用于可见照明的超宽带黄色荧光玻璃

Super broadband yellow emission glass suitable for white lighting

物理学报.2012, 61(23): 237803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.237803>

# SiO<sub>2</sub>对Yb<sup>3+</sup>离子在磷酸盐玻璃中扩大Stark分裂的作用\*

王朋<sup>1)2)</sup> 王超<sup>1)2)</sup> 胡丽丽<sup>1)</sup> 张丽艳<sup>1)†</sup>

1)(中国科学院上海光学精密机械研究所, 高功率激光单元技术研发中心, 上海 201800)

2)(中国科学院大学, 北京 100049)

(2015年11月4日收到; 2015年12月20日收到修改稿)

基于传统磷酸盐玻璃组分, 通过引入SiO<sub>2</sub>获得了改性的PS系列玻璃, 并研究了Yb<sup>3+</sup>在PS系列玻璃中下能级Stark分裂及其光谱性质. 通过对该系列玻璃的吸收光谱、荧光光谱以及拉曼光谱的表征与分析确定了荧光光谱中最大波长处峰的属性. 结果表明: SiO<sub>2</sub>的引入显著增大了Yb<sup>3+</sup>下能级Stark分裂, 20 mol% SiO<sub>2</sub>可将Stark分裂值从670 cm<sup>-1</sup>提高到771 cm<sup>-1</sup>. 同时, 改进的磷酸盐玻璃光谱性能没有出现预期的降低现象, 反而得到了一定的改善. 实验证明: 对传统磷酸盐进行SiO<sub>2</sub>改性处理可以解决掺镱磷酸盐固有的较窄Stark分裂问题, 使其更适合作为高功率、高能量掺镱激光系统的增益介质材料.

**关键词:** Yb<sup>3+</sup>, Stark分裂, 磷酸盐玻璃

**PACS:** 78.55.Qr, 78.55.-m, 78.30.-j

**DOI:** 10.7498/aps.65.057801

## 1 引言

Yb<sup>3+</sup>离子具有能级结构简单、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)耦合效果好等优点<sup>[1-4]</sup>, 因而掺镱激光材料成为输出高能量、超短脉冲激光的重要材料, 这也使其成为近年来固体激光器领域研究热点之一<sup>[5-8]</sup>. 目前对掺镱激光材料的研究主要集中于激光晶体、激光陶瓷以及激光玻璃. Yb<sup>3+</sup>在CaF<sub>2</sub>晶体中实现了平均功率为1.4 W, 脉宽为65 fs的飞秒脉冲激光<sup>[9]</sup>, 在KGW晶体中实现了平均功率为3 W, 脉宽为67 fs的激光输出<sup>[10]</sup>. 在激光陶瓷方面, Yb<sup>3+</sup>在CaF<sub>2</sub>陶瓷中实现了1.6 W脉冲激光输出<sup>[11]</sup>, 在YAG陶瓷中更是实现了50 W的连续激光输出<sup>[12]</sup>. 然而, 由于激光晶体生长缓慢、生产成本高, 而且难以满足高能量激光所需的大尺寸要求, 因此使掺镱激光

晶体的应用受到了限制. 激光陶瓷发展极快, 其可制备尺寸在不断的扩大, 但由于受到材料纯度、内部气孔率、晶界结构、晶粒尺寸以及烧结工艺的影响, 材料的透光性和均匀性目前还难以满足高能量激光输出的要求, 使得其应用同样受到限制. 激光玻璃固有的优势是制备尺寸大、光学均匀性好和成本低, 而且Yb<sup>3+</sup>离子在玻璃中可以实现较高的掺杂浓度, 高掺杂浓度对于减小激光器中玻璃片的厚度, 从而加快热量的散失尤为重要, 因此掺镱激光玻璃成为目前最具潜力的高能量掺镱激光输出介质. 在众多玻璃介质中, 相比于石英或硅酸盐激光玻璃, 磷酸盐玻璃具有吸收发射截面大、荧光寿命长、非线性折射率小、光程长和温度系数小等突出的优点, 因而成为使用最广泛的激光玻璃介质<sup>[13]</sup>. 理论上, Yb<sup>3+</sup>在磷酸盐中会具有较高的激光输出功率, 但在实际使用过程中, 掺镱磷酸盐激光玻璃的激光输出却不尽人意. 目前, 在储能最高的商用QX/Yb磷酸盐玻璃中, 室温下仅实现了440 mW

\* 国家自然科学基金(批准号: 61177083)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jndxzy@hotmail.com

的连续激光输出<sup>[14]</sup>.

