

Yb³⁺ 掺杂固体中的浓度猝灭机制*

雷宁 姜中宏

(中国科学院上海光机所, 上海 201800)

提要 从理论上分析了在 Yb³⁺ 掺杂的各种固体中存在着浓度猝灭效应的现象, 指出“合作上转换”是这种现象的起因, 并与实验进行了比较。

关键词 合作上转换, 浓度猝灭, 荧光寿命

1 引言

掺杂离子基质中的浓度猝灭效应一直是激光材料研究的重要问题之一, 因为它对于提高激光材料的光学和激光性能有直接影响, 从而吸引了激光材料研究者的特别重视, 国内外已进行了大量的研究。一般认为, 随着掺杂离子浓度的提高, 离子之间的距离减小, 能够通过相互作用, 发生浓度猝灭, 使激光上能级寿命降低, 因此在实际设计激光器时应该尽量予以避免。研究表明, 大多数稀土离子均存在不同程度的浓度猝灭效应。由于以前泵浦源的缺乏, 对镱离子的研究甚少。近年来, 因为高性能的二极管激光器(InGaAs, 波长在 0.9 和 1.1 μm 之间)的发展, 可以有效地泵浦镱离子, 从而重新引起了人们对镱离子的兴趣。

镱离子一直作为一种重要的激活离子^[1~3], 掺入 YAG 等各种固体基质。它是 4f¹³ 离子, 仅仅拥有 4f 两个电子态 — ²F_{7/2} 基态和 ²F_{5/2} 激发态, 相隔大约 10000 cm⁻¹。更高的激发态在 5d 构型内, 与 ²F_{5/2} 相距大约 100000 cm⁻¹, 在紫外波段。

从原理上说, 因为缺乏其它的 4f 能级, 各种对激光性能不利的效应如浓度猝灭、上转换和激发态吸收等均不存在。因此, 通常认为, 可在能掺杂的范围内(析出前)尽可能多地掺杂以提高泵浦效率。但是, 目前已有许多实验现象说明 Yb³⁺ 存在着上转换引起的浓度猝灭。本文从理论和实验两方面分析了这种现象, 较好地进行了解释。

2 理论分析

对掺钕的固态介质, 高浓度时钕离子之间存在着浓度猝灭(通过交叉弛豫), 其过程为 ⁴F_{3/2} + ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} + ⁴I_{15/2}(或 ⁴I_{13/2})。而对掺镱的固态介质, 由于 Yb³⁺ 的二能级本质, 使得交叉弛豫(²F_{5/2} + ²F_{7/2} → ²F_{7/2} + ²F_{5/2})对 Yb³⁺ 的上能级粒子数毫无影响, 即没有浓度猝灭的途径。因此认为高浓度时上能级寿命不变。我们认为, 由于高浓度时合作上转换(cooperative luminescence)

* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1995年1月12日; 收到修改稿日期: 1995年3月7日

的存在,会产生浓度猝灭,从而使上能级寿命降低。

合作上转换是上转换机理中的一种,在高浓度时起主要作用。在这种系统中,吸收和辐射不发生在同一激活离子上,这样,能量通过库仑相互作用(偶极-偶极)而发生转移(不需要电荷输运过程),结果激活能就从一个离子转移到另一个离子。从观察到的实验来看,高浓度时即使基质的声子能较大,仍能实现合作上转换。

早在 1970 年, E. NaKazwa^[4] 等人已在实验中观察到 YbPO₄ 晶体中的合作上转换发光, M. P. Hehlen^[5] 等也在 Cs₃Y₂Br₉:Yb³⁺ 中观察到了类似现象。图 1 示出了合作发光动力学示意图,具体过程可表示如下:

$$\text{Yb}^*(^2F_{5/2}) + \text{Yb}^*(^2F_{5/2}) \rightarrow \text{Yb}(^2F_{7/2}) + \text{Yb}(^2F_{7/2}) + h\nu$$

