

Ti : Al₂O₃ 晶体荧光浓度猝灭及其 能量转移机理

刘建华 张强 邓佩珍 于福熹

(中国科学院上海光机所, 上海 201800)

提要 根据 Dexter 敏化发光理论建立 Ti³⁺-Ti³⁺ 离子间能量共振转移模型, 计算出 Ti : Al₂O₃ 晶体发生浓度猝灭的 Ti³⁺ 离子临界距离 R_c 及晶体掺杂的临界浓度 N_c 。与实测光谱数据进行比较, 认为浓度达到 $N = 1.28 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (或 0.38wt%), 相应峰值吸收系数为 $\alpha_{490} = 6.0 \text{ cm}^{-1}$ 时, 仍未发生明显的浓度猝灭现象。

关键词 Ti : Al₂O₃ 晶体, 浓度猝灭, 能量转移

1 引言

自从 P. F. Moulton^[1]1982 年首先报道了 Ti : Al₂O₃ 晶体的可调谐光谱及激光特性以来, 掺钛宝石从晶体到激光器件的研究都取得了很大的进展。Ti : Al₂O₃ 激光的可调谐输出经过倍频后, 几乎可以覆盖整个可见到近红外区域^[2~4]。目前, 高掺杂浓度的 Ti : Al₂O₃ 晶体在超短脉冲及放大器方面的研究十分活跃^[5~7]。

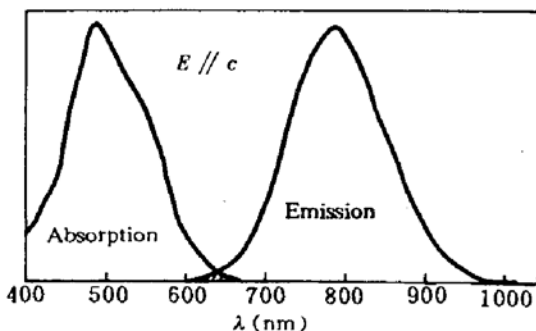


Fig. 1 Polarized absorption and emission spectra of Ti : Al₂O₃ crystal

三价的 Ti³⁺ 离子在 Al₂O₃ 晶体中替代 Al³⁺ 离子形成六配位的八面体结构, 具有 O_h 群对称特性, 在八面体晶场中 Ti³⁺ 离子的 3d¹ 组态的 ²D 能级分裂成二重轨道简并的激发态 ²E_g 及三重简并的 ²T_{2g} 基态, 由 D. S. McClure 首先测量的能级分裂 10D_q 为 19000 cm⁻¹。沿 [111] 方向的三角畸变使基态的 ²T_{2g} 进一步分裂为 ²A₁ 的单态和 ²E 的二重态。John-Teller 效应及旋轨耦合使激发态的 ²E_g 及基态的 ²E 的二重简并解除。E. D. Nelson 的远红外光谱测量表明, 基态的能级分裂远比激发态的分裂小, 吸收光谱的双峰结构便是 John-Teller 效

应的结果^[8,9]。Ti : Al₂O₃ 晶体的光谱吸收及荧光光谱如图 1 所示。

对于掺杂量高于 0.1wt% 的 Ti : Al₂O₃ 晶体, 位于荧光波长范围内的红外剩余吸收将趋于增强^[10], 从而使晶体的 FOM 值下降。掺杂浓度增加的另一个直接后果便是荧光寿命的下降,

即发生荧光的浓度猝灭效应。这方面的系统研究尚未见有报道。本文通过对不同浓度样品的荧光光谱,吸收光谱及寿命的测量,并在此基础上建立起荧光浓度猝灭的共振模型。

2 实验及其结果

2.1 实验内容

本文所采用的样品是由本所生长的优质 Ti: Al₂O₃ 晶体,经过还原性气氛退火,用六块掺杂量不同的样品分别进行了光谱测量和荧光寿命测量。

吸收光谱——所用仪器是 Perkin-Elmer λ -9 型分光光度计。偏振方向是 $E // c$, c 为晶体光轴,由峰值 490 nm 处的吸收系数与浓度的经验公式^[11] $N = 0.064 \cdot \alpha_{490}$ 计算出相应样品的浓度及峰值吸收和波长 616.7 nm 处的吸收截面 $\sigma(\lambda) = \alpha(\lambda)/N$ 。