相对于掺镱晶体中详尽的晶体场研究<sup>[15]</sup>, 掺镱激光玻璃的 Stark 分裂却并未受到较多关注. 然而本课题组以往的研究表明, 磷酸盐玻璃中  $\text{Yb}^{3+}$  下能级 Stark 分裂值较小, 导致激光下能级的粒子排空困难, 由此带来严重的激光下能级热拥塞问题, 造成了激光输出功率难以提高的结果. 同时通过对磷酸盐和氟磷酸盐玻璃的对比研究<sup>[16]</sup>, 发现增大  $\text{Yb}^{3+}$  在磷酸盐玻璃中的 Stark 分裂将会极大地改善传统磷酸盐玻璃的激光输出性能. 通过研究几种常用激光玻璃的下能级 Stark 分裂情况, 表明  $\text{Yb}^{3+}$  在硅酸盐玻璃中的 Stark 分裂远大于在磷酸盐玻璃中<sup>[17]</sup>, 因此, 本实验向传统磷酸盐玻璃中引入  $\text{SiO}_2$ , 期望通过这一方法提高磷酸盐玻璃中  $\text{Yb}^{3+}$  离子的下能级 Stark 分裂, 同时研究了  $\text{SiO}_2$  引入对玻璃基本光谱性质的影响.

## 2 样品制备及性能测试

本实验采用传统的熔融法制备玻璃样品, 玻璃组分如表 1 所示. 所用试剂均为分析纯,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  原料纯度大于 99.99%. 每组实验精确称取原料 300 g, 使用研钵混合均匀后, 转移至石英陶瓷坩埚中. 坩埚置于 1150—1300 °C 的电炉中, 原料熔化后, 持续通入 1 h 氧气以去除玻璃熔体中的  $\text{OH}^-$ , 而后将玻璃液浇注在预热的模具中成型. 将成型玻璃放入退火炉中以 460 °C 保温 300 min, 后关闭退火炉, 样品随炉降温. 退火后的样品加工抛光成尺寸为 10 mm × 10 mm × 1 mm 的薄片用于光学性能测试.

表 1 镱掺杂磷酸盐玻璃成分

Table 1. The compositions of  $\text{Yb}^{3+}$ -doped phosphate glasses.

Samples	Composition/mol%
P	(60 $\text{P}_2\text{O}_5$ -7.5 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -15 $\text{K}_2\text{O}$ -17.5 $\text{BaO}$ )-1 $\text{Yb}_2\text{O}_3$
PS1	(60 $\text{P}_2\text{O}_5$ -7.5 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -15 $\text{K}_2\text{O}$ -17.5 $\text{BaO}$ )-5 $\text{SiO}_2$ -1 $\text{Yb}_2\text{O}_3$
PS2	(60 $\text{P}_2\text{O}_5$ -7.5 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -15 $\text{K}_2\text{O}$ -17.5 $\text{BaO}$ )-10 $\text{SiO}_2$ -1 $\text{Yb}_2\text{O}_3$
PS3	(60 $\text{P}_2\text{O}_5$ -7.5 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -15 $\text{K}_2\text{O}$ -17.5 $\text{BaO}$ )-20 $\text{SiO}_2$ -1 $\text{Yb}_2\text{O}_3$

玻璃密度采用排水法测得; 玻璃的 DSC 曲线由 NETZSCH STA409PC 测得, 升温速率为 10 °C/min; 折射率采用棱镜耦合测试, 所用仪器

为 Metricon2010/M; 拉曼光谱通过 Jobin-Yvon 公司的 LabRam-1B 型显微拉曼光谱仪测得, 所用的激发波长为 488 nm; 运用 Perkin-Elmer-Lambda 900UV/VIS/NIR 型分光光度计测量吸收光谱; 采用 FLS920 型时间分辨光谱仪测量荧光强度和荧光寿命, 所用激发源为 896 nm 的氙灯. 以上测量均为室温下进行.