所发出的光子的能量大约为正常发光(单离子)的两倍。

根据速率方程,脉冲激发之后,²F_{5/2} 激发态能级的粒子数 N 随时间的变化为

$$dN/dt = -wN - \alpha N^2 \quad (1)$$

其中 w 代表上能级弛豫速率,包括辐射跃迁、多声子弛豫, α 代表合作上转换速率。求解速率方程,得到

$$N(t)/[w + \alpha N(t)] = N_0 * \exp(-wt)/(w + \alpha N_0) \quad (2)$$

其中 N_0 为²F_{5/2} 能级的初始粒子数。取当 $N(t)$ 衰减到 e^{-1} 的时间作为寿命,得到

$$t = -\ln\{[(w + \alpha N_0) * \exp(-1)]/[w + \alpha N_0 \exp(-1)]\}/w \quad (3)$$

当掺杂浓度较低时,可以认为离子间无相互作用,取 $\alpha = 0$,即得寿命 $t = 1/w$,此时寿命与浓度无关。当浓度高到一定程度时,由于离子之间的偶极相互作用,存在着合作上转换,使得 α 不为 0,此时测量寿命与浓度有关,浓度越高,寿命越低。

由此可知,由于高浓度时非线性项 α 的存在,使得高浓度时测量寿命不同于低浓度时的测量值,此即浓度猝灭效应。

3 实 验

玻璃样品的制备采用高纯原料。Al₂O₃, P₂O₅, KH₂PO₄, BaHPO₄, CaHPO₄ 均为分析纯,稀土离子以氧化物(Yb₂O₃, 99.9%纯)的形式引进。玻璃的成分为 58%P₂O₅, 4%Al₂O₃, 15%K₂O₃, 13%BaO, 10%CaO, 分别含有 Yb³⁺ 的浓度为 2.29×10^{20} , 4.18×10^{20} , 1.11×10^{21} ions/cm³。大约 150 g 原料在 1200 °C 熔化,熔体浇注于铁模,并于 400 °C 退火,样品抛光,切割成 20×20×5 mm。

吸收光谱由 PerKin-Elmer Lambda UV/VIS/NIR 型光谱仪记录,荧光寿命测量通过二极管激光器(970 nm)激发样品,由 PbS 探测器和数字示波器记录。

4 讨 论

图 2 示出了样品的吸收光谱(室温),由图可知,样品中只存在着 Yb³⁺ 离子,不存在其它稀土离子。图 3 示出了三种不同 Yb³⁺ 浓度的玻璃样品的时间衰减曲线,由图可知,随着 Yb³⁺ 浓度的增加,其激发态寿命出人意料地下降,显示出浓度猝灭效应。这是传统理论所不能解释的。这可由合作上转换引起的寿命降低来解释。根据目前的实验条件,要直接记录合作上转换