激发光谱——在室温下用 Hitachi 650-60 型荧光光谱仪测出六个样品的 710 nm 荧光的激发光谱,测出相应带宽 $\Delta\lambda_{ex}$ 。

荧光光谱——用国产氩离子激光器作泵浦源,泵浦波长为 488 nm,功率为 22 mW,荧光经单色仪分光后经光电倍增管及锁相放大器最后由 X-Y 记录仪记录谱线强度和带宽记录范围从 600 ~ 1000 nm,发射谱强度经标准钨带灯校正。表 1 中 I 为荧光强度,任意单位 (a. u.)。

荧光寿命——用调 Q 倍频 Nd: YAG 532 nm 激光输出作激发光源,测量上能级 ²E_g 的荧光寿命 τ 。脉冲宽度为 50 ns,荧光衰减信号通过 1 m 光栅单色仪,光电倍增管于示波器上拍照记录。

2.2 实验结果

实验数据如表 1。由表中数据,随着样品掺杂浓度的增加,可得到以下结论:

- 1) 490 nm 处的峰值吸收系数增加;
- 2) 激发光谱的 π 偏振光带宽加宽,如图 2 所示,峰值位置不变;
- 3) 荧光强度增强,如图 3;
- 4) 荧光寿命 τ 在一定范围内不变,当掺杂达到 wt0.384% 时,寿命有所下降。

Table 1 Data of experimental measurement

	α_{490} (cm ⁻¹)	N (cm ⁻³) $\times 10^{19}$	N wt%	$\sigma_{616.7}$ $\times 10^{-21}$	$\Delta\lambda_{ex}$ $E // c$ (nm)	I (a. u.)	$\Delta\lambda_{em}$ $E // c$ (nm)	τ (μ s)
1	0.49	1.04	0.03	3.86	128	26.5	135	3.1
2	1.34	2.85	0.09	4.40	126	33.1	135	3.0
3	3.40	7.24	0.22	3.99	148	56.4	135	3.0
4	3.60	7.67	0.23	3.98	152	58.4	135	3.0
5	4.60	9.80	0.29	5.22	156	65.6	137	3.0
6	6.00	12.78	0.38	4.56	162	74.4	135	2.7

$\sigma_{616.7}$ represents the absorption cross section at 616.7 nm (cm²);

$\sigma_{616.7}$ is the mean value, equals 4.29×10^{-21} cm².

3 能量转移的共振模型

Ti³⁺ 离子在 Ti: Al₂O₃ 晶体中具有简单的能级结构,其光谱的宽带分布,说明其有丰富的

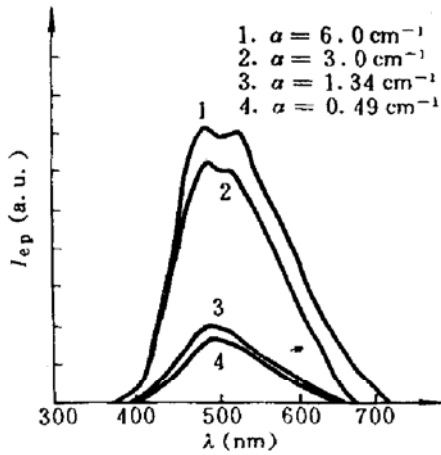


Fig. 2 Corrected excitation spectra of different Ti³⁺ ion concentration samples monitored at 710 nm

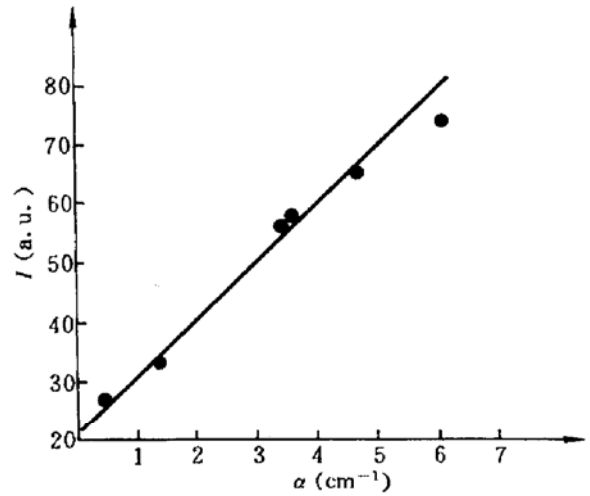


Fig. 3 Corrected fluorescence intensities vs Ti³⁺ absorption coefficient for six Ti : Al₂O₃ crystal samples

