

文章编号: 1001-3806(2011)05-0712-03

Yb³⁺ 掺杂硅酸盐激光玻璃的制备及其特性研究

董高明¹, 侯蓝田^{1,2*}, 黄 钢¹, 胡慧军¹, 周桂耀^{1,2}

(1. 燕山大学 红外光纤与传感研究所, 秦皇岛 066004; 2. 燕山大学 亚稳材料制备技术与科学重点实验室, 秦皇岛 066004)

摘要: 为了制备 Yb³⁺ 掺杂硅酸盐激光玻璃, 并对其激光特性进行分析, 采用富氧气氛下的非化学气相沉积高温熔融工艺, 通过 Fuchbauer-Ladenburger 方法, 进行了理论分析和实验验证, 取得了所制备硅酸盐激光玻璃的吸收光谱和荧光光谱数据。结果表明, 在 850nm ~ 1100nm 近红外波段为吸收区域, 有一宽带吸收峰; 吸收主峰位于 978nm, 次峰位于 919nm; 其荧光主峰位于 1018nm, 次峰位于 970nm, 并理论计算了 Yb³⁺ 的吸收截面面积、受激发射截面面积及其荧光寿命等特征参量。这一结果对硅酸盐激光玻璃的特性分析是有帮助的, 所制备的玻璃材料能够满足激光玻璃的使用要求。

关键词: 材料; 激光技术; Yb³⁺ 掺杂硅酸盐激光玻璃; 非化学气相沉积高温熔融; 吸收光谱; 荧光光谱

中图分类号: TN244 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1001-3806.2011.05.036

Preparation and properties of Yb³⁺-doped silicate laser glass

DONG Gao-ming¹, HOU Lan-tian^{1,2}, HUANG Gang¹, HU Hui-jun¹, ZHOU Gui-yao^{1,2}

(1. Institute of Infrared Fiber and Sensors, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China; 2. Key Laboratory of Material Fabrication Technology and Science, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: In order to prepare Yb³⁺-doped silicate laser glass and analyze its laser characteristics, based on the non-chemical vapor deposition high temperature melting process in an oxygen-enriched atmosphere, the data of the absorption and fluorescence spectra of the glass were obtained according to Fuchbauer-Ladenburger (F-L) method. It can be concluded that there are board-band absorption peaks in the absorption band of 850nm ~ 1100nm near-infrared wavelengths. The main absorption peak is at 978nm and the sub-peak value is at 919nm respectively, the main fluorescent peak is at 1018nm with the sub-peak value at 970nm. The integrated absorption cross section, stimulated emission cross section and fluorescent lifetime of Yb³⁺ were calculated theoretically. This result is useful to characteristic analysis of silicate laser glass. The comprehensive test results show that they can meet the application requirements of laser glass.

Key words: materials; laser technique; Yb³⁺-doped silicate laser glass; no chemical vapor deposition high temperature melting; absorption spectrum; fluorescence spectrum

引 言

激光材料常由掺杂离子(活性离子)和基质材料组成。活性离子通常是稀土离子或过渡金属离子^[1]。Yb³⁺能级结构简单,其电子构型为 4f¹³,只存在低能级²F_{7/2}与激发态能级²F_{5/3},它们分别有 4 个子能级和 3 个子能级,而且 Yb³⁺的吸收谱和发射谱主要取决于玻璃光纤的物质组成^[2],不存在转换发光和激发态吸收及浓度淬灭,从而极大降低了材料的热负荷,具有高的能量转换效率, Yb³⁺的荧光寿命长,有利于储存能量^[3,4],所以 Yb³⁺激光玻璃被视为发展高效率、高功率

激光器的一个主要途径。近年来, Yb³⁺掺杂硅酸盐激光玻璃已经引起了人们的极大关注。对于基质材料,硅酸盐玻璃组分稳定,具有良好的化学稳定性、热稳定性和高的机械强度。是基质材料中最为常用的玻璃系统^[5-8]。

作者采用非化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)高温熔融工艺制备了 Yb³⁺掺杂硅酸盐激光玻璃,并测试了玻璃样品的吸收特性与荧光特性,在理论上计算了玻璃的积分吸收截面和受激发射截面,荧光寿命等光谱参量。

1 实 验

1.1 激光玻璃材料制备

实验中,材料的配比采用表 1 所示的比例配方。其中, SiO₂, Al₂O₃ 为分析纯,质量分数高于 0.90; Yb₂O₃ 为光谱纯,质量分数高于 0.9999。