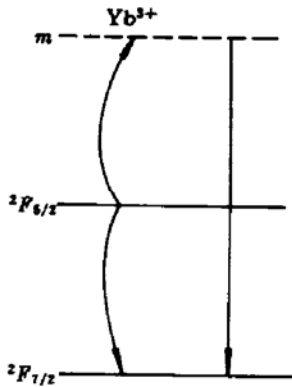


Fig. 1 Dynamics of cooperative luminescence

荧光光谱并验证其确实是一个双光子过程尚有较大困难,有关工作正在进之中。

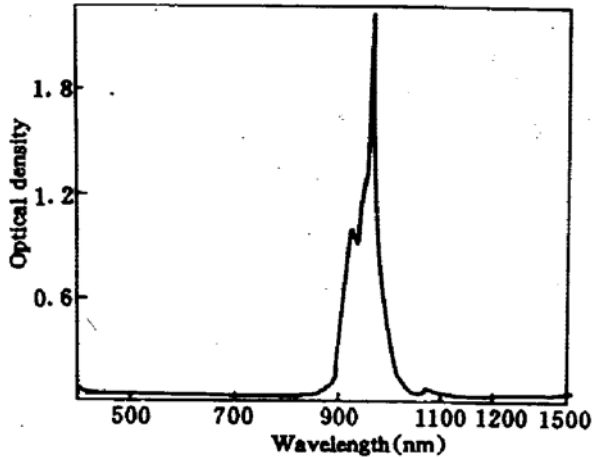


Fig. 2 Room temperature absorption spectrum of samples

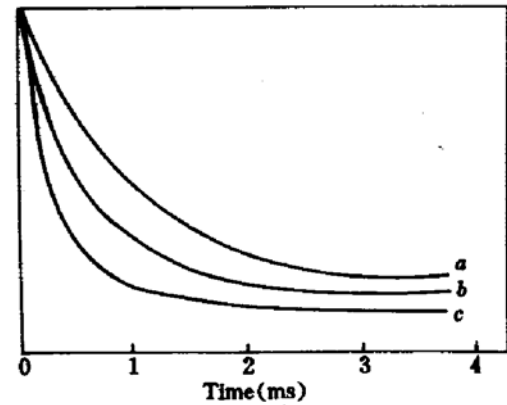


Fig. 3 Luminescence decay curve of different Yb³⁺ concentrations
a: 2.29×10^{20} ; b: 4.18×10^{20} ;
c: 1.11×10^{21} ions/cm³

D. S. Sumida^[6]等人通过对掺 Yb 的 YAG 的测量发现,当 Yb³⁺ 的浓度低于 10at-% 时,测量寿命基本不随浓度而变,而当浓度超过 10at-% 时,测量寿命显著降低,从 10at-% 的 0.95 ms 到 15at-% 的 0.9 ms,再到 25at-% 的 0.77 ms。他们把这归结为其它稀土离子(如 Tm³⁺, Er³⁺ 和 Cr³⁺ 等)引起的浓度猝灭。我们认为,采用高纯的 Yb₂O₃,其它稀土离子几乎不存在,不可能引起如此严重的浓度猝灭。即使存在着微量杂质,由于巨大的 Yb³⁺ 离子浓度,只对上能级粒子数起微弱影响。我们认为,是由于高浓度时 Yb³⁺ 间的相互作用,引起合作上转换,从而降低了上能级寿命。

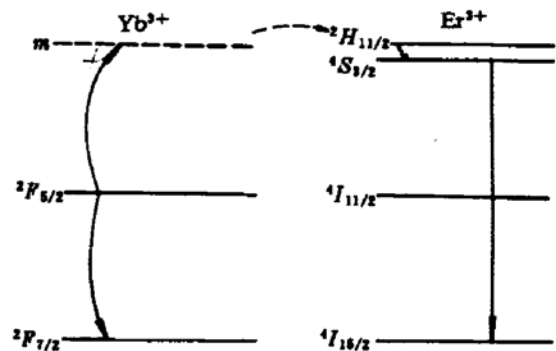
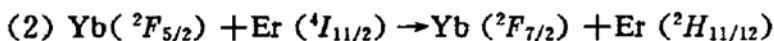
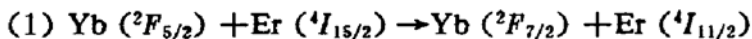


Fig. 4 Diagram of relative energy levels of Yb³⁺ and Er³⁺

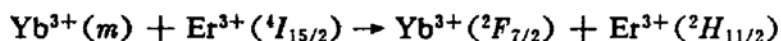
C. Li^[7]等人采用 InGaAs 二极管激光器泵浦 Yb:Er:Y₂SiO₅, 含 Yb³⁺ 7at-%, 观察到了绿色荧光。J. C. Souriau^[8]等人采用二极管激光器泵浦 Yb:Er:SrY₄(SiO₄)₃O, 含 Yb³⁺ 8.5at-%, 也观察到绿色荧光。J. A. Hutchinson^[9]等人用二极管泵浦 Yb:Er:磷酸盐玻璃, 含 15wt-% Yb₂O₃, 也观察到类似现象。他们都认为是 Yb³⁺ 敏化 Er³⁺ 引起的 Er³⁺ 上转换荧光。图 4 列出了示意图,具体过程可表示为



这两步过程由同一个 Er³⁺ 来实现(单离子过程,而合作上转换过程是个双离子过程)。随后,由 Er (²H_{11/2}) 无辐射弛豫到 ⁴S_{3/2} 能级,再发射绿色荧光。但是,因为 Y₂SiO₅ 和 SrY₄(SiO₄)₃O 两晶体中均含有 Si-O 振动基团,其最高振动频率 1100 cm⁻¹,而磷酸盐玻璃中含有 P=O 振动基团,其最高振动频率为 1300 cm⁻¹。按照 C. B. Layne 等人^[10,11]建立的多声子理论,这三种基质中的多声子弛豫速率非常大,例如,在 Y₂SiO₅ 中 ⁴I_{11/2} 能级的多声子弛豫速率高达 $5.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$,以致完成第一部过程后,Er³⁺ 迅速从 ⁴I_{11/2} 能级无辐射弛豫到 ⁴I_{13/2} 能级,无法进一步跃