电子振动能级,并且与晶格声子有着强烈的耦合。位型坐标图能很好地解释这种宽的 Stokes 位移的光谱结构^[12]。从我们的实验中可以看出,随着浓度的增加,荧光寿命有所下降,荧光带宽并未发生变化,并且荧光强度偏离与浓度的线性关系,在温度一定的条件下,声子使受激的 Ti³⁺ 离子能量发生转移的能力是有限的。因此,建立一种离子间相互作用的能量转移机理可以帮助解决这个问题。

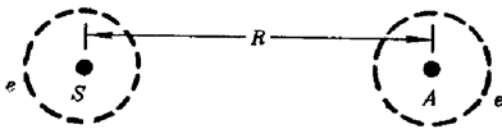


Fig. 4 Diagram of the resonance energy transfer with distance R between two Ti³⁺ ion centers in Ti : Al₂O₃ crystal

将能量转移到处于基态的能量受主离子 A ,使 A 跃迁到激发态,然后 S 无辐射回到基态。这一共振几率可以表述为

$$P = \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \frac{1}{\tau} \tag{1}$$

$$R_0^6 = \frac{3h^4 c^4 Q_A}{64\pi^5 n^4} \int \frac{f_s(E) F_A(E)}{E^4} dE \tag{2}$$

(1) 式中 P 是能量共振发生的几率, R 是两离子的中心距离, R_0 是发生能量共振传递时的临界距离, τ 是施主上的能级寿命。(2) 式中 Q_A 是积分吸收截面积, $f_s(E)$ 和 $F_A(E)$ 是归一化的发射和吸收线型函数, E 是能量,积分遍于吸收与发射谱的重叠区,如图 1 中阴影部分, n 是晶体的折射率, $n = 1.76$ 。

当 $R = R_0$ 时, $P\tau = 1$ 说明在寿命 τ 之内,激发态离子将以共振方式实现能量转移而发生非辐射跃迁。

Ti : Al₂O₃ 晶体中由于三角畸变晶场的作用使能级跃迁的 Laport 禁戒被解除。能级间的跃迁是电偶极的,这样我们便可以用 Dexter^[6] 能量转移模型来描述两个 Ti³⁺ 离子间的能量共振转移机理。

如图 4 所示,两个相同种类的偶极子(Ti³⁺ 离子)相距为 R ,发生共振,激发态的能量施主 S

将能量转移到处于基态的能量受主离子 A ,使 A 跃迁到激发态,然后 S 无辐射回到基态。这一共振几率可以表述为

B. F. Gachter^[12] 报道了在 16216.1 cm⁻¹ 和 16178.3 cm⁻¹ 处有两条较强的零声子线, 在 10 K 时的强度接近 3:2。

由于光谱重叠区域很小, 同时根据我们的光谱数据, 在零声子线 E_{zpl} 的高能和低能边, 荧光强度和吸收系数分别很快趋于零。因此为计算方便, 我们近似地只将积分区域取在零声子线附近, 并假设:

1) 归一化荧光几率线型为常数;

2) 能量 E^4 近似为 $E_{zpl}^4 = h^4 c^4 / \lambda_{zpl}^4$, $\lambda_{zpl} = 616.7$ nm, 这样, 根据定义^[6]

$$f_s(E) = A\tau \quad (3)$$

$$F_A(E) = \frac{\sigma_A(E)}{Q_A} = \frac{\sigma_A(E)}{\int \sigma_A(E) dE} \quad (4)$$

(3) 式中 A 是跃迁几率, 在此取为实验测量的荧光寿命的倒数 $1/\tau_s$ 。(4) 式中积分区域为光谱重叠部分。将(3), (4) 两式代入(2) 式, 经过适当运算, 得出

$$P = \left(\frac{R_0'}{R} \right)^6 \frac{1}{\tau_s} \quad (5)$$

$$R_0'^6 = \frac{3Q_A \lambda_{zpl}^4}{64\pi^5 n^4} \quad (6)$$

进一步假设积分吸收截面 Q_A 取为低温时两条较强零声子线的吸收截面之和

$$Q_A = \int \sigma_A(E) dE = \sigma_{zpl1} + \sigma_{zpl2} = 1.5\bar{\sigma}_{616.7} = 1.5 \times 4.29 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$$

