

文章编号:1673-9981(2010)04-0363-05

WO₃ 含量和除水工艺对 Tm³⁺ 掺杂的硝酸盐玻璃 1.8 μm 发光的影响

张伟南, 袁 健, 陈东丹

(华南理工大学光通讯材料研究所, 特种功能材料及其制备新技术教育部重点实验室, 广东 广州 510640)

摘 要:本文研究了(90-x)TeO₂-xWO₃-3ZnO-6La₂O₃-1Tm₂O₃ [(x=10%, 20%, 30%, 40%)(摩尔分数)]硝酸盐玻璃(以下简称 TWZL 玻璃)的热稳定性和光谱性质, 讨论了 WO₃ 含量和除水工艺对 1.8 μm 发光的影响. 研究发现: 掺入一定量的 WO₃ 不但可以改善玻璃的热稳定性和提高玻璃转变温度(T_g), 而且会增强 Tm³⁺ 的 1.8 μm 发光. 但是当 WO₃ 含量超过 30% 时, 玻璃热稳定性恶化, 出现析晶现象. 除水工艺对发光的影响明显, 通入一段时间的氧气可以有效提高 Tm³⁺ 的 1.8 μm 发光. 实验研究表明, 60TeO₂-30WO₃-3ZnO-7La₂O₃ 玻璃是一种理想的 2.0 μm 波段激光器的基质材料.

关键词:硝酸盐玻璃; Tm³⁺ 掺杂; 热稳定性; 光谱性能

中图分类号: TB302.4

文献标识码: A

2.0 μm 波段激光具有容易被生物组织吸收, 高的外科手术精度, 对人眼安全, 覆盖重要分子吸收带和对大气穿透能力强等特点^[1-4], 能够应用于人眼安全激光雷达、生物医疗、大气监测等领域^[5-6], 是近年来国际上的研究热点.

目前, 2.0 μm 波段光纤研究的重点是 Tm³⁺ 掺杂的石英玻璃光纤, 但由于石英玻璃光纤本身固有的特点, 如稀土离子掺杂浓度低、无辐射跃迁几率大等导致其在 2.0 μm 波段发光效率和激光输出功率较低. 与石英玻璃相比, 硝酸盐玻璃基质具有适中的最大声子能量(约 780 cm⁻¹), 较高的稀土离子溶解能力和较高的折射率(约 2.05)等优点, 有望在 2.0 μm 波段实现激光的高功率输出, 实现激光器的小型化^[7-8].

TeO₂-ZnO-Na₂O 系统具有较大的成玻范围, 组成比例容易调节. 最近几年, F. Fusari, Billy Richards, Yuen Tsang 等人已经在掺杂 Tm³⁺, Tm³⁺/Yb³⁺, Tm³⁺/Ho³⁺ 和 Tm³⁺/Ho³⁺/Yb³⁺ 的 TeO₂-ZnO-Na₂O 系统中实现了数毫瓦的 2.0 μm 激光输

出^[8-11]. 但是该系统的抗析晶热稳定性能较差, 并且 T_g 较低^[12]. 此外, 硝酸盐玻璃中的 OH⁻ 杂质也会对 Tm³⁺ 1.8 μm 发光产生猝灭^[13], 极大地限制了高功率激光的输出^[8]. 有研究表明, WO₃ 的引入可以显著改善玻璃的抗析晶热稳定性能和提高玻璃化转变温度 T_g^[14]. 本文研究了不同 WO₃ 含量和除水工艺对 Tm³⁺ 掺杂的硝酸盐玻璃 1.8 μm 发光的影响, 并探讨了 Tm³⁺ 离子在该玻璃体系中的发光机制.

1 实 验

制备了组成为(90-x)TeO₂-xWO₃-3ZnO-6La₂O₃-1Tm₂O₃ [(x=10%, 20%, 30%, 40%)(摩尔分数)]的玻璃样品, 依次命名为 TWZL10, TWZL20, TWZL30, TWZL40. TeO₂, La₂O₃ 和 Tm₂O₃ 纯度均为 99.99%. WO₃ 和 ZnO 为分析纯. 按配方精确称取混合料 15 g, 混合均匀后倒入铂金坩锅中, 在 850 °C 下熔化 25 min 后, 通入 5 min 高纯氧气除

收稿日期: 2010-10-20

作者简介: 张伟南(1954—), 男, 实验师, 高中.