## 3 实验结果与分析

### 3.1 Stark 分裂能级的确定

图 1 为编号为 P 的未引入  $\text{SiO}_2$  原始组分磷酸盐玻璃试样经过 Lorentz 分峰拟合后的吸收和荧光光谱线, 其中黑色与红色的曲线分别代表测量谱线与拟合谱线. 通常  $\text{Yb}^{3+}$  的吸收和荧光谱图中均存在 4 个谱线峰, 对应于  $\text{Yb}^{3+}$  离子上、下 Stark 分裂能级间粒子的不同能级跃迁. 图中将  $\text{Yb}^{3+}$  上能级  $^2\text{F}_{5/2}$  的 Stark 分裂能级标示为能级 e, f, g, 下能级  $^2\text{F}_{7/2}$  的 Stark 分裂能级标示为 a, b, c, d. 由于  $\text{Yb}^{3+}$  与晶格振动之间的相互作用, 导致电子声子

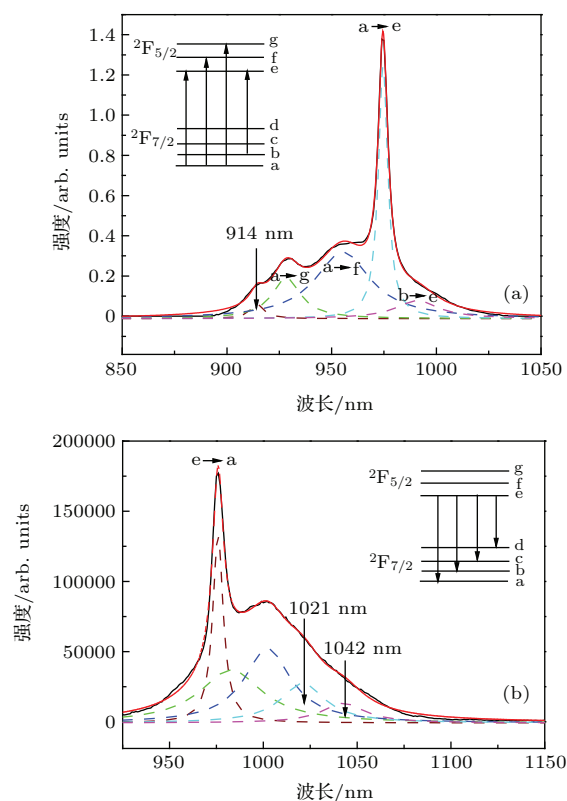


图 1 (网刊彩色) 原始组分磷酸盐玻璃 P 中  $\text{Yb}^{3+}$  的 (a) 吸收光谱, (b) 荧光光谱

Fig. 1. (color online) (a) Absorption spectrum, (b) fluorescence spectra in  $\text{Yb}^{3+}$  doped original component phosphate glass at room temperature.

耦合,因而在吸收与荧光光谱图中出现了其他峰,这对 Stark 能级的确定造成了一定干扰. 根据文献 [16], 图 1(a) 吸收光谱中 914 nm 处出现的吸收峰不会对 Yb<sup>3+</sup> 下能级 <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> Stark 分裂能级的确定产生影响. 在荧光光谱中, 最大波长处的荧光峰对于 <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 能级的确定尤为重要. 同时, 实验结果表明: 随着样品中 SiO<sub>2</sub> 含量的增加, 荧光光谱中最大波长处的峰发生了明显的红移. 如图 2 中 PS2 试样所示. 对比图 1(b) 可看出, 试样 PS2 的荧光光谱中最大波长处的峰值由试样 P 中的 1042 nm 移动至 1053 nm. 为确定 1053 nm 处的峰是否为荧光峰, 将吸收光谱和荧光光谱以零声子线为基准, 调整至同一坐标下, 并与拉曼光谱进行对比 [18]. 同时, 所有的谱线都进行归一化处理, 如图 3 所示.

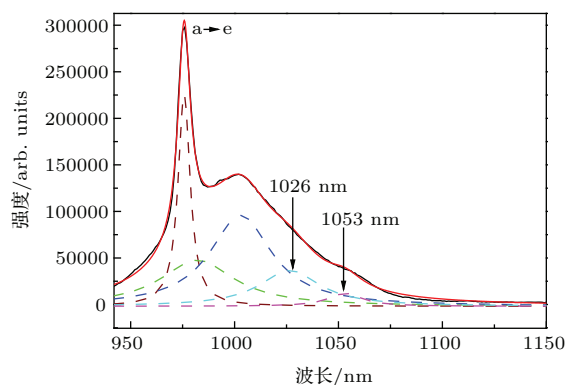


图 2 (网刊彩色) 试样 PS2 中 Yb<sup>3+</sup> 的荧光光谱  
Fig. 2. (color online) Fluorescence spectrum of Yb<sup>3+</sup> in sample PS2.