作者简介:董高明(1984-),男,硕士研究生,现主要从事掺杂光纤及其光谱特性分析的研究。

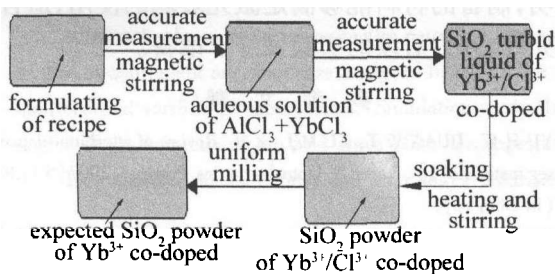
* 通讯联系人。E-mail: hlt8068853@163.com

收稿日期:2010-10-20;收到修改稿日期:2010-11-26

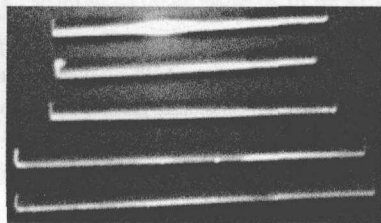
Table 1 Proportioning of Yb³⁺-doped silicate laser glass(mass fraction)

$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{Yb}_2\text{O}_3)$
0.9406	0.0495	0.0099

在配比材料的实验中,采用溶液掺杂法。首先按配方精确称量六水合氯化镱和六水合氯化铝粉末,使其先后溶于少量酒精水溶液中,使用磁力搅拌器使之成为一透明溶液,按配方称量高目数的 SiO₂ 石英晶体粉末,分批次加入,在此过程中几次加入酒精,使悬浊液始终处于均匀搅拌状态,从而使其充分均匀的混合,当酒精水分逐渐减少时注意观察,待其即将蒸干时,停止加热和搅拌。将半干燥的粉末放入烘箱进行烘干,温度保持在 80℃~100℃ 之间,缓慢加热有利于酒精水分的蒸发,同时也较为有效地避免粉末的团聚。使用乙醇水溶液进行溶液掺杂。优点在于乙醇的良好挥发性,能够极大缩短加热干燥工艺的时间。待其材料中的水分充分蒸发后,将其从烘箱中取出,放置于玛瑙研钵中均匀研磨。其设计过程如图 1 所示。

Fig. 1 Preparation process of Yb³⁺-doped silicate laser glass

对材料做好充分混合后,采用富氧气氛下的高温熔融的方法来烧制硅酸盐激光玻璃。该方法是近来发展起来的新技术,能够完全使材料充分熔融,烧制完成后,将玻璃切割、抛光加工,得到的玻璃样品澄清透明,无结核与气泡,用于各种性能测试。经切割抛光后的样品如图 2 所示。

Fig. 2 Specimens of Yb³⁺-doped silicate laser glass

1.2 性能测试

用 Archimedes 法测量玻璃样品的密度,用阿贝尔折射仪测量玻璃的折射率。用 AVANTES B. V 公司生产的 Avaspec-NIR256-NIR-2.5 光谱仪(测量范围:200nm~1100nm)测试 Yb³⁺ 掺杂激光玻璃样品的吸收光谱,得到其吸收主峰位于 978nm。对荧光光谱的测试,首先使用钛宝石激光器,将波长 978nm 激光注入,在功率为 0.2W

下测试荧光光谱,然后用德国生产的 Femtosecond Pulsed Fiber Laser(product model:FPL-04TTYSU11)测试了材料在不同大功率下的荧光光谱情况。

2 实验结果与分析

2.1 光谱参量分析

根据 Judd-Ofelt 理论,对于 Yb³⁺ 掺杂激光玻璃而言,吸收截面 σ_{abs} 和积分吸收截面 Σ_{abs} 是基本光谱参量。其中,吸收截面 σ_{abs} 有如下公式:

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{2.303 \lg(I_0/I)}{Nl} \quad (1)$$

式中, I_0 为入射光强度; I 为透射光强度; N 为掺杂 Yb³⁺ 浓度; l 为样品厚度。

研究表明,掺 Yb³⁺ 玻璃受激发射截面主要取决于积分吸收截面,玻璃的积分吸收截面越大,相应的受激发射截面就越大。根据 Fuchbauer-Ladenburg (F-L) 法^[9-11],积分吸收截面的公式定义为:

$$\Sigma_{\text{abs}} = \int \sigma_{\text{abs}}(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