水。然后将玻璃液倒入预先加热的不锈钢模具中成型。成型好的玻璃块放入 400 °C 退火炉中,保温 3 h,随炉冷却至室温。将退火后的玻璃研磨抛光,加工成 15 mm×10 mm×1.5 mm 的玻璃片,用于荧光光谱测试。

玻璃样品的荧光光谱采用法国 Jobin Yvon 公司的 TRIAX320 型荧光光谱仪测试,测量范围为 1300~2200 nm,用 808 nm 激光二极管(LD)作为激发源。密度采用阿基米德排水法测量。玻璃的折射率采用 Metricon 2010 型棱镜耦合仪进行测量。用德国 Netzsch 公司的 STA449C Jupiter 型同步综合热分析仪进行差示扫描分析测试,升温速率为 10 °C/min。玻璃的拉曼光谱采用英国 Renishaw 公司生产的 R-100 型显微拉曼光谱仪来测试,光源为 514.5 nm 氩离子激光器,测试范围为 200~1200 cm^{-1} 。所有测试都在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 硝酸盐玻璃的热力学稳定性

玻璃的抗析晶热力学稳定性通常采用初始析晶温度(T_g)与玻璃化转变温度(T_x)的差值即 ΔT 来判断。 ΔT 越大,表明玻璃的抗析晶热稳定性越好,越有利于预制棒制备和光纤的拉制。一般而言, $\Delta T > 100$ °C 的玻璃可以满足常规的拉丝工艺要求。图 1 和图 2 分别为不同 WO_3 含量 TWZL 玻璃的 DTA 曲线和拉曼光谱,表 1 为玻璃样品的 T_g , T_x , ΔT , 密度和折射率。

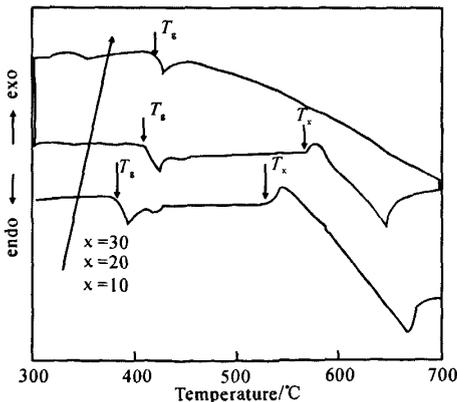


图 1 不同 WO_3 含量 TWZL 玻璃的 DTA 曲线

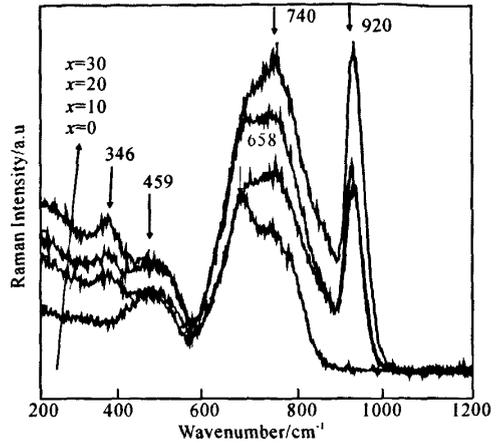


图 2 不同 WO_3 含量 TWZL 玻璃的拉曼光谱

表 1 TWZL 玻璃样品的 T_g , T_x , ΔT , 密度和折射率

样品编号	T_g /°C	T_x /°C	ΔT /°C	密度 /($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	折射率 ($\lambda=633 \text{ nm}$)
TWZL10	382	530	148	5.904	2.11617
TWZL20	410	568	158	6.095	2.12308
TWZL30	424	—	—	6.263	2.12867