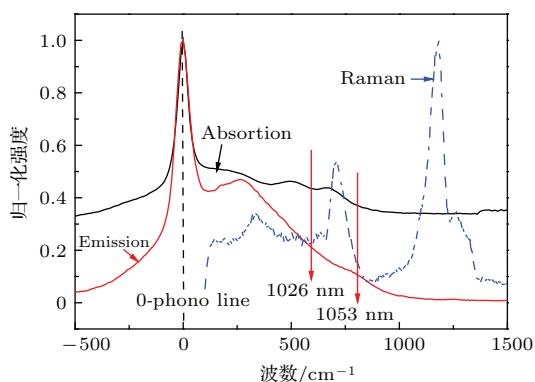


图 3 (网刊彩色) 试样 PS2 中吸收、荧光和拉曼光谱在同一坐标下的比较图  
Fig. 3. (color online) Comparison of the absorption spectrum with the fluorescence spectrum and the Raman spectrum in the same scale.

通常吸收或荧光光谱中出现的非荧光峰为拉曼峰, 而拉曼峰可通过吸收或荧光光谱与拉曼光谱对比得出. 一般在吸收或者荧光图谱中出现的峰,

如果在同一坐标下与拉曼图谱中的峰完全重合, 则证明一定存在拉曼干扰; 若完全错开, 则证明就是荧光峰; 若有部分重合, 则证明有部分拉曼干扰, 需进一步证明. 如图 3 所示, 荧光光谱中 1026 nm 处的峰未与拉曼光谱峰重合, 1053 nm 处的峰也几乎没有重合. 由此可以初步断定, 1026 和 1053 nm 处的峰均为荧光峰. 为进一步证明结论的可靠性, 我们采用 Yb<sup>3+</sup> 离子 Stark 分裂重心法则进行验证.

Yb<sup>3+</sup> 的上、下能级 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 和 <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 的 Stark 能级分裂源于自旋和轨道的相互作用 [19], 同时 Yb<sup>3+</sup> 离子上、下能级的 Stark 分裂值的重心间存在一个比例, 且该比例不会随介质的变化而发生改变. 将 <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 和 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 的 Stark 能级分裂重心分别作为 X 轴和 Y 轴, 则不同介质中的分裂重心分布在按自由离子与掺杂在 YAG 中所得数值点做出的直线附近, 且偏差不大. 这为进一步验证荧光光谱中 1053 nm 处峰的属性提供了理论依据. 假定 1: 荧光光谱中 1053 nm 处为荧光峰, 根据吸收和荧光光谱的分峰, 计算 Yb<sup>3+</sup> 的分裂重心, 在重心图中描点, 并命名为 d1; 假定 2: 荧光光谱中 1053 nm 处为拉曼峰, 则 1026 nm 处为荧光峰, 同样计算 Yb<sup>3+</sup> 的分裂重心, 分别描点, 命名为 d2, 由此得出图 4 所示.

由图 4 可看出, d1 明显更接近理论直线, 而 d2 偏离较远, 由此可以得出荧光光谱中 1053 nm 处为荧光峰.

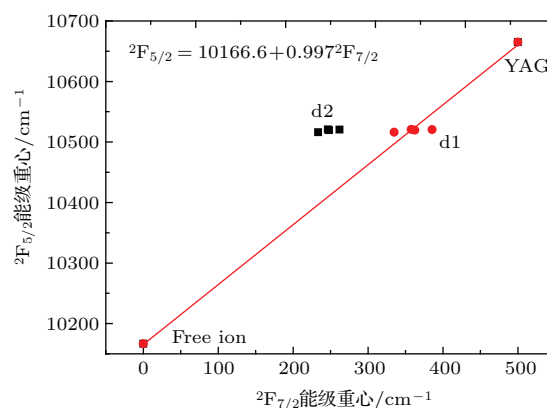


图 4 两种可能的 Yb<sup>3+</sup> 离子上、下能级分裂重心图  
Fig. 4. Barycenter plot of the <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> versus the <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> levels of two possible energy.

### 3.2 Yb<sup>3+</sup> 离子 Stark 分裂能级

通过对吸收和荧光光谱分峰拟合, 得到 Yb<sup>3+</sup> 离子能级 Stark 分裂的精细结构, 如图 5 所示.