受激发射截面的公式定义为:

$$\sigma_{\text{p}} = 4\Sigma_{\text{abs}}/3\Delta\lambda_{\text{eff}} \quad (3)$$

式中,

$$\Delta\lambda_{\text{eff}} = \int I(\lambda) d\lambda / I_{\text{max}} \quad (4)$$

式中, $I(\lambda)$ 和 I_{max} 分别为波长 λ 处的荧光强度和峰值处的荧光强度。

Yb³⁺ 掺杂硅酸盐激光玻璃的荧光寿命^[12] 计算如下:

$$t_{\text{rad}} = 1/A_{\text{rad}} \quad (5)$$

式中, A_{rad} 为自发辐射跃迁概率,有:

$$A_{\text{rad}} = \frac{32\pi c}{3\lambda^4} n^2 \Sigma_{\text{abs}} = \frac{8\pi n^2}{\lambda_p} \Sigma_{\text{abc}} \quad (6)$$

式中, $\bar{\lambda}$ 为吸收带平均波长; n 是对应 $\bar{\lambda}$ 的折射率, λ_p 为峰值波长。

2.2 实验结果分析

图 3、图 4、图 5 分别为 Yb³⁺ 掺杂硅酸盐激光玻璃的吸收光谱图和 0.2W、75W 功率下的材料荧光光谱图。

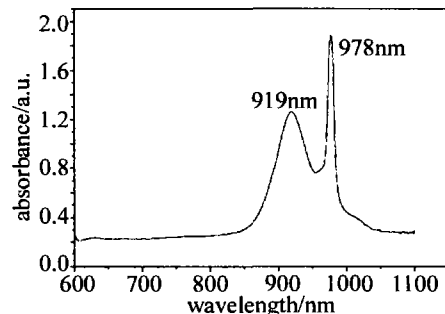


Fig. 3 Absorption spectrum of the specimen

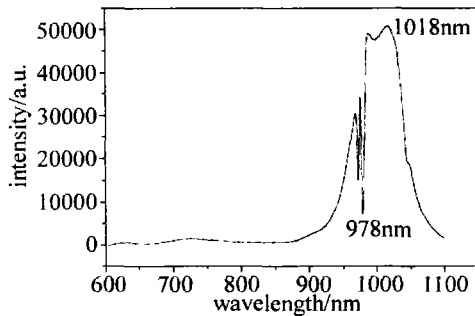


Fig. 4 Fluorescent spectrum of the specimen at 0.2W power

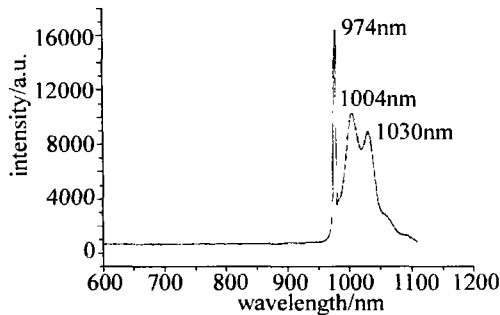
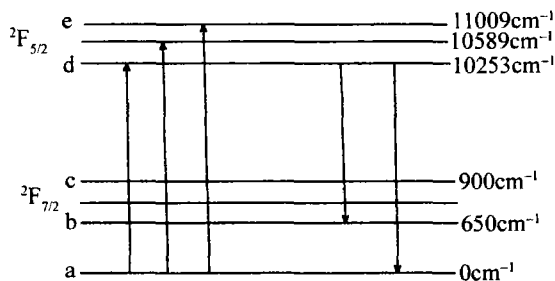


Fig. 5 Fluorescent spectrum of the specimen at 75W power

由图3可知,此种材料在850nm~1100nm近红外波段为吸收区域,有一宽带吸收峰,吸收主峰位于978nm处,吸收次峰位于919nm处。图6所示为 Yb^{3+} 在玻璃介质中的能级分裂情况。978nm处的吸收峰对应于 Yb^{3+} 能级图中 Stark 能级 a \rightarrow d 的跃迁,即基态 $^2\text{F}_{7/2}$ 和激发态 $^2\text{F}_{5/2}$ 两能级的最低 Stark 能态之间的跃迁。Stark 能级 e 对应吸收曲线中 919nm 处的吸收峰,在 Yb^{3+} 掺杂激光玻璃的吸收光谱中,都会出现 978nm 处吸收峰,次峰位置是受周围离子作用引起的非均匀展宽和电子振动决定。