从图 1 和表 1 可以看出,随着 WO_3 含量的增加, T_g 逐渐增加。当 WO_3 含量为 30% 时, T_g 达到最大值 424 °C,没有观察到明显的析晶峰。但是当 WO_3 含量增至 40% 时,玻璃出现了析晶。图 2 中可以观察到 346, 459, 658, 740, 920 cm^{-1} 等几个拉曼谱带,分别对应于 $[\text{WO}_6]$ 六面体中 W-O-W 弯曲振动,共顶联接的硝酸盐结构单元中 Te-O-Te 伸缩振动, $[\text{TeO}_4]$ 双三角锥体结构中 Te-O 的伸缩振动, $[\text{TeO}_3]$ 三角锥体和畸变的 $[\text{TeO}_{3+1}]$ 三角锥体中 Te-O 和 Te=O 双键的弯曲振动, $[\text{WO}_4]$ 四面体中 W-O 单键和 $[\text{WO}_6]$ 八面体中 W=O 双键的伸缩振动^[15-17]。从图 2 可以看出,740 和 920 cm^{-1} 拉曼谱带随 WO_3 含量增加而增强,表明随着 WO_3 含量的增加,Te-O-Te 联接的减少,而 W 以 $[\text{WO}_4]$ 四面体进入网络,起补网的作用,使得玻璃结构致密化,这可以从表 1 中密度随 WO_3 含量增加而增大得到证实。此外,W-O 键的强度(672 kJ/mol)远大于 Te-O 键的强度(376 kJ/mol)^[16],也会导致热稳定性和 T_g 温度的提高。另一方面 TeO_2 的交联密度为 2 而 WO_3 的交联密度为 3^[16],因此 WO_3 的引入提高了

玻璃网络结构的致密度,从而改善热稳定性.但是当WO₃含量超过一定值后,由于Te-O-Te连接的减少,以及过量的WO₃诱导的分相现象,使热稳定性恶化,甚至出现析晶.

2.2 荧光光谱

在808 nm 半导体激光器激发下,TWZL 玻璃样品的荧光光谱如图3所示.

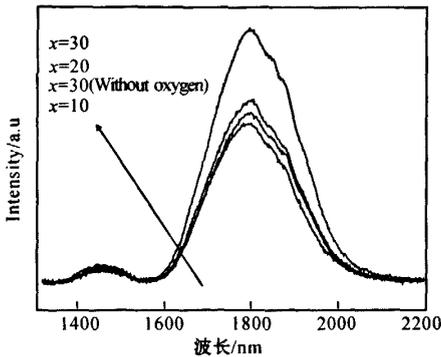


图3 TWZL玻璃的荧光光谱

从图3中可以看出在波长1300~2200 nm 范围内存在1450 nm 和1800 nm 两个发光带,分别对应于Tm³⁺离子的³H₄→³F₄和³F₄→³H₆跃迁.相对于1.8 μm的发光强度,1.45 μm 发光很弱.由Tm³⁺的能级图(图4)可知,这可能是由于Tm³⁺之间发生了³H₄+³H₆→²³F₄交叉弛豫,导致³H₄→³F₄辐射跃迁减小,而³F₄→³H₆辐射跃迁增加.