分析不同组分玻璃样品中 Yb<sup>3+</sup> 离子 Stark 分

裂情况可知, 在未引入SiO<sub>2</sub>的原始组分试样P中其下能级<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>能级最大分裂值为670 cm<sup>-1</sup>, 远小于其在铬酸盐、硅酸盐和硼酸盐玻璃中的分裂数值, 这也与文献[17]中报道的磷酸盐介质中Yb<sup>3+</sup>具有较小下能级分裂值相一致. 随着磷酸盐玻璃中SiO<sub>2</sub>引入量的增加, Yb<sup>3+</sup>在玻璃中下能级最大分裂值逐渐增大, 在试样PS3中达到了最大值771 cm<sup>-1</sup>. 其原因可能在于随着SiO<sub>2</sub>含量的增加, 磷酸盐玻璃的网状结构遭到破坏, Yb<sup>3+</sup>周围晶体场强度增大, 其周边配位体结构的对称性发生变化.

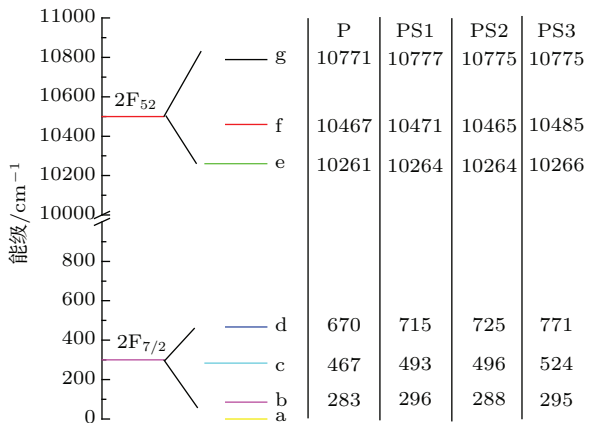


图5 (网刊彩色) 样品中Yb<sup>3+</sup>离子Stark分裂精细能级  
Fig. 5. (color online) Detailed Stark splitting manifolds of the studied glasses.

### 3.3 晶体场强和配位体结构对称性分析

SiO<sub>2</sub>的引入明显增大了Yb<sup>3+</sup>下能级Stark分裂, 表明Yb<sup>3+</sup>晶体场强和Yb<sup>3+</sup>离子周边配位体结构的非对称可能发生了变化. 由于仅存在简单的二能级结构, Yb<sup>3+</sup>离子不能像其他稀土离子一样通过计算Ω<sub>2</sub>, Ω<sub>4</sub>和Ω<sub>6</sub>值来表征其受晶体场强作用以及周围配位体的非对称性影响. 通过文献[19]可知, 根据Yb<sup>3+</sup>离子下能级的最大分裂值, 可以间接算出晶体场强参数张量N<sub>J</sub>, 以表征Yb<sup>3+</sup>离子受到的晶体场强作用大小, 其值可以通过下式计算求得

$$\Delta E_J = \left( \frac{3g_a^2}{g(g_a + 2)(g_a + 1)\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left| \prod_{k=2,4,6} \langle J || C^k || J \rangle \right|^{1/3} N_J, \quad (1)$$

其中, g<sub>a</sub>, g和ΔE<sub>J</sub>分别是指晶体场强引起Yb<sup>3+</sup>能级的简并度、<sup>2s+1</sup>L<sub>J</sub>能级总的简并度和J能级的

最大分裂能级的数值, 玻璃基质因素⟨J||C<sup>k</sup>||J⟩的大小与本身玻璃材料有密切的关系. 对于Yb<sup>3+</sup>:<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>能级, (1)式可以简化为

$$\Delta E_{(7/2)} = 0.245 N_J. \quad (2)$$

另外, Yb<sup>3+</sup>离子周边配位体结构的非对称是表征其受到玻璃网状结构的作用的一个重要参数. 由文献[20]可知, Yb<sup>3+</sup>的上能级<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>能级分裂产生的“e”和“f”的能级间距与总的能级分裂值的比值可以作为衡量Yb<sup>3+</sup>配位体偏离正八面体的程度即其配位体结构的非对称性.

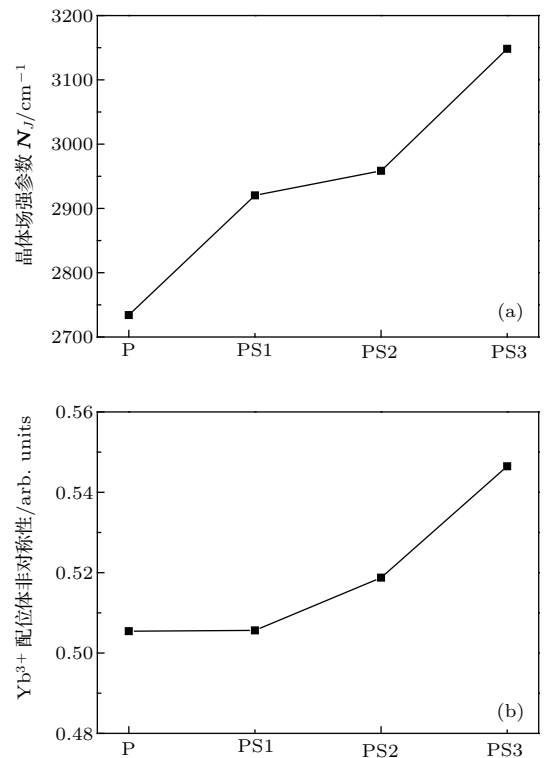


图6 (a) 晶体场强参数N<sub>J</sub>; (b) Yb<sup>3+</sup>周边配位体结构的非对称  
Fig. 6. (a) Scalar crystal field parameter N<sub>J</sub> of studied glasses; (b) asymmetry degree around Yb<sup>3+</sup> in studied glasses.

图6呈现了玻璃介质成分变化引起的Yb<sup>3+</sup>晶体场强参数的变化, 以及Yb<sup>3+</sup>离子周边配位体结构的非对称的变化. 随着SiO<sub>2</sub>引入量的增加, 二者都增大, 这与配位体和Yb<sup>3+</sup>之间的共价键增强、极化作用增大有关. 配位体对稀土离子的极化作用F与配位体基团中的中心阳离子M和氧负离子间的作用力成反比[21], M—O作用力可表示为F' = z<sub>1</sub>z<sub>2</sub>/a<sub>2</sub>, 其中z<sub>1</sub>和z<sub>2</sub>为阴离子和中心阳离子的电价, a为它们之间的距离. F'越大, 则F越



小.  $\text{Si}^{4+}$  离子对氧离子的作用力要小于  $\text{P}^{5+}$  离子对氧离子的作用力<sup>[22]</sup>, 因此当  $\text{SiO}_2$  含量增加时, 配位场对  $\text{Yb}^{3+}$  的作用力增大, 导致其周围晶体场强度和配位体结构非对称性的增大,  $\text{Yb}^{3+}$  下能级 Stark 分裂得到了明显的增大, 符合实验的预期目标. 在

此基础上, 我们期望在增大下能级 Stark 分裂的同时, 玻璃发射截面以及荧光寿命等光谱性不会下降, 从而得到性能均衡的玻璃样品. 通过测试以及计算得到如表 2 所列的不同成分的玻璃样品的物理和光谱性质.

表 2 玻璃样品的物理和光谱性质  
Table 2. Physical and spectroscopic properties of studied glasses.

Sample	$N_{\text{Yb}^{3+}}/10^{20}$ ions·cm <sup>-3</sup>	Density/g·cm <sup>-3</sup>	$T_g/^\circ\text{C}$	$\Delta\lambda_{\text{eff}}/\text{nm}$	$\sigma_{\text{emi}}/\text{pm}^2$	$\tau_f/\text{ms}$
P	2.61	2.98	466	36.99	0.56	2.02
PS1	2.52	2.86	473	38.24	0.55	2.17
PS2	2.64	2.85	478	38.33	0.57	2.24
PS3	2.77	2.83	488	41.08	0.56	2.25

分析可知,  $\text{SiO}_2$  引入后玻璃密度逐渐减小, 这是由于  $\text{SiO}_2$  的引入破坏了磷酸盐网状结构, 导致磷酸盐介质结构变疏松. 不同的是, 玻璃转变温度  $T_g$  随着  $\text{SiO}_2$  的引入逐渐增大, 这是由于  $\text{SiO}_2$  加入后硅氧四面体网络比磷氧四面体网络刚性更强, 网络交联度增大<sup>[23]</sup>.  $\Delta\lambda_{\text{eff}}$  为  $\text{Yb}^{3+}$  离子的荧光有效线宽, 与  $T_g$  的变化规律类似,  $\Delta\lambda_{\text{eff}}$  明显增大, 这是由于两种网络生成体共存, 造成荧光谱线的非均匀展宽, 这对于获得超短脉冲激光尤为重要. 在激光玻璃中,  $\sigma_{\text{emi}} \cdot \tau_f$  数值大小常被用来评估其增益性能, 其中  $\sigma_{\text{emi}}$  为受激发射截面,  $\tau_f$  为荧光寿命. 随着  $\text{SiO}_2$  的引入,  $\tau_f$  逐渐增大, 这是由于两种网络生成体共存造成了 Yb 的局域场强变化, 使荧光寿命变长, 而  $\sigma_{\text{emi}}$  基本保持, 因此玻璃样品的增益性能得到提升. 研究表明: 在磷酸盐玻璃中引入  $\text{SiO}_2$ , 不仅提高了  $\text{Yb}^{3+}$  离子在其中的 Stark 分裂特性, 也使其综合光谱性能得到了一定程度的改善. 对 PS 体系的玻璃进行更深入的研究, 则可能获得一种更适合作为高功率、高能量掺镱激光系统的增益介质材料.

## 4 结 论

本文在传统磷酸盐组分  $60\text{P}_2\text{O}_5-7.5\text{Al}_2\text{O}_3-15\text{K}_2\text{O}-17.5\text{BaO}-1\text{Yb}_2\text{O}_3$  的基础上进行  $\text{SiO}_2$  改性处理, 制备了改性的 PS 系列磷酸盐玻璃. 通过吸收光谱、荧光光谱和拉曼光谱间的比较分析, 确定了玻璃样品的荧光光谱中最大波长处的峰的属

性, 从而得到  $\text{Yb}^{3+}$  离子 Stark 分裂的精细能级结构. 结果表明:  $\text{SiO}_2$  的引入显著增大了  $\text{Yb}^{3+}$  离子下能级 Stark 分裂值, 10 mol% 和 20 mol% 的  $\text{SiO}_2$  分别将 Stark 分裂值从  $670 \text{ cm}^{-1}$  提高到  $725 \text{ cm}^{-1}$  和  $771 \text{ cm}^{-1}$ . 计算表明:  $\text{SiO}_2$  增大了  $\text{Yb}^{3+}$  离子的晶体场强以及其周边配位体结构的非对称. 同时, 改进的 PS 系列磷酸盐玻璃光谱性能也得到一定的改善, 因此有望成为优异的高功率、高能量掺镱激光系统的增益材料.

## 参考文献

- [1] Boulon G 2008 *J. Alloy. Compd.* **451** 1
- [2] Hornung M, Keppler S, Bödefeld R, Kessler A, Liebetrau H, Körner J, Hellwing M, Schorcht F, Jäckel O, Sävert A, Polz J, Arunachalam A K, Hein J, Kaluza M C 2013 *Opt. Lett.* **38** 718
- [3] Lin S B, Wang P F, She J B, Guo H T, Xu S N, Yu C L, Liu C X, Peng B 2014 *Chin. Phys. B* **23** 097801
- [4] Sun Y J, Lee C K, Xu J L, Zhu Z J, Wang Y Q, Gao S F, Xia H P, You Z Y, Tu C Y 2015 *Photon. Res.* **3** A97
- [5] Li J F, Gao P, Zheng L H, Su L B, Xu J, Liang X Y 2015 *Chin. Opt. Lett.* **13** 011403
- [6] Röser F, Loeser M, Albach D, Siebold M, Grimm S, Brand D, Schwuchow A, Langner A, Schötz G, Schönfeld D, Schramm U 2015 *Opt. Mater. Express* **5** 704
- [7] Wang J L, Wang X L, He B R, Zhu J F, Wei Z Y, Wang Y G 2015 *Chin. Phys. B* **24** 097601
- [8] Tian W L, Zhu J F, Wang Z H, Wang J L, Wei Z Y 2014 *Chin. Opt. Lett.* **12** 031401
- [9] Pirzio F, Cafiso S D D D, Kemnitzer M, Kienle F, Guandalini A, Au J A D, Agnesi A 2015 *J. Opt. Soc. Am. B* **32** 2321