迁到 $^2H_{11/2}$ 能级。从另一方面说,为实现有效的敏化过程,基质的多声子弛豫速率必须足够大,使得粒子数能够迅速从 $^4I_{11/2}$ 高激发态无辐射弛豫到达 $^4I_{13/2}$ 激光上能级,以增加红外辐射 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的激发效率。迄今为止,尚无在硅酸盐和磷酸盐中观察到上转换(ESA机理,单离子过程)的报道。一般都是采用声子频率较小的基质,如氟化物,硝酸盐等来实现上转换。

我们认为,实际过程应为这样,首先,由于 Yb^{3+} 离子间的相互作用,实现了合作上转换, Yb^{3+} 跃迁至图1所示的虚能级,然后 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 相互作用,过程如下:



随后,由 $Er^{3+}(^2H_{11/2})$ 迅速无辐射地弛豫到 $^4S_{3/2}$ 能级,再发射绿色荧光。这样就比较合理地解释了实验中观察到的绿色荧光。

参 考 文 献

- 1 F. Auzel, D. Meichenin, F. Pelle *et al.*. Cooperative luminescence as a defining process for RE-ions clustering in glasses and crystals. *Opt. Mater.*, 1994, 4:35
- 2 L. D. DeLoach, S. A. Payne, L. L. Chase *et al.*. Evaluation of absorption and emission properties of Yb^{3+} doped crystals for laser applications. *IEEE J. Quant. Electr.*, 1993, QE-29(4):1179
- 3 S. A. Payne, L. D. DeLoach, L. K. Smith *et al.*. Ytterbium-doped apatite-structure crystals: A new class of laser materials. *J. Appl. Phys.*, 1994, 76(1):497
- 4 E. Nakazawa, S. Shionoya. Cooperative luminescence in $YbPO_4$. *Phys. Rev. Lett.*, 1970, 25(25):1710
- 5 M. P. Hehlen, X. S. Rand. Cooperative bistability in dense, excited atomic systems. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, 73(8):1103
- 6 D. S. Sumida, T. Y. Fan. Effect of radiation trapping on fluorescence lifetime and emission cross section measurements in solid-state laser media. *Opt. Lett.*, 1994, 19(17):1343
- 7 C. Li, R. Moncorge, J. C. Souriau *et al.*. Room temperature laser action of $Y_2SiO_5:Yb^{3+}, Er^{3+}$ at 1.57 μm . *Opt. Commun.*, 1994, 107:61
- 8 J. C. Souriau, R. Romero, C. Borel *et al.*. Room-temperature diode-pumped continuous-wave $SrY_4(SiO_4)_3O:Yb^{3+}:Er^{3+}$ crystals laser at 1554 nm. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 64(10):1180
- 9 J. A. Hutchinson, T. H. Allik. Diode array-pumped $Er:Yb$ phosphate glass laser. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 60(12):1424
- 10 C. B. Layne, W. H. Lowdermilk, M. J. Weber. Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses. *Phys. Rev. B*, 1970, 16(1):10
- 11 C. S. Layne, M. J. Weber. Multiphonon relaxation of rare-earth ions in beryllium-fluoride glass. *Phys. Rev. B*, 1970, 16(7):3259

Concentration Quenching Mechanism in Yb^{3+} Doped Solids

Lei Ning Jiang Zhonghong

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

Abstract Recently, many experiments demonstrate that there are concentration quenching effects in Yb^{3+} doped solids. This paper reports a theoretical analyse of this phenomenon. It is shown that "cooperative up conversion luminescence" is responsible for the quenching of the luminescence of Yb^{3+} in solids. A comparison with the experiments is given.

Key words cooperative upconversion, concentration quenching, fluorescence lifetime