代入由表 1 得到的测量数据, 于是

$$R_0' = 1.0 \text{ nm}$$

相应 Ti³⁺ 离子的临界浓度为

$$N_c = 1.00 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$$

或

$$N_c = 3.01 \text{ wt}\%$$

4 讨 论

从我们测量的荧光寿命和强度的浓度效应看来, 晶体掺杂浓度达到 $1.28 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 时, 即 ($\alpha_{490} = 6 \text{ cm}^{-1}$ 时) 荧光强度便开始偏离与浓度的线性关系, 并且寿命也有所下降, 说明上述计算得出的临界浓度偏大。这主要是由于理论计算过程中引进的“共振只发生在零声子线附近”的假设造成。假设的目的在于简化光谱重叠区的积分运算。从 R_0 的表达式可以看出 R_0^6 正比于 E^{-3} , 这样, 随着积分区间向长波(低能量) 方向拓展, Ti³⁺ 离子间临界距离 R_0 将很快增大, 致使临界浓度将以正比于 E 的速度下降。从表 1 中的激发光谱带宽随浓度增加而上升的情况来看, 尽管荧光谱宽并未发生明显变化, 但激发光谱的展宽使光谱重叠区域向低能量的长波扩展, 这使得能量转移的几率便不仅仅发生在零声子线附近, 而存在“红移”。另外, Ti: Al₂O₃ 晶体的红外吸收随掺杂浓度的增加而增强的事实^[11] 使实际的光谱重叠区域扩展到整个激光波长范围, 这将对实际临界浓度值的降低产生很大的影响。其次, 理论计算值与测量值的差异还有能量转移的非共振模式的因素, 主要是来源于室温或更高温度下的多声子耦合作用。

综上所述, 若能精确计算出光谱重叠积分以取消为简化计算而引进的假设条件, 理论计算的掺杂临界浓度与实验测量数据之间的偏离便能缩小乃至消除。可以认为 Ti: Al₂O₃ 晶体实

际发生荧光浓度猝灭的临界掺杂浓度将比能量共振转移模型的计算低,但在达到 $N = 1.278 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (或=0.384wt%)时,光谱的峰值吸收系数为 $\alpha_{490} = 6.0 \text{ cm}^{-1}$ 时,荧光的浓度猝灭现象并不明显。

致谢 本文所开展的工作,得到了陈述春、祁长鸿、乔景文、沈红卫以及王劼等老师和同学的大力支持和帮助,在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- 1 P. F. Moulton. *J. Opt. Soc. Am. C.*, 1986, **3**(1): 125~133
- 2 Richard Scheps, Joseph F. Myers. *IEEE Photonicw Technology Letters*, 1992, **4**(1): 1~3
- 3 T. R. Steele *et al.*. *Opt. Lett.*, 1991; **16**(6): 15
- 4 P. F. Curley, A. I. Ferguson. *Opt. Commn.*, 1991, **83**(1,2): 85~91
- 5 F. Salin *et al.*. *Opt. Commn.* 1991, **84**(1,2): 67~70
- 6 K. F. Wall *et al.*. *IEEE J. Quant. Electr.*, 1988, **QE-24**(6): 1016~1020
- 7 J. C. Barnes *et al.*. *IEEE J. Quant. Electr.*, 1988, **QE-24**(6): 1029~1038
- 8 E. D. Nelson *et al.*. *Phys. Rev.*, 1967, **156**(2): 298~308
- 9 D. S. McClure. *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**(10): 2757~2779
- 10 P. Lacovara *et al.*. *IEEE J. Quant. Electr.*, 1985, **QE-21**(10): 1614~1618
- 11 R. L. Aggarwal *et al.*. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48**(20): 1345~1347
- 12 B. F. Gachter *et al.*. *J. Chem. Phys.*, 1974, **60**(5): 2003~2006
- 13 D. L. Dexter. *J. Chem. Phys.*, 1953, (21): 836~850

Concentration Quenching of Ti : Al₂O₃ Crystal and Mechanism of Resonance Energy Transferring

Liu Jianhua Deng Peizhen Gan Fuxi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800)

Abstract A model of resonance energy transferring among Ti³⁺ ions in Ti : Al₂O₃ crystal was setup according the Dexter theory of sensitization luminescence, from with the critical distance R_c of Ti³⁺ ions were estimated, between which concentration quenching could take place and the correspondent doping concentration N_c . By the comparison with the measured spectra data, obvious concentration quenching has not been observed even if the doping level reaches $1.28 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (or 0.38wt%).

Key words Ti : Al₂O₃, concentration quenching, energy transfer