- [10] Zhao H, Major A 2013 *Opt. Express* **21** 31846
- [11] Aballea P, Suganuma A, Druon F, Hostalrich J, Georges P, Gredin P, Mortier M 2015 *Optica* **2** 288
- [12] Fries C, Weitz M, Theobald C, Menar P V L O, Bartschke J, L'huillier J A 2015 *Conference on Solid State Lasers XXIV—Technology and Devices* San Francisco, February 7, 2015 93421O-1
- [13] Dai S X, Sugiyama A, Hu L L, Liu Z P, Huang G S, Jiang Z H 2002 *J. Non-Cryst. Solids* **311** 138
- [14] Koch R, Clarkson W A, Hanna D C, Jiang S, Myers M J, Rhonehouse D, Hamlin S J, Griebner U, Schönengel H 1997 *Opt. Commun.* **134** 175
- [15] Haumesser P H, Gaumé R, Viana B, Antic-Fidancev E, Vivien D 2001 *J. Phys.-Condens. Mat.* **13** 5427
- [16] Zhang L Y, Xue T F, He D B, Guzik M, Boulon G 2015 *Opt. Express* **23** 1505
- [17] Yang B H, Liu X Q, Wang X, Zhang J J, Hu L L, Zhang L Y 2014 *Opt. Lett.* **39** 1772
- [18] Guyot Y, Canibano H, Goutaudier C, Novoselov A, Yoshikawa A, Fukuda T, Boulon G 2006 *Opt. Mater.* **28** 1658
- [19] Auzel F 2001 *J. Lumin.* **93** 129
- [20] Robinson C C, Fournier J T 1970 *J. Phys. Chem. Solids* **31** 895
- [21] Gan F X 1995 *J. Non-Cryst. Solid.* **184** 9
- [22] Gan F X 1982 *Optical Glass* (Vol. 1) (Beijing: Science Press) p63 (in Chinese) [干福熹 1982 光学玻璃(上卷)(北京: 科学出版社) 第 63 页]
- [23] Lee E T Y, Taylor E R M 2006 *Opt. Mater.* **28** 200

# Effect of SiO<sub>2</sub> on the Stark splitting enlargement of Yb<sup>3+</sup> in phosphate glass\*

Wang Peng<sup>1)2)</sup> Wang Chao<sup>1)2)</sup> Hu Li-Li<sup>1)</sup> Zhang Li-Yan<sup>1)†</sup>

1) (Research and Development Center of High Power Laser Components, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

2) (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

( Received 4 November 2015; revised manuscript received 20 December 2015 )

## Abstract

Up to now, high-energy large-scale Yb<sup>3+</sup> laser has still faced to the fact that no proper gain media are available, though researchers made a more than ten year effort for it. Yb:fluorophosphate glass is the only material used in a laser system, reaching an output of more than 10 TW. As is well known, the thermal blocking of Yb<sup>3+</sup> laser is a bottleneck in laser operation, which is closely related to the Stark splitting of Yb<sup>3+</sup> in a gain medium. Conventional Yb:phosphate glass has the advantages in Yb<sup>3+</sup> concentration, lifetime and cross section over silicate glass, however, its small Stark splitting is the main drawback that induces difficulties in realizing laser output at room temperature. Yb:phosphate glass will be a good gain medium for high power Yb<sup>3+</sup> laser if the Stark splitting is improved. This study focuses on the enlargement of the Yb<sup>3+</sup> Stark splitting in phosphate glass by introducing SiO<sub>2</sub>, thereby achieving a large Stark splitting property compared with the phosphate glass. The glass 60P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-7.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15K<sub>2</sub>O-17.5BaO-1Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is used as the base glass, and the modified glass denoted as PS is obtained by doping a certain amount of SiO<sub>2</sub>. Such a glass is prepared by the conventional melting-quenching method. Lorentz fitting is performed to the absorption and fluorescence spectra for determining the Stark splitting scheme. Raman spectrum is used for the auxiliary judgment of the attributions of the different spectroscopic bands. Then the results are confirmed by the barycenter law of Yb<sup>3+</sup> ion. Investigations show that the addition of SiO<sub>2</sub> can enlarge the Stark splitting obviously from the original 670 to 771 cm<sup>-1</sup> in PS3. Scalar crystal field parameter  $N_J$  and asymmetry degree around Yb<sup>3+</sup> are also increased due to SiO<sub>2</sub> incorporation. Meanwhile, spectroscopic properties of PS series glasses, such as fluorescence effective line width ( $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ ) and fluorescence lifetime ( $\tau_f$ ), are moderately enhanced. The glass transition temperature is improved greatly, which is very valuable for high power Yb<sup>3+</sup> laser. These results suggest that the introduction of a second network former is an effective way to enlarge the Stark splitting of Yb<sup>3+</sup> in phosphate glass. Next, our investigation will focus on preparing the high-homogeneity SiO<sub>2</sub> modified phosphate glasses and the corresponding laser experiments.

**Keywords:** Yb<sup>3+</sup>-material, Stark splitting, phosphate glass

**PACS:** 78.55.Qr, 78.55.-m, 78.30.-j

**DOI:** 10.7498/aps.65.057801

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61177083).

† Corresponding author. E-mail: [jndxzy@hotmail.com](mailto:jndxzy@hotmail.com)