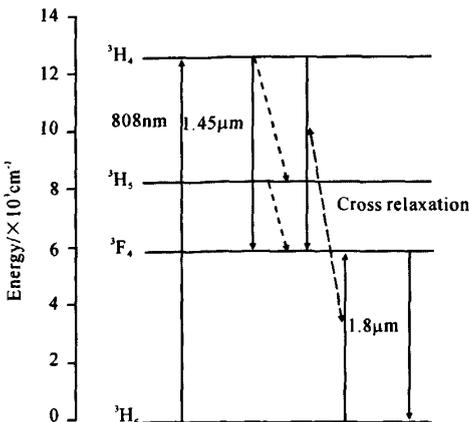


图4 Tm³⁺的能级简图

在808 nm 泵浦光激发下,Tm³⁺通过基态吸收,由³H₆能级跃迁至³H₄能级.³H₄能级上的粒子可以辐射跃迁到³F₄能级,发出1.45 μm 的光;也可以通过两个主要途径弛豫到³F₄能级:一是从³H₄能级无辐射弛豫到³F₄能级;二是通过Tm³⁺之间发生的³H₄+³H₆→²³F₄交叉弛豫,在³F₄能级形成布居.最后,Tm³⁺离子由³F₄能级辐射跃迁到³H₆能级,发出1.8 μm 的光.由图4可知,³H₄能级与³H₅能级的能量差为4370 cm⁻¹,而TWZL玻璃的最大声子能量为920 cm⁻¹左右,这表明至少需要5个声子辅助才能完成³H₄→³H₅多声子辅助的无辐射跃迁过程.因而发生该过程跃迁是非常困难的,在TWZL玻璃基质中可以忽略.由图4可知,³H₄→³F₄跃迁与³F₄→³H₆跃迁的能量失配为845 cm⁻¹.这表明只需要1个声子辅助就能够实现³H₄+³H₆→²³F₄交叉弛豫过程.因此,Tm³⁺之间的交叉弛豫过程很容易发生.这也解释了为什么TWZL玻璃基质中1.45 μm 发光弱而1.8 μm 发光强.从图3可以看出,随着WO₃含量的增加,1.45 μm 的发光强度和峰值几乎不发生变化,而1.8 μm 的发光强度明显提高.这主要是由于随着WO₃含量的增加,一方面使基质玻璃的最大声子能量从740增加到920 cm⁻¹.最大声子能量的提高,有利于弥补³H₄→³F₄跃迁与³F₄→³H₆跃迁的能量失配,提高Tm³⁺之间的交叉弛豫,最终实现较强的1.8 μm 发光.另一方面,随着WO₃含量的增加,玻璃的折射率逐渐增加,有利于提高Tm³⁺对泵浦光的吸收效率,从而提高发光强度.^[12]

另外,图3还比较了TWZL30玻璃通入5 min 氧气与不通氧气的1.8 μm 发光.从图3中可以看出,通入氧气可以明显提高其发光强度.这主要是因为一方面通入氧气可以减少羟基的含量,从而降低了Tm³⁺与羟基之间能量传递导致的能量损耗^[18];另一方面,通入氧气会在玻璃熔体中产生鼓泡作用,使Tm³⁺离子分布更加均匀,减少了因局部Tm³⁺浓度过大而发生的能量猝灭过程,也有利于提高1.8 μm 的发光强度.

4 结论

在TeO₂-ZnO-La₂O₃系统玻璃中引入适量的网络中间体WO₃,利用它对网络的修复作用,可以改

善玻璃的热稳定性,其 T_g 最大值达到 424 °C,没有观察到明显的析晶峰.随着 WO_3 含量的增加,玻璃的转变温度 T_g 和初始析晶温度 T_x 移向高温区.同时, WO_3 的引入也会使基质玻璃的最大声子能量从 740 提高到 920 cm^{-1} ,增加了 Tm^{3+} 间的交叉驰豫,导致 Tm^{3+} 的 1.8 μm 发光增强.另外,氧气的通入会减少羟基的含量以及使 Tm^{3+} 分布更加均匀,也能显著地改善 Tm^{3+} 的 1.8 μm 发光.研究结果表明,60 TeO_2 -30 WO_3 -3 ZnO -7 La_2O_3 玻璃是一种理想的 2.0 μm ^[13] 波段激光器的基质材料.

参考文献:

- [1] 杨昆,任秋实,魏石刚,等. 2 μm 铥(Tm)激光器在生物医学中的应用[J]. 激光与光电子学进展, 2005, 42(9): 52.
- [2] 冯宇彤,孟俊清,陈卫标. 人眼安全全固态激光器研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2007, 44(10): 33.
- [3] 吴月,翟刚,姚治海. 2 μm 激光器的发展状况[J]. 激光杂志, 2008, 29(4): 1.
- [4] 刘沛沛,白杨,任兆玉,等. 2 μm 光纤激光器的研究进展[J]. 红外与激光工程, 2009, 38(1): 45.
- [5] ZHANG W J, ZHANG Q Y, CHEN Q J, et al. Enhanced 2.0 μm emission and gain coefficient of transparent glass ceramic containing $BaF_2:Ho^{3+}, Tm^{3+}$ nanocrystals[J]. Optics Express, 2009, 17(23): 20952-20957.
- [6] DIRK T K, VERENA O, RALF B, et al. Potential of a new cw 2 μm laser scalpel for laparoscopic surgery[J]. Medical Laser Application, 2007, 22: 139-145.
- [7] BILLY D, RICHARDS O, SHEN Shao-xiong, et al. Spectroscopy of Tm-Ho co-doped tellurite glass for mid-IR fibre lasers in 1.8-2.2 μm [J]. Proc of SPIE, 2005, 5984: 598407-1.
- [8] RICHARDS B, TSANG Y, BINKS D, et al. ~ 2 μm Tm^{3+}/Yb^{3+} -doped tellurite fibre laser[J]. Mater Electron, 2009, 20: 317.
- [9] FUSARI F, LAGATSKY A A, RICHARDS B, et al. Spectroscopic and lasing performance of Tm^{3+} -doped bulk TZN and TZNG tellurite glasses operating around 1.9 μm [J]. Optics Express, 2008, 16(23): 19146-19151.
- [10] TSANG Yuen, RICHARDS B, BINKS D, et al. Tm^{3+}/Ho^{3+} codoped tellurite fiber laser[J]. Optics Express, 2008, 33(11): 1282-1284.
- [11] TSANG Y, RICHARDS B, BINKS D, et al. A $Yb^{3+}/Tm^{3+}/Ho^{3+}$ triply-doped tellurite fibre laser[J]. Optics Express, 2008, 16(14): 10690-10695.
- [12] GEBAVI H, MILANESE D, LIAO Gui-hua, et al. Spectroscopic investigation and optical characterization of novel highly thulium doped tellurite glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2009, 355: 549-550.
- [13] RICHARDS B, JHA A, TSANG Y, et al. Tellurite glass lasers operating close to 2 μm [J]. Laser Physics Letters, 2010, 7(3): 79.
- [14] FENG Xian, QI Chang-hong, LIN Feng-ying, et al. Tungsten-tellurite glass: a new candidate medium for Yb^{3+} -doping[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, 256&257: 374.
- [15] HEO J, LAM D, SIGEL G H, et al. Spectroscopic analysis of the structure and properties of alkali tellurite glasses[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1992, 75(2): 277-281.
- [16] UPENDER G, VARDHANI C P, SURESH S, et al. Structure, physical and thermal properties of WO_3 - GeO_2 - TeO_2 glasses [J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 121: 335-341.
- [17] HIMEI Y, OSAKA A, NANBA T, et al. Coordination change of Te atoms in binary tellurite glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1994, 177(1): 164-169.
- [18] EHRMANN P R, CARLSON K, CAMPBELL J H, et al. Neodymium fluorescence quenching by hydroxyl groups in phosphate laser glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 349: 105-114.

Effect of WO₃ content and removing water process on the 1.8 μm emission in the Tm³⁺ doped tellurite glass

HANG Wei-nan, YUAN Jian, CHEN Dong-dan

(*Institute of Optical Communication Materials and MOE Key Lab of Specially Functional Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*)

Abstract: In this paper, we report the tellurite glass with the molar composition of $(90-x)\text{TeO}_2-x\text{WO}_3-3\text{ZnO}-6\text{La}_2\text{O}_3-1\text{Tm}_2\text{O}_3$ ($x=10,20,30,40$ (mol%)) (hereinafter called TWZL for short) and its thermal stability and spectral property. And we discuss the effect of WO₃ content and removing water process on the 1.8 μm emission in the Tm³⁺ doped tellurite glass. It is found that introducing appropriate WO₃ content not only improves the thermal stability and transition temperature(T_g), but also enhances the 1.8 μm emission from Tm³⁺. When WO₃ content is more than 30 %, the thermal stability has begun to deteriorate and the glass becomes opaque. Removing water process has an obvious effect on the 1.8 μm emission. Bubbling O₂ through the melt a period of time, the 1.8 μm emission from Tm³⁺ can be greatly enhanced. It is shown that the glass with the molar composition of 60TeO₂-30WO₃-3ZnO-7La₂O₃ is a promising host material for 2.0 μm laser.

Key words: tellurite glass ; Tm³⁺ doped; thermal stability; spectral property