Fig. 6 Simplified energy level diagram of Yb^{3+}

从荧光光谱图图4可以看出,荧光区域在930nm~1100nm处,样品主峰位于1018nm处,次峰位于970nm处。样品材料在850nm~1100nm段为吸收区域,为一宽带吸收峰,吸收主峰位于978nm处,将波长978nm激光注入(功率0.2W),得到如图4所示的荧光光谱图,在978nm处有明显的吸收,后面的荧光峰非常明显,效果非常理想。图5是用 Femtosecond Pulsed Fiber Laser 在75W下所激发的荧光光谱图,其中,抽运光为974nm,材料的荧光峰在1004nm和1030nm,这表明了材料具有良好的激光特性。由

理论计算可得 Yb^{3+} 掺杂硅酸盐激光玻璃的激光特性参量,如表2所示。

Table 2 Optical properties of Yb^{3+} -doped glass

Yb^{3+} concentration/(ions \cdot cm^{-3})	1.108×10^{21}
sample size/cm	4
$\Sigma_{\text{abs}}/\text{pm}^3$	3.07×10^4
$\Delta\lambda_{\text{eff}}/\text{nm}$	97.47
λ_p/nm	975
$\sigma_{\text{abs}}(\lambda_p)/\text{pm}^2$	0.987
σ_p/pm^2	0.419
t_{rad}/ms	0.578

3 结论

采用富氧气氛下的非 CVD 高温熔融工艺制备了 Yb^{3+} 掺杂硅酸盐激光玻璃,测试了吸收光谱和荧光光谱,由吸收光谱得出:样品的吸收主峰位于978nm处,次峰位于919nm处;荧光光谱表明,材料在978nm有明显的吸收,荧光主峰位于1018nm处,次峰位于970nm处,并计算出了 Yb^{3+} 掺杂硅酸盐激光玻璃的积分吸收截面、受激发射截面、荧光寿命等参量。测试结果表明,制备的材料能够满足激光玻璃的使用,适合拉制成光纤,并为后续的实验做好了准备。

参 考 文 献

- [1] YU H W, DUAN W T, XU M J, *et al.* Review of ytterbium-doped laser materials[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2007(5): 30-41 (in Chinese).
- [2] CHE J B, YANG Y P, LIU Sh, *et al.* Gain sum arization of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped phosphate glass fiber amplifiers[J]. *Laser Technology*, 2006, 30(1): 82-85 (in Chinese).
- [3] JOSE N P. Super fluorescence from Yb and Yb-Er-doped phosphate llurite glass fiber[J]. *Optical Fiber Technology*, 2008, 14(4): 275-280.
- [4] YANG J H, DAI Sh X, WEN L, *et al.* Spectroscopic properties of erbium-doped bismuth-based glass[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2002, 31(11): 1382-1386 (in Chinese).
- [5] FAN T Y. Heat generation in Nd:YAG and Yb:YAG[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1993, 29(6): 1457-1459.
- [6] MAO Y L, DENG P Zh, GAN F X, *et al.* Spectroscopic properties of Yb^{3+} in phosphate glass [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2002, 23(2): 152-156 (in Chinese).
- [7] LIN A X, DAI N L, HU L L, *et al.* Physical and spectroscopic properties of Yb^{3+} -doped germanosilicate glasses[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2004, 32(5): 620 (in Chinese).
- [8] QIU G M. Ytterbium-doped laser glass[J]. *Chinese Rare Earths*, 2004, 25(2): 73 (in Chinese).
- [9] WEBER W J, LYNCH J E, BLACHBURN D H, *et al.* *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1983, 19(10): 1600-1608.
- [10] ZOU X L, TORATANI H. Evaluation of spectroscopic properties of Yb^{3+} -doped glass[J]. *Physics Review*, 1995, B52(22): 15889-15897.
- [11] TAKEBE H, MURATA T, MORINAGA K. Compositional dependence of absorption and fluorescence of Yb^{3+} in oxide glasses[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, 79(3): 681.
- [12] LAURA D D, STEPHEN A P, CHASE L L, *et al.* Evaluation of absorption and emission properties of Yb^{3+} -doped crystal for laser applications[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1993, 29(4): 1179